



ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
**UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN
BACĂU**

Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro



REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT

**Studii și cercetări privind posibilitățile de utilizare ca
fertilizatori a deșeurilor organice tratate**

DOCTORAND:

Goldan Elena

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr. ing. dr. h. c. Valentin NEDEFF

BACĂU 2020

MULȚUMIRI

Îi mulțumesc domnului dr. Josep-Maria Alcañiz Baldellou, pentru că m-a acceptat ca student Erasmus în grupul de cercetare condus de dumnealui, în cadrul departamentului CREAM, care aparține Universității „Autonoma”, din Barcelona, Spania, și astfel, am avut ocazia să lucrez cu dr. Xavier Domene, pe tema utilizării biocharului din nămol de epurare ca potențial fertilizator.

O contribuție importantă în realizarea tezei de doctorat aparține domnului Xavier Domene și doresc să-i adresez mulțumiri speciale pentru răbdarea, încrederea, îndrumarea și sprijinul acordat pe toată perioada stagiului Erasmus, efectuat în cadrul departamentului CREAM. De asemenea, îi mulțumesc pentru îndrumarea privind efectuarea analizelor probelor de sol, realizate în laboratoarele Universității „Vasile Alecsandri”, din Bacău, România.

Mulțumesc celor de la NovoCarbo din Germania pentru biocharul din nămol de epurare produs la 500°C , oferit gratis, fără să știe cine sunt și fără să aibă vreun fel de pretenții.

Mulțumiri speciale doresc să adresez și noului coordonator de doctorat Prof. univ. dr. ing. dr. h.c. Valentin Nedeff, pentru că m-a acceptat ca student doctorand și de asemenea îi mulțumesc pentru susținere, îndrumare și profesionalism. În același timp, mulțumesc pentru sprijinul și îndrumarea acordată de către noua echipă de îndrumare, din care fac parte Conf. dr. ing. Mirela Panainte-Lehăduș, Conf. dr. ing. Emilian Moșneguș și Conf. dr. ing. Narcis Bârsan

Realizarea acestei teze nu ar fi fost posibilă fără ajutorul, susținerea și încrederea deplină oferită de către familia mea, căreia îi mulțumesc enorm. Recunoștință, respect și mulțumiri profunde adresez părinților mei, Maria și Viorel Goldan, pentru tot ce au făcut pentru mine.

1.STADIUL ACTUAL PRIVIND UTILIZAREA DEȘEURILOR ORGANICE CA POTENȚIALI FERTILIZATORI.....	6/6
1.1 Introducere	6/6
1.2 Utilizarea deșeurilor organice ca fertilizatori	7/6
1.3 Nămolul de epurare	9/6
1.3.1 Generarea nămolului de epurare	9/6
1.3.2 Gestionarea nămolului de epurare.....	11/6
1.3.3 Metode utilizate pentru gestionarea nămolului de epurare	14/7
1.3.4 Concluzii	19/7
1.4 Utilizarea nămolului de epurare în agricultură	19/7
1.4.1 Aspecte pozitive privind utilizarea nămolului de epurare netratat ca fertilizator	20/7
1.4.2 Aspecte negative privind utilizarea nămolului de epurare netratat ca fertilizator	22/7
1.4.3 Concluzii	26/7
1.5 Piroлиза – o soluție pentru reutilizarea nămolului de epurare	26/8
1.5.1 Tipuri de piroliză.....	27/8
1.5.2 Factori care influențează calitatea biocharului	28/8
1.5.3 Concluzii	29/8
1.6 Biocharul din nămol de epurare folosit ca potențial fertilizator pentru sol	29/8
1.6.1 Influența biocharului asupra proprietăților fizice ale solului	31/9
1.6.2 Influența biocharului asupra proprietăților chimice ale solului.....	32/9
1.6.3 Influența biocharului asupra plantelor	33/9
1.6.4 Concluzii	36/9
1.7 Utilizarea nămolului de epurare / biocharului din nămol de epurarea ca fertilizatori	36/10
1.7.1 Influenta nămolului de epurare / biocharului din nămol de epurare asupra solului și plantelor.....	36/10
1.7.2 Toxicitatea biocharului din nămol de epurare și a nămolului de epurare.....	44/10
1.7.3 Concluzii	46/10
1.8 Gunoitul de grajd.....	47/10
1.8.1 Generarea gunoiului de grajd	47/10
1.8.2 Gestionarea gunoiului de grajd	48/11
1.8.3 Metode utilizate pentru gestionarea gunoiului de grajd	49/11
1.8.4 Concluzii	51/11
1.9 Utilizarea gunoiului de grajd în agricultură.....	51/11
1.9.1 Aspecte pozitive privind utilizarea gunoiului de grajd netratat ca fertilizator	51/11
1.9.2 Aspecte negative privind utilizarea gunoiului de grajd netratat ca fertilizator.....	53/11
1.9.3 Concluzii	55/12

1.10 Compostarea – o soluție pentru reutilizarea gunoiului de grajd	55/12
1.11 Compostul din gunoi de grajd de la bovine folosit ca potențial fertilizator	57/12
1.11.1 Influența compostului asupra proprietăților solului	57/12
1.11.2 Influența compostului asupra plantelor	57/12
1.11.3 Concluzii	58/13
1.12 Utilizarea compostului din gunoi de grajd de la bovine ca fertilizator	58/13
1.12.1 Influența compostului din gunoi de grajd de la bovine asupra solului și plantelor	58/13
1.12.2 Toxicitatea compostului din gunoi de grajd de la bovine	63/13
1.12.3 Concluzii	64/13
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE.....	65/14
2.1 Introducere	65/14
2.2 Scopul tezei	66/14
2.2.1 Obiectivele tezei.....	66/14
2.3 Utilizarea biocharului și a nămolului de epurare în condiții de seră	67/15
2.3.1 Descrierea materiilor prime	67/15
2.3.2 Proiectarea experimentului în condiții de seră	69/15
2.3.3 Realizarea amestecurilor biochar – nămol de epurare.....	70/15
2.3.4 Determinarea ratei și a procentului de germinare a semințelor de orz	71/16
2.3.5 Determinarea înălțimii plantelor de orz și a numărului de lăstari / frați.....	73/16
2.3.6 Prelevarea probelor de sol.....	74/16
2.4 Utilizarea biocharului și a compostului în condiții de seră.....	75/16
2.4.1 Descrierea materiilor prime	75/16
2.4.2 Proiectarea experimentului în condiții de seră	77/17
2.4.3 Realizarea amestecurilor biochar – compost.....	78/17
2.4.4 Determinarea ratei și a procentului de germinare a semințelor de orz	79/17
2.4.5 Determinarea înălțimii plantelor de orz și a numărului de lăstari /frați.....	80/17
2.4.6 Prelevarea probelor de sol.....	81/18
2.4.7 Determinarea biomasei uscate a plantelor de orz de iarnă	82/18
2.5 Analiza probelor de sol prelevate din experimentele în condiții de seră	82/18
2.5.1 Determinarea pH-ului și a conductivității solului	82/18
2.5.2 Determinarea pierderii prin calcinare.....	83/18
2.5.3 Determinarea respirației solului	86/19
2.5.4 Determinarea compoziției solului	88/20
2.5.5 Determinarea biodisponibilității metalelor grele.....	90/20
2.6 Determinarea toxicității amestecurilor biochar-nămol de epurare și biochar-compost	91/20
2.6.1 Sol artificial.....	92/20
2.6.2 Determinarea capacității de reținere a apei	92/20
2.7 Realizarea testelor de toxicitate cu <i>Folsomia candida</i>	93/21

2.7.1 Pregătirea substraturilor pentru a obține colembole cu vârsta de 10-12 zile.....	94/21
2.7.2 Creșterea colembola.....	95/21
2.7.3 Obținere colembole cu vârsta de 10-12 zile.....	96/21
2.7.4 Începerea testului de toxicitate.....	97/21
2.7.5 Încheierea testului de toxicitate.....	99/22
2.7.6 Determinarea numărului de adulți și juvenili.....	100/22
2.8 Realizarea testului de toxicitate cu <i>Eisenia Andrei</i>	100/22
2.8.1 Începerea testului de toxicitate.....	101/22
2.8.2 Încheierea testului de toxicitate.....	103/22
2.9 Concluzii.....	103/23
3. STABILIREA METODICII DE CERCETARE.....	104/23
3.1 Stabilirea condițiilor de lucru.....	104/23
4. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	108/23
4.1 Introducere.....	108/23
4.2 Influența amestecurilor biochar- nămol de epurare asupra plantelor de orz.....	109/24
4.2.1 Germinarea plantelor de orz de primăvară.....	110/24
4.2.2 Înălțimea plantelor de orz de primăvară.....	111/24
4.2.3 Numărul lăstarilor /fraților.....	113/25
4.2.4 Concluzii.....	115/27
4.3 Influența amestecurilor biochar- compost asupra plantelor de orz.....	115/27
4.3.1 Germinarea plantelor de orz de toamnă.....	116/27
4.3.2 Înălțimea plantelor de orz de toamnă.....	117/28
4.3.3 Numărul lăstarilor /fraților.....	119/29
4.3.4 Biomasa uscată a plantelor de orz de toamnă.....	121/30
4.3.5 Concluzii.....	123/31
4.4 Influența amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra proprietăților solului.....	123/31
4.4.1 pH-ul solului fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	123/31
4.4.2 Conductivitatea electrică în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	124/32
4.4.3 Materia organică în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	125/32
4.4.4 Carbonul organic în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	126/33
4.4.5 Conținutul organic în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	127/33
4.4.6 Respirația solului fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	128/33
4.4.7 Biodisponibilitatea metalelor grele în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	129/34
4.4.8 Componentele organice și anorganice în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare.....	135/38
4.4.9 Concluzii.....	142/43
4.5 Influența amestecurilor biochar – compost asupra proprietăților solului.....	143/43
4.5.1 pH-ul solului fertilizat cu biochar și compost.....	143/43
4.5.2 Conductivitatea electrică în solul fertilizat cu biochar și compost.....	144/44

4.5.3	Materia organică în solul fertilizat cu biochar și compost	145/44
4.5.4	Carbonul organic în solul fertilizat cu biochar și compost.....	146/45
4.5.5	Conținutul organic în solul fertilizat cu biochar și compost	147/45
4.5.6	Respirația solului fertilizat cu biochar și compost	148/46
4.5.7	Biodisponibilitatea metalelor grele în solul fertilizat cu biochar și compost	149/47
4.5.8	Componentele organic și anorganice în solul fertilizat cu biochar și compost	154/49
4.5.9	Concluzii.....	161/53
4.6	Influența deșeurilor organice tratate asupra organismelor de testare	161/53
4.6.1	Influența amestecului biochar- nămol de epurare asupra colembolei	162/53
4.6.2	Influența amestecurilor biochar- compost asupra colembolei.....	163/54
4.6.3	Concluzii.....	165/55
4.6.4	Influența amestecurilor biochar- compost asupra rămelor	165/55
4.6.5	Concluzii.....	167/56
5.	INTERPRETAREA REZULTATELOR OBȚINUTE.....	167/56
5.1	Dezvoltarea modelelor matematice.....	167/56
5.1.1	Elaborarea modelului matematic pentru pH.....	168/56
5.1.2	Elaborarea modelului matematic pentru conductivitatea electrică.....	169/57
5.1.3	Elaborarea modelului matematic pentru materia organică.....	170/57
5.1.4	Elaborarea modelului matematic pentru carbonul organic.....	172/57
5.1.5	Elaborarea modelului matematic pentru conținutul organic	173/58
5.1.6	Elaborarea modelului matematic pentru respirația solului.....	174/58
5.1.7	Elaborarea modelului matematic pentru conținutul de metale grele	175/59
5.1.8	Elaborarea modelului matematic pentru biomasa uscată	178/59
5.1.8	Elaborarea modelului matematic pentru înălțimea plantelor.....	179/60
5.1.9	Elaborarea modelului matematic pentru numărul de lăstari.....	181/60
5.1.10	Elaborarea modelului matematic pentru absorbantă	183/61
5.2	Verificarea modelelor matematice	186/62
	CONCLUZII GENERALE	187/62
	BIBLIOGRAFIE	193/67

1.STADIUL ACTUAL PRIVIND UTILIZAREA DEȘEURILOR ORGANICE CA POTENȚIALI FERTILIZATORI

1.1 Introducere

Până în anul 2050, populația umană va crește la peste 9 miliarde, și între timp, se estimează că cererea de energie se va dubla, iar cererea de apă și de alimente va crește cu aproximativ 60% [1]. Respectarea acestor cerințe necesită exploatarea unor resurse naturale limitate, iar cantitatea de deșeuri globale va crește pe măsură ce populația și nivelul consumului de resurse cresc în timp [1, 2].

1.2 Utilizarea deșeurilor organice ca fertilizatori

Deșeurile organice reprezintă 46% din deșeurile solide globale, și pot fi gestionate și valorificate prin diverse metode, reducând astfel depozitarea deșeurilor în gropile de gunoi [3]. O alternativă importantă de reciclare este aplicarea deșeurilor organice pe suprafața terenurilor agricole ca fertilizator și amendament pentru sol [4, 5].

1.3 Nămolul de epurare

1.3.1 Generarea nămolului de epurare

Tehnologiile avansate de epurare a apelor reziduale au condus la o calitate superioară a efluentului, dar unele au crescut și cantitatea de nămoluri generate [6, 7]. Nămolul de epurare se formează ca produs secundar al diferitelor etape de tratare a apelor reziduale și variază în funcție de tipul de instalație și de modul de funcționare al acesteia [8, 9].

1.3.2 Gestionarea nămolului de epurare

Metodele de eliminare ale acestui deșeu pot conduce la efecte semnificative asupra mediului, cum ar fi riscurile pentru sănătatea publică și posibilitatea contaminării atmosferei, a solului și a resurselor de apă, prin urmare, tratamentul adecvat, eliminarea controlată și gestionarea corectă sunt, în general, de mare importanță [10, 11]. Conform reglementărilor europene, metodele care implică stocarea nămolului sunt acum înlocuite cu metode care stabilizează și reciclează deșeurile, scopul lor fiind, printre altele, de a promova gestionarea pro-ecologică a nămolului [12].

1.3.3 Metode utilizate pentru gestionarea nămolului de epurare

În prezent se utilizează un număr mare de metode pentru gestionarea nămolului de epurare, și anume: stabilizarea nămolului prin uscarea în straturi, compostarea, vermi - compostarea, digestia anaerobă, incinerarea convențională, co-incinerarea, utilizarea nămolurilor de epurare în industria construcțiilor, vitrificare, piroliza, combustie, oxidarea umedă și gazeificarea.

1.3.4 Concluzii

Cantitatea nămolului de epurare crește treptat, ceea ce a dus la apariția și dezvoltarea mai multor metode de reciclare și reutilizare a nămolului de epurare.

Identificarea metodei optime de gestionare a acestui deșeu trebuie să aibă în vedere reducerea cantității acestui deșeu, impactul asupra mediului, costurile și scopul final al utilizării produsului obținut.

1.4 Utilizarea nămolului de epurare în agricultură

1.4.1 Aspecte pozitive privind utilizarea nămolului de epurare netratat ca fertilizator

Modificarea solurilor agricole cu nămol de epurare în general îmbunătățește proprietățile fizice, chimice și biologice ale solului, care sunt considerate esențiale pentru susținerea productivității solului [13-15]. Conținutul de nutrienți din nămolul de epurare cum ar fi P, N, K, materie organică și alți micronutrienți (cupru, zinc, molibden, bor, fier, magneziu și calciu) poate oferi o îmbunătățire a fertilității solului [13-16].

1.4.2 Aspecte negative privind utilizarea nămolului de epurare netratat ca fertilizator

Datorită prezenței substanțelor toxice și persistente în nămol, există o dezbatere continuă în cadrul comunității științifice pentru a evalua riscurile potențiale de mediu, care pot să apară în urma aplicării nămolului de epurare pe suprafața solului, cum ar fi contaminarea apelor subterane, acumularea de poluanți în sol și transferul acestora în alimente [17].

1.4.3 Concluzii

Nămolul de epurare netratat poate fi utilizat ca fertilizator datorită conținutului de nutrienți, care poate îmbunătăți valoarea agronomică a solului și creșterea plantelor.

Componentele toxice prezente în nămolul de epurare pot produce efecte negative asupra factorilor de mediu prin degradarea calității solului, eliberarea de emisii de gaze cu efect de seră și miros neplăcut, contaminarea produselor agricole, poluarea apelor de suprafață și subterane.

1.5 Piroliza – o soluție pentru reutilizarea nămolului de epurare

Piroliza nămolurilor de epurare este considerată o metodă acceptabilă din punct de vedere economic și ecologic pentru reutilizarea benefică a nămolurilor de epurare [11].

Biocharul obținut prin procesul de piroliză a nămolului de epurare nu conține agenți patogeni și are un conținut bogat de carbon și nutrienți [18].

1.5.1 Tipuri de piroliză

Piroliza lentă și rapidă sunt cele mai frecvent utilizate pentru producerea biocharului care urmează să fie utilizat ca amendament pentru sol [19].

1.5.2 Factori care influențează calitatea biocharului

Parametrii procesului de piroliză, cum ar fi temperatura, timpul de retenție, viteza de încălzire și dimensiunea particulelor materiilor prime, pot afecta calitatea și caracteristicile cantitative ale biocharului și interacțiunile sale cu mediul în care este aplicat [20, 21].

1.5.3 Concluzii

Piroliza este un proces complex care produce bio-gaz, bio-ulei și biochar, dar cantitatea acestor produse finale depinde de parametrii procesului de piroliză.

Parametrul cel mai important din procesul de piroliză îl reprezintă temperatura, care determină calitatea și proprietățile produselor rezultate în urma procesului de piroliză.

1.6 Biocharul din nămol de epurare folosit ca potențial fertilizator pentru sol

Utilizarea biocharului în sol este o practică agricolă valoroasă, care îmbunătățește proprietățile fizice și chimice ale solului, reduce emisiile de gaze cu efect de seră, îmbunătățește eficiența utilizării nutrienților, crește productivitatea culturilor, reduce pierderile de nutrienți prin leșiere, modifică conținutul și disponibilitatea nutrienților,

remediază solurile contaminate, reduce eroziunea solului, îmbunătățește structura solului și eficiența utilizării îngrășămintelor [22-27].

1.6.1 Influența biocharului asupra proprietăților fizice ale solului

Prezența biocharului în sol are un efect semnificativ asupra naturii fizice a solului, influențând textura, adâncimea, porozitatea, structura, distribuția mărimii particulelor, aria suprafeței, densitatea în vrac, capacitatea de reținere a apei, porozitatea și reacția la variațiile de temperatură [22, 25, 28].

1.6.2 Influența biocharului asupra proprietăților chimice ale solului

Efectele benefice rapide în urma aplicării biocharului asupra disponibilității nutrienților se datorează, în mare măsură, disponibilității unor cantități mai mari de K, P și Zn și a unui conținut mai scăzut de Ca și Cu în biochar [29]. Beneficiile pe termen lung referitoare la disponibilitatea nutrienților includ stabilizarea materiei organice, eliberarea lentă a nutrienților și o reținere îmbunătățită a cationilor datorită creșterii capacității de schimb cationic [29].

1.6.3 Influența biocharului asupra plantelor

Adăugarea biocharului produs din nămol de epurare în solurile agricole crește productivitatea plantelor datorită capacității biocharului de a furniza macro și micro nutrienți plantelor [30]. Creșterea productivității agricole datorită utilizării biocharului ca amendament pentru sol poate fi atribuită unei creșteri a fertilității solului, a pH-ului solurilor, a capacității de schimb cationic din sol, a retenției nutrienților și îmbunătățirii activității microbiene a solului [31].

1.6.4 Concluzii

Biocharul din nămol de epurare are capacitatea de a îmbunătăți proprietățile fizice și chimice ale solului pe termen lung, care influențează direct creșterea și dezvoltarea plantelor.

Efectul biocharului din nămol de epurare asupra solurilor agricole și asupra culturilor depinde în mare măsură de doza de aplicare folosită și poate înlocui utilizarea fertilizatorilor chimici, care pot avea efecte negative asupra solului deoarece fertilizatori chimici, în general, îmbunătățesc doar productivitatea culturilor.

1.7 Utilizarea nămolului de epurare / biocharului din nămol de epurare ca fertilizatori

1.7.1 Influența nămolului de epurare / biocharului din nămol de epurare asupra solului și plantelor

De exemplu, s-a desfășurat un experiment în condiții de seră și s-a determinat că oligoelementele, cu excepția Sb și Sr, au avut concentrații mai scăzute în roșiile crescute în tratamentul cu biochar din nămol de epurare decât cele obținute în tratamentul cu nămol de epurare [32].

În alt studiu, autorii au realizat un experiment în condiții de câmp și au observat că Zn, Cu, și Pb au crescut în urma aplicării nămolului și a biocharului din nămol de epurare, iar conținutul de P, N, C, K, Na nu a variat semnificativ. Creșterea porumbului și absorbția nutrienților a fost îmbunătățită în tratamentele cu biochar și nămol de epurare[33].

1.7.2 Toxicitatea biocharului din nămol de epurare și a nămolului de epurare

Conținutul de forme solubile în apă a cuprului, cadmiului, plumbului și zincului a fost mai scăzut în toate tipurile de biochar în comparație cu nămolurile de epurare. O stimulare semnificativă a creșterii rădăcinii semințelor de cresson, în raport cu varianta control, a fost observată în cazul tipurilor de biochar produși din nămoluri de la stațiile de epurare din orașele Cracovia și Krzeszowice [34].

1.7.3 Concluzii

Nămolul de epurare utilizat la doze de aplicare mari a scăzut pH-ul solului, dar în schimb, a crescut CE a solului, concentrațiile metalelor grele și a hidrocarburilor aromatice policiclice. În funcție de creșterea dozelor de aplicare, nămolul de epurare a crescut concentrațiile de metale grele din plantele / legumele cultivate.

Biocharul din nămol de epurare în comparație cu nămolul de epurare a avut un efect redus asupra solurilor și plantelor, demonstrând că transformarea nămolului de epurare în biochar reprezintă o metodă eficientă de reutilizare a acestui deșeu organic.

1.8 Gunoiul de grajd

1.8.1 Generarea gunoiului de grajd

Dimensiunea producției globale de animale este rezultatul dezvoltării alimentației umane, care consumă produse de origine animală [35]. Sectorul zootehnic trebuie să răspundă

cererii mondiale de alimente, dar în anumite condiții, poate genera probleme de mediu și schimbări climatice [36].

1.8.2 Gestionarea gunoiului de grajd

Utilizarea unor practici de eliminare necorespunzătoare ar putea provoca probleme grave de mediu, care ar putea include adăugarea în sol a unor metale potențial dăunătoare, săruri anorganice, agenți patogeni, și ar duce la creșterea pierderilor de nutrienți din soluri prin leșiere și la creșterea emisiilor de hidrogen sulfurat, amoniac și alte gaze toxice în aer [37].

1.8.3 Metode utilizate pentru gestionarea gunoiului de grajd

Cele mai întâlnite metode folosite pentru gestionarea gunoiului de grajd sunt: digestia anaerobă, separarea mecanică a gunoiului de grajd, tratamentul aerob, piroliza, compostarea, gazeificarea, combustia etc.

1.8.4 Concluzii

Din activitatea de creșterea a animalelor rezultă gunoiul de grajd, care poate fi reutilizat pentru diferite scopuri: producerea de biogaz, utilizarea ca fertilizator, compost, etc.

Gunoiul de grajd poate fi valorificat cu ajutorul unor tehnologii moderne, dar de asemenea, pot fi utilizate și metode mai vechi pentru reutilizarea acestui deșeu organic.

1.9 Utilizarea gunoiului de grajd în agricultură

1.9.1 Aspecte pozitive privind utilizarea gunoiului de grajd netratat ca fertilizator

Utilizat ca amendament pentru sol, gunoiul de grajd adaugă substanțe nutritive în soluri (de ex. azot organic sau amoniu) și, de asemenea, îmbunătățește structura solului, prin urmare, crește retenția nutrienților, cantitatea de materie organică și capacitatea de reținere a apei [38-40].

Creșterea randamentului plantelor în urma aplicării gunoiului de grajd se datorează substanțelor nutritive furnizate în sol, a materiei organice (OM), creșterii retenției apei în sol și îmbunătățirii generale a proprietăților fizico-chimice ale solului [37, 41-43].

1.9.2 Aspecte negative privind utilizarea gunoiului de grajd netratat ca fertilizator

Utilizarea gunoiului de grajd ca fertilizator prezintă și câteva dezavantaje pentru mediu, acestea sunt în principal legate de contaminarea surselor de apă cu nitrați și fosfați

[44]. Gunoiul de grajd poate contribui la creșterea schimbărilor climatice prin emisii de metan (CH₄), oxid de azot (N₂O), iar amoniacul (NH₃) emis de gunoiul de grajd poate afecta calitatea aerului, a solului și a apei [45].

1.9.3 Concluzii

Utilizarea gunoiului de grajd în agricultură este considerată o metodă optimă de valorificare a acestui deșeu pentru că nutrienții din acest deșeu sunt reciclați și reutilizați în mod benefic pentru solurile degradate.

Gunoiul de grajd, dacă este folosit necorespunzător, poate produce dezavantaje pentru mediul înconjurător, de exemplu, poluarea aerului cu emisii de gaze cu efect de seră, acidifierea solului, contaminarea apelor de suprafață și subterane.

1.10 Compostarea – o soluție pentru reutilizarea gunoiului de grajd

Compostarea nu este considerată o nouă tehnologie, dar printre strategiile de gestionare a deșeurilor, această metodă este considerată o opțiune potrivită pentru gestionarea gunoiului de grajd datorită avantajelor economice și de mediu [46].

1.11 Compostul din gunoi de grajd de la bovine folosit ca potențial fertilizator

1.11.1 Influența compostului asupra proprietăților solului

Compostul contribuie la formarea structurii solului, îmbunătățește aerarea solului, capacitatea de reținere a apei, lucrabilitatea solului, stabilizează materia organică, și odată ce este aplicat în sol eliberează treptat nutrienți [47, 48].

1.11.2 Influența compostului asupra plantelor

Compostul este favorabil pentru dezvoltarea macrofaunei solului, care joacă un rol important în îmbunătățirea calității solului și de asemenea, compostul eliberează lent substanțe nutritive, care pot fi preluate de plante și astfel, contribuie la îmbunătățirea productivității culturilor [49]. Compostul conține atât macroelemente (în principal azot, fosfor și potasiu) cât și microelemente care sunt esențiale pentru creșterea plantelor, prin urmare, utilizarea sa contribuie la îmbunătățirea fertilității solului [47].

1.11.3 Concluzii

Structura și compoziția gunoiului de grajd îmbunătățesc proprietățile solului, cum ar fi: aerarea, densitatea, porozitatea, pH-ul, conductivitatea electrică, capacitatea de reținere a apei etc.

Conținutul de nutrienți din compost asigură creșterea și dezvoltarea plantelor pe perioade îndelungate de timp, nefiind necesar aplicarea altui tip de fertilizator pe o perioadă de 2- 3 ani, reducând astfel cantitatea de îngrășăminte chimice.

1.12 Utilizarea compostului din gunoi de grajd de la bovine ca fertilizator

1.12.1 Influența compostului din gunoi de grajd de la bovine asupra solului și plantelor

S-a realizat în condiții de câmp un experiment și s-a constatat că materia organică și pH-ul solului au crescut în funcție de creșterea dozelor de aplicare. Comparativ cu solul control, compostul din gunoi de grajd de la bovine a crescut cantitatea nutrienților. Parametrii de creștere a plantelor de ceapă au avut valori ridicate în cazul tuturor dozelor de aplicare [50].

În alt studiu, materia organică, carbonul organic, azotul total, fosforul , pH-ul, CE și Ca, Mg, K, Na au înregistrat valori mari în cazul celor două tipuri de compost în comparație cu solul modificat cu fertilizatori anorganici. Numărul frunzelor gri s-a diminuat în cazul composturilor, iar randamentul plantelor a atins cele mai ridicate valori în probele cu compost din gunoi de grajd de la bovine [51].

1.12.2 Toxicitatea compostului din gunoi de grajd de la bovine

Tratamentul cu 100 % fertilizator anorganic a avut un efect negativ asupra râmelor *Eisenia foetida* și *Pheretima guillelmi*. Densitatea totală și biomasa totală a râmelor din specia *Eisenia foetida* a crescut în raport cu creșterea concentrației de compost din gunoi de grajd de la bovine [52].

1.12.3 Concluzii

Compostul din gunoi de grajd de la bovine utilizat în diverse studii, în condiții experimentale diferite, a avut un impact pozitiv asupra solului și plantelor datorită îmbunătățirii calității și productivității solului.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

2.1 Introducere

Capacitatea de sorbție a biocharului oferă cel mai mare potențial pentru dezvoltarea utilizării biocharului în amestec cu alte tipuri de fertilizatori organici, pentru că un fertilizator organic, care conține o varietate de componente organice, va contribui la activitatea biologică a solului, în timp ce biocharul îmbunătățește proprietățile fizice și chimice ale solului care persistă pe termen lung [38].

2.2 Scopul tezei

Scopul principal constă în utilizarea deșeurilor organice tratate, rezultate din procesul de epurare a apelor uzate și de la creșterea bovinelor, ca potențiali fertilizatori organici și identificarea celor mai optime amestecuri realizate din aceste deșeuri, în funcție de concentrațiile acestora și dozele de aplicare, astfel încât să nu existe un impact negativ asupra mediului.

De asemenea, în teză, s-a urmărit testarea utilizării biocharului din nămol de epurare, produs prin metoda de piroliză lentă, ca bază (ingredient) pentru producerea fertilizatorilor organici, căutând cea mai potrivită combinație în ceea ce privește lipsa de toxicitate, îmbunătățirea calității solului și a randamentului culturilor.

2.2.1 Obiectivele tezei

Acestea se referă la:

- Influența biocharului din nămol produs la 500-550°C , nămolului de epurare tratat termic și amestecurilor realizate din aceste deșeuri tratate asupra productivității plantelor de orz de primăvară;
- Influența biocharului din nămol produs la 500-550°C , nămolului de epurare tratat termic și amestecurilor realizate din aceste deșeuri tratate asupra proprietăților solului;
- Influența biocharului din nămol produs la 500°C, compostului din gunoi de grajd de la bovine și amestecurilor realizate din aceste deșeuri tratate asupra productivității plantelor de orz de toamnă;
- Influența biocharului din nămol produs la 500°C, compostului din gunoi de grajd de la bovine și amestecurilor realizate din aceste deșeuri tratate asupra proprietăților solului;

- Determinarea toxicității biocharului din nămol produs la 500-550°C , nămolului de epurare tratat termic și amestecurilor realizate din aceste deșeuri asupra organismelor de testare;
- Determinarea toxicității biocharului din nămol produs la 500°C, compostului din gunoi de grajd de la bovine și amestecurilor realizate din aceste deșeuri asupra organismelor de testare.

2.3 Utilizarea biocharului și a nămolului de epurare în condiții de seră

Acest experiment, desfășurat în condiții de seră, s-a realizat la Universitatea „Autonoma”, din Barcelona, Spania în perioada aprilie-iulie 2015, timp de 90 de zile.

2.3.1 Descrierea materiilor prime

Solul a fost colectat dintr-o zonă agricolă, care face parte din campusul Universității „Autonoma” din Barcelona, Spania în martie 2015.

Biocharul utilizat în studiu a fost produs din nămol de epurare, prin metoda de piroliză lentă, timp de rezidență de 15 min, la o temperatură cuprinsă între 500-550°C .

Nămolul primar și secundar, rezultat din procesul de epurare a apelor uzate, a fost centrifugat, supus procesului de digestie anaerobă și deshidratare la temperatura >100°C până când acesta a ajuns la un conținut de umiditate de 10 %.

2.3.2 Proiectarea experimentului în condiții de seră

S-au folosit două doze de aplicare, respectiv de 5 t/ha și de 30 t/ha, iar pentru fiecare doză de aplicare s-a folosit o variantă control și 11 concentrații diferite ale amestecurilor.

Nămolul de epurare tratat termic a fost folosit în concentrații de 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% în amestec cu biochar din nămol de epurare (500-550°C) în concentrații de 100%, 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 0%. Probele au fost denumite în funcție de concentrații, astfel: C (control), S0-B100, S10-B90, S20-B80, S30-B70, S40-B60, S50-B50, S60-B40, S70-B30, S80-B20, S90-B10, S100-B0.

2.3.3 Realizarea amestecurilor biochar – nămol de epurare

Pentru fiecare variantă experimentală, s-au cântărit câte 9 kg de sol în care s-a adăugat cantitatea de biochar și nămol de epurare, calculată în funcție de concentrații și doza de

aplicare. S-a realizat un amestec omogen, după care din această cantitate s-au pus câte 1.5 kg în 6 recipiente din plastic, astfel au rezultat 6 repetiții pentru fiecare amestec.

2.3.4 Determinarea ratei și a procentului de germinare a semințelor de orz

Rata de germinare și procentul de germinare au fost determinate prin numărarea în fiecare zi a numărului de semințe germinate [53]. Un număr de 25 de semințe de orz de primăvară au fost însămânțate în fiecare recipient, după care zilnic s-a numărat și s-a notat numărul de semințe germinate. După încheierea perioadei de germinare, au fost calculate rata de germinare și procentul de germinare [53].

Procentul de germinare a fost calculat după formula prezentată în ecuația 2.1 [53].

$$\text{Procentul de germinare (\%)} = \frac{\text{Nr. semințelor germinate}}{\text{Nr. semințelor testate}} \times 100 \quad (2.1)$$

Ecuația 2.2, reprezintă formula de calcul pentru stabilirea ratei de germinare, care se calculează prin împărțirea numărului de semințe germinate la numărul zilelor în care semințele au germinat [53, 54].

$$\text{Rata de germinare} = \frac{\text{Nr. semințelor germinate}}{\text{Prima zi de germinare}} + \dots + \frac{\text{Nr. semințelor germinate}}{\text{Ultima zi de germinare}} \quad (2.2)$$

2.3.5 Determinarea înălțimii plantelor de orz și a numărului de lăstari / frați

Determinarea înălțimii plantelor de orz și a numărului de lăstari s-a realizat în perioada de mijloc și de sfârșit a experimentului. Pentru măsurarea înălțimii plantelor s-a folosit un metru de tâmplărie din lemn, iar lăstarii fiecărei plante de orz de primăvară au fost numărați.

2.3.6 Prelevarea probelor de sol

Probele de sol din experimentul realizat în Spania, în care s-a folosit amestecul cu biochar din nămol de epurare (500-550°C) - nămol de epurare tratat termic, au fost prelevate cu un cilindru din plastic cu diametrul de 3.6 cm.

2.4 Utilizarea biocharului și a compostului în condiții de seră

Experimentul s-a desfășurat în perioada august - noiembrie 2016, în Bacău, România, pe o perioadă de 90 de zile, având ca plantă de studiu orzul de toamnă.

2.4.1 Descrierea materiilor prime

Solul utilizat în studiu a fost colectat din județul Bacău, România în iulie 2016, dintr-o zonă necultivată de minim 5 ani.

Biocharul din nămol de epurare a fost produs prin procesul de piroliză lentă, la o temperatură de 500°C , și timp de rezidență de 15 min.

Pentru obținerea compostului folosit în studiu, gunoiul de grajd provenit de la bovine a fost așezat în grămadă pe suprafața solului și acoperit cu un strat de sol de grosime aproximativ 15-20 cm și lăsat în condiții naturale timp de aproximativ 2 ani.

2.4.2 Proiectarea experimentului în condiții de seră

În al doilea experiment realizat în condiții de seră, amestecurile biochar - compost au fost utilizate pentru 5 t/ha și pentru o doză de aplicare mai mare, respectiv de 30 t/ha.

Compostul din gunoi de grajd de la bovine a fost folosit în concentrații de: 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% în amestec cu biochar din nămol de epurare (500°C) în concentrații de: 100%, 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 0%.

Probele au fost notate în funcție de concentrațiile materiilor prime, după cum urmează: C (control), M0-B100, M10-B90, M20-B80, M30-B70, M40-B60, M50-B50, M60-B40, M70-B30, M80-B20, M90-B10, M100-B0

2.4.3 Realizarea amestecurilor biochar – compost

O cantitate de 9 kg de sol s-a utilizat pentru fiecare amestec și s-a realizat un amestec omogen din sol și biochar – compost. Pentru fiecare amestec, au rezultat 6 replicare, fiecare având 1.5 kg [55].

2.4.4 Determinarea ratei și a procentului de germinare a semințelor de orz

Pentru determinarea ratei și a procentului de germinare a semințelor, un număr de 25 de semințe de orz au fost însămânțate în fiecare recipient de plastic, după care s-a numărat zilnic numărul de semințe germinate. Formulele de calcul folosite pentru stabilirea ratei de germinare și a procentului de germinare au fost prezentate anterior în ecuațiile 1 și 2 [53, 54]. Când fiecare plantă avea formate cel puțin două frunze s-au păstrat câte două plante în fiecare recipient de plastic, iar restul plantelor de orz au fost îndepărtate.

2.4.5 Determinarea înălțimii plantelor de orz și a numărului de lăstari /frați

Măsurarea înălțimii plantelor de orz și numărarea lăstarilor s-a efectuat în ziua cu numărul 44 și la sfârșitul experimentului, după 88 de zile.

2.4.6 Prelevarea probelor de sol

În experimentul din România, în care biocharul din nămol de epurare (500°C) a fost folosit în amestec cu compost din gunoi de grajd de la bovine, s-a folosit un cilindru metalic cu diametrul de 4 cm.

2.4.7 Determinarea biomasei uscate a plantelor de orz de iarnă

La sfârșitul experimentului, plantele de orz au fost tăiate de la suprafața solului pentru a se determina biomasa acestora. Plantele au fost uscate în etuvă la temperatura de 70°C , după care s-a determinat biomasa uscată a plantelor [32, 56, 57].

2.5 Analiza probelor de sol prelevate din experimentele în condiții de seră

Probele de sol prelevate din ambele experimente desfășurate în condiții de seră au fost uscate la aer și depozitate până când s-au efectuat analizele probelor de sol [58, 59].

Analizele probelor de sol s-au realizat în laboratoarele Facultății de Inginerie, din Universitatea “Vasile Alecsandri”, din Bacău.

2.5.1 Determinarea pH-ului și a conductivității solului

Pentru determinarea pH-ului și a conductivității electrice a solului, s-au realizat suspensii apoase în raport de 1:5 sol:apă distilată, care au fost omogenizate timp de 2 h la 120 rot/min și filtrate înainte de începerea măsurătorilor. Această metodă de analiză s-a utilizat în mod asemănător și în alte studii [18, 60-64].

2.5.2 Determinarea pierderii prin calcinare

Probele de sol, mărunțite fin cu ajutorul unui mojar, s-au uscat la etuvă la temperatura de 105°C , timp de 12 h, după care au fost depozitate în exsicator [64]. Câte 5 g din fiecare probă de sol s-a calcinat la 550°C , timp de 4h [65, 66].

Materia organică

Pierderea prin calcinare a devenit o metodă comună de estimare a materiei organice, care este apoi convertită pentru a estima carbonul organic [67].

Materia organică a fost calculată conform ecuației 2.3 [65].

$$\text{Materia organică} = \frac{DW-CW}{DW-W_c} * 100 \quad (2.3)$$

În care:

DW este greutatea probei de sol la 105°C plus greutatea creuzetului;

CW- greutatea probei calcinate plus greutatea creuzetului;

Wc - greutatea creuzetului.

Carbonul organic

Estimarea carbonului organic din materia organică (OM), determinată prin pierderea la calcinare (LOI), este o procedură simplă și ieftină, dar necesită utilizarea unui factor de conversie adecvat [65, 67]. Un factor de conversie = 2, bazat pe presupunerea că materia organică este 50% carbon, ar fi, în aproape toate cazurile, precis [67]. Formula de calcul este prezentată în ecuația 2.4.

$$\text{Carbon organic (\%)} = \text{MO}/2 \quad (2.4)$$

În care:

MO este materie organică;

2 - factor de conversie.

Conținut organic

Conținutul organic a fost calculat după formula prezentată în [68]. Conținutul organic se calculează conform ecuației 2.5.

$$\text{Conținut organic (\%)} = ((Dw_{105^{\circ}\text{C}} - Cw_{550^{\circ}\text{C}})/Dw_{105^{\circ}\text{C}}) \times 100 \quad (2.5)$$

În care:

D w 105°C este greutatea probei la 105 C plus greutatea creuzetului;

C w 550°C – greutatea probei calcinate plus greutatea creuzetului.

2.5.3 Determinarea respirației solului

Metoda de titrare cu HCl a fost utilizată pentru a măsura respirația solului. Această metodă constă în incubarea solului umed într-un recipient de sticlă la 20°C . În interiorul recipientului de sticlă, alt recipient din sticlă cu 0.1 M NaOH este introdus pentru 24 h. După acest timp, în recipientul care conține NaOH, se adăugă 0.5 M BaCl₂, culoarea soluției devine albă și se adaugă câteva picături de Fenoftaleină, obținând o culoare roz a soluției. Se titrează soluția cu 0.05 M HCl și se notează volumul de HCl consumat [69, 70].

Rata respirației solului (BAS) în unități de micrograme CO₂-C/g DWxh, poate fi calculată cu formula 2.6.

$$\text{BAS} = \frac{M_c \times (V_b - V_s) \times 0.05}{S_{dw} \times t \times 2} \times 10^3 \quad (2.6)$$

În care:

Mc este greutatea molară a carbonului ($M_w=12.01$);

Vb - volumul de HCl consumat pentru titrarea soluției din probele control (media a cel puțin 3 recipiente care nu conțin sol, ci doar recipiente cu NaOH);

Vs - volumul de HCl consumat pentru titrarea soluției din probele prelevate din experimente;

Sdw - greutatea uscată a probelor de sol;

t - timpul de incubare a probelor, în ore.

2.5.4 Determinarea compoziției solului

Datele experimentale au fost obținute în domeniul spectral corespunzător numărului de undă de la 4000 cm^{-1} până la 550 cm^{-1} [71]. Spectrele au fost înregistrate ca o medie a 32 de scanări [72], rezoluție 2 cm^{-1} [73, 74].

După efectuarea măsurătorilor, soft-ul OriginLab a fost folosit pentru procesarea datelor spectrale [75]. S-a corectat linia de bază, s-a redus zgomotul și s-a efectuat derivata a doua a spectrului [76].

2.5.5 Determinarea biodisponibilității metalelor grele

S-au realizat extracte în raport de 1:5 sol:apă demineralizată, care au fost omogenizate timp de 2 h la 120 rot/min. Extractele au fost filtrate de două ori, după care s-a adăugat 1% acid azotic în fiecare probă. Această metodă de analiză a fost utilizată asemănător și în alte articole [77, 78].

2.6 Determinarea toxicității amestecurilor biochar-nămol de epurare și biochar-compost

Pentru realizarea testelor s-a folosit sol artificial, testele de toxicitate fiind realizate la o scară de laborator mult mai mică în comparație cu experimentele realizate în condiții de seră.

2.6.1 Sol artificial

Solul artificial utilizat în testele de toxicitate a fost realizat conform [79, 80], prin amestecarea omogenă a mușchiului de turba uscat la etuvă (10%), argilei caolinitice (20%), și a nisipului cuarțos (70%), cu dimensiunea particulelor de 0.063-0.0355mm.

2.6.2 Determinarea capacității de reținere a apei

S-au folosit recipiente din plastic cu partea inferioară tăiată, în care s-a adăugat câte 20 de g din amestecurile realizate în funcție de concentrații și doza de aplicare. Toate

recipientele, astfel realizate, au fost puse într-un recipient din plastic, s-a adăugat apă distilată și au fost depozitate timp de 12 h. După această perioadă, recipientele din plastic se așează pe o sită timp de 24 h, după care recipientele sunt cântărite.

2.7 Realizarea testelor de toxicitate cu *Folsomia candida*

2.7.1 Pregătirea substraturilor pentru a obține colebole cu vârsta de 10-12 zile

Se amestecă omogen într-un recipient cu capac închis ipsos cu cărbune activ pulbere în raport de 9:1 [81]. Într-un pahar Berzelius, se pune apă distilată și se adaugă treptat amestecul omogen ipsos:cărbune activ și se obține un amestec semilichid cu textură fină. În fiecare recipient din plastic se toarnă o cantitate din semilichid, astfel încât baza inferioară a acestora să fie acoperită cu aproximativ un cm de substrat.

2.7.2 Creștere colebola

Substraturile uscate se umezesc cu apă distilată, iar cu o spatulă se trasează 3-4 linii paralele pe suprafața substratului, după care se transferă colebole adulte și se adaugă câteva grame de drojdie uscată.

2.7.3 Obținere colebole cu vârsta de 10-12 zile

Cu ajutorul unei pensule, se transferă ouăle de colebola pe o suprafață mică de substrat, care se așează în recipiente din plastic care conțin substrat umezit cu apă distilată. Se verifică zilnic recipientele și se notează ziua în care ouăle au eclozat.

2.7.4 Începerea testului de toxicitate

Pentru fiecare amestec s-au utilizat două doze de aplicare, respectiv de 5 și 30 t/ha, iar pentru fiecare doză de aplicare s-a folosit o variantă control și 11 concentrații diferite ale amestecurilor. În cazul testelor de toxicitate, s-au folosit aceleași notații ca în experimentele în condiții de seră.

Primul test s-a realizat în laboratorul departamentului CREAM, al Universității „Autonoma”, din Barcelona, Spania, în care s-a folosit biochar din nămol de epurare în amestec cu nămol de epurare tratat termic.

Testul în care s-a determinat toxicitatea amestecului biochar din nămol de epurare (500°C) - compost din gunoi de grajd de la bovine, s-a realizat în laboratorul Universității „Vasile Alecsandri”.

Testele s-au realizat după metoda descrisă în [82], pe o perioadă de 28 de zile, în condiții de laborator, la o temperatură de 20-22 °C, la întuneric.

Realizarea variantelor experimentale

Pentru fiecare variantă experimentală, s-a realizat un amestec omogen ajustat la 40 % WHC (capacitate de reținere a apei), din sol artificial descris anterior, în care s-a adăugat 1 % carbonat de calciu și cantitățile de deșeuri organice tratate, stabilite în funcție de concentrații și doza de aplicare [60].

Fiecare variantă de testare, s-a realizat în 6 replicare, în care s-au pus câte 10 colebole cu vârsta de 10-12 zile [83]. Pe durata testului, s-a adăugat drojdie uscată ca hrană în ziua 0 și după 14 zile, iar recipientele s-au aerisit de două ori pe săptămână.

2.7.5 Încheierea testului de toxicitate

La sfârșitul testului, conținutul din fiecare recipient de testare s-a pus într-un recipient cu volum de 500 ml, în care s-a adăugat apă, câteva picături de cerneală și s-au realizat fotografii.

2.7.6 Determinarea numărului de adulți și juvenili

Fotografiile au fost inserate în programul ImageJ, versiunea gratuită, pentru a se determina numărul de adulți și de juvenili [81, 84].

2.8 Realizarea testului de toxicitate cu *Eisenia Andrei*

2.8.1 Începerea testului de toxicitate

Pentru acest test, s-au folosit 3 replicare pentru fiecare amestec [85] și recipiente din plastic, care în partea superioară aveau găuri mici pentru a permite aerarea. Câte 5 indivizi, au fost cântăriți și adăugați în fiecare variantă de testare, și nu s-a folosit hrană pe toată durata testului.

2.8.2 Încheierea testului de toxicitate

Recipientele au fost ținute la temperatura de 20°C , timp de 14 zile, iar la sfârșitul testului s-a determinat numărul de râme și biomasa acestora [86].

Modificarea biomasei râmelor, exprimată în procente, a fost calculată conform formulei 2.7 prezentate în [87].

$$\text{Modificarea biomasei râmelor (\%)} = \frac{\text{greutatea finală} - \text{greutatea inițială}}{\text{greutatea inițială}} \times 100 \quad (2.7)$$

2.9 Concluzii

Este importantă stabilirea și identificarea dozei de aplicare optime, astfel încât să existe efecte benefice pentru mediu.

În urma efectuării analizelor de sol, se poate constata modul în care deșeurile organice tratate influențează proprietățile solului care contribuie la creșterea, dezvoltarea și productivitatea culturilor.

De asemenea, este esențial să se determine efectul deșeurilor organice tratate asupra organismelor care trăiesc în sol, prin efectuarea testelor de toxicitate, deoarece aceste organisme pot influența direct și indirect proprietățile solului și creșterea plantelor.

3. STABILIREA METODICII DE CERCETARE

3.1 Stabilirea condițiilor de lucru

În vederea realizării experimentelor s-au ales următoarele materiale ca suport de lucru:

- Nămol de epurare tratat termic la 100°C;
- Compost din gunoi de grajd de la bovine;
- Biochar din nămol de epurare (sunt două tipuri de biochar: biochar produs la 500-550°C, folosit în experimentul din Spania și biochar din nămol de epurare produs la 500°C, folosit în experimentul din România).

4. REZULTATE ȘI DISCUȚII

4.1 Introducere

Utilizarea benefică în solurile agricole a deșeurilor organice este foarte importantă, nu numai deoarece se reduce volumul deșeurilor depozitate, contribuind la politica privind eliminarea deșeurilor și la atingerea obiectivelor de reciclare în Europa, dar și pentru că aceste deșeuri îmbunătățesc fertilitatea solului [88].

4.2 Influența amestecurilor biochar- nămol de epurare asupra plantelor de orz

4.2.1 Germinarea semințelor de orz de primăvară

Semințele de orz în experimentul realizat în Spania, atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha doze de aplicare a amestecurilor biochar din nămol de epurare-nămol de epurare tratat termic, au avut o perioadă de germinare de 11 zile. Rata de germinare a semințelor de orz, prezentată în figura 4.1, nu a fost influențată de adăugarea în sol a amestecurilor biochar – nămol de epurare, realizate în diferite concentrații pentru cele două doze de aplicare.

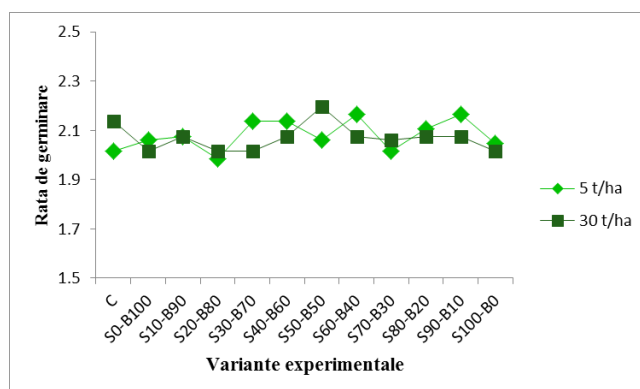


Fig. 4.1 Efectul amestecurilor biochar – nămol de epurare asupra ratei de germinare.

În figura 4.2, este prezentat procentul de germinare și se observă că nu s-au înregistrat oscilații semnificative între variantele experimentale folosite în experimentul realizat în condiții de seră. Semințele de orz au germinat în proporție de aproximativ 90 % – 95%, atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha.

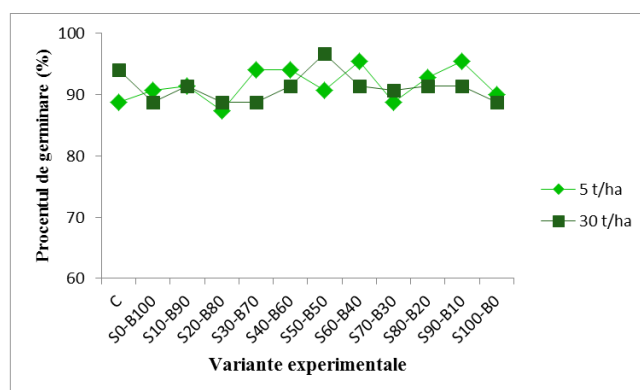


Fig. 4.2 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra procentului de germinare.

4.2.2 Înălțimea plantelor de orz de primăvară

La doza de aplicare de 5 t/ha a amestecurilor biochar din nămol de epurare-nămol de epurare tratat termic, înălțimea plantelor de orz a crescut în funcție de creșterea concentrației de nămol de epurare tratat termic în amestecuri, după cum reiese din figura 4.4. Înălțimea

plantelor de orz la doza de aplicare de 30 t/ha, a înregistrat valori crescătoare până în cazul amestecului cu 30 % nămol - 70 % biochar (S30B70), după care se observă un efect negativ asupra plantelor de orz de primăvară datorită creșterii concentrațiilor de nămol de epurare tratat termic în amestecuri.

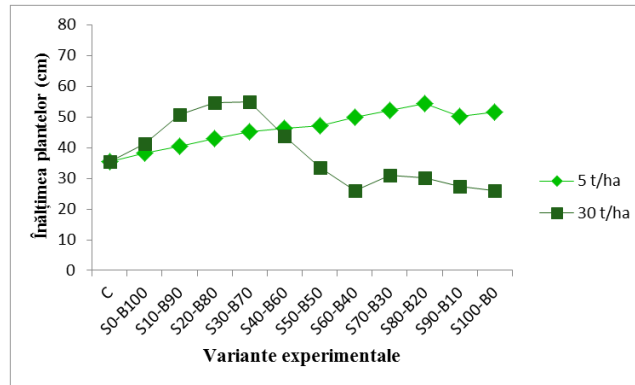


Fig. 4.3 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra înălțimii plantelor după 44 de zile de la însămânțare.

La sfârșitul experimentului, se observă din figura 4.4 că biocharul în amestec cu nămolul de epurare a determinat creșterea înălțimii plantelor de orz doar la 5 t/ha doză de aplicare, fără nici un efect negativ asupra plantelor. În schimb la 30 t/ha, creșterea concentrațiilor de nămol de epurare în variantele experimentale a produs inhibarea creșterii plantelor de orz de primăvară, înălțimea plantelor fiind mai mică decât înălțimea plantelor de la 5 t/ha.

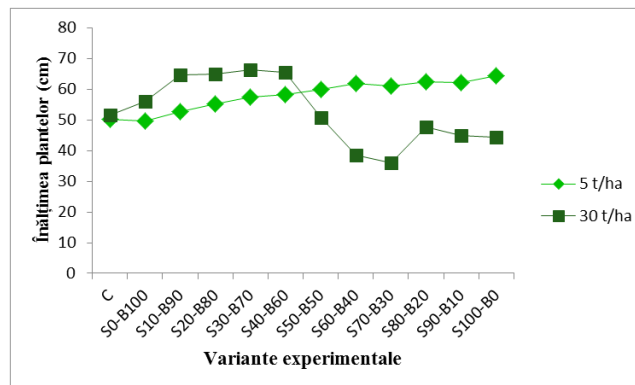


Fig. 4.4 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra înălțimii plantelor după 88 de zile de la însămânțare.

4.2.3 Numărul lăstarilor /fraților

Numărul lăstarilor a variat diferit în cazul aplicării amestecurilor biochar din nămol de epurare (500-550°C)- nămol de epurare tratat termic la 5 și 30 t/ha doze de aplicare, așa cum

reiese din figura 4.5. La 5 t/ha doză de aplicare a amestecurilor, creșterea concentrațiilor de nămol de epurare tratat termic în amestecuri a avut ca efect creșterea numărului de lăstari. În cazul dozei de aplicare de 30 t/ha, numărul lăstarilor a atins un maxim în cazul amestecului cu 30 % nămol de epurare tratat termic-70% biochar din nămol de epurare (S30-B70), după care numărul lăstarilor a înregistrat valori inferioare dozei de aplicare de 5 t/ha.

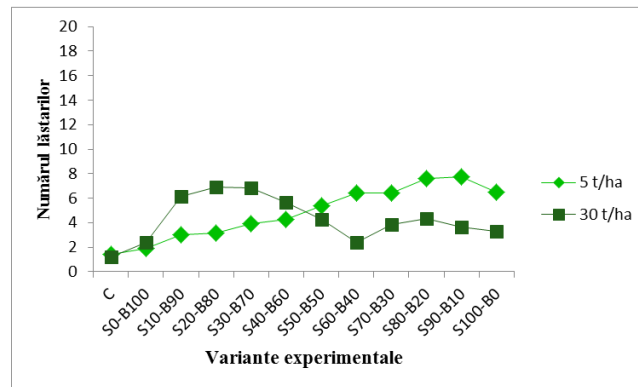


Fig. 4.5 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra lăstarilor după 44 de zile de la însămânțare.

Numărul lăstarilor, după 88 de zile de la începerea experimentului în condiții de seră, a crescut comparativ cu numărul de lăstari determinați după 44 de zile de la însămânțare. În variantele experimentale cu nămol de epurare în concentrații mari la 30 t/ha, doză de aplicare, numărul lăstarilor a crescut semnificativ, înregistrând valori asemănătoare cu cele determinate la 5 t/ha, după cum se observă în figura 4.6.

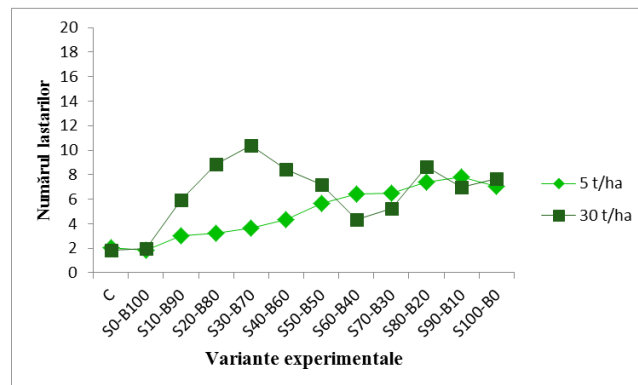


Fig. 4.6 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra lăstarilor după 88 de zile de la însămânțare.

4.2.4 Concluzii

Biocharul din nămol de epurare, produs prin metoda de piroliză lentă la 500 – 550°C , a avut un efect pozitiv asupra plantelor de orz de primăvară atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha, doză de aplicare.

Nămolul de epurare tratat termic la 100°C a influențat pozitiv creșterea plantelor doar la doza de aplicare de 5 t/ha, iar la 30 t/ha a inhibat dezvoltarea și creșterea plantelor de orz.

4.3 Influența amestecurilor biochar- compost asupra plantelor de orz

4.3.1 Germinarea semințelor de orz de toamnă

Din figura 4.7, rezultă că rata de germinare a semințelor a fost cuprinsă între 4.1 și 4.2, iar modificarea concentrațiilor de biochar din nămol de epurare sau de compost din variantele experimentale nu a influențat germinarea semințelor de orz de toamnă.

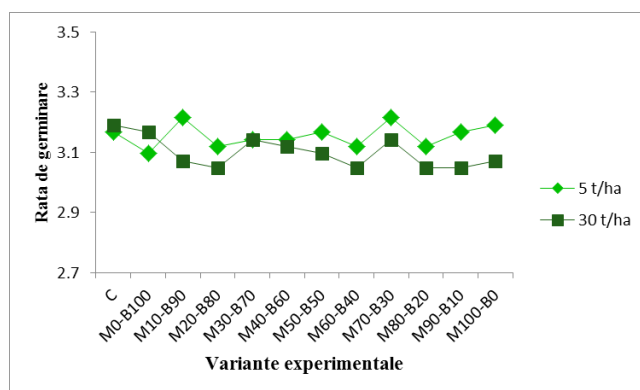


Fig. 4.7 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra ratei de germinare.

În comparație cu variantele control, se observă din figura 4.8 că, biocharul din nămol de epurare și compostul din gunoi de grajd de la bovine nu au influențat germinarea semințelor de orz, acestea având un procent de germinare cuprins între 88% și 90%. La sfârșitul perioadei de germinare, plantele germinate au fost îndepărtate, rămânând câte două plante în fiecare recipient.

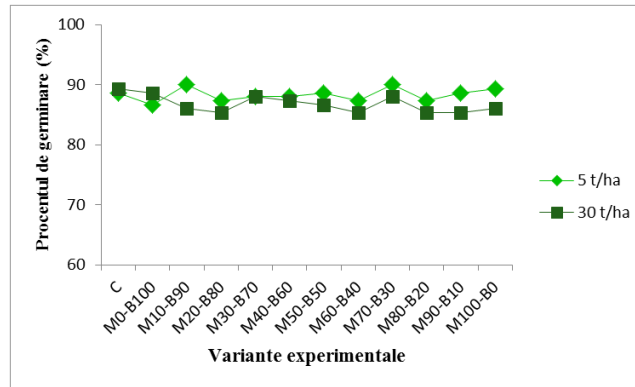


Fig. 4.8 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra procentului de germinare.

4.3.2 Înălțimea plantelor de orz de toamnă

Din figurile 4.9 și 4.10, se observă că atât biocharul din nămol de epurare cât și compostul din gunoi de grajd de la bovine au influențat pozitiv creșterea și dezvoltarea plantelor de orz. Înălțimea plantelor de orz, măsurate la doza de aplicare de 5 t/ha a amestecurilor biochar – compost, nu a variat foarte mult în comparație cu înălțimea plantelor de orz din varianta control, doar în amestecurile cu 100 % compost - 0% biochar (M100-B0) și 90 % compost -10% biochar (M90-B10), se observă o creștere semnificativă a înălțimii plantelor de orz atât după 44 de zile cât și după 88 de zile de la însămânțare.

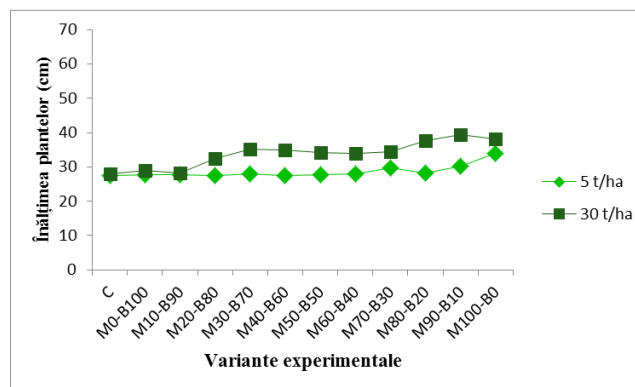


Fig. 4.9 Efectul amestecurilor biochar – compost asupra înălțimii plantelor după 44 de zile de la însămânțare.

Efectul pozitiv al amestecurilor biochar - compost asupra creșterii plantelor de orz este foarte vizibil în cazul dozei de aplicare de 30 t/ha, unde înălțimea plantelor de orz a atins valorile cele mai ridicate în variantele experimentale cu o concentrație mare de compost. Biocharul din nămol de epurare obținut la 500°C în comparație cu compostul din gunoi de grajd de la bovine a avut un efect mai redus asupra creșterii plantelor atât la 5 t/ha cât și la 30

t/ha doze de aplicare, dar comparativ cu variantele control, se observă că și biocharul a avut un efect benefic asupra creșterii plantelor de orz.

Variantele experimentale cu o concentrație mare de biochar au avut un efect mai redus asupra creșterii plantelor în comparație cu rezultatele obținute în variantele experimentale cu o concentrație mare de compost, utilizate la 5 t/ha și 30 t/ha, doză de aplicare.

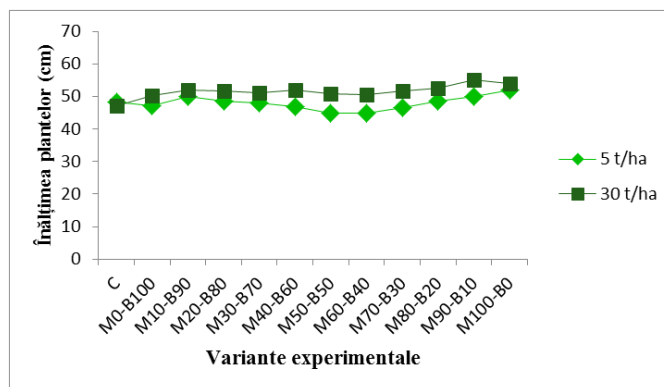


Fig. 4.10 Efectul amestecurilor biochar – compost asupra înălțimii plantelor după 88 de zile de la însămânțare.

4.3.3 Numărul lăstarilor /fraților

Numărul lăstarilor, determinați în perioada de mijloc și la sfârșitul experimentului, au crescut în cazul tuturor amestecurilor biochar din nămol – compost din gunoi de grajd de la bovine, folosite în concentrații diferite la cele două doze de aplicare.

Din figura 4.11, rezultă că atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha, numărul lăstarilor de orz a înregistrat valori în ordine crescătoare în funcție de creșterea concentrației de compost în amestecuri, în special la doza de aplicare de 30 t/ha, unde numărul lăstarilor a fost semnificativ mai mare.

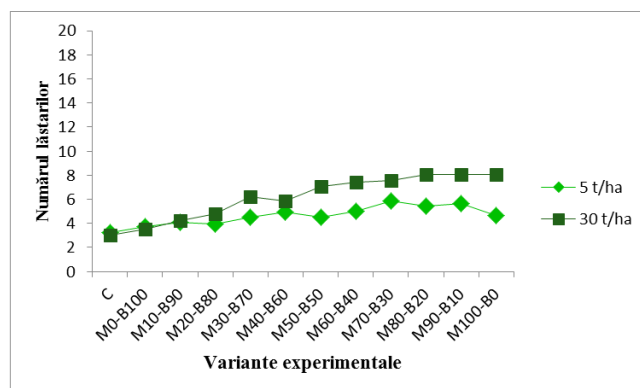


Fig. 4.11 Efectul amestecurilor biochar – compost asupra lăstarilor după 44 de zile de la însămânțare.

La sfârșitul experimentului, realizat în condiții de seră, reiese din figura 4.12 că numărul lăstarilor aproape s-a dublat față de numărul acestora determinat în perioada de mijloc.

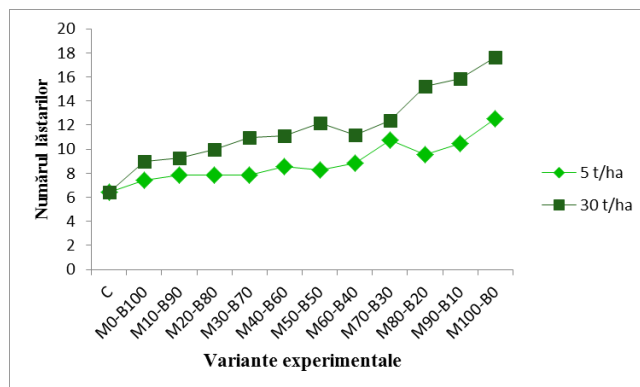


Fig. 4.12 Efectul amestecurilor biochar – compost asupra lăstarilor după 88 de zile de la însămânțare.

Efectul compostului în comparație cu efectul biocharului asupra plantelor de orz de toamnă a fost mai semnificativ, deoarece parametrii de creștere măsurați în acest experiment au înregistrat valori mai mari în variantele experimentale cu compost din gunoi de grajd de la bovine în concentrații mari.

4.3.4 Biomasa uscată a plantelor de orz de toamnă

În figura 4.13, sunt prezentate rezultatele de la biomasa uscată a plantelor de orz, și se observă că la doza de aplicare de 5 t/ha a amestecurilor biochar- compost s-a înregistrat o ușoară creștere a biomasei uscate a plantelor de orz în comparație cu varianta control. Cele mai semnificative valori au fost determinate în amestecurile cu o concentrație mare de compost și o concentrație scăzută de biochar din nămol de epurare.

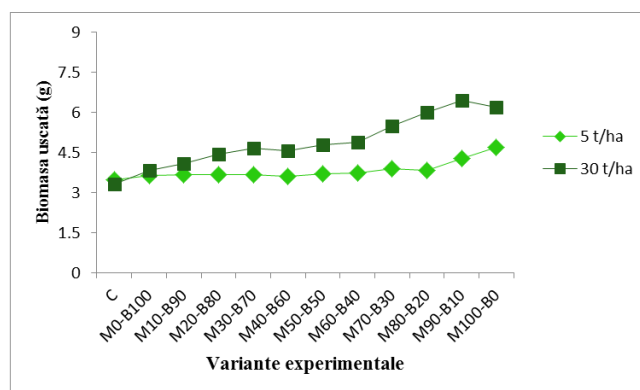


Fig. 4.13 Efectul amestecurilor biochar – compost asupra biomasei uscate.

Utilizarea amestecurilor biochar - compost la 30 t/ha doză de aplicare a produs o creștere semnificativă a biomasei uscate a plantelor comparativ cu biomasa uscată obținută la doza de aplicare de 5 t/ha. Amestecurile cu o concentrație mare de biochar au avut un efect mai redus asupra plantelor de orz în comparație cu amestecurile cu o concentrație mare de compost, în cazul cărora s-au obținut cele mai ridicate valorile ale biomasei plantelor de orz.

4.3.5 Concluzii

Creșterea și dezvoltarea plantelor de orz a fost îmbunătățită de adăugarea în sol a biocharului din nămol de epurare și a compostului din gunoi de grajd de la bovine. Utilizarea concentrațiilor mari de compost în amestecuri a favorizat o creștere însemnată a plantelor de orz de toamnă. Biocharul din nămol de epurare, produs prin metoda de piroliză lentă la 500°C, comparativ cu variantele control, de asemenea a contribuit la creșterea plantelor de orz de toamnă.

4.4 Influența amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra proprietăților solului

4.4.1 pH-ul solului fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Din figura 4.14, rezultă ca amestecurile biochar din nămol de epurare (500-550°C) - nămol de epurare tratat termic, utilizate în experimentul din Spania, la 5 t/ha și 30 t/ha doză de aplicare, nu au influențat pozitiv pH-ul solului în comparație cu variantele control.

Utilizarea amestecurilor la 30 t/ha, doză de aplicare, a scăzut semnificativ pH-ul solului, în special în variantele experimentele cu concentrații mari de nămol de epurare tratat termic.

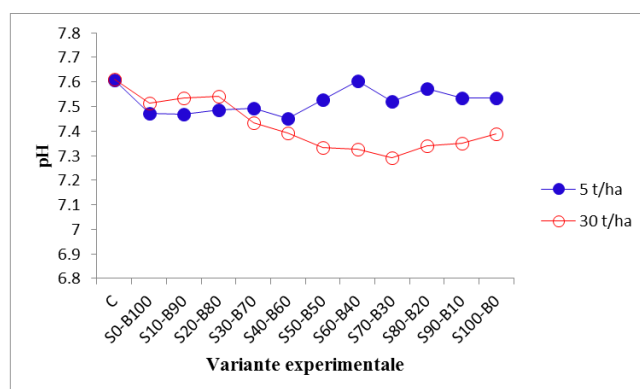


Fig. 4.14 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra pH-ul solului.

4.4.2 Conductivitatea electrică în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare

În cazul dozei de aplicare de 5 t/ha, valorile conductivității electrice nu au variat semnificativ în probele de sol modificate cu amestecurile biochar din nămol de epurare (500-550°C) - nămol de epurare tratat termic, realizate în diferite concentrații, după cum se observă din figura 4.15. La doza de aplicare de 30 t/ha a acestor deșeuri tratate, creșterea concentrațiilor de nămol de epurare tratat termic în amestecuri a avut ca efect o creștere importantă a conductivității electrice a solului.

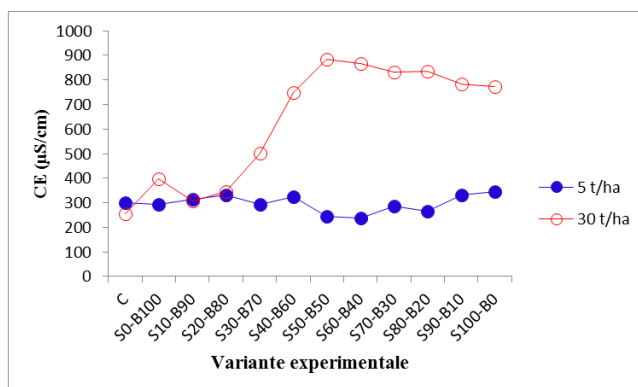


Fig. 4.15 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra conductivității electrice a solului.

4.4.3 Materia organică în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Figura 4.16, reprezintă materia organică determinată în variantele experimentale în care s-a folosit biochar din nămol de epurare (500-550°C) și nămol de epurare tratat termic, în diferite concentrații. Se observă că materia organică, determinată în probele de la 5 t/ha, are valori asemănătoare cu cele din variantele control. La 30 t/ha, doză de aplicare, se observă o creștere bruscă a materiei organice a solului ca rezultat al aplicării amestecurilor biochar din nămol de epurare – nămol de epurare tratat termic în sol.

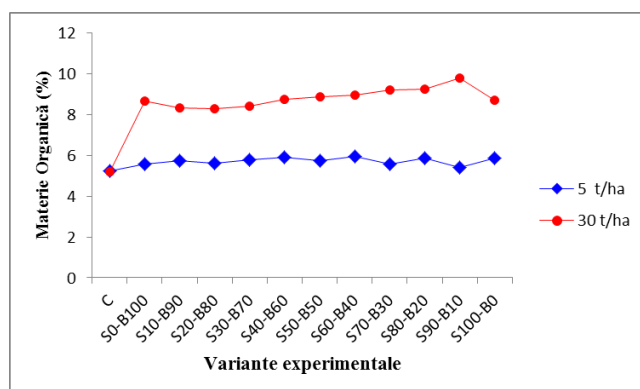


Fig. 4.16 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra materiei organice.

4.4.4 Carbonul organic în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Carbonul organic, prezentat în figura 4.17, a înregistrat valori semnificative doar în cazul dozei de aplicare de 30 t/ha, atingând un maxim de 4.8 %. La 5 t/ha, carbonul organic a atins valori cuprinse între 2.6 % și 2.9%, fără a se observa o influență a biocharului sau a nămolului de epurare tratat termic asupra carbonului organic din solul folosit în experimentul în condiții de seră.

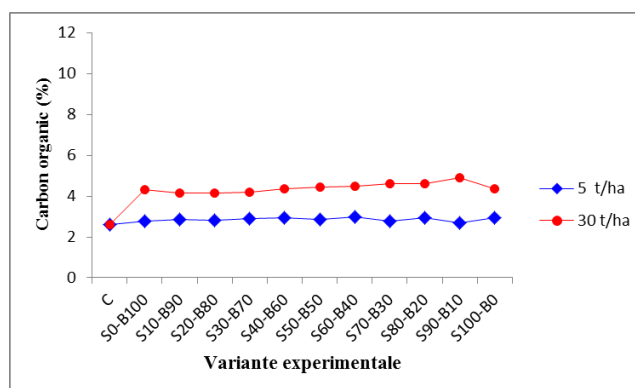


Fig. 4.17 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra carbonului organic.

4.4.5 Conținutul organic în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Conținutul organic al solului a fost modificat în special la doza de aplicare de 30 t/ha a amestecurilor biochar din nămol de epurare – nămol de epurare tratat termic, acesta crescând de la 0.8 % până la 1.5 %. Și la doza de aplicare de 5 t/ha a deșeurilor organice tratate s-a constatat o creștere a conținutului organic în sol în comparație cu variantele control.

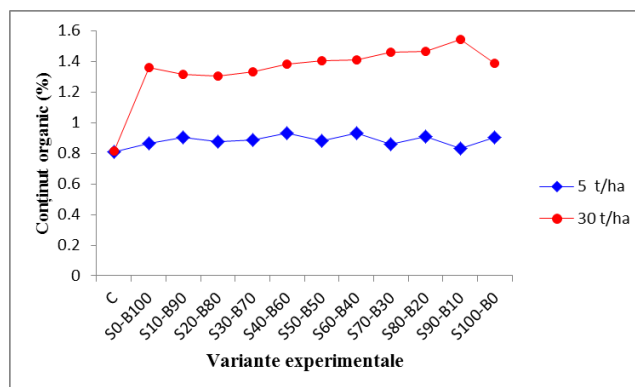


Fig. 4.18 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra conținutului organic.

4.4.6 Respirația solului fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Respirația solului, în cazul experimentului din Spania, a înregistrat valori foarte ridicate în cazul ambelor doze de aplicare. Din figura 4.19, se observă că valorile respirației

solului au crescut treptat în funcție de creșterea concentrației de nămol de epurare tratat termic în amestecuri, dar în schimb, biocharul din nămol de epurare (500-550°C) a avut un efect redus asupra respirației solului.

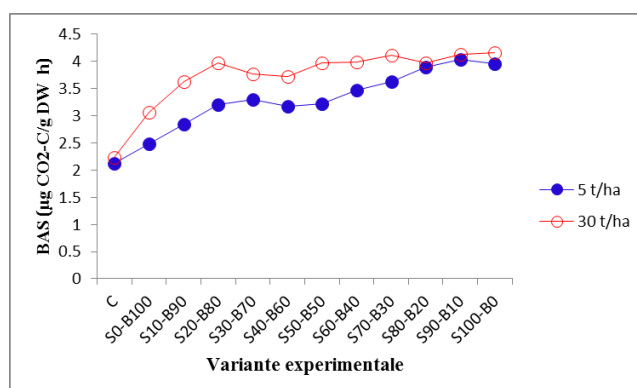


Fig. 4.19 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra respirației solului.

4.4.7 Biodisponibilitatea metalelor grele în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Concentrația de Cd

Concentrațiile de Cd, măsurate în probele de sol prelevate din experimentul realizat în condiții de seră, în care s-a folosit biochar din nămol de epurare (500-550°C) în amestec cu nămol de epurare în diferite concentrații, au fost mai mari în cazul dozei de aplicare de 30 t/ha comparativ cu variantele control. După cum reiese din figura 4.20, nu s-a observat o diferență semnificativă a concentrațiilor de Cd în amestecurile cu o concentrație mare de biochar și amestecurile care conțineau o cantitate mare de nămol de epurare tratat termic.

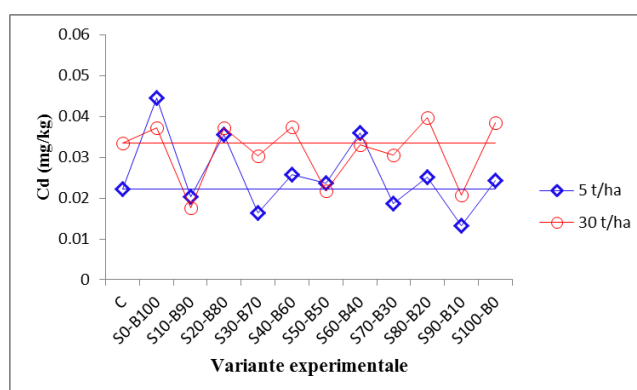


Fig. 4.20 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Cd.

Concentrația de Zn

Din figura 4.21, se observă că doar la 30 t/ha doză de aplicare a amestecurilor biochar din nămol de epurare (500-550°C) - nămol de epurare tratat termic concentrațiile de Zn au înregistrat valori mari ridicate față de solul control, în timp ce la 5 t/ha concentrațiile de Zn nu au depășit valorile măsurate în varianta control.

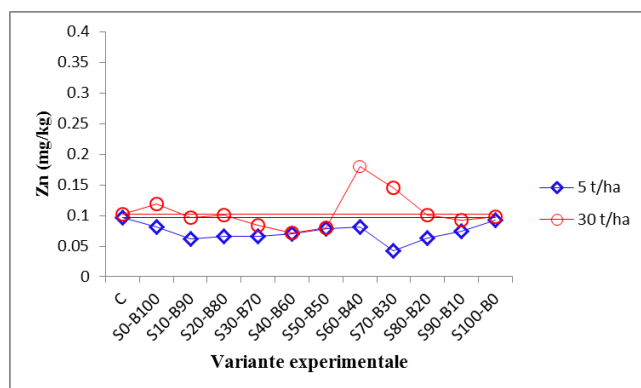


Fig. 4.21 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Zn.

Concentrația de Cu

În comparație cu solul control, concentrația de Cu a scăzut în amestecul cu 0% nămol de epurare - 100% biochar (S0-B100), atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha doze de aplicare, după care concentrația de Cu a înregistrat valori crescătoare în funcție de creșterea cantității de nămol de epurare în amestecuri. Cele mai ridicate valori s-au înregistrat la 30 t/ha, în cazul amestecurilor care au avut nămol de epurare tratat termic în concentrații mai mari de 50 %, după cum se observă din figura 4.22.

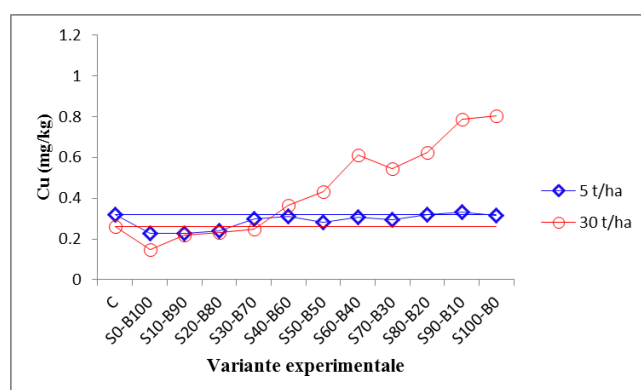


Fig. 4.22 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Cu.

Concentrația de Pb

La doza de aplicare de 30 t/ha a amestecurilor, concentrația de Pb a înregistrat cele mai ridicate valori comparativ cu rezultatele obținute la 5 t/ha. Din figura 4.23, rezultă că în

cazul dozei de aplicare de 5 t/ha doar în câteva variante experimentale s-au determinat valori mai ridicate decât cele din variantele control

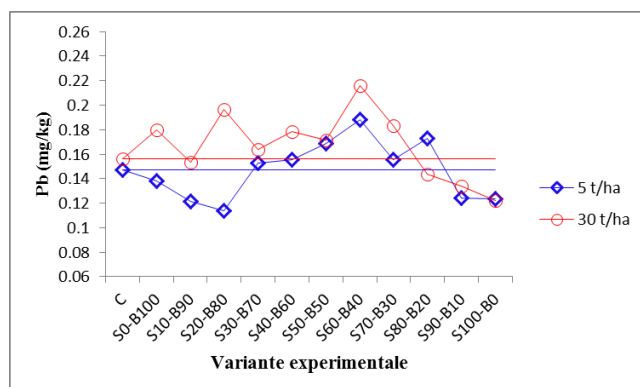


Fig. 4.23 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Pb.

Concentrația de Ni

Concentrația de Ni a crescut în funcție de creșterea concentrațiilor de nămol de epurare tratat termic în amestecuri, în mod deosebit la 30 t/ha, după cum se observă din figura 4.24. Utilizarea atât a biocharului din nămol de epurare (500-550°C) cât și a nămolului de epurare tratat termic în diferite concentrații din amestecuri a produs creșteri ale concentrației de Pb.

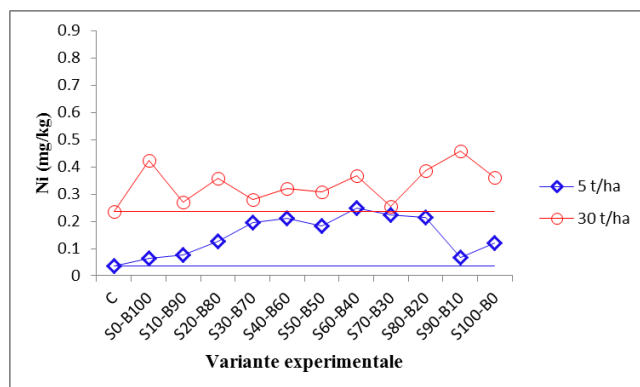


Fig. 4.24 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Ni.

Concentrația de Mn

Se observă din figura 4.25 că valorile concentrațiilor de Mn, la 30 t/ha și la 5 t/ha, doze de aplicare, nu au depășit concentrațiile de Mn determinate în variantele control. Biocharul din nămol de epurare și nămolul de epurare tratat termic nu au crescut concentrațiile de Mn din sol.

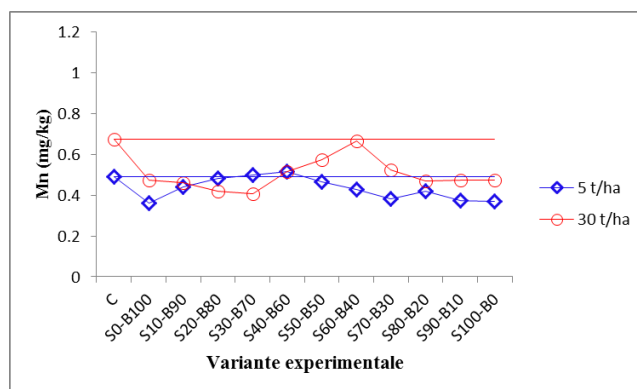


Fig. 4.25 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Mn.

Concentrația de Cr

Creșterea concentrațiilor de nămol de epurare tratat termic în amestecuri a avut ca efect o creșterea a valorilor concentrațiilor de Cr în cazul ambelor doze de aplicare. Cele mai ridicate valori fiind în amestecurile cu 80 % nămol - 20% biochar (S80-B20) și 90% nămol - 10 % biochar (S90-B10), la 30 t/ha doză de aplicare.

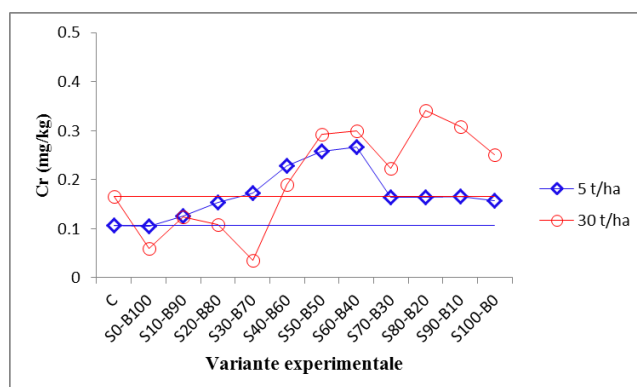


Fig. 4.26 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Cr.

Concentrația de Fe

Concentrația de Fe nu a înregistrat valori crescătoare în comparație cu varianta control atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha doze de aplicare a amestecurilor. Din figura 4.27, reiese că biocharul din nămol de epurare (500-550°C) și nămolul de epurare tratat termic nu au influențat concentrația de Fe din sol, valorile determinate în variantele experimentale modificate cu amestecurile biochar - nămol de epurare fiind mai mici decât cele din variantele control.

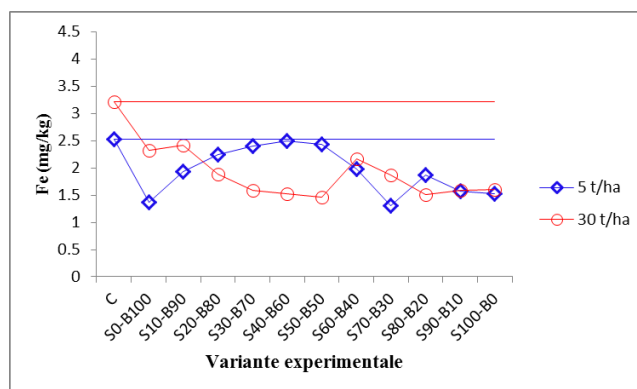


Fig. 4.27 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra concentrației de Fe.

4.4.8 Componentele organice și anorganice în solul fertilizat cu biochar și nămol de epurare

Componentele organice și anorganice din solul folosit în experimentul din Spania, realizat în condiții de seră, sunt prezentate în figurile 4.28 – 4.38. Solul, folosit în experiment, a fost colectat dintr-o zonă agricolă și modificat cu amestecurile realizate din biochar din nămol de epurare și nămol de epurare în diferite concentrații, pentru 5 t/ha și 30 t/ha, doze de aplicare. Fiecare figură cuprinde solul control și aceeași concentrație a biocharului și nămolului de epurare, stabilită pentru cele două doze de aplicare diferite în studiu.

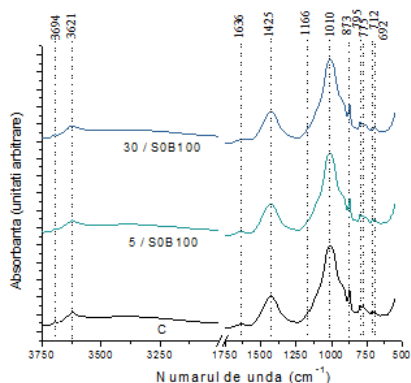


Fig. 4.28 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 0% nămol de epurare - 100% biochar (S0-B100) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Din rezultatele spectrale, se observă că amestecurile biochar – nămol de epurare tratat termic nu au influențat componentele organice și anorganice din sol. În spectrele solului, modificat cu amestecurile biochar – nămol de epurare, s-a înregistrat un maxim la 3.694 cm^{-1} care este asociat cu vibrații ale argilei, caolinitei și oxizilor de Fe (componente anorganice) [89].

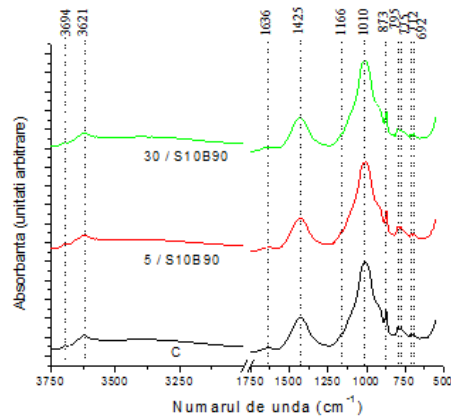


Fig. 4.29 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 10% nămol de epurare - 90% biochar (S10-B90) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Următorul maxim înregistrat este la 3.621 cm^{-1} și indică prezența componentelor anorganice: vibrații ale argilei, gibsitei, caolinitei și oxizilor de Fe, dar conține și componente organice (umiditate și oxigen - care conțin materie organică) [89, 90].

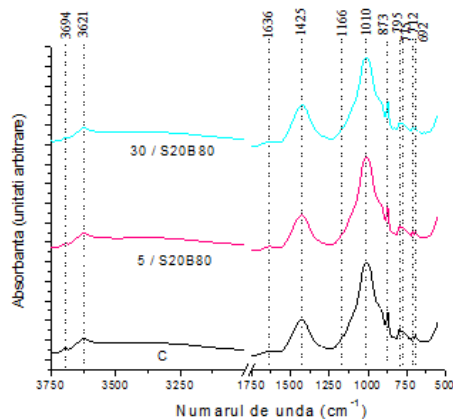


Fig. 4.30 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 20% nămol de epurare - 80% biochar (S20-B80) la 5 t/ha și 30 t/ha.

La 1.636 cm^{-1} , se găsesc componente anorganice (oxigen și azot), dar și componente organice, cum ar fi: materiale hidrofiele ale SOM [90], amida II a amidelor primare, aromatic C = C, C = O (chinone), carboxilați și amide, R-O-NO₂ [89].

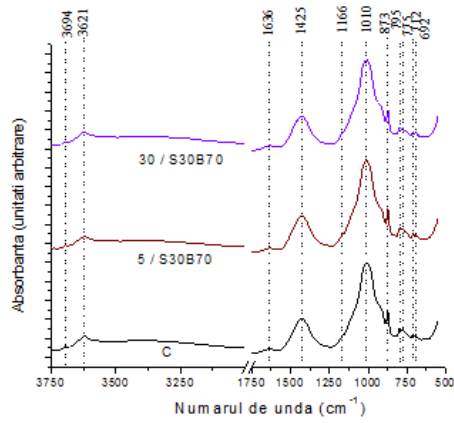


Fig. 4.31 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 30% nămol de epurare - 70% biochar (S30-B70) la 5 t/ha și 30 t/ha.

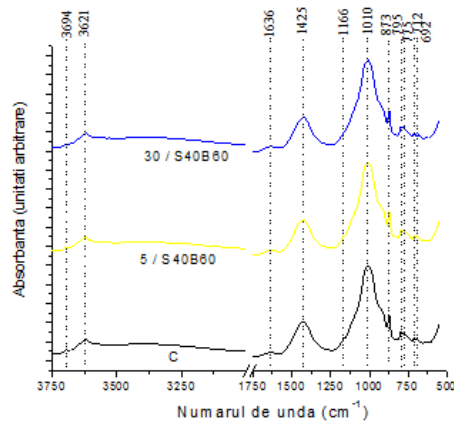


Fig. 4.32 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 40% nămol de epurare - 60% biochar (S40-B60) la 5 t/ha și 30 t/ha.

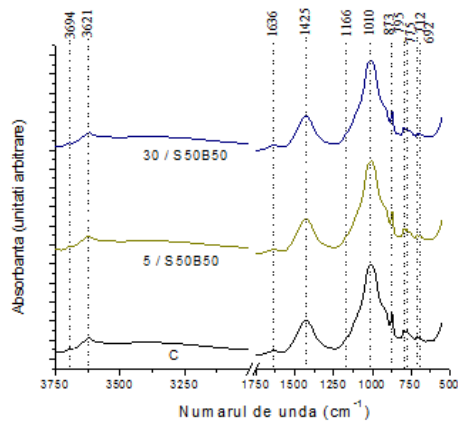


Fig. 4.33 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 50% nămol de epurare - 50% biochar (S50-B50) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Banda situată la 1.425 cm^{-1} indică prezența componentelor organice (carbonați) [89, 90] și anorganice (acid benzoic, vibrații de deformare C-H și de întindere C-O a grupărilor fenolice) [89].

La maximul înregistrat la 1.166 cm^{-1} , se găsesc doar componente organice, și anume: grupuri de carbohidrați, vibrații C-OH de alcooli alifatici [89, 90].

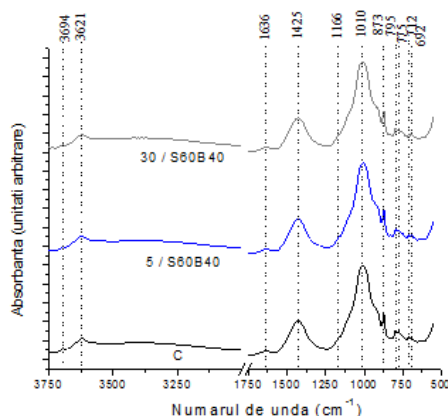


Fig. 4.34 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 60% nămol de epurare - 40% biochar (S60-B40) la 5 t/ha și 30 t/ha.

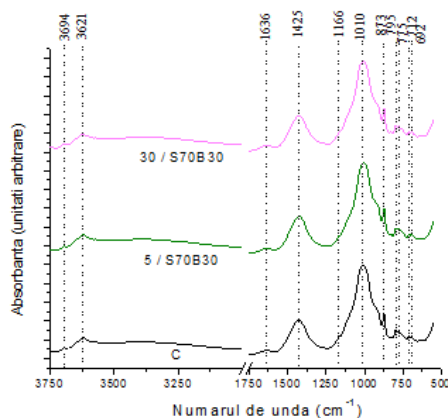


Fig. 4.35 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 70% nămol de epurare - 30% biochar (S70-B30) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Componentele anorganice (vibrații Al-OH de deformare a caolinului) și organice ((vibrații de întindere C=O a grupărilor polizaharidice [90] , sulfoni, aril P-O, alchil P-O, CH aromatic în afara planului de îndoire) [89] au determinat înregistrarea maximului la 1.010 cm^{-1} , unde s-a constatat cea mai mare intensitate a spectrelor.

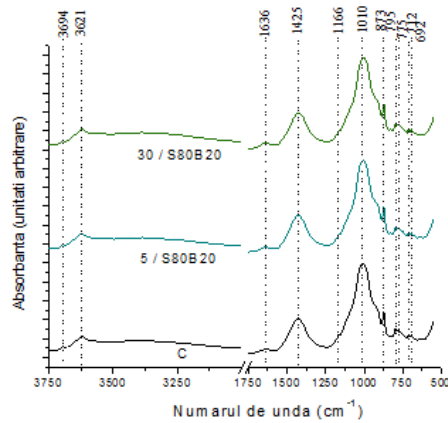


Fig. 4.36 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 80% nămol de epurare - 20% biochar (S80-B20) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Banda situată la 873 cm^{-1} este asociată cu prezența carbonatului, care este o componentă anorganică [89], dar și cu componente organice, cum ar fi: vibrații de lignină C-H în afara planului [90].

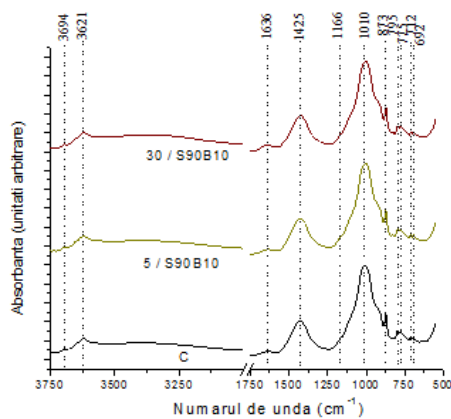


Fig. 4.37 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 90% nămol de epurare - 10% biochar (S90-B10) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Maximele 775 cm^{-1} și 795 cm^{-1} sunt atribuite componentelor anorganice: materiale anorganice (argilă și minerale de cuarț), carbonat, caolinit [89], dar de asemenea în această zonă se află și componente organice (grupări fenil R2C_CHR) [89, 90]. Banda 692 cm^{-1} indică vibrații Si-O de cuarț [91, 92].

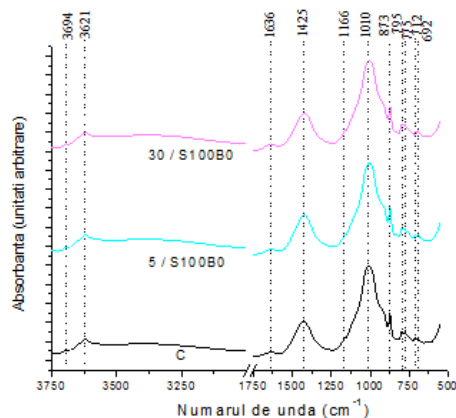


Fig. 4.38 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 100% nămol de epurare - 0% biochar (S100-B0) la 5 t/ha și 30 t/ha.

4.4.9 Concluzii

Biocharul din nămol de epurare și nămolul de epurare tratat termic au influențat semnificativ proprietățile solului la 30 t/ha doză de aplicare, crescând CE, respirația solului, materia organică, carbonul organic, conținutul organic și biodisponibilitatea metalelor grele. Aceste proprietăți ale solului au înregistrat cele mai însemnate valori în variantele experimentale care conțineau concentrații mari de nămol de epurare și concentrații scăzute de biochar din nămol de epurare.

Aplicarea amestecurilor biochar din nămol de epurare – nămol de epurare tratat termic la 5 t/ha, au avut un efect diminuat asupra proprietăților solului.

4.5 Influența amestecurilor biochar – compost asupra proprietăților solului

4.5.1 pH-ul solului fertilizat cu biochar și compost

În cazul dozei de aplicare de 5 t/ha, pH-ul solului nu a crescut semnificativ în variantele experimentale cu o concentrație mare de biochar, dar în schimb se observă o creștere ușoară a pH-ului în special în amestecurile cu 100% compost - 0% biochar (M100-B0) și 90% compost -10% biochar (M90-B10), așa cum reiese din figura 4.39. La 30 t/ha, doză de aplicare a amestecurilor biochar (500°C) - compost, pH-ul solului a înregistrat valori crescătoare, cele mai ridicate valori fiind în variantele cu concentrații mari de compost din gunoi de grajd de la bovine.

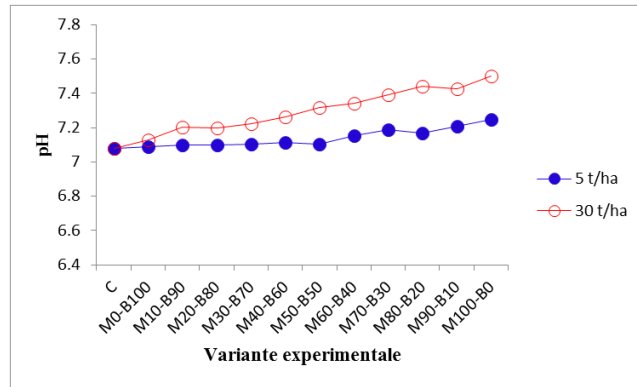


Fig. 4.39. Efectul amestecurilor biochar- compost asupra pH-ului.

Biocharul din nămol de epurare produs la 500°C , comparativ cu variantele control, a crescut pH-ul solului în cazul ambelor de doze de aplicare, dar a avut un efect mai redus decât compostul din gunoi de grajd de la bovine.

4.5.2 Conductivitatea electrică în solul fertilizat cu biochar și compost

Comparativ cu varianta control, amestecurile biochar - compost au crescut conductivitatea electrică a solului, după cum rezultă din figura 4.40. Conductivitatea electrică a solului a înregistrat creșteri semnificative la 30 t/ha în toate variantele experimentale cu biochar din nămol de epurare și compost din gunoi de grajd de la bovine.

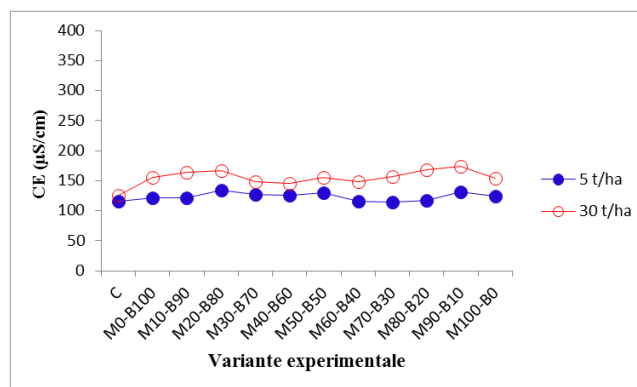


Fig. 4.40 Efectul amestecurilor biochar-compost asupra conductivității electrice.

4.5.3 Materia organică în solul fertilizat cu biochar și compost

Din figura 4.41, reiese că atât biocharul din nămol de epurare cât și compostul din gunoi de grajd de la bovine au contribuit la creșterea materiei organice în sol. La 5 t/ha, doză de aplicare, materia organică a crescut în toate probele modificate cu amestecurile biochar-

compost. Deșeurile organice tratate, aplicate la 30 t/ha, au crescut mult mai semnificativ materia organică comparativ cu rezultatele obținute la doza de aplicare de 5 t/ha.

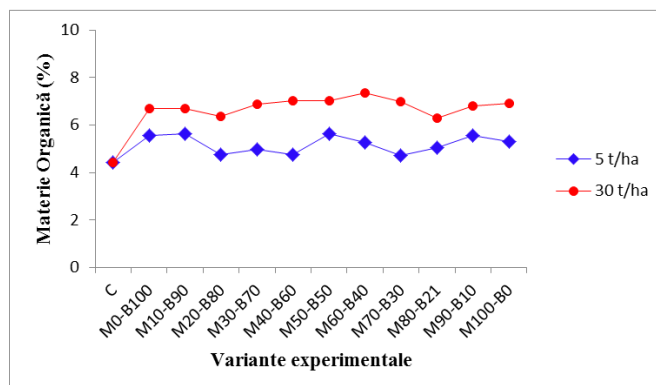


Fig. 4.41 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra materiei organice.

4.5.4 Carbonul organic în solul fertilizat cu biochar și compost

Asemănător cu materia organică, carbonul organic a înregistrat valori crescătoare în funcție de creșterea dozei de aplicare a deșeurilor organice tratate. Raportat la variantele control, carbonul organic a crescut în toate probele de sol modificate cu amestecurile biochar-compost, la cele două doze de aplicare, în special la 30 t/ha. Carbonul organic nu a variat semnificativ în funcție de concentrațiile diferite de biochar din nămol de epurare sau de compost din gunoi de grajd de la bovine, utilizate în amestecuri, după cum este prezentat în figura 4.42.

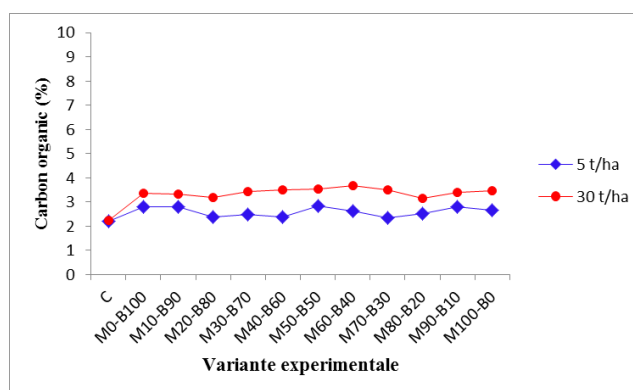


Fig. 4.42 Efectul amestecurilor biochar- compost asupra carbonului organic.

4.5.5 Conținutul organic în solul fertilizat cu biochar și compost

Conținutul organic a crescut ca rezultat al aplicării deșeurilor organice, utilizate în concentrații diferite în amestecuri, la cele două doze de aplicare. Comparativ cu rezultatele obținute în variantele control, conținutul organic s-a dublat în cazul probelor modificate cu

amestecurile biochar - compost aplicate la 30 t/ha. Din figura, 4.43, se observă că și la doza de aplicare de 5 t/ha, conținutul organic a înregistrat valori însemnate față de rezultatele determinate în variantele control.

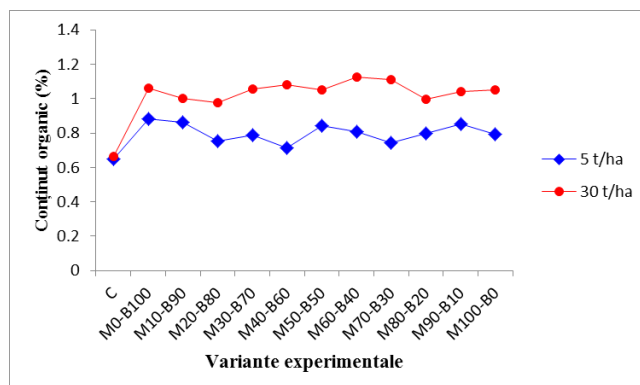


Fig. 4.43 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra conținutului organic.

4.5. 6 Respirația solului fertilizat cu biochar și compost

Efectul amestecurilor biochar din nămol de epurare – compost din gunoi de grajd de la bovine, în cazul dozei de aplicare de 5 t/ha, asupra respirației solului a fost aproape nesemnificativ în cazul tuturor probelor de sol. Doar la doza de aplicare de 30 t/ha, s-a observat o creștere a respirației solului ca urmare a aplicării acestor deșeuri tratate. Din figura 4.44, se observă că amestecurile cu o concentrație mare de biochar din nămol de epurare au avut un efect mai redus asupra respirației solului comparativ cu amestecurile cu o concentrație mare de compost.

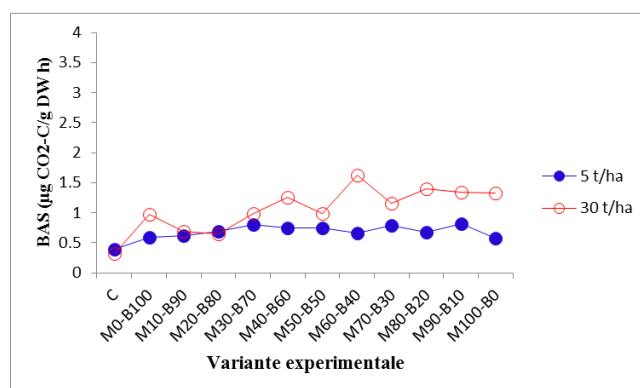


Fig. 4.44 Efectul amestecurilor biochar-compost asupra respirației solului.

4.5.7 Biodisponibilitatea metalelor grele în solul fertilizat cu biochar și compost

Concentrația de Cd

Din figura 4.45, rezultă că biocharul din nămol de epurare a produs o ușoară creștere a concentrației de Cd atunci când a fost utilizat în concentrații de 100%, la cele două doze de aplicare. Concentrația de Cd din restul amestecurilor biochar- compost, realizate în diferite concentrații, nu a variat semnificativ în comparație cu varianta control, atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha doză de aplicare. În special la 30 t/ha, doză de aplicare, concentrația de Cd a înregistrat valori mai mici decât varianta control, în funcție de creșterea cantității de compost în amestecuri.

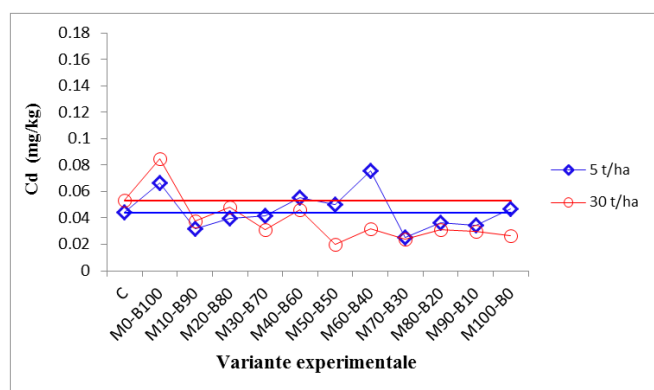


Fig. 4.45 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra concentrației de Cd.

Concentrația de Zn

Amestecurile biochar - compost, utilizate la 30 t/ha, doză de aplicare, au avut ca efect o creștere a concentrației de Zn doar atunci când biocharul din nămol de epurare a fost folosit în concentrație de 100%. În cazul dozei de aplicare de 5 t/ha, s-a înregistrat o creștere a concentrației de Zn, în special în amestecurile în care cantitatea de compost din gunoi de grajd de la bovine a crescut, valorile fiind mai mari decât cele determinate în cazul dozei de aplicare de 30 t/ha, așa cum este prezentat în figura 4.46.

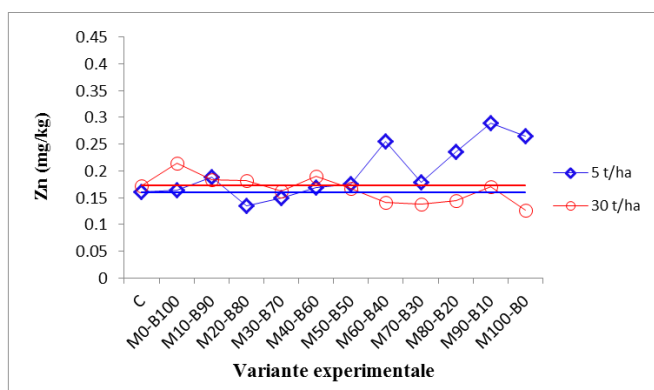


Fig. 4.46 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra concentrației de Zn.

Concentrația de Cu

Din figura 4.47, reiese că în cazul celor două doze de aplicare, concentrația de Cu în cazul amestecului cu 100 % biochar și 0% compost (M0-B100) a fost asemănătoare cu valorile măsurate în variantele control. Compostul din gunoi de grajd de la bovine a avut ca efect o creștere a concentrației de Cu în funcție de creșterea cantității de compost în variantele experimentale, atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha, doză de aplicare.

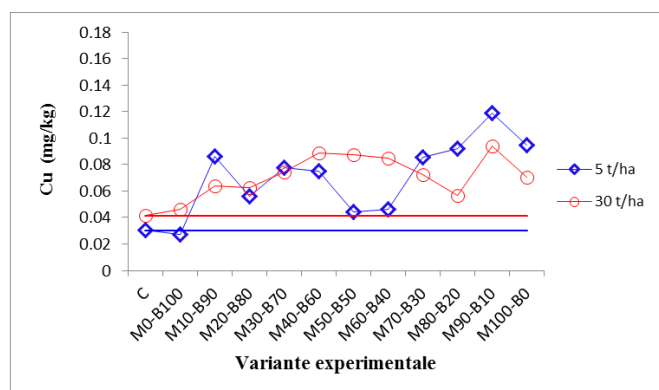


Fig. 4.47 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra concentrației de Cu.

Concentrația de Pb

Comparativ cu variantele control, amestecurile biochar – compost, realizate în diferite concentrații, nu au influențat semnificativ conținutul de Pb, doar amestecul cu 0% compost-100% biochar (M0-B100), folosit la 5 t/ha și 30 t/ha doze de aplicare, a avut ca efect o creștere a conținutului de Pb. În rest, concentrația de Pb, prezentată în figura 4.48, nu a variat semnificativ în funcție de modificarea concentrațiilor deșeurilor organice tratate folosite în amestecuri, în experimentul realizat în condiții de seră.

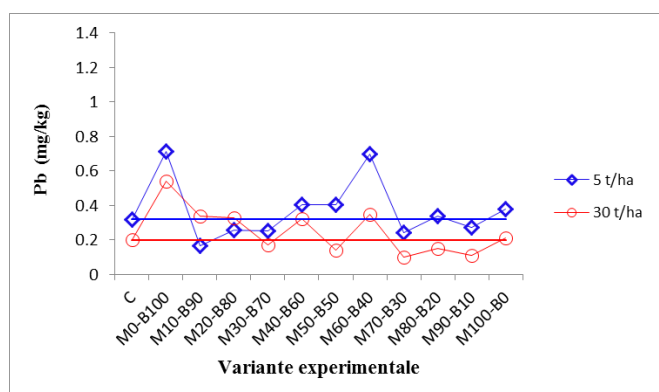


Fig. 4.48 Efectul amestecurilor biochar-compost asupra concentrației de Pb.

4.5.8 Componentele organice și anorganice în solul fertilizat cu biochar și compost

Rezultatele spectrale, prezentate în figurile 4.49-4.59, arată că nu s-a modificat compoziția chimică a materiei organice a solului (SOM) ca urmare a aplicării în sol, în diferite cantități, a compostului obținut din gunoi de grajd de la bovine și a biocharului din nămol de epurare.

După cum se observă, s-a înregistrat un maxim la 3.694 cm^{-1} , care indică vibrații ale argilei, caolinitei și oxizilor de Fe, care sunt componente anorganice [89].

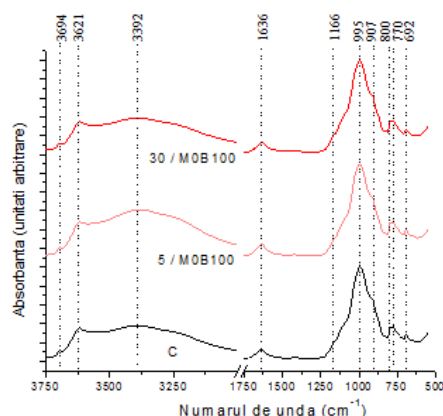


Fig. 4.49 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 0% compost - 100% biochar (M0-B100) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Maximul 3.621 cm^{-1} este atribuit componentelor anorganice (vibrații ale argilei, gipsitei, caolinitei și oxizilor de Fe), dar și componentelor organice (umiditate și oxigen - care conțin materie organică) [89, 90]. Picul 3.392 cm^{-1} indică vibrații de întindere ale legăturilor O-H și N-H, (componente organice) [89].

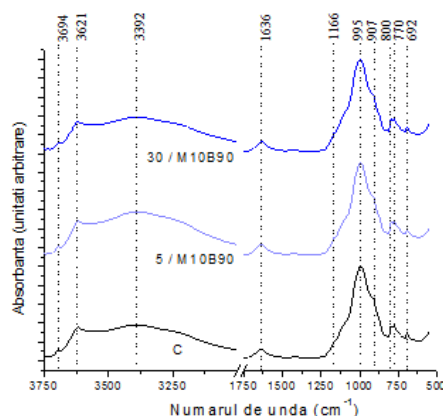


Fig. 4.50 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 10% compost - 90% biochar (M10-B90) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Banda situată la 1.636 cm^{-1} , indică prezența componentelor anorganice de oxigen și azot, dar și a componentelor organice: materiale hidrofiele ale SOM [90], amida II a amidelor primare, aromatic C = C, C = O (chinone), carboxilați și amide (compus organic care conține

gruparea -C (O) NH₂, asociat cu amoniac prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu o grupare acil), R-O-NO₂ [89].

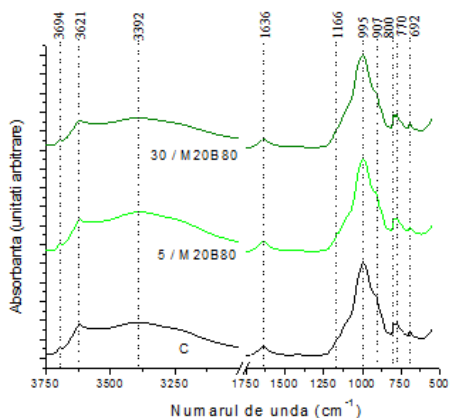


Fig. 4.51 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 20% compost - 80% biochar (M20-B80) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Banda 1.166 cm⁻¹ este atribuită grupurilor de carbohidrați, C-OH de alcooli alifatici, care fac parte din componenta organică [89, 90].

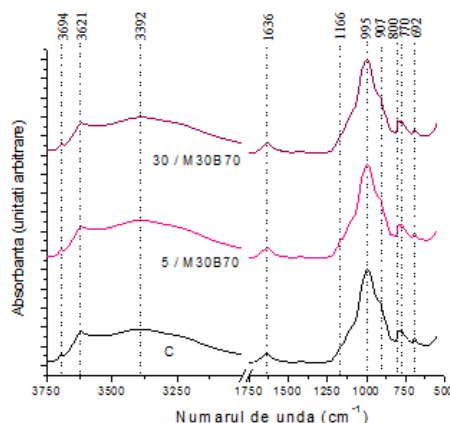


Fig. 4.52 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 30% compost - 70% biochar (M30-B70) la 5 t/ha și 30 t/ha.

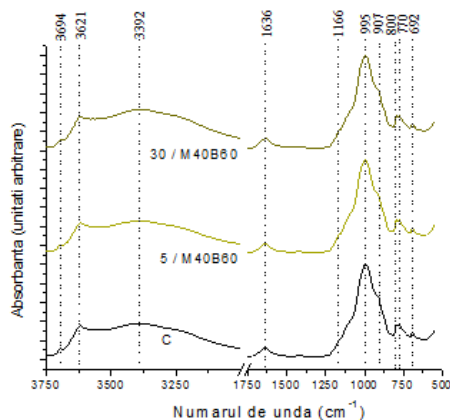


Fig. 4.53 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 40% compost - 60% biochar (M40-B60) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Banda cea mai intensă s-a înregistrat la 995 cm^{-1} , care indică componente organice, și anume: încovoierea CH aromatic în afara planului [90], RHC = CH₂, sulfoni (compus organic care conține o grupare sulfonil care leagă două grupări organice), P-O aril (radical derivat dintr-o hidrocarbură aromatică prin îndepărtarea unui atom de hidrogen), P-O alchil (un radical hidrocarbonat derivat dintr-un alcan prin îndepărtarea unui atom de hidrogen) [89]. De asemenea la maximul 995 cm^{-1} sunt identificate și componentele anorganice: Si-OH a structurii de alumino-silicat (caolinit, ilit, smectit) [89].

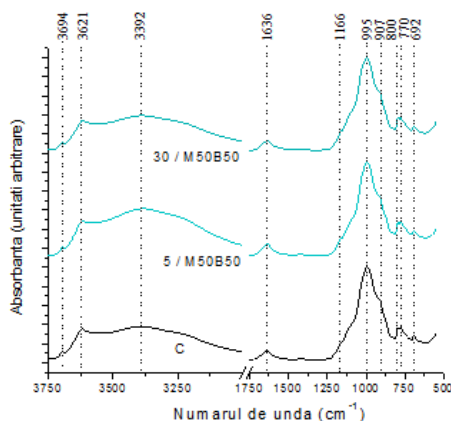


Fig. 4.54 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 50% compost - 50% biochar (M50-B50) la 5 t/ha și 30 t/ha.

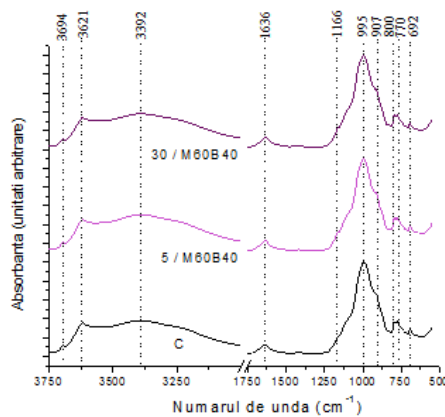


Fig. 4.55 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 40% compost - 60% biochar (M60-B40) la 5 t/ha și 30 t/ha.

A doua bandă ca intensitate a fost identificată la 907 cm^{-1} și semnifică prezența componentei organice, în care există acid benzoic, inel de piranoză (carbohidrați), celuloză (inel de respirație), RHC = CH₂, R₂C = CH₂ [89, 90].

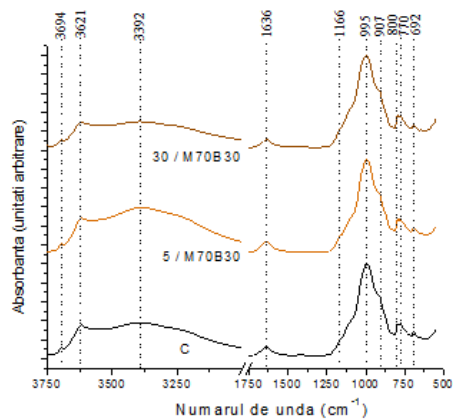


Fig. 4.56 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 70% compost - 30% biochar (M70-B30) la 5 t/ha și 30 t/ha.

Maximele 800 cm^{-1} și 770 cm^{-1} sunt cauzate de materiale anorganice: minerale de argilă și cuarț), carbonat și caolin, dar și de componente organice (R2C_CHR grupe de fenil) [89, 90]. Autorii [91], au asociat banda 692 cm^{-1} cu vibrația Si-O de cuarț.

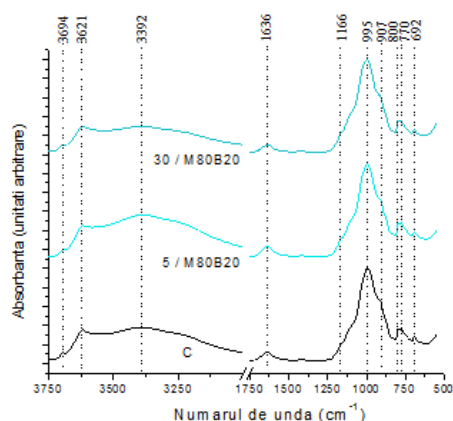


Fig. 4.57 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 80% compost - 20% biochar (M80-B20) la 5 t/ha și 30 t/ha.

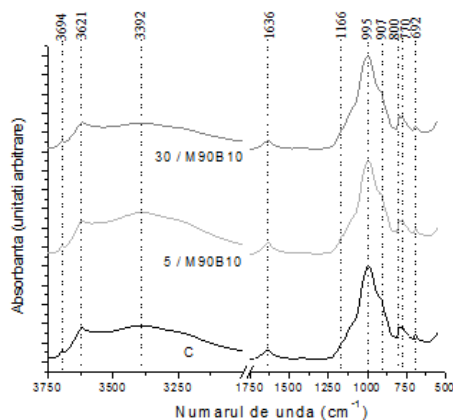


Fig. 4.58 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 90% compost - 10% biochar (M90-B10) la 5 t/ha și 30 t/ha.

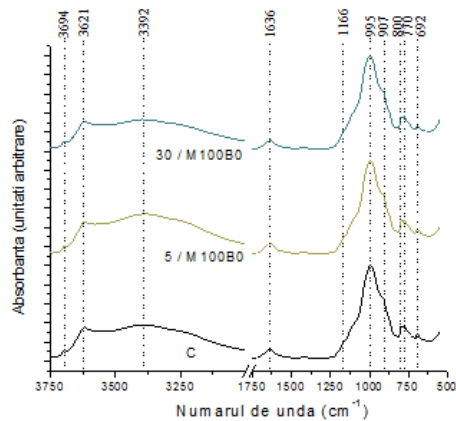


Fig. 4.59 Spectre ATR-FTIR ale solului modificat cu 100% compost - 0% biochar (M100-B0) la 5 t/ha și 30 t/ha.

4.5.9 Concluzii

Amestecurile din biochar și compost, adăugate în sol la 30 t/ha, au produs o creștere importantă a proprietăților solului, mai ales când în amestecuri au crescut concentrațiile de compost.

Biocharul din nămol de epurare sau compostul din gunoi de grajd de la bovine nu au influențat în mod negativ proprietățile solului.

4.6 Influența deșeurilor organice tratate asupra organismelor de testare

4.6.1 Influența amestecului biochar- nămol de epurare asupra colembotei

După 28 de zile, de la începerea testului de toxicitate, numărul de colembote adulte atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha doze de aplicare s-a redus, numărul minim de colembote adulte la sfârșitul testului fiind de 8, după cum se poate observa din figura 4.60.

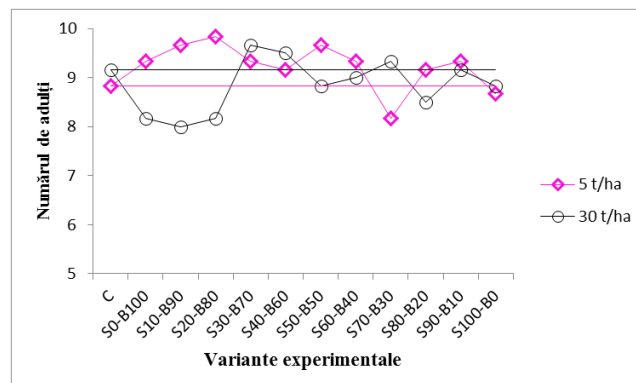


Fig. 4.60 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra numărului de colembote adulte.

Amestecurile biochar din nămol de epurare (500-550°C) – nămol de epurare tratat termic au contribuit la creșterea numărului de juvenili, comparativ cu numărul acestora din variantele control.

La 30 t/ha, doză de aplicare, numărul juvenililor a fost diminuat în comparație cu numărul acestora obținuți la 5 t/ha, dar se poate observa din figura 4.61 că toate amestecurile biochar din nămol de epurare (500-550°C) - nămol de epurare tratat termic, realizate în diferite concentrații, au avut un efect pozitiv asupra juvenililor.

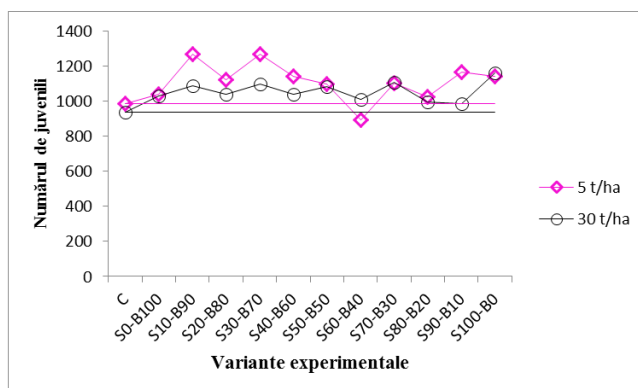


Fig. 4.61 Efectul amestecurilor biochar - nămol de epurare asupra numărului de juvenili.

4.6.2 Influența amestecurilor biochar- compost asupra colebolei

După 28 de zile de la începerea testului de toxicitate, se observă din figura 4.62, numărul adulților redus la aproximativ 8 în fiecare variantă de testare. Utilizarea la 5 t/ha și 30 t/ha, doze de aplicare a biocharului din nămol de epurare, a compostului din gunoi de grajd de la bovine, și a amestecurilor biochar - compost, nu a influențat semnificativ numărul adulților înregistrat la sfârșitul testului raportat la rezultatele obținute în variantele control.

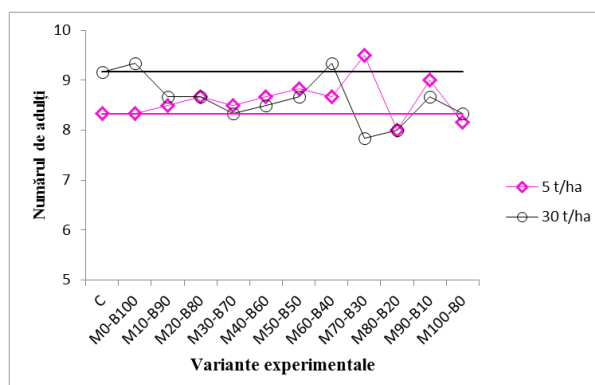


Fig. 4.62 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra colebolelor adulte.

În figura 4.63, este prezentat numărul juvenililor de colembola determinați la sfârșitul testului de toxicitate și rezultatele arată că numărul acestora a atins un maxim la 5 t/ha, în

cazul amestecurilor cu 60% compost-40 % biochar (M60-B40) și 50 % compost-50% biochar (M50-B50). Numărul juvenililor determinați la 30 t/ha, doză de aplicare a amestecurilor biochar-compost, nu a depășit numărul acestora de la 5 t/ha.

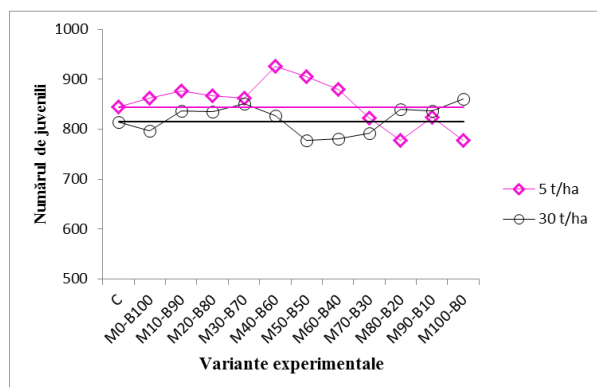


Fig. 4.63 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra juvenililor.

4.6.3 Concluzii

Biocharul din nămol de epurare produs la 500 – 550°C și nămolul de epurare tratat termic au favorizat reproducerea colebolei, numărul juvenililor din variantele experimentale modificate cu amestecurile biochar – nămol de epurare fiind mai mare decât numărul acestora din variantele control. Modificarea concentrațiilor de biochar sau de nămol de epurare nu a determinat schimbări majore în ceea ce privește numărul juvenililor.

4.6.4 Influența amestecurilor biochar- compost asupra rămelor

Pe durata celor 14 zile de testare numărul rămelor s-a diminuat, în special în cazul amestecurilor cu o concentrație însemnată de biochar din nămol de epurare atât la 5 t/ha cât și la 30 t/ha, doze de aplicare a amestecurilor. În schimb, în cazul amestecurilor cu o concentrație mare de compost din gunoi de grajd de la bovine, reiese din figura 4.64 că numărul rămelor a fost relativ același cu numărul rămelor adăugate inițial.

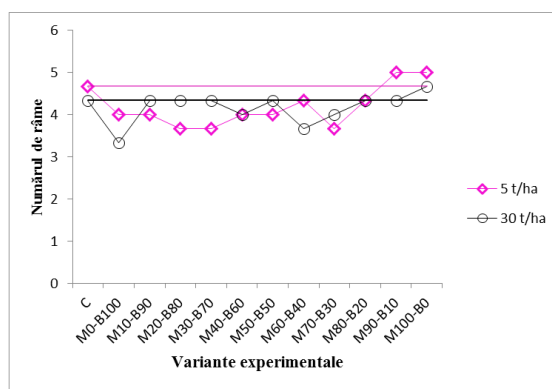


Fig. 4.64 Efectul amestecurilor biochar - compost asupra rămelor.

Biocharul din nămol de epurare utilizat în concentrație de 100% (M0-B100), la 30 t/ha, doză de aplicare, a produs cea mai însemnată scădere a numărului de râme și a biomasei râmelor, dar în schimb compostul din gunoi de grajd de la bovine, folosit în concentrație de 100% în amestec, a crescut biomasa râmelor cu 3% la 5 t/ha, și cu 4% la 30 t/ha, așa cum este prezentat în figura 4.65.

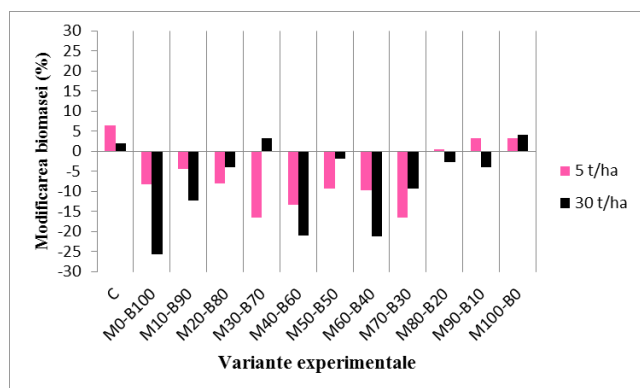


Fig. 4.65 Efectele amestecurilor biochar - compost asupra biomasei râmelor.

4.6.5 Concluzii

În urma testului de toxicitate cu *Eisenia Andrei*, biocharul din nămol de epurare a avut un efect negativ asupra mortalității și biomasei râmelor, reducând biomasa acestora cu 25% în varianta experimentală în care s-a folosit doar biochar la 30 t/ha. În variantele experimentale în care s-au folosit concentrații mari de compost, scăderea biomasei râmelor a fost redusă.

5. Interpretarea rezultatelor obținute

5.1 Dezvoltarea modelelor matematice

5.1.1 Elaborarea modelului matematic pentru pH

Suprafața obținută este caracterizată de ecuația 5.1:

$$z = a + b \cdot e^{\left\{-0,5 \cdot \left[\left(\frac{x-c}{d} \right)^2 + \left(\frac{y-e}{d} \right)^2 \right] \right\}} \quad (5.1)$$

În care:

- z reprezintă parametrul pH;
- x - proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y - doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e - constante.

Modelul matematic, obținut pentru cele două amestecuri utilizate ca suport de lucru în cadrul determinărilor experimentale, este același, având valori ale coeficientului de corelație de 0,82 pentru primul tip de amestec (biochar – nămol de epurare), respectiv de 0,98 pentru al doilea tip de amestec (biochar – compost).

5.1.2 Elaborarea modelului matematic pentru conductivitatea electrică

Corespunzător acestor suprafețe avem ecuația 5.2:

$$z = a + b \cdot x + c \cdot y + d \cdot x^2 + e \cdot y^2 + f \cdot x \cdot y + g \cdot x^3 + h \cdot y^3 + i \cdot x \cdot y^2 + j \cdot x^2 \cdot y \quad (5.2)$$

În care:

- z reprezintă parametrul CE;
- x - proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e, f, g, h, i, j – constante.

Pentru conductivitatea electrică s-a putut obține o singură ecuație, dar valoarea coeficientului diferă, astfel pentru amestecul 1 avem 0,92, iar pentru amestecul 2 avem 0,85.

5.1.3 Elaborarea modelului matematic pentru materia organică

Suprafața obținută este caracterizată de ecuația 5.3:

$$z = a + b \cdot x + \frac{c}{y} + d \cdot x^2 + \frac{e}{y^2} + f \cdot \frac{x}{y} \quad (5.3)$$

În care:

- z reprezintă parametrul materie organică;
- x proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y – doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e, f – constante.

Corespunzător acestei ecuații avem valoarea coeficientului de corelație pentru amestecul 1 (biochar – nămol de epurare) de 0,97, iar pentru amestecul 2 (biochar – compost) de 0,86.

5.1.4 Elaborarea modelului matematic pentru carbonul organic

S-a identificat ecuația 5.4:

$$z = a + b \cdot x + \frac{c}{y} + d \cdot x^2 + \frac{e}{y^2} + f \cdot \frac{x}{y} \quad (5.4)$$

În care:

- z reprezintă parametrul carbon organic;
- x - proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e, f – constantele.

Ecuția este caracterizată de către valoarea coeficientului de corelație de 0,97 pentru primul amestec utilizat și de 0,86 pentru amestecul biochar - compost.

5.1.5 Elaborarea modelului matematic pentru conținutul organic

Ecuția 5.5 care descrie suprafața obținută este de forma:

$$z = a + b \cdot \ln x + c \cdot (\ln x)^2 + d \cdot (\ln x)^3 + e \cdot y \quad (5.5)$$

În care:

- z reprezintă parametrul conținut organic;
- x - proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e – constante.

În cazul acestui parametru s-a obținut același model matematic pentru cele două amestecuri utilizate, având valori ale coeficientului de corelație de 0,97 pentru primul tip de amestec (biochar – nămol de epurare), respectiv de 0,87 pentru al doilea tip de amestec (biochar – compost).

5.1.6 Elaborarea modelului matematic pentru respirația solului

Suprafața obținută este caracterizată de ecuația 5.6:

$$z = a + b \cdot x + \frac{c}{y} + d \cdot x^2 + \frac{e}{y^2} + f \cdot \frac{x}{y} \quad (5.6)$$

În care:

- z reprezintă parametrul respirația solului;
- x - proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e – constante.

S-a identificat o singură ecuație care pentru amestecul 1 are un coeficient de corelație de 0,89, iar pentru amestecul 2 are un coeficient de corelație de 0,77.

5.1.7 Elaborarea modelului matematic pentru conținutul de metale grele

Din toate rezultatele obținute, și care fac referire la conținutul de metale din probele analizate, s-au putut identifica modele matematice al căror coeficient de corelație să fie mai mare decât 0,7 doar pentru Cu, Cr și Ni. Pentru Cu s-a identificat ecuația 5.7, în cazul Cr s-a stabilit ecuația 5.8, iar ecuația 5.9 corespunde pentru Ni.

$$z = a + b \cdot \ln x + c \cdot y + d \cdot (\ln x)^2 + e \cdot y^2 + f \cdot y \cdot \ln x + g \cdot (\ln x)^3 + h \cdot y^3 + i \cdot y^2 \cdot \ln x + j \cdot y \cdot (\ln x)^2 \quad (5.7)$$

$$z = a + b \cdot \ln x + \frac{c}{y} + d \cdot (\ln x)^2 + \frac{e}{y^2} + f \cdot \frac{(\ln x)}{y} + g \cdot (\ln x)^3 + \frac{h}{y^3} + i \cdot \frac{(\ln x)}{y^2} + j \cdot \frac{(\ln x)^2}{y} \quad (5.8)$$

$$z = \frac{a+b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot \ln y}{1 + e \cdot x + f \cdot x^2 + g \cdot \ln y} \quad (5.9)$$

În care:

- z reprezintă parametrul Cu, Cr, Ni;
- x proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e, f, g, h, i, j – constante.

Pentru a descrie variația conținutului de metale din probele analizate s-au identificat modele matematice diferite pentru cele trei metale Cu, Cr și Ni, modele caracterizate de coeficientul de corelație de 0,96; 0,71, respectiv 0,8.

5.1.8 Elaborarea modelului matematic pentru biomasa uscată

Suprafața obținută este descrisă de ecuația 5.10:

$$z = a + b \cdot x + c \cdot \ln y + d \cdot x^2 + e \cdot (\ln y)^2 + f \cdot x \cdot \ln y \quad (5.10)$$

În care:

- z reprezintă parametrul biomasa uscată;
- x proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e – constante.

Pentru acest parametru s-a ales un model matematic care descrie variația biomasei uscate, valabil doar pentru al doilea tip de amestec, având valori ale coeficientului de corelație de 0,96.

5.1.8 Elaborarea modelului matematic pentru înălțimea plantelor

În cazul acestui parametru studiat s-a obținut un model matematic general de forma:

$$z = a + b \cdot x + c \cdot \ln y + d \cdot x^2 + e \cdot (\ln y)^2 + f \cdot x \cdot \ln y + g \cdot x^3 + h \cdot (\ln y)^3 + i \cdot x \cdot (\ln y)^2 + j \cdot x^2 \cdot \ln y \quad (5.11)$$

În care:

- z reprezintă parametrul înălțimea plantelor;
- x proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e, f, g, h, i, j – constante.

S-a identificat o singură ecuație care descrie variația înălțimii plantelor în funcție de cantitatea de biochar din nămol și de doza de aplicare, ecuație a cărei coeficient de corelație este:

- pentru perioada de timp de 44 zile:
 - o la amestecul 1 (biochar – nămol de epurare) – 0,83;
 - o la amestecul 2 (biochar – compost) – 0,93;
- pentru perioada de timp de 88 zile:
 - o la amestecul 1 (biochar – nămol de epurare) – 0,76;
 - o la amestecul 2 (biochar – compost) – 0,89.

5.1.9 Elaborarea modelului matematic pentru numărul de lăstari

Ecuația obținută, care descrie dependența dintre numărul de lăstari și ponderea de biochar din nămol și doza de aplicare, este specifică doar pentru un tip de amestec, astfel:

- pentru amestecul 1:
 - o pentru perioada de măsurare de 44 zile:

$$z = a + \frac{b}{1 + \exp\left[-\left(\frac{x+c}{d}\right)\right]} + \frac{e}{1 + \exp\left[-\left(\frac{y-f}{g}\right)\right]} + h \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(\frac{x-c}{d}\right)\right]} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(\frac{y-f}{g}\right)\right]} \quad (5.12)$$

- o pentru perioada de măsurare de 88 zile:

$$z = a + b \cdot x + c \cdot y + d \cdot x^2 + e \cdot y^2 + f \cdot x \cdot y + g \cdot x^3 + h \cdot y^3 + i \cdot x \cdot y^2 + j \cdot x^2 \cdot y \quad (5.13)$$

- pentru amestecul 2:
 - o pentru perioada de măsurare de 44 zile:

$$z = a + b \cdot x + \frac{c}{y} + d \cdot x^2 + \frac{e}{y^2} + f \cdot \frac{x}{y} \quad (5.14)$$

- o pentru perioada de măsurare de 88 zile:

$$z = a + b \cdot \ln x + c \cdot y + d \cdot (\ln x)^2 + e \cdot y^2 + f \cdot y \cdot \ln x + g \cdot (\ln x)^3 + h \cdot y^3 + i \cdot y^2 \cdot \ln x + j \cdot y \cdot (\ln x)^2 \quad (5.15)$$

În care:

- z reprezintă parametrul numărul de lăstari;
- x -proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, f – constante.

În cazul acestui parametru s-a identificat câte un model matematic pentru fiecare set de experimente, având coeficientul de corelație astfel:

- pentru perioada de timp de 44 zile:
 - o la amestecul 1 – 0,7;
 - o la amestecul 2 – 0,95;
- pentru perioada de timp de 88 zile:
 - o la amestecul 1 – 0,71;
 - o la amestecul 2 – 0,96.

5.1.10 Elaborarea modelului matematic pentru absorbanță

- pentru amestecul 1 (ecuația 5.16):

$$z = a + bx + \frac{c}{1 + \left(\frac{x-d}{e}\right)} \quad (5.16)$$

- pentru amestecul 2 (ecuația 5.17):

$$z^{-1} = a + b \cdot (\ln x)^2 + c \cdot \frac{x}{\ln x} + d \cdot x^{0.5} + \frac{e}{\ln x} + \frac{f}{x^{0.5}} \quad (5.17)$$

În care:

- z reprezintă parametrul absorbanță;
- x - proporția fracției de biochar din nămol (%);
- y –doza de aplicare (t/ha);
- a, b, c, d, e, f – constante.

Pentru a reprezenta matematic legătura între absorbanță în funcție de cantitatea de biochar din nămol și de doza de aplicare s-au identificat două ecuații caracteristice pentru fiecare amestec utilizat, având coeficient de corelație:

- pentru amestecul 1 de 0,89;
- pentru amestecul 2 de 0,77.

5.2 Verificarea modelelor matematice

Modelele matematice, generate cu ajutorul softului TableCurve 3D, au fost verificate cu scopul de a vizualiza corectitudinea acestora, iar valorile obținute sunt prezentate în cadrul Anexei nr. 4.

CONCLUZII GENERALE

Reciclarea și reutilizarea deșeurilor organice reprezintă un domeniu de interes la nivel mondial, deoarece cantitatea deșeurilor va crește în timp datorită creșterii populației. Cercetătorii urmăresc minimizarea efectului negativ asupra mediului generat de creșterea cantității de deșeuri organice la nivel mondial. Aplicarea deșeurilor organice pe suprafața solurilor reprezintă o metodă de reciclare și reutilizare a nutrienților prezenți în aceste deșeuri.

În experimentele realizate, în teză, s-a urmărit identificarea efectului anumitor deșeuri organice tratate asupra solului, plantelor de orz și organismelor care trăiesc în sol. Dintre cele patru tipuri de deșeuri organice tratate testate, biocharul din nămol de epurare produs la 500-550°C, biocharul din nămol de epurare produs la 500°C și compostul din gunoi de grajd de la bovine au avut efecte benefice asupra plantelor și solului și nu au influențat activitatea organismelor din sol în cazul celor două doze de aplicare, respectiv de 5 t/ha și 30 t/ha. Nămolul de epurare, tratat termic la 100°C, a influențat pozitiv creșterea plantelor la 5 t/ha, dar când a fost folosit la 30 t/ha, doză de aplicare, în concentrații mai mari de 50 %, acest deșeu organic tratat a afectat calitatea solului și plantelor.

A. Concluzii cu privire la oportunitatea temei

1. Spre deosebire de alte țări din Uniunea Europeană, România nu practică gestionarea eficientă a deșeurilor, și de cele mai multe ori deșeurile care pot fi reciclate ajung în depozitele de gunoi.
2. Este indicat ca deșeurile organice să fie supuse unui proces de tratare înainte de utilizarea finală pentru a reduce sau elimina componentele toxice prezente în deșeuri.
3. Deșeurile organice pot fi reciclate și reutilizate pentru fertilizarea culturilor, astfel se reduce impactul negativ asupra mediului generat de creșterea cantității de deșeuri la nivel mondial.

4. Identificarea metodei optime de tratare a deșeurilor organice trebuie să se realizeze din punct de vedere economic și ecologic, astfel încât, produsul final să nu creeze efecte negative asupra mediului și să aibă un cost de producție adecvat.

B. Concluzii cu privire la fundamentarea teoretică a utilizării deșeurilor organice ca fertilizatori

1. Deșeurile organice, utilizate în formă netratată ca fertilizatori, pot avea un impact negativ asupra factorilor de mediu.
2. Dintre toate metodele folosite pentru reducerea cantității de deșeuri și reutilizarea deșeurilor organice, utilizarea acestora ca fertilizatori constituie cea mai avantajoasă metodă.
3. În urma studiilor din literatură, s-a constatat că transformarea nămolului de epurare în biochar reduce biodisponibilitatea metalelor grele și componentele toxice din nămol.
4. La momentul actual, piroliza nămolului de epurare este considerată cea mai optimă și benefică metodă de reciclare a nămolului de epurare, folosită pentru a produce un produs care poate fi utilizat pentru fertilizarea solului sau pentru decontaminarea solurilor poluate.
5. Compostarea produce un produs stabil și benefic pentru mediu, și în același timp păstrează conținutul de nutrienți din gunoiul de grajd necesar creșterii plantelor.
6. În literatură s-a studiat utilizarea biocharului din nămol de epurare produs prin diverse metode de piroliză, a nămolului de epurare și a compostului din gunoi de grajd de la bovine în comparație cu alte tipuri de deșeuri organice tratate și îngrășăminte chimice.
7. Utilizarea deșeurilor organice tratate, în doze de aplicare recomandate, îmbunătățește calitatea solurilor și poate crește randamentul culturilor la fel ca îngrășămintele chimice.

C. Concluzii cu privire la verificarea experimentală

1. Realizarea experimentelor la scară de laborator este foarte importantă, deoarece astfel se pot preconiza eventuale efecte nedorite asupra solului și culturilor care pot să apară atunci când aceste deșeuri organice tratate sunt aplicate pe suprafața câmpurilor agricole.
2. Este important să se realizeze determinări în laborator pentru a identifica efectul acestor deșeuri asupra proprietăților solului, plantelor și organismelor care trăiesc în sol.

3. Au fost realizate două experimente în condiții de seră și de asemenea s-au efectuat experimente în condiții de laborator.
4. O parte dintre experimente s-au realizat la Universitatea „Autonoma” din Barcelona, Spania, pe o perioadă de 4 luni, unde s-a utilizat biochar din nămol de epurare (500-550°C) în amestec cu nămol de epurare tratat termic la 100°C .
5. În România, s-a testat biocharul din nămol de epurare (500°C) în amestec cu compost din gunoi de grajd de la bovine.
6. Toate analizele de sol (pH, CE, respirația solului, materia organică, carbonul organic, conținutul organic, biodisponibilitatea metalelor grele și componentele organice și anorganice din sol), din experimente realizate în condiții de seră, s-au efectuat în laboratoarele Universității „Vasile Alecsandri” din Bacău.
7. Toate echipamentele de laborator și procedurile de analiză utilizate au fost în conformitate cu reglementările în domeniu.

D. Concluzii cu privire la caracterul original al lucrării

1. În cadrul experimentelor realizate în teză s-au folosit doar deșeuri organice tratate, întrucât în literatură există foarte multe studii despre utilizarea deșeurilor organice netratate, în special despre nămolul de epurare, și se cunosc efectele pozitive și negative ale acestora asupra solului și plantelor.
2. Producerea biocharului din nămol de epurare este considerată din punct de vedere economic și de mediu cea mai eficientă metodă de valorificare a nămolului de epurare, și de aceea, în teză, principalul deșeu organic tratat este biocharul din nămol de epurare, care a fost utilizat în amestec cu alte deșeuri organice tratate.
3. În literatură, în general s-a studiat individual efectul deșeurilor organice tratate sau netratate asupra solului, plantelor și organismelor de testare. În teză, am ales să studiez și influența unor amestecuri realizate din deșeuri organice tratate pentru a determina și efectul combinat al acestora.
4. S-a luat în considerare determinarea efectului pozitiv și negativ asupra proprietăților solului, plantelor și organismelor de testare.
5. Deșeurile organice tratate au fost utilizate pentru două doze de aplicare diferite, o doză de aplicare de 5 t/ha și o doză de aplicare mare de 30 t/ha, pentru a determina efectul deșeurilor organice.

6. Deșeurile organice tratate au fost folosite în concentrații de 100%, pentru cele două doze de aplicare, dar de asemenea, au fost realizate și 11 amestecuri în diferite concentrații din deșeurile organice tratate folosite.
7. S-a urmărit identificarea și stabilirea concentrațiilor deșeurilor și a dozelor optime de aplicare, astfel încât, să existe un impact pozitiv asupra mediului și să se respecte standardele de calitate și siguranță.
8. S-a testat potențialul fertilizator al biocharului din nămol de epurare produs la 500-550°C , nămolului de epurare tratat termic la 100°C și al amestecurilor realizate în diferite concentrații dintre aceste deșeuri organice.
9. De asemenea, s-a testat și utilizarea biocharului din nămol de epurare produs la 500°C , a compostului din gunoi de grajd de la bovine și a amestecurilor dintre aceste deșeuri organice tratate ca potențiali fertilizatori.
10. Rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale au scos în evidență faptul că ambele tipuri de biochar din nămol de epurare, utilizate ca bază pentru obținerea fertilizatorilor produși din deșeuri organice tratate, au produs variații pozitive ale parametrilor analizați, în special când a crescut doza de aplicare.
11. Au fost realizate modele matematice pentru parametrii analizați care au evidențiat că cele două tipuri de biochar din nămol de epurare, obținute prin metoda de piroliză lentă, nu au influențat în mod negativ plantele de orz și nici proprietățile solurilor în care au fost aplicați.
12. Coeficienții de corelație determinați au avut valori cuprinse între 0,7 și 0,98.

E. Concluzii cu privire la căile de dezvoltare ulterioară a cercetării

1. Valorificarea deșeurilor organice tratate se poate realiza în scopuri agricole sau pentru remedierea și recuperarea solurilor contaminate.
2. Utilizarea altor metode de tratare a deșeurilor organice și identificarea efectului acestora asupra factorilor de mediu.
3. Studiarea altor deșeuri organice tratate prin metode asemănătoare sau diferite, cu scopul de a reduce depozitarea deșeurilor care pot fi reciclate în mod benefic pentru mediu.
4. Realizarea unor studii comparative între efectele utilizării deșeurilor organice tratate și a îngrășămintelor chimice asupra solului și plantelor pe termen lung.

F. Valorificarea cercetărilor realizate

I. Articole publicate în reviste cotate ISI:

1. **Elena Goldan**, Valentin Nedeff, Ioan Gabriel Sandu, Emilian Mosnegutu, Mirela Panainte, *Study of Greenhouse Use of Biohazard Wastewater and Manure Compost*, REV.CHIM.(Bucharest), Ianuarie 2019, Vol. 70, Nr. 1, 169-173, IF = 1.605;
2. **Elena Goldan**, Valentin Nedeff, Narcis Barsan, Emilian Mosnegutu, Andrei Victor Sandu, Mirela Panainte, *The Effect of Biochar Mixed with Compost on Heavy Metal Concentrations in a Greenhouse Experiment and on Folsomia Candida and Eisenia Andrei in Laboratory Conditions*, REV.CHIM.(Bucharest), Martie 2019, Vol. 70, Nr. 3, 809-813, IF = 1.605;
3. **Elena Goldan**, Valentin Nedeff, Ion Sandu, Narcis Barsan, Emilian Mosnegutu, Mirela Panainte, *The Use of Biochar and Compost Mixtures as Potential Organic Fertilizers*, REV.CHIM.(Bucharest), Iunie 2019, Vol. 70, Nr. 6, 2192-2197, IF = 1.605.

II. Articole susținute la conferințe și publicate în volumele conferințelor:

Conferințe internaționale în străinătate:

1. **Elena Goldan**, Iuliana Lazar, Xavier Domene, *Effects of sewage sludge biochar in mixture with traditional Romanian compost on soil properties*, The 9th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM09), mod publicare: extins (prezentare), 6 – 9 Septembrie, 2017, Bologna, Italia.

Conferințe internaționale în țară:

1. **Elena Goldan**, Valentin Nedeff, Emilian Mosnegutu, Mirela Panainte, *The use of biochar and compost mixtures as potential organic fertilizers*, The 14th International Conference OPROTEH, mod publicare: extins (prezentare), 22 -24 Mai, 2019, Bacău, România.

III. Burse de studii doctorale și stagii de pregătire

1. 05 Martie – 08 Iulie 2015: Realizarea unui stagiu de plasament Erasmus la Universitatea „Autonoma”, din Barcelona, Spania, - „Îmbunătățirea solului. Studiu privind proprietățile fizice, chimice și ecotoxicologice ale amestecurilor de sol – biochar”.

V. Referate prezentate

1.	Stadiul actual al cercetărilor privind amestecurile sol – biochar (26.09.2016)
2.	Metodica experimentală utilizată pentru studiul proprietăților fizice, chimice, și ecotoxicologice ale amestecurilor sol - biochar (30.03.2017)
3.	Rezultate experimentale privind studiul proprietăților fizice, chimice, și ecotoxicologice ale amestecurilor sol - biochar (20.09.2017)

VI. Examene susținute

1.	<i>Modelare fizică și principii privind achiziția și prelucrarea datelor experimentale;</i>
2.	<i>Noțiuni și norme de legislație a drepturilor de proprietate intelectuală și de etică în cercetare;</i>
3.	<i>Modelare matematică și principii privind simularea numerică;</i>
4.	<i>Managementul proiectelor de cercetare științifică;</i>

BIBLIOGRAFIE

1. Lin, L., et al., *Improving the sustainability of organic waste management practices in the food-energy-water nexus: A comparative review of anaerobic digestion and composting*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **89**: p. 151-167.
2. Zaman, A.U. and M.S.H. Swapan, *Performance evaluation and benchmarking of global waste management systems*. Resources, Conservation and Recycling, 2016. **114**: p. 32-41.
3. Pace, S.A., et al., *Impact of organic waste composition on life cycle energy production, global warming and Water use for treatment by anaerobic digestion followed by composting*. Resources, Conservation and Recycling, 2018. **137**: p. 126-135.
4. Renaud, M., et al., *Organic wastes as soil amendments - Effects assessment towards soil invertebrates*. J Hazard Mater, 2017. **330**: p. 149-156.
5. Westerman, P.W. and J.R. Bicudo, *Management considerations for organic waste use in agriculture*. Bioresour Technol, 2005. **96**(2): p. 215-21.
6. Turunen, V., J. Sorvari, and A. Mikola, *A decision support tool for selecting the optimal sewage sludge treatment*. Chemosphere, 2017. **193**: p. 521-529.
7. Turunen, V., J. Sorvari, and A. Mikola, *A decision support tool for selecting the optimal sewage sludge treatment*. Chemosphere, 2018. **193**: p. 521-529.
8. Kumar, A., A.K. Chopra, and V. Kumar, *A Review on Sewage Sludge (Biosolids) a Resource for Sustainable Agriculture*. Archives of Agriculture and Environmental Science, 2017. **2**(4): p. 340-347.
9. Fyttili, D. and A. Zabaniotou, *Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(1): p. 116-140.
10. Buonocore, E., et al., *Life cycle assessment indicators of urban wastewater and sewage sludge treatment*. Ecological Indicators, 2016.

11. Manara, P. and A. Zabaniotou, *Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2566-2582.
12. Cieřlik, B.M., J. Namieřnik, and P. Konieczka, *Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods*. Journal of Cleaner Production, 2015. **90**: p. 1-15.
13. Pathak, A., M.G. Dastidar, and T.R. Sreekrishnan, *Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: a review*. J Environ Manage, 2009. **90**(8): p. 2343-53.
14. Usman, K., et al., *Sewage Sludge: An Important Biological Resource for Sustainable Agriculture and Its Environmental Implications*. American Journal of Plant Sciences, 2012. **03**(12): p. 1708-1721.
15. Zoghiami, R.I., et al., *Changes in light-textured soil parameters following two successive annual amendments with urban sewage sludge*. Ecological Engineering, 2016. **95**: p. 604-611.
16. Friřtak, V., M. Pipiřka, and G. Soja, *Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer*. Journal of Cleaner Production, 2018. **172**: p. 1772-1778.
17. Verlicchi, P. and E. Zambello, *Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review*. Sci Total Environ, 2015. **538**: p. 750-67.
18. Song, X.D., et al., *Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation*. Chemosphere, 2014. **109**: p. 213-20.
19. Gul, S., et al., *Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions*. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2015. **206**: p. 46–59.
20. Cha, J.S., et al., *Production and utilization of biochar: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **40**: p. 1–15.
21. Agrafioti, E., et al., *Biochar production by sewage sludge pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **101**: p. 72-78.
22. Qambrani, N.A., et al., *Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **79**: p. 255-273.
23. Kuppusamy, S., et al., *Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions*. Environment International, 2016. **87**: p. 1-12.
24. *Environmental benefits and risks of biochar application to soil*. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2014. **191**: p. 1-4.
25. Tana, Z., et al., *Returning biochar to fields: A review*. Applied Soil Ecology, 2017. **116**: p. 1-11.
26. Friřtak, V., M. Pipiřka, and G. Soja, *Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer*. Journal of Cleaner Production, 2017.
27. Xiaoyun Xu, et al., *Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review*. Bioresource Technology, 2017. **241**: p. 887–899.
28. Brassard, P., S. Godbout, and V. Raghavan, *Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved*. J Environ Manage, 2016. **181**: p. 484-497.
29. Agegnehua, G., A.K. Srivastava, and M.I. Birda, *The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review*. Applied Soil Ecology, 2017. **119**: p. 156-170.
30. Barry, D., et al., *Pyrolysis as an economical and ecological treatment option for municipal sewage sludge*. Biomass and Bioenergy, 2019. **122**: p. 472-480.

31. Qian, K., et al., *Recent advances in utilization of biochar*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **42**: p. 1055–1064.
32. Hossain, M.K., V. Strezov, and P.F. Nelson, *Comparative Assessment of the Effect of Wastewater Sludge Biochar on Growth, Yield and Metal Bioaccumulation of Cherry Tomato*. Pedosphere, 2015. **25**(5): p. 680-685.
33. Gwenzi, W., et al., *Comparative short-term effects of sewage sludge and its biochar on soil properties, maize growth and uptake of nutrients on a tropical clay soil in Zimbabwe*. Journal of Integrative Agriculture, 2016. **15**(6): p. 1395-1406.
34. Mierzwa-Hersztek, M., K. Gondek, and M. Mierzwa-Hersztek, *Effect of thermal conversion of municipal sewage sludge on the content of Cu, Cd, Pb and Zn and phytotoxicity of biochars*. Journal of Elementology, 2012(2/2017).
35. Tullo, E., A. Finzi, and M. Guarino, *Review: Environmental impact of livestock farming and Precision Livestock Farming as a mitigation strategy*. Sci Total Environ, 2019. **650**(Pt 2): p. 2751-2760.
36. Loyo, L., *Overview of manure treatment in France*. Waste Manag, 2017. **61**: p. 516-520.
37. Gomez-Brandon, M., C. Lazcano, and J. Dominguez, *The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure*. Chemosphere, 2008. **70**(3): p. 436-44.
38. Abbott, L.K., et al., *Potential roles of biological amendments for profitable grain production – A review*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2018. **256**: p. 34-50.
39. Foster, E.J., et al., *Biochar and manure amendments impact soil nutrients and microbial enzymatic activities in a semi-arid irrigated maize cropping system*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2016. **233**: p. 404-414.
40. Mosebi, P., W.F. Truter, and I. Madakadze, *Manure from cattle as fertilizer for soil fertility and growth characteristics of Tall Fescue (Festuca arundinacea) and Smuts Finger grass (Digitaria eriantha)*. Vol. 27. 2015.
41. Lazcano, C., M. Gomez-Brandon, and J. Dominguez, *Comparison of the effectiveness of composting and vermicomposting for the biological stabilization of cattle manure*. Chemosphere, 2008. **72**(7): p. 1013-9.
42. Torrellas, M., et al., *Different approaches to assess the environmental performance of a cow manure biogas plant*. Atmospheric Environment, 2018. **177**: p. 203-213.
43. Schlegel, A.J., et al., *Changes in soil nutrients after 10 years of cattle manure and swine effluent application*. Soil and Tillage Research, 2017. **172**: p. 48-58.
44. Franco, A., et al., *Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartiment model*. Environ Int, 2006. **32**(6): p. 724-32.
45. He, Z., P.H. Pagliari, and H.M. Waldrip, *Applied and Environmental Chemistry of Animal Manure: A Review*. Pedosphere, 2016. **26**(6): p. 779-816.
46. Bernal, M.P., J.A. Alburquerque, and R. Moral, *Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review*. Bioresour Technol, 2009. **100**(22): p. 5444-53.
47. Pergola, M., et al., *A combined assessment of the energy, economic and environmental issues associated with on-farm manure composting processes: Two case studies in South of Italy*. Journal of Cleaner Production, 2018. **172**: p. 3969-3981.
48. Larney, F.J. and X. Hao, *A review of composting as a management alternative for beef cattle feedlot manure in southern Alberta, Canada*. Bioresour Technol, 2007. **98**(17): p. 3221-7.
49. Xu, C. and B. Mou, *Short-term Effects of Composted Cattle Manure or Cotton Burr on Growth, Physiology, and Phytochemical of Spinach*. HortScience, 2017. **51**(12): p. 1517-1523.
50. Lee, J., *Evaluation of Composted Cattle Manure Rate on Bulb Onion Grown with Reduced Rates of Chemical Fertilizer*. HortTechnology, 2012. **22**(6): p. 798-803.

51. Lyimo, H.J.F., R.C. Pratt, and R.S.O.W. Mnyuku, *Composted cattle and poultry manures provide excellent fertility and improved management of gray leaf spot in maize*. Field Crops Research, 2012. **126**: p. 97-103.
52. Guo, L., et al., *Effects of cattle manure compost combined with chemical fertilizer on topsoil organic matter, bulk density and earthworm activity in a wheat–maize rotation system in Eastern China*. Soil and Tillage Research, 2016. **156**: p. 140-147.
53. Awasthi, P., et al., *Germination and Seedling Growth of Pulse Crop (Vigna Spp.) as Affected by Soil Salt Stress*. Current Agriculture Research Journal, 2016. **4**(2): p. 159-170.
54. Penido, E.S., et al., *Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils*. Ecotoxicol Environ Saf, 2019. **172**: p. 326-333.
55. Ojeda, G., et al., *Are soil–water functions affected by biochar application?* Geoderma, 2015. **249-250**: p. 1-11.
56. Li, G., et al., *Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium*. J Hazard Mater, 2018. **348**: p. 100-108.
57. Nawab, J., et al., *Minimizing the risk to human health due to the ingestion of arsenic and toxic metals in vegetables by the application of biochar, farmyard manure and peat moss*. J Environ Manage, 2018. **214**: p. 172-183.
58. Rehman, M.Z., et al., *Contrasting effects of biochar, compost and farm manure on alleviation of nickel toxicity in maize (Zea mays L.) in relation to plant growth, photosynthesis and metal uptake*. Ecotoxicol Environ Saf, 2016. **133**: p. 218-25.
59. Khan, W.U., et al., *Potential of miscanthus biochar to improve sandy soil health, in situ nickel immobilization in soil and nutritional quality of spinach*. Chemosphere, 2017. **185**: p. 1144-1156.
60. Marks, E.A.N., et al., *Biochars provoke diverse soil mesofauna reproductive responses in laboratory bioassays*. European Journal of Soil Biology, 2014. **60**: p. 104-111.
61. Zhang, R.-H., et al., *Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar*. Ecological Engineering, 2017. **98**: p. 183-188.
62. Riaz, M., et al., *Corn-cob-derived biochar decelerates mineralization of native and added organic matter (AOM) in organic matter depleted alkaline soil*. Geoderma, 2017. **294**: p. 19-28.
63. Yuan, H., et al., *Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015. **112**: p. 284-289.
64. Wang, J.-P., X.-J. Wang, and J. Zhang, *Evaluating Loss-on-Ignition Method for Determinations of Soil Organic and Inorganic Carbon in Arid Soils of Northwestern China*. Pedosphere, 2013. **23**(5): p. 593-599.
65. Martínez, J.M., et al., *Estimating soil organic carbon in Mollisols and its particle-size fractions by loss-on-ignition in the semiarid and semihumid Argentinean Pampas*. Geoderma Regional, 2018. **12**: p. 49-55.
66. Klungenfuß, C., et al., *Soil organic matter to soil organic carbon ratios of peatland soil substrates*. Geoderma, 2014. **235-236**: p. 410-417.
67. Pribyl, D.W., *A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor*. Geoderma, 2010. **156**(3-4): p. 75-83.
68. Woodward, C.A. and P.S. Gadd, *The potential power and pitfalls of using the X-ray fluorescence molybdenum incoherent: Coherent scattering ratio as a proxy for sediment organic content*. Quaternary International, 2018.
69. Bölker, M., et al., *Enumeration and biovolume determination of microbial cells - a methodological review and recommendations for applications in ecological research*. Biology and Fertility of Soils, 2002. **36**(4): p. 249-259.

70. Yuan, H., et al., *Influence of pyrolysis temperature and holding time on properties of biochar derived from medicinal herb (radix isatidis) residue and its effect on soil CO₂ emission*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 277-284.
71. Sisouane, M., et al., *Prediction of organic carbon and total nitrogen contents in organic wastes and their composts by Infrared spectroscopy and partial least square regression*. Talanta, 2017. **167**: p. 352-358.
72. Borno, M.L., D.S. Muller-Stover, and F. Liu, *Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types*. Sci Total Environ, 2018. **627**: p. 963-974.
73. Arandaa, V., et al., *Agro-environmental characterization of semi-arid Mediterranean soils using NIR reflection and mid-IR-attenuated total reflection spectroscopies*. Vibrational Spectroscopy, 2014. **74**: p. 88–97.
74. Hardy, B., et al., *Long term change in chemical properties of preindustrial charcoal particles aged in forest and agricultural temperate soil*. Organic Geochemistry, 2017. **107**: p. 33-45.
75. Parolo, M.E., M.C. Savini, and R.M. Loewy, *Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption*. J Environ Manage, 2017. **196**: p. 316-322.
76. Bernier, M.-H., et al., *Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples*. Geoderma, 2013. **209-210**: p. 233-240.
77. Mendez, A., et al., *Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil*. Chemosphere, 2012. **89**(11): p. 1354-9.
78. Xiao, L., et al., *The influence of bioavailable heavy metals and microbial parameters of soil on the metal accumulation in rice grain*. Chemosphere, 2017. **185**: p. 868-878.
79. Li, D., et al., *Earthworm avoidance of biochar can be mitigated by wetting*. Soil Biology and Biochemistry, 2011. **43**(8): p. 1732-1737.
80. Alberto Pivato, et al., *Acute toxicity tests using earthworms to estimate ecological quality of compost and digestate*. J Mater Cycles Waste Manag, 2018. **20**: p. 552–560.
81. Vasickova, J., et al., *The variability of standard artificial soils: effects on the survival and reproduction of springtail (Folsomia candida) and potworm (Enchytraeus crypticus)*. Ecotoxicol Environ Saf, 2015. **114**: p. 38-43.
82. Domene, X., et al., *Ecotoxicological characterization of biochars: role of feedstock and pyrolysis temperature*. Sci Total Environ, 2015. **512-513**: p. 552-561.
83. Zortea, T., et al., *Toxicity of four veterinary pharmaceuticals on the survival and reproduction of Folsomia candida in tropical soils*. Chemosphere, 2017. **173**: p. 460.
84. Bielska, L., et al., *Sorption, bioavailability and ecotoxic effects of hydrophobic organic compounds in biochar amended soils*. Sci Total Environ, 2018. **624**: p. 78-86.
85. Ol'ga, Š., et al., *Terrestrial Eco-Toxicological Tests as Screening Tool to Assess Soil Contamination in Krompachy Area*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2016. **44**.
86. Kaczyńska, A. and M. Cycoń, *Adaptation of acute toxicity test for earthworms to studies of plant protection products and other chemical substances*. 2004.
87. Amanda M. Liesch, et al., *Impact of two different biochars on earthworm growth and survival*. Annals of Environmental Science, 2010. **4**: p. 1-9.
88. Alvarenga, P., et al., *Ecotoxicological assessment of the potential impact on soil porewater, surface and groundwater from the use of organic wastes as soil amendments*. Ecotoxicol Environ Saf, 2016. **126**: p. 102-110.
89. Tinti, A., et al., *Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review*. Journal of Central European Agriculture, 2015. **16**(1): p. 1-22.
90. Chauhan, R., R. Kumar, and V. Sharma, *Soil forensics: A spectroscopic examination of trace evidence*. Microchemical Journal, 2018. **139**: p. 74-84.

91. Oumabady Alias Cannane, N., M. Rajendran, and R. Selvaraju, *FT-IR spectral studies on polluted soils from industrial area at Karaikal, Puducherry State, South India*. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2013. **110**: p. 46-54.
92. Fakhry, A., et al., *Spectroscopic analyses of soil samples outside Nile Delta of Egypt*. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2016. **168**: p. 244-252.