



**Joana Margarida  
Nevado Pires**

**Elementos Mobilizados da Cinza de Biomassa  
Aplicada num Solo Florestal**



**Joana Margarida  
Nevado Pires**

**Elementos mobilizados da cinza de biomassa  
aplicadas num solo florestal**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor José de Jesus Figueiredo da Siva, Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto PTDC/AAC-AMB/098112/2008, “(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo”, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Dedico esta dissertação aos meus pais, por todo o amor e dedicação.  
Obrigada por me incentivarem e me apoiarem a dar este passo.

## **o júri**

Presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora Etelvina Maria de Almeida Paula Figueira  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador Professor Doutor José Figueiredo por estar sempre disponível para esclarecer as dúvidas existentes e pela partilha de conhecimentos.

À Doutora Diana e Manuela do Departamento de Ambiente e Ordenamento pela ajuda no decorrer do trabalho laboratorial.

Aos colegas de curso Isabel e André que acompanharam este trabalho desde o primeiro dia pela ajuda no decorrer deste trabalho.

À Elizabete e ao David pela ajuda e partilha de conhecimentos.

À minha família, por todo o apoio e compreensão, em especial aos meus pais e irmãos por toda a força, apoio e motivação que sempre me deram ao longo da realização deste trabalho.

Ao Manuel pelo seu apoio incondicional.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, ajudaram na realização desta dissertação.

**palavras-chave**

Cinza de biomassa florestal, lixiviação, mobilização de elementos, águas de percolação.

**Resumo**

Atualmente em Portugal, existe um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia elétrica, os quais produzem energia térmica e eletricidade a partir da combustão de biomassa. A combustão de biomassa origina um resíduo sólido, as cinzas, cuja gestão apropriada é do máximo interesse, não só do ponto de vista económico mas também ambiental.

O trabalho de investigação apresentado nesta dissertação tem como objetivo principal o estudo da mobilização de elementos da cinza de biomassa em solo florestal, pois a água que percola o solo em resultado da chuva tem um papel importante na mobilização dos constituintes da cinza aplicada ao solo, podendo causar a exportação de elementos contidos na cinza para as massas de água. De forma a avaliar esta opção de valorização da cinza foram realizados ensaios de campo e laboratório, através da aplicação de cinza no solo, sendo recolhidas amostras de solo para caracterização e posterior extração de elementos solúveis, bem como amostras de água de percolação de forma a avaliar o efeito da lixiviação através da precipitação.

Os resultados revelaram que a dose utilizada no ensaio de campo não influenciou o solo nem positivamente nem negativamente, para além de um aumento insignificante de pH. Relativamente ao ensaio de laboratório, realizado com uma dose superior foi verificado aumento de pH, CTC, Ca trocável e diminuição de Al trocável, influenciando a mobilidade de alguns elementos.

**keywords**

Ash forestry biomass, leaching, mobilization of elements, water percolation.

**abstract**

Currently in Portugal, there is an important set of cogeneration units and units dedicated to the production of electricity, which produce heat and electricity from biomass combustion. The combustion of biomass produces a solid residue, ash, whose proper management is of the greatest interest, not only economically but also environmentally.

The research presented in this thesis mainly aims to study mobilization of ash from biomass elements in forest soil as the water percolates into the soil result from rain plays an important role in the mobilization of constituents of the ash applied to the soil, may cause the export of elements contained in the ash for bodies of water. In order to evaluate this option valuation ash were conducted field and laboratory tests, through the application of gray soil, soil samples being collected for characterization and subsequent extraction of soluble elements, as well as samples of water percolation in order to evaluate the effect of leaching through precipitation.

The results revealed that the dose used in the field trial did not influence the soil either positively or negatively, in addition to an insignificant increase of pH. For the laboratory test, performed with a higher dose, an increase of pH, CEC, exchangeable Ca and decreased exchangeable Al, influencing the mobility of some elements.

## Índice

I.	Introdução .....	1
A.	Objetivos .....	1
B.	Plano de trabalho .....	1
C.	Produção e valorização da cinza de biomassa .....	2
D.	Características da cinza de biomassa .....	3
E.	Mobilização de elementos da cinza de biomassa .....	6
II.	Enquadramento legal .....	13
III.	Metodologia .....	15
A.	Caracterização do local de estudo .....	15
B.	Origem e aplicação da cinza .....	16
C.	Calendarização e método de amostragem .....	16
D.	Codificação das amostras .....	21
E.	Caracterização do solo .....	22
1.	Preparação e preservação das amostras de solo .....	22
2.	pH .....	22
3.	Teor de humidade e matéria seca .....	22
4.	Capacidade de campo .....	23
5.	Análise granulométrica .....	23
6.	Capacidade de troca catiónica .....	24
7.	Teor de voláteis .....	24
8.	Condutividade .....	25
F.	Caracterização de variáveis ambientais .....	25
1.	Precipitação e temperatura ambiente .....	25
G.	Caracterização dos lixiviados e águas de percolação .....	26
1.	Fósforo Total .....	26
2.	Cloretos .....	26
3.	Nitratos e amónia .....	27
4.	Metais .....	27
IV.	Resultados e discussão .....	29
A.	Caracterização da cinza .....	29



B. Caracterização do solo .....	32
C. Aplicação de cinza no campo .....	39
1. Análise da precipitação pluviométrica .....	39
2. Caracterização dos lixiviados e águas de percolação.....	40
D. Aplicação da cinza em laboratório .....	57
1. Caracterização dos lixiviados e águas de percolação.....	57
V. Conclusões.....	71
Bibliografia .....	73
Anexo I – Procedimentos e métodos experimentais .....	79
Anexo II – Resultados experimentais .....	97
Anexo III – Calibração .....	119

## Índice de Figuras

Figura 1: Produção de resíduos sólidos na indústria papelreira, retirado do boletim estatístico 2011 da Celpa.....	2
Figura 2: Unidades pedológicas, segundo o esquema da FAO para a carta de solos da europa.....	15
Figura 3: Localização da área de estudo. ....	16
Figura 4: Material usado para recolha de amostras de solo.....	18
Figura 5: Coluna de solo para ensaio de laboratório. ....	18
Figura 6: Ponto de amostragem de água de percolação B, da área sem tratamento com cinza. ...	19
Figura 7: Ponto de amostragem de água R, da área em estudo.....	19
Figura 8: Ponto de amostragem de água de percolação T, da área tratada com cinza. ....	19
Figura 9: Ponto de amostragem de água L, próximo da área em estudo.....	19
Figura 10: Montagem do ensaio de laboratório: funil para aplicar água e coluna de solo dentro de um copo para recolha da água de percolação. ....	20
Figura 11: Resultados de elementos maioritários encontrados na cinza utilizada neste estudo, na fase de óxidos. (Tarelho <i>et al.</i> , 2012) .....	29
Figura 12: Elementos maioritários na cinza utilizada neste estudo (Tarelho <i>et al.</i> , 2012). ....	30
Figura 13: Resultados de elementos minoritários encontrados na cinza utilizada neste estudo (Tarelho <i>et al.</i> , 2012).....	30
Figura 14: Gráfico de percentagem de cada fração obtida por análise granulométrica. ....	33
Figura 15: Gráfico das percentagens de voláteis obtidas para as três amostragens de solo. ....	34
Figura 16: Teor de matéria orgânica, dados fornecidos por André Fernandes. ....	35
Figura 17: Representação gráfica de dados de precipitação diária, no intervalo de tempo em que decorreu a realização deste trabalho. ....	39
Figura 18: Dados de precipitação acumulada no intervalo de tempo em que decorreu o estudo. ....	39
Figura 19: Dados da temperatura média diária no intervalo de tempo em que decorreu o estudo. ....	40
Figura 20: Evolução do pH das amostras de água em 4 pontos de amostragem, para as sete datas de amostragem. ....	41
Figura 21: Evolução da concentração de cloretos em lixiviados (com H <sub>2</sub> O) de amostras de solo colhidas nas datas indicadas, apresentadas em mg Cl <sup>-</sup> /kg solo.....	43
Figura 22: Evolução da concentração de Cl <sup>-</sup> em amostras de água recolhidas em quatro locais, nas sete datas de amostragem.....	44
Figura 23: Evolução da concentração de nitratos em lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo recolhidas nas datas indicadas, apresentadas em mg N/kg solo.....	45
Figura 24: Evolução da concentração de nitratos em amostras de água recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas. ....	46
Figura 25: Concentração de N-NH <sub>3</sub> nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentada em mg N/kg solo. ....	47
Figura 26: Concentração de fósforo nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas. ....	48
Figura 27: Concentração de potássio nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg K/kg solo. ....	49

Figura 28: Evolução da concentração de potássio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas. ....	49
Figura 29: Concentração de sódio nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Na/kg solo.....	50
Figura 30: Evolução da concentração de sódio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas. ....	51
Figura 31: Concentração de cálcio nos lixiviados (com H <sub>2</sub> O) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Ca/kg solo. ....	51
Figura 32: Evolução da concentração de cálcio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas. ....	52
Figura 33: Concentração de magnésio nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Mg/kg solo. ....	53
Figura 34: Evolução da concentração de magnésio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas. ....	53
Figura 35: Concentração de manganésio nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas. ....	54
Figura 36: Evolução da concentração de manganésio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas. ....	55
Figura 37: Concentração de ferro nos lixiviados (com CaCl <sub>2</sub> ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Fe/kg solo. ....	55
Figura 38: Água de percolação do ensaio de laboratório, cores com e sem cinza. ....	57
Figura 39: Concentração de cloretos dos lixiviados de solo da amostragem de laboratório, apresentados em mg Cl <sup>-</sup> /kg solo. ....	59
Figura 40: Concentração de Cloretos nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.....	59
Figura 41: Concentração de nitratos nos lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentados em mg N/kg solo. ....	60
Figura 42: Concentração de nitratos nas águas de percolação do ensaio de laboratório.....	60
Figura 43: Concentração de amónia nos lixiviados do ensaio de laboratório, apresentadas em mg N/kg solo. ....	61
Figura 44:Concentração de fósforo nas amostras de lixiviado do ensaio de laboratório, apresentadas em mg P/kg solo. ....	62
Figura 45: Concentração de cálcio nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Ca/kg solo. ....	63
Figura 46: Concentração de cálcio nas águas de percolação do ensaio de laboratório. ....	63
Figura 47: Concentração de magnésio nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Mg/kg solo.....	64
Figura 48: Concentração de magnésio nas amostras de água de percolação do segundo ensaio de laboratório.....	65
Figura 49: Concentrações de potássio nas amostras lixiviado de solo do ensaio de laboratório, apresentado em mg K/kg solo. ....	65
Figura 50: Concentração de potássio nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.....	66

Figura 51: Concentração de sódio das amostras de lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Na/kg solo.....	66
Figura 52: Concentração de sódio nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório. ....	67
Figura 53: Concentração de manganésio nas amostras de lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Mn/kg solo.....	68
Figura 54: Concentração de manganésio nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.....	69
Figura 55: Concentração de ferro nas amostras de lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Fe/kg solo. ....	69
Figura 56: Concentração de ferro nas amostras de água de percolação das duas amostragens de laboratório.....	70
Figura 57: Retas de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviados com H <sub>2</sub> O, da 1ª amostragem de solo e águas de percolação da 1ª, 2ª e 3ª amostragem. ....	120
Figura 58: Retas de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviados com H <sub>2</sub> O, da 2ª amostragem de solo e águas de percolação da 4ª amostragem.....	120
Figura 59: Retas de calibração n.º 3 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviados com H <sub>2</sub> O, da 3ª amostragem de solo. ....	120
Figura 60: Retas de calibração n.º 4 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água da 5ª amostragem de água de percolação.....	121
Figura 61: Retas de calibração n.º 5 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água da 6ª amostragem de água de percolação.....	121
Figura 62: Retas de calibração n.º 6 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água da 7ª amostragem. ....	121
Figura 63: Retas de calibração n.º 7 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água do ensaio de laboratório. ....	122
Figura 64: Retas de calibração n.º 8 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviado do ensaio de laboratório.....	122
Figura 65: Retas de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , da primeira amostragem de solo. ....	123
Figura 66: Retas de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , da 2ª amostragem de solo. ....	124
Figura 67: Retas de calibração n.º para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , da 3ª amostragem de solo. ....	124
Figura 68: Retas de calibração n.º 4 para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviado com H <sub>2</sub> O, ensaio de laboratório.....	125
Figura 69: Retas de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados CaCl <sub>2</sub> , da 1ª amostragem de solo. ....	127
Figura 70: Retas de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , da 2ª amostragem de solo e águas de percolação da 4ª amostragem...	127
Figura 71: Retas de calibração n.º 3 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , da 3ª amostragem de solo e águas de percolação da 6ª amostragem....	127

Figura 72: Reta de calibração n.º 4 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 1ª amostragem. ....	128
Figura 73: Reta de calibração n.º 5 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 2ª amostragem. ....	128
Figura 74: Reta de calibração n.º 6 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 3ª amostragem. ....	128
Figura 75: Reta de calibração n.º 7 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 5ª amostragem. ....	129
Figura 76: Reta de calibração n.º 8 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 7ª amostragem. ....	129
Figura 77: Reta de calibração n.º 9 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório. ....	129
Figura 78: Reta de calibração n.º 10 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados do ensaio de laboratório. ....	130
Figura 79: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de lixiviados da 2ª amostragem de solo e da 4ª amostragem de águas de percolação, para o comprimento de onda de 880 nm.....	131
Figura 80: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de lixiviados de solo da 3ª amostragem e 6ª amostragem de águas de percolação, para o comprimento de onda de 880 nm.....	132
Figura 81: Reta de calibração nº3 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras da 1ª, 2ª e 3ª amostragem de águas de percolação, para o comprimento de onda de 880 nm .....	132
Figura 82: Reta de calibração nº4 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de águas de percolação da 5ª amostragem, para o comprimento de onda de 880 nm. ....	132
Figura 83: Reta de calibração nº5 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de águas de percolação da 7ª amostragem, para o comprimento de onda de 880 nm. ....	133
Figura 84: Reta de calibração nº6 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 880 nm. ....	133
Figura 85: Reta de calibração nº7 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 880 nm. ....	133
Figura 86: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviados de solo e águas de percolação do ensaio de campo e amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 422,7 nm.....	134
Figura 87: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 422,7 nm. ....	135

Figura 88: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 285,2 nm. ....	136
Figura 89: Polinómio de 2º grau, calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 285,2 nm. ....	136
Figura 90: Polinómio de 2º grau, calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e água de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 766,5 nm. ....	137
Figura 91: Polinómio de 2º grau, calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 766,5 nm. ....	138
Figura 92: Polinómio de 2º grau, calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 589,0 nm. ....	139
Figura 93: Polinómio de 2º grau, calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 589,0 nm. ....	139
Figura 94: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de Ferro nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 248,3 nm. ....	140
Figura 95: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de Ferro nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 248,3 nm. ....	141
Figura 96: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de Manganésio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm. ....	142
Figura 97: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de Manganésio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm. ....	142
Figura 98: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de solo da 3ª amostragem e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 422,7 nm. ....	143
Figura 99: Polinómio de 2º grau da calibração dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 285,2 nm. ....	144
Figura 100: Polinómio de 2º grau da calibração dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório. ....	144
Figura 101: Polinómio de 2º grau da calibração dos padrões usados na determinação da concentração de Ferro nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 248,3 nm. ....	145

Figura 102: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de Manganésio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm. ....	146
Figura 103: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de alumínio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm. ....	146
Figura 104: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de cobalto nas amostras solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 240,7 nm. ....	147

**Índice de Tabelas**

Tabela 1: Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas e de quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos (Decreto-Lei n.º 276/2009).....	13
Tabela 2: Datas e dias de amostragem de solo após aplicação da cinza. ....	17
Tabela 3: Datas e dias de amostragem de águas de percolação após aplicação da cinza.....	17
Tabela 4: Dados para a realização do ensaio de laboratório. ....	20
Tabela 5: Codificação das amostras de solo e lixiviados de solo. ....	21
Tabela 6: Resultados de pH, condutividade e temperatura medida pelo condutivímetro. ....	29
Tabela 7: Resultados da determinação de cálcio nas amostras de lixiviado de cinza. ....	31
Tabela 8: Resultados da determinação de magnésio nas amostras de lixiviado de cinza. ....	31
Tabela 9: Resultados da determinação de potássio nas amostras de lixiviado de cinza. ....	31
Tabela 10: Resultados da determinação de sódio nas amostras de lixiviado de cinza.....	31
Tabela 11: Resultados da determinação de ferro nas amostras de lixiviado de cinza. ....	31
Tabela 12: Resultados da determinação de manganésio nas amostras de lixiviado de cinza.....	31
Tabela 13: Resultados da análise granulométrica efetuada à fração <2 mm, através de 50 g de solo.....	32
Tabela 14: Resultado da análise granulométrica para as três amostras, valores apresentados em percentagem de massa de solo seco. ....	32
Tabela 15: Resultados da determinação da capacidade de campo das três amostragens efetuadas. ....	33
Tabela 16: Resultados dos teores de humidade e matéria seca de todas as amostras de solo. ....	36
Tabela 17: Resultados da CTC, através da extração com cobalto, medida em solo da terceira amostragem de campo e do segundo ensaio de laboratório. ....	36
Tabela 18: Resultados da determinação dos catiões trocáveis em solos da terceira amostragem de campo e da segunda amostragem de laboratório. ....	37
Tabela 19: Determinação da soma de bases de troca, acidez de troca, grau de saturação em bases e grau de saturação em ácidos.....	38
Tabela 20: Resultados da determinação de pH dos lixiviados com H <sub>2</sub> O das três amostragens. ....	41
Tabela 21: Resultados da determinação da do pH, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem.....	41
Tabela 22: Resultados da determinação da condutividade das amostras de lixiviado de solo com H <sub>2</sub> O das três amostragens.....	42
Tabela 23: Resultados da determinação da condutividade, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem.....	42
Tabela 24: Resultados da determinação de pH nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.....	57
Tabela 25: Resultados da determinação de pH das amostras de lixiviado de solo da segunda amostragem de laboratório. ....	58
Tabela 26: Massa de solo a selecionar.....	83
Tabela 27: Concentrações finais do Padrão 3. ....	84
Tabela 28: Preparação das soluções padrão de cobalto.....	84



Tabela 29: Comprimento de onda para a determinação da concentração de catiões trocáveis. ...	84
Tabela 30: Concentração para preparação do padrão intermédio.....	89
Tabela 31: Concentração de padrões em mg/l:.....	89
Tabela 32:Concentração dos padrões.....	91
Tabela 33: Concentração de padrões para determinação do fósforo. ....	93
Tabela 34: Concentração de padrões para determinação da amónia. ....	94
Tabela 35: Teor de elementos maioritários nas cinzas de biomassa utilizada neste estudo. ....	97
Tabela 36: Teor de elementos minoritários nas cinzas de biomassa utilizadas neste estudo.....	97
Tabela 37:Resultados da determinação da capacidade de campo para três amostras.....	98
Tabela 38: Resultados da determinação de fração de elementos grosseiros, areia grosseira, areia fina, silte, argila através de crivagem e sedimentação. ....	99
Tabela 39: Resultados da determinação do teor de voláteis nas três amostragens de solo realizadas.....	99
Tabela 40: Resultados da determinação da concentração de Nitratos, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem do ensaio de campo, por espectrofotometria a comprimento de onda de 543 nm.....	100
Tabela 41: Resultados da determinação da concentração de Nitratos, nas amostras de lixiviados de solo com CaCl <sub>2</sub> da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria a comprimento de onda de 543 nm. ....	101
Tabela 42: Resultados da determinação de nitratos nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório.....	101
Tabela 43: Resultados da determinação da concentração de Nitratos, nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, por espectrofotometria a comprimento de onda de 543 nm. ....	102
Tabela 44: Resultados da determinação de amónia, nas amostras de lixiviados com CaCl <sub>2</sub> das três amostragens.....	102
Tabela 45: Resultados da determinação de amónia, nas amostras de lixiviados com H <sub>2</sub> O do ensaio de laboratório.....	102
Tabela 46: Resultados da determinação da concentração de Cloretos, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem, através do método do eléctrodo do ião selectivo. ....	103
Tabela 47: Resultados da determinação da concentração de cloretos, nas amostras de lixiviados de solo com H <sub>2</sub> O das três amostragens, através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto. ....	103
Tabela 48: Resultados da determinação da concentração de Cloretos, nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, através do método do elétrodo do ião seletivo. ....	104
Tabela 49: Resultados da determinação de cloretos nas amostras de lixiviado de solo da segunda amostragem de laboratório. ....	104
Tabela 50: Resultados da determinação da concentração de fósforo, nas amostras de água de percolação, por espectrofotometria a comprimento de onda de 880 nm. ....	104
Tabela 51: Resultados da determinação de fósforo nas amostras de lixiviados de solo com CaCl <sub>2</sub> , da segunda e terceira amostragem de solo.....	105

Tabela 52: Resultados da determinação de fósforo nas amostras de lixiviados de solo, do ensaio de laboratório.....	106
Tabela 53: Dados da espectrofotometria de absorção atómica, usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de águas de percolação, para um comprimento de onda de 422,7 nm. ....	106
Tabela 54: Dados da espectrofotometria de absorção atómica, usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviado com H <sub>2</sub> O, para um comprimento de onda de 422,7 nm. ....	107
Tabela 55: Resultados da determinação de cálcio nas amostras de lixiviado de solo do segundo ensaio de laboratório. ....	107
Tabela 56: Resultados da determinação de cálcio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.....	107
Tabela 57: Dados da espectrofotometria de absorção atómica, usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras águas de percolação, para um comprimento de onda de 285,2 nm. ....	108
Tabela 58: Dados da espectrofotometria de absorção atómica, usados na determinação da concentração de magnésio dos lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , para um comprimento de onda de 285,2 nm. ....	108
Tabela 59: Resultados das determinação de magnésio das amostras de lixiviado do ensaio de laboratório.....	109
Tabela 60: Resultados da determinação de magnésio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório. ....	109
Tabela 61: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de água de percolação, para um comprimento de onda de 766,5 nm. ....	109
Tabela 62: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação da concentração de potássio dos lixiviados de solo com CaCl <sub>2</sub> , para um comprimento de onda de 766,5 nm. ....	110
Tabela 63: Resultados da determinação de potássio nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório.....	110
Tabela 64: Resultados da determinação de potássio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório. ....	111
Tabela 65: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de águas de percolação, para um comprimento de onda de 589 nm. ....	111
Tabela 66: Dados da espectrofotometria de emissão atómica, usados na determinação do concentração de sódio dos lixiviados de solo com CaCl <sub>2</sub> , para um comprimento de onda de 589 nm. ....	112
Tabela 67: Resultados da concentração de sódio nas amostras de lixiviados do solo do segundo ensaio de laboratório. ....	112
Tabela 68: Resultados da determinação de sódio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.....	112

Tabela 69: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de manganésio nas amostras de águas de percolação, para um comprimento de onda de 279,5nm. ....	113
Tabela 70: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de manganésio dos lixiviados com CaCl <sub>2</sub> , para um comprimento de onda de 279,5nm. ....	113
Tabela 71: Resultados da determinação de manganésio nas amostras de lixiviado do solo do ensaio de laboratório. ....	114
Tabela 72: Resultados da determinação de manganésio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório. ....	114
Tabela 73: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de ferro nas amostras de lixiviado com CaCl <sub>2</sub> , para um comprimento de onda de 248,3 nm. ....	114
Tabela 74: Resultados da determinação de ferro nas amostras de lixiviado do solo do segundo ensaio de laboratório. ....	115
Tabela 75: Resultados da determinação de ferro nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório. ....	115
Tabela 76: Resultado para a determinação da humidade do solo das três amostragens realizadas no ensaio de campo. ....	116
Tabela 77: Resultados da medição da diferença de potencial dos padrões de calibração através do método do elétrodo seletivo de ião cloreto. ....	119
Tabela 78: Resultados da medição da diferença de potencial dos padrões de calibração através do método do elétrodo seletivo. ....	123
Tabela 79: Resultados da medição dos padrões de calibração através do método do espectrofotómetro. ....	125
Tabela 80: Resultado da espectrofotometria, a comprimento de onda de 880 nm, para os padrões de calibração de fósforo solúvel. ....	130
Tabela 81: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de cálcio, para o comprimento de onda de 422,7 nm. ....	134
Tabela 82: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de magnésio, para o comprimento de onda de 285,2 nm. ....	135
Tabela 83: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para os padrões de potássio, para o comprimento de onda de 766,5 nm. ....	137
Tabela 84: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para os padrões de sódio para o comprimento de onda de 589,0 nm. ....	138
Tabela 85: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de sódio para o comprimento de onda de 248.3 nm. ....	140
Tabela 86: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de manganésio para o comprimento de onda de 279,5 nm. ....	141
Tabela 87: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para padrões de cálcio, para o comprimento de onda de 422,7 nm. ....	143
Tabela 88: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para padrões de magnésio, para o comprimento de onda de 285,2 nm. ....	143

Tabela 89: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para padrões de potássio, para o comprimento de onda de 766,5 nm. ....	144
Tabela 90: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para padrões de sódio para o comprimento de onda de 248,3 nm. ....	145
Tabela 91: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para os padrões de manganésio para o comprimento de onda de 279,5 nm. ....	145
Tabela 92: Dados da espectrofotometria de absorção atómica para os padrões de alumínio para o comprimento de onda de 309,3 nm. ....	146
Tabela 93: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de cobalto para o comprimento de onda de 240,7 nm. ....	147



**Siglas Utilizadas**

MADRP – Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas;

USDA – Departamento de agricultura dos estados unidos da américa;

CTC – Capacidade de troca catiónica;

CTC<sub>efectiva</sub> – Capacidade de troca catiónica, calculada através da soma de iões cálcio, magnésio, potássio, sódio, manganésio, ferro e alumínio [cmol<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>];

CTC<sub>total</sub> – Capacidade de troca catiónica, calculada através da soma de iões cálcio, magnésio, potássio, sódio, manganésio, ferro, alumínio e hidrogénio [cmol<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>];

GSB – Grau de saturação em bases;

GSA – Grau de saturação em alumínio;

LOI – Lost on ignition (material incarbonizado);

bs – base seca;

H – Teor de humidade na base seca [% bs];

M<sub>seca</sub> – Teor de massa seca [% bs];

m – Massa [g bs];

Pn – Altura de precipitação [mm H<sub>2</sub>O];

V – Teor de matéria volátil [% bs].

**Símbolos químicos**

Al – Alumínio;

C – Carbono;

Ca – Cálcio;

Cd – Cádmió;

Cl – Cloro;

Co – Cobalto;

Cr – Crómio;

Cu – Cobre;

Fe – Ferro;

H – Hidrogénio;

K – Potássio;

Mg – Magnésio;

Mn – Manganês;

Mo – Molibdénio;

N – Azoto;

Na – Sódio;

Ni – Níquel;

O – Oxigénio;

P – Fósforo;

Pb – Chumbo;

S – Enxofre;

SO<sub>2</sub> – Dióxido de enxofre;

Si – Silício;

SiO<sub>2</sub> – Sílica;

Ti – Titânio;

V – Vanádio;

Zn – Zinco;

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  – Tricloreto de hexaminocolbalto;

$\text{CaCl}_2$  – Cloreto de cálcio;

$\text{H}_2\text{O}$  – água;

$\text{Na}_2\text{O}$  – Óxido de sódio;

$\text{MgO}$  – Óxido de magnésio;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – Óxido de alumínio;

$\text{P}_2\text{O}_5$  – Óxido de fósforo;

$\text{SO}_3$  – Trióxido de enxofre;

$\text{K}_2\text{O}$  – Óxido de potássio;

$\text{CaO}$  – Óxido de cálcio;

$\text{TiO}_2$  – Óxido de titânio;

$\text{MnO}$  – Óxido de manganésio;

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Óxido de ferro.

## **I. Introdução**

### **A. Objetivos**

A investigação associada a esta tese tem como objetivo principal estudar o efeito da aplicação de cinza de biomassa nas propriedades químicas de um solo florestal e da água de escorrência. Assim, os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- Avaliar os efeitos da aplicação da cinza no solo, através da extração de macro elementos solúveis, determinação de pH, condutividade, Ca, Mg, K, Na, Cl, e P.
- Avaliar o efeito da aplicação da cinza nas águas de percolação em resultado dos processos de mobilização de elementos contidos na cinza aplicada ao solo.

A água que percola o solo em resultado da chuva tem um papel importante na mobilização dos constituintes da cinza aplicada ao solo, podendo causar a exportação de elementos contidos na cinza para as massas de água.

Este estudo surge no sentido de alargar o conhecimento sobre a mobilização da cinza aplicada no solo, nomeadamente em relação ao teor em macro elementos e em nutrientes mobilizáveis, com o intuito do estabelecimento de normas orientadoras dessa aplicação, que tenham em conta a possível exportação dos elementos aplicados.

### **B. Plano de trabalho**

O plano de trabalho desta investigação envolve uma vertente teórica, a qual consiste na pesquisa e levantamento de literatura sobre o estado da arte da valorização da cinza em solo florestal, bem como da mobilidade de elemento contidos na cinza em solo florestal. Outra vertente é a prática, incluindo saídas de campo e atividade laboratorial, sendo que nesta vertente as principais etapas são as seguintes:

- Aplicação de cinza numa das parcelas da nossa área de estudo e recolha de amostras antes e após desta aplicação;
- Recolha de amostras de água de percolação, antes e após a aplicação da cinza;
- Tratamento prévio das amostras e análise de diversos parâmetros para caracterização do solo, como pH, condutividade, capacidade de campo, granulometria, capacidade de troca catiónica, teor em humidade, matéria seca e voláteis;
- Extração de elementos solúveis do solo (lixiviação), para posterior análise de parâmetros como nitratos, amónia, cloretos, fósforo e metais nesses lixiviados;
- Análise de parâmetros como nitratos, amónia, cloretos, fósforo e metais nas amostras de águas de percolação recolhidas no campo;
- Realização de um ensaio de laboratório, através de colunas de solo, com aplicação de cinza, aplicação de água e recolha desta água de percolação para posterior análise de elementos;
- Realização de extração de elementos do solo destas colunas para posterior análise de parâmetros;



- Análise dos resultados avaliação do efeito da aplicação da cinza no solo e mobilização de elementos em ambos os ensaios, campo e laboratório.

### C. Produção e valorização da cinza de biomassa

A produção de energia térmica a partir da combustão de biomassa tem aumentado em Portugal nos últimos anos, existindo atualmente um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia elétrica. A combustão de biomassa origina um resíduo sólido, como acontece com qualquer outro combustível sólido, as cinzas, cuja gestão apropriada é do máximo interesse, não só do ponto de vista económico mas também ambiental. A informação acerca da quantidade de cinzas produzidas atualmente em Portugal em centrais termoelétricas e de cogeração são escassas. No entanto relativamente às centrais de cogeração, sabe-se que em 2011, a indústria papelreira produziu a partir da combustão de biomassa cerca de 100 mil toneladas de cinzas, escórias, poeiras e outros resíduos de caldeiras, podendo visualizar-se através da Figura 1, sendo que normalmente nestas centrais a cinza é misturada com lamas, tendo 14% do total destes resíduos sido aplicada na agricultura e compostagem (Celpa, 2011).

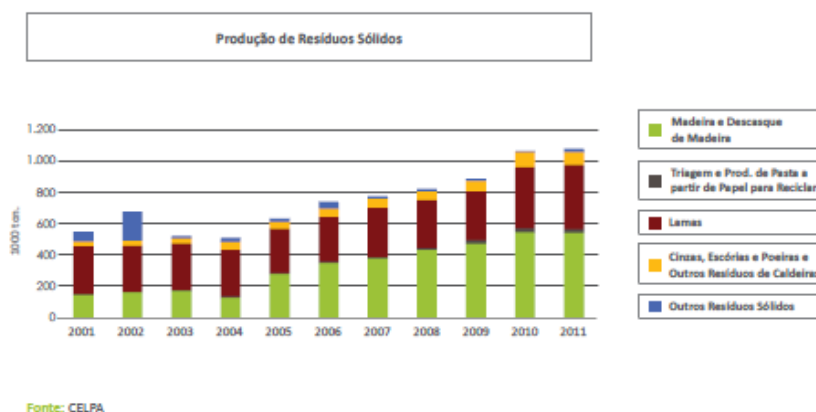


Figura 1: Produção de resíduos sólidos na indústria papelreira, retirado do boletim estatístico 2011 da Celpa.

Segundo uma estimativa de produção de cinzas realizada por Coelho (2010), em Portugal a produção de cinzas era de 90 mil toneladas  $\text{bs.ano}^{-1}$ , em que 40% são cinzas de fundo e 60% cinzas volantes, sendo que nesta estimativa a produção futura aumentaria para 205 mil toneladas  $\text{bs.ano}^{-1}$ . De acordo com os dados do Celpa (2011) a produção de cinzas, escórias e poeiras na indústria papelreira ronda as 100 mil toneladas  $\text{ano}^{-1}$  de cinza, este facto demonstra um aumento na produção de cinzas nestas centrais, não estando aqui incluídas as centrais termoelétricas e sim apenas de cogeração, podendo concluir a partir destes resultados que a produção de cinzas em Portugal atualmente seja bem superior a 100 mil toneladas  $\text{ano}^{-1}$ .

Os processos de combustões originam resíduos sólidos, cinzas, podendo distinguir-se três frações de cinza: cinzas de fundo, cinzas volantes do ciclone e cinzas volantes do filtro. As cinzas volantes, utilizadas neste trabalho, correspondem à fração de partículas mais finas, recolhidas nos precipitadores electrostáticos misturadas com as cinzas depositadas no permutador à saída do leite fluidizado, esta fração é formada maioritariamente por aerossóis (partículas de cinzas de tamanho submicrométrico). Segundo Loo e koppejan (2008), as concentrações de metais pesados altamente voláteis e ecologicamente relevantes, como o zinco, o cádmio e o chumbo, aumentam das cinzas de fundo para as cinzas volantes do filtro. Estas concentrações elevadas inviabilizam algumas opções de gestão de cinzas, como sendo a reciclagem de cinzas nos solos.

A aplicação da cinza volante do filtro no solo também pode trazer desvantagens como a bioacumulação de metais pesados no solo, recursos hídricos, fauna e flora e compostos ecotoxicológicos que afetam atividade microbiana e enzimática.

É necessário encontrar formas viáveis de utilizar estas cinzas, não só pelo facto de a sua produção estar a aumentar acentuadamente, mas também pela minimização dos custos associados à sua eliminação, libertação de espaço em aterro destinado à sua eliminação para outros fins, criação de um retorno financeiro devido à venda de cinzas ou pelo menos a transferência dos custos relativos à sua valorização numa via alternativa, mas principalmente devido ao elevado valor em termos de nutrientes e propriedades físicas, que tornam a utilização das cinzas na agricultura, nas florestas ou na indústria de construção uma opção interessante. De um modo geral as cinzas causam várias melhorias físicas e químicas do solo, como por exemplo a elevação dos níveis de pH, Ca, K, Mg, entre outros (Widrich *et al.*, 1980; Naylor & Schmidt, 1989; Tomkins *et al.*, 1991; Khanna *et al.*, 1994).

O solo é um recurso vital, uma vez que assegura várias funções essenciais de carácter ambiental, social e económico, necessárias à vida. Os nossos solos são de uma forma geral pobres em bases e com características ácidas. O processo de acidificação do solo vai ocorrendo à medida que os nutrientes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  retidos nas partículas de minerais de argila e colóides orgânicos são lixiviados para a solução do solo e substituídos por hidrogénio ou alumínio. O gás carbónico está naturalmente presente nos poros do solo que contêm ar, devido à respiração dos microrganismos, quando libertado vai reagir com a água também retida nos poros do solo ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ), os iões hidrogénio e bicarbonato ficam dissolvidos na água do solo, onde o hidrogénio presente na solução do solo pode deslocar um nutrientes retidos no do solo. Também o intemperismo das rochas gera acidez, embora seja uma reacção mais lenta, principalmente quando há a libertação de elementos que se hidrolisam facilmente, como é o caso do Al, Fe e Mn. Condições de baixa fertilidade ocasionam más condições de nutrição das culturas, conduzindo a baixas produções e a uma composição desequilibrada nomeadamente em Ca e Mg.

A extração de biomassa das florestas remove nutrientes e diminui o efeito tampão do solo. A carência de nutrientes no solo resulta na acidificação do solo (perda de elementos como o cálcio, magnésio, sódio, potássio, etc.) e conseqüente perda de produtividade vegetal, ou seja, perde-se a reciclagem natural dos nutrientes na floresta (Dodelin *et al.*, 2008). Para além disso, os processos associados ao corte e transporte da biomassa contribuem para a compactação do solo, diminuição de matéria orgânica e erosão. A aplicação de cinzas nos solos é vantajosa em vários aspetos, para além de compensar as perdas da recolha de biomassa, leva ao aumento da produção florestal e contribui para a diminuição da deposição de cinzas em aterro (Emilson e Bergström, 2006).

Segundo vários autores a aplicação de cinza no solo pode ser bastante atrativa, trazendo vantagens como corretivo alcalinizante do solo, reciclagem de nutrientes (Ca, k, Mg, P, entre outros) removidos do solo pela extração da biomassa, contribui para a manutenção do balanço de nutrientes nos ecossistemas florestais, bem como para o crescimento vegetal (Silva *et al.*, 2009; Etiegni and Campbell, 1999; Nkana *et al.*, 2002).

#### **D. Características da cinza de biomassa**

Existem inúmeras razões para a valorização das cinzas provenientes da combustão de biomassa, entre as quais se destacam, a minimização dos custos associados à sua eliminação, a libertação de espaço em aterro, destinado à sua eliminação, para outros fins, a criação de um

retorno financeiro devido à venda de cinzas ou pelo menos a transferência dos custos relativos à sua valorização numa via alternativa, como por exemplo a fertilização de solos.

De acordo com vários autores, as propriedades da cinza de biomassa são fortemente influenciadas pelas características da biomassa que lhe deu origem, vários fatores como o tipo de tipo de planta, parte da planta (casca, madeira, folhas), tipo de resíduos (madeira, celulose ou de resíduos de papel) bem como a combinação com outras fontes de combustível, tipo de solo, clima e as condições de recolha, de combustão e de armazenamento influenciam as propriedades da cinza (Olanders e Steenari, 1995; Ahmaruzzaman, 2010; Singh *et al.*, 2011). Segundo Ahmaruzzaman, (2010) o mesmo tipo de biomassa pode apresentar diferenças nas suas características devido a fatores de crescimento e produção, como o armazenamento, a sua origem geográfica e o clima.

As cinzas de biomassa são uma importante fonte de potássio, cálcio, magnésio, fósforo e enxofre (Nieminen *et al.*, 2005; Olanders & Steenari, 1995; Zhang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2002). Também um estudo realizado por Tarelho *et al.*, (2012) demonstra que elementos como Si, Ca, Al, K, e Fe possuem concentrações elevadas em cinzas volantes. Segundo vários autores a aplicação de cinza possibilita a restituição ao solo de uma quantidade importante de nutrientes exportados pela biomassa, permitindo um balanço de nutrientes favorável à criação de sustentabilidade nos ecossistemas agro-florestais. (Erich & Ohno,1992; Nieminen *et al.*, 2005; Nkana *et al.* 2002).

O azoto é um dos nutrientes essenciais as plantas que não se encontra na cinza. Segundo Demeyer *et al.*, (2001), elementos como o carbono e nitrogénio são geralmente oxidados e transformados em gases durante a combustão. Os elementos como Si e Al são componentes estruturais da cinza.

Nieminen *et al.*, (2005) obtiveram resultados acerca da solubilidade de vários elementos com a dissolução da cinza em água, onde se observou um a solubilidade de 75% para o K, 79% para o S, 3% para o Ca e 0,1 % para o Mg, enquanto que o P é praticamente insolúvel. Também Khanna *et al.*, (1994) agruparam os vários elementos da cinza consoante a sua solubilidade em água, observando que o K e S eram os elementos que se dissolviam mais rapidamente, em segundo o Mg e Ca e em terceiro, o P que se mantinha quase insolúvel. Ulery *et al.* (1993), referem que os óxidos, hidróxidos e carbonatos de K e Na são muito solúveis, de tal forma que são os principais responsáveis pela rápida capacidade de neutralização das cinzas.

De acordo com Adriano *et al.* (1980), os principais elementos da matriz da cinza são Si, Al e Fe, incluindo também percentagens significativas de Ca, K, Na e Ti. Também oligoelementos como mercúrio, cobalto e crómio. Outros autores referem o Cálcio como o catião dominante nas cinzas, seguido do Magnésio, Sódio e Potássio (Matti *et al.*, 1990). As cinzas contêm essencialmente macronutrientes como o P, K, Ca, Mg e S e micronutrientes incluindo o Fe, Mn, Zn, Cu, Co, B e Mo.

Segundo Zhan *et al.*, (1996) os elementos como Zn, Cu, Cd, Cr e Pb são conhecidos como potenciais fontes de contaminação dos ecossistemas terrestres e aquáticos. As cinzas volantes possuem elevados teores destes elementos, fruto da volatilização e posterior condensação nos ciclones e nos filtros durante a combustão (Evans & Williams, 2000). Qualquer tipo de elemento vestigial aplicado com a cinza representa uma fração adicional que posteriormente poderá solubilizar-se e mobilizar-se para a solução do solo à medida que o pH diminui, sendo tanto maior essa fração quanto mais vezes se recorrer à neutralização da acidez utilizando a cinza (Zhan *et al.*, 1996).

Relativamente à mineralogia, Etiegni & Campbell (1991), em Demeyer *et al.* (2001), verificaram que a calcite (CaCO<sub>3</sub>) era o maior constituinte da cinza de biomassa lenhosa,

identificando como constituintes adicionais, óxido de cálcio (CaO), “riebeckite” ((NaCa)<sub>2</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(SiAl)<sub>8</sub>), portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>), belite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), hidrotalcite (Mg<sub>6</sub>Al<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>.4H<sub>2</sub>O) e serandite (Na(MnCa)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)).

Duas importantes propriedades da cinza de biomassa são o seu pH e o seu valor neutralizante, sendo estes elevados (Demeyer *et al.*, 2001). De acordo com Jacobson, (2000) o valor neutralizante de um corretivo depende essencialmente do seu conteúdo em óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e fosfatos. Os óxidos e hidróxidos são muito mais solúveis e alcalinizantes que os carbonatos, dissolvendo-se e reagindo com o solo com maior celeridade (Steenari *et al.*, 1999; Varennes, 2003) resultando num aumento do pH mais rápido, embora num período de tempo curto devido à sua solubilidade. Estas propriedades fazem da cinza um correctivo, que proporciona a rápida neutralização da acidez do solo.

A aplicação de cinza ao solo influencia o pH do solo, provocando um aumento deste (Brunner *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2005; Mandre *et al.*, 2006; Zimmermann *et al.*, 2002; Nkana *et al.*, 2002) embora também haja estudos que contrariam o aumento do pH do solo (Silva *et al.*, 2009). Mas quando um corretivo alcalinizante é aplicado ao solo os efeitos não se repercutem somente a nível químico, surgindo também alterações a nível da atividade biológica, nomeadamente na mineralização e nitrificação (Demeyer *et al.*, 2001; Geibe *et al.*, 2003; Lundström *et al.*, 2003). O aumento do pH do solo resulta num aumento da nitrificação, que no caso de solos ricos em matéria orgânica, poderá conduzir à produção de elevadas concentrações de nitratos, aumentando os riscos de perda de azoto por lixiviação (Geibe *et al.*, 2003; Lundström *et al.*, 2003), no entanto a atividade dos microrganismos tende a reduzir o pH do solo através da nitrificação e dissolução de CO<sub>2</sub> resultado da respiração microbiana, fenómenos que tendem a acidificar o solo (Maiwes, 1995; Santos, 2001). Contudo este efeito pode não ser imediato devido à existência de corretivo ainda por reagir (Lundström *et al.*, 2003). Lundström *et al.* (2003), verificaram que a capacidade de troca catiónica e a saturação em bases eram mais elevadas aquando da aplicação de cinza.

Também Moro & Gonçalves (1995), refere que a composição das cinzas pode produzir importantes mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo, como por exemplo, elevação dos níveis de pH, Ca trocável, P extraível e redução dos teores de Al trocáveis, resultando em ganhos significativos ganhos de produtividade.

A aplicação da cinza no estado natural também pode ser um problema, pois possui propriedades que além de dificultarem a sua deposição a tornam muito reativa quando aplicada ao solo, podendo causar danos à flora do solo e aumentar rapidamente o pH e a concentração de sais, com os consequentes efeitos negativos sobre a microfauna, micorrizas e raízes mais finas (Jacobson, 2000).

Os efeitos da aplicação de cinza dependem da forma como a mesma se apresenta, sob forma pulverulenta ou estabilizada, o que afeta a sua solubilidade (Vance, 1996). Segundo vários autores é necessário proceder à estabilização da cinza para posterior aplicação no solo. Para Steenari *et al.* (1999) a estabilização é um processo que inclui a mistura de água com a cinza, formando-se aglomerados, isto é, partículas grandes e densas, podendo ser atingida uma distribuição mais regular da dimensão das partículas, recorrendo a processos tais como a compactação e a granulação. A estabilização da cinza pode reduzir a lixiviação de elementos da cinza devido à elevada solubilidade de alguns elementos e superfície específica, a cinza reage e solubiliza-se rapidamente, o que pode ser um efeito depreciativo e indesejado para a sua valorização (Jacobson, 2000; Steenari *et al.*, 1999).

A aplicação de cinza na sua forma pulverulenta, segundo vários autores, determina um rápido acréscimo do pH do solo e do teor de bases de troca e de P extraível, confirmando a eficiência da cinza não estabilizada na correção da acidez dos solos e na melhoria da sua fertilidade (Zimmerman & Frey, 2002; Solla-Gullón *et al.*, 2006; Cabral *et al.*, 2008; Gomez-rey *et al.*, 2010).

### **E. Mobilização de elementos da cinza de biomassa**

As florestas desempenham um importante papel na proteção dos recursos hídricos e na regulação do ciclo de água. O escoamento superficial da água das chuvas é evitado pelas árvores, plantas e raízes evitam com isso a erosão do solo, protegendo linhas e cursos de água por retenção de sedimentos e poluentes utilizados. Desempenham também um papel importante na disponibilidade da água, através do processo de evapotranspiração, a água volta a atmosfera e ao ciclo global da água.

O coberto vegetal intercepta muita da precipitação e apenas uma pequena parte desta chega à superfície do solo, da mesma forma que a maior parte do orvalho e geada é acumulada pelas árvores durante a noite para evaporar na manhã seguinte. A água que atinge o solo pode escorrer pela superfície ou infiltrar-se, normalmente em solos florestais a infiltração é rápida devida à existência de elevada porosidade e material orgânico que permite armazenar água, sendo que a água que não fica armazenada e que não é evapotranspirada pode ficar armazenada em lençóis freáticos ou chegar às linhas de água. Parte da água pode perder-se por drenagem interna para além da zona das raízes, fenómeno designado de percolação, indo recarregar os aquíferos ou alimentar os cursos de água.

Quando corretivos e fertilizantes são aplicados na superfície do solo, os nutrientes ficam propensos a perdas por lixiviação para camadas fora do alcance do sistema radicular, sendo esse o principal fator para o seu menor aproveitamento (Ritchey *et al.*, 1983), podendo interferir na qualidade da água.

A qualidade de uma água refere-se aos níveis das suas propriedades físicas, químicas e biológicas, que podem afetar o ambiente aquático e, deste modo, comprometer o uso desta. Estas propriedades são induzidas pelas concentrações de várias substâncias dissolvidas na água e das suas interações com o meio ambiente (Chang, 2002).

Uma das consequências do aumento da quantidade de nutrientes e matéria orgânica num sistema aquático, é a eutrofização, originando *blooms* de algas verdes e de cianobactérias (algas azuis) que podem ter efeitos nocivos, que acabam por provocar o aumento da produtividade primária. A eutrofização resulta, na maioria das vezes, do aumento de nutrientes como o fósforo e azoto que permite a multiplicação descontrolada das algas. Quando a origem é natural, o sistema aquático torna-se eutrófico muito lentamente e o ecossistema mantém-se em equilíbrio ao contrário de quando esta resulta de atividades humanas, pois há um aceleração do processo e o sistema progride para um estado essencialmente morto. As fontes mais comuns são as escorrências dos campos agrícolas, devido à utilização de fertilizantes, bem como efluentes industriais, esgotos das áreas urbanas e a desflorestação.

A lixiviação é um processo que ocorre em vários sistemas naturais e que consiste no arraste de determinados elementos, como nutrientes por ação da água, esta determina a perda de nutrientes para as regiões mais profundas do perfil do solo, tornando-os indisponíveis para as plantas. Desta forma, é uma preocupação constante a lixiviação de iões provenientes da solução do solo ou de fertilizantes. A variação de nutrientes varia com os atributos físicos do solo como a textura, estrutura, profundidade do perfil e principalmente porosidade. Relativamente a tributos químicos que afetam a lixiviação estão a capacidade de troca catiónica e o pH. Solos com alta

capacidade de troca catiónica apresentam maior capacidade de adsorção de catiões, tornando-os menos suscetíveis à lixiviação. Com aumento do pH, a CTC do solo aumenta e conseqüentemente, os catiões dispõem de um maior número de cargas para a adsorção (Santos *et al.*, 2002).

As argilas minerais, as substâncias húmicas e os óxidos de ferro e alumínio possuem determinada superfície de troca e são os principais coloides responsáveis pela capacidade de troca de catiões dos solos, em razão do maior número de cargas negativas do que positivas desses coloides, a adsorção é principalmente de catiões, podendo no entanto existir alguns sítios nestes coloides com cargas positivas que podem atrair aniões (principalmente nos óxidos de ferro e alumínio). Segundo Varennes (2003), a capacidade de troca catiónica em solos arenosos é mais baixa do que em solos de textura mediana ou fina, assim como solos ricos em hidróxidos de alumínio e óxidos e oxi-hidróxidos de ferro apresentam valores de CTC baixos, sendo por isso, a quantidade de matéria orgânica nestes solos determinante por possuir uma elevada capacidade de adsorver catiões.

Num ecossistema florestal, é na camada superficial que se encontram as maiores quantidades de nutrientes assimiláveis para as plantas, sendo este horizonte composto principalmente por matéria orgânica, fazendo com que seja uma zona com elevada CTC, atuando como um importante reservatório dos catiões assimiláveis pelas plantas, prevenindo assim a perda destes nutrientes por lixiviação (Neary *et al.*, 2005).

Os processos de adsorção e desorção têm papel importante na mobilidade e lixiviação dos nutrientes para as águas superficiais e subterrâneas, sendo estes processos influenciados pelas propriedades do solo, pH e composição da solução do solo. A adsorção corresponde à ligação de substâncias que se encontram na solução do solo à superfície da matriz, sendo a matriz constituída por coloides do solo (húmus, minerais argilosos, argilas amorfas, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e magnésio) (Varennes, 2003).

A troca iónica do solo é um processo reversível, onde iões retidos na superfície sólida são permutados com iões em solução do solo, observando-se este fenómeno em substâncias de elevada superfície específica, como minerais de argila e compostos húmicos. Existindo um equilíbrio dos iões que estão no complexo com os que se encontram em solução do solo, sendo que quando os iões do complexo passam para a solução, dá-se o fenómeno de desorção, sendo estes substituídos por outros iões que estavam em solução do solo, dando-se o fenómeno de adsorção. As partículas coloidais apresentam carga eléctrica assim como os iões, para a maioria dos coloides do solo predomina a carga eléctrica negativa, podendo em determinadas situações desenvolverem cargas positivas, estando estas relacionadas com o pH do solo, sendo que quando o pH diminui as cargas negativas diminuem e aumentam as cargas positivas.

Os iões que se encontram na solução do solo interagem com a fase sólida do solo, formando diferentes complexos que afetam sua adsorção e por sua vez a sua mobilidade. Iões altamente hidratados ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) formam complexos de esfera externa com a fase sólida do solo (Sposito, 1989), movimentando-se mais livremente com a passagem da água; entretanto, outros iões como o  $\text{PO}_4^{3-}$  e o  $\text{K}^+$ , formam complexos de esfera interna com os componentes minerais dos solos (Sposito, 1989); desta forma, o ião  $\text{PO}_4^{3-}$  apresenta baixa mobilidade, considerada insignificante por alguns autores (Basso *et al.*, 2005).

Os valores de CTC de um solo dependem da classe textural, do tipo de mineral de argila presente e do teor de matéria orgânica, assim sendo partículas menores (fração argila, com diâmetro menor 2mm) apresentam um grande número e uma grande área superficial por unidade de massa (Sposito, 1989). De acordo com Brady (1989), solos mais argilosos apresentam maior CTC do que solos arenosos.

Segundo Boudot *et al.*, (1986), solos com predominância de argilas silicatadas tendem a apresentar maior CTC do que solos com predominância de óxidos de ferro e alumínio. Estes minerais apresentam cargas dependentes do pH, e no pH do solo (variando de 5 a 7), os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio apresentam grande parte de suas cargas positivas (Sposito, 1989), que repelem electrostaticamente os catiões dispersos na solução do solo. Isto é, nestes valores de pH, minerais como hematita, goetita e gibsitita apresentam predominância de sítios de retenção de aniões (CTA) em relação à retenção de catiões (CTC).

A baixa capacidade de troca de catiões condicionada pela mineralogia, óxidos de Fe e Al ou caulinita (silicática 1:1), quando associada a condições de baixo pH favorecem a lixiviação e a disponibilidade dos metais nos solos. Por outro lado, o aumento do pH no solo elevará os níveis de CTC, além de favorecer a formação de complexos, obtidos pela matéria orgânica, fato que minimiza a disponibilidade dos metais pesados às plantas e diminui sua mobilidade no solo (Silveira *et al.*, 2003).

A capacidade de troca iônica dos solos representa a capacidade de libertação de vários nutrientes, favorecendo a manutenção da fertilidade por um prolongado período e reduzindo ou evitando a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de fertilizantes. Segundo a Ronquim (2010, se a maior parte da CTC do solo está ocupada por catiões essenciais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , pode dizer-se que é um solo bom para a nutrição das plantas, por outro lado, se grande parte da CTC está ocupada por catiões potencialmente tóxicos como  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  este será um solo pobre. Assim sendo, quando um solo apresenta um valor baixo de CTC, apresenta uma baixa capacidade de reter catiões na forma trocável, o que indica que não devem fazer adubações e calagens em grandes quantidades de uma só vez, mas sim de forma parcelada para evitar grandes perdas por lixiviação.

Os nutrientes com maior importância para o crescimento das plantas são o N, P e o K, sendo o Ca, Mg e Na fundamentais quer a nível do crescimento quer a nível de proteção e suporte na relação solo-planta. De acordo com a percentagem com que aparecem nas plantas, os nutrientes são classificados como macronutrientes (C, O, N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Mn, Fe, Zn, Cu, B, Cl e Mo) (Costa, 2004). O teor dos nutrientes nas plantas depende da sua mobilização do solo para a água e da taxa a que são absorvidos (Varenes, 2003).

Ao nível da nutrição das plantas os nutrientes encontram-se sob três formas: não assimilável, permutável e dissolvida, sendo que na forma não assimilável o nutriente faz parte de um composto e não pode ser absorvido pelas raízes sem uma considerável alteração ou decomposição deste, a forma permutável refere-se aos iões adsorvidos na superfície das partículas da fração mineral sólida ou da fração orgânica do solo, sendo uma grande percentagem deste, assimilável pelas plantas e os elementos dissolvidos na água do solo constituem normalmente a forma mais facilmente assimilável dos nutrientes (Costa, 2004).

O azoto encontra-se no solo em formas orgânicas sendo mineralizado, o que leva a formação do ião amónio pelo processo de amonificação. O ião amónio pode ser absorvido pelas plantas, imobilizado pelos organismos do solo, adsorção no complexo de troca, fixação dos minerais da argila, perdido por volatilização do amoníaco ou por nitrificação, sendo através da nitrificação que surge o ião nitrato. Este pode ser absorvido pelas plantas, imobilizado pelos microrganismos do solo, perdido por desnitrificação ou perdido por lixiviação. O ião nitrato praticamente não é absorvido pela matriz do solo, sendo facilmente perdido por lixiviação, o que depende da intensidade da precipitação, da capacidade do solo para armazenar água, bem como da textura e estrutura do solo (Varenes, 2003). Segundo White (1997) o ião nitrato encontra-se na camada de 20 a 25 cm do solo onde é produzido e é muito vulnerável á lixiviação.

O fósforo é o elemento essencial ao crescimento das espécies vegetais, sendo que, não origina formas gasosas, nem a lixiviação é usualmente um mecanismo de perda do nutriente. Quando introduzido no solo pode ser indisponibilizado por adsorção ou precipitação, sendo que a adsorção do fósforo ocorre para todos os valores de pH enquanto a precipitação em solos ácidos envolve ferro e alumínio. Solos muito ácidos podem conter teores elevados de iões alumínio, ferro ou magnésio em solução que reagem como fósforo formando compostos insolúveis. A concentração de fosforo na solução do solo é relativamente baixa (Varenes 2003), sendo as perdas por lixiviação de fosforo normalmente pequenas,  $<1 \text{ Kg.ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (White, 1997).

Segundo White (1997) os iões dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) e hidrogenofosfato  $\text{HPO}_4^{2-}$  libertados por mineralização é rapidamente adsorvido pelas partículas do solo, declinando a sua disponibilidade com o tempo, um processo designado se “fixação” do fosfato. A retenção do fosforo dá-se sobretudo a pH baixo ou elevado, sendo mínima para valores de pH próximos da neutralidade, já a adsorção de fósforo à matéria orgânica é dependente do pH, sendo maior em condições ácidas.

Segundo Gama (2002), os óxidos de Fe e Al são tidos como a fração de argila mais efetivos na adsorção de P podendo apresentar maior capacidade em adsorvê-lo em relação às argilas silicatadas. Nas condições de reação ácida a moderadamente ácida, os óxidos de ferro e alumínio apresentam-se preferencialmente com cargas positivas, sendo assim capazes de reter em sua superfície vários tipos de aniões, predomínio de iões fosfatos. (Volkswies e Raij, 1977; Novais *et al.*, 1991). A matéria orgânica pode influenciar a adsorção de P, diminuindo a capacidade do solo em adsorver P, bloqueando os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de Fe e Al. A adsorção de fósforo é o fenómeno pelo qual formas solúveis de P, através de ligações eletrostáticas ou covalentes, e de precipitação, com formação de compostos insolúveis, tornam-se indisponíveis para as plantas (Aquino, 2004) e à lixiviação.

Segundo Tan (1996), o catião potássio é essencial ao crescimento das plantas bem como o mais importante, do ponto de vista quantitativo, ao nível da nutrição. Este encontra-se no solo sob as três formas: (i) não assimilável, encontrado nos minerais, tais como as argilas e feldspatos, (ii) o permutável, por sua vez, refere-se à fração que se encontra retida entre os agregados de certos minerais argilosos e (ii) na forma dissolvida, que corresponde à fração que se encontra dissolvida na água.

Segundo Varenes (2003), o potássio é facilmente lixiviado em solos ácidos, nestas condições, a capacidade de troca catiónica é baixa e o complexo de troca está preenchido por iões alumínio e hidrogénio, mais fortemente retidos que o potássio, sendo que quando adicionado para fertilização ficará em solução, sendo facilmente perdido por lixiviação. As perdas por lixiviação, escoamento superficial e erosão não estão associadas a eutrofização das águas, por este elemento não ser um fator limitante do crescimento dos organismos aquáticos.

O cálcio e o magnésio são dois nutrientes normalmente abundantes no solo, sendo libertados por meteorização de minerais e encontram-se adsorvidos no complexo de troca ou em solução. As principais fontes minerais de cálcio no solo são a calcite, a aragonite, a dolomite (as várias formas cristalinas do carbonato de cálcio –  $\text{CaCO}_3$ ) e o gesso (sulfato de cálcio hidratado  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). A maioria dos solos possui cálcio suficiente para assegurar a nutrição das plantas, no entanto, solos ácidos têm, geralmente, menor quantidade de cálcio disponível para as plantas que os neutros ou alcalinos. À semelhança do cálcio, o magnésio encontra-se em quantidades abundantes no solo e é libertado por meteorização de minerais e posteriormente absorvido pelas plantas no complexo de troca, quando se encontra em solução. No solo, a dolomite -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  é a principal forma mineral do magnésio, sendo encontrada nas rochas sedimentares, como o calcário dolomítico. Através da dissolução destas rochas, por reação com o dióxido de carbono



(CO<sub>2</sub>) na água, o catião Mg<sup>2+</sup>, assim como o Ca<sup>2+</sup> são libertados na forma disponível para serem absorvidos pelas plantas. A carência pode surgir em solos ácidos, sobretudo se arenosos e pobres em matéria orgânica, a que corresponde uma baixa capacidade de troca catiónica.

Embora estes nutrientes sejam adsorvidos pelo complexo de troca ou precipitados a sua grande riqueza na solução do solo significa que as perdas por lixiviação, escoamento superficial e erosão podem ser avultadas. São perdidos por lixiviação em quantidades superiores às do potássio, fenómeno que contribui para a acidificação do solo.

Segundo Costa (2004), os nutrientes existentes no solo na forma permutável encontram-se numa fração mínima do total, como exemplo é o potássio, que nesta forma apenas está presente em 1 a 2%, enquanto o magnésio e sobretudo o cálcio existem, na forma permutável, em maiores quantidades. Já na forma dissolvida o cálcio encontra-se no solo numa porção 10 vezes superior ao potássio.

O catião sódio apresenta um papel importante nas condições físicas do solo, como por exemplo elevadas concentrações de Na no solo podem levar a uma tendência para a desagregação das partículas. Assim, ao sódio geralmente estão associados testes no âmbito, por exemplo, da caracterização do solo ou determinação da CTC (Tan, 1996). É um dos elementos abundantes na crosta terrestre e possui um comportamento semelhante ao do cálcio e magnésio, encontrando-se no solo em minerais como o feldspato.

O manganésio pode estar presente no solo na forma de óxidos e oxi-hidroxidos, adsorvido quimicamente nos coloides do solo, no complexo de troca ou em solução, sendo o teor de manganésio nos solos normalmente elevado, podendo variar entre 20 a 3000 mg Mn/Kg de solo. Os minerais como a pirolusite, manganite e a hausmanites são os mais vulgares. A solubilidade do manganésio diminui com o aumento do pH, sendo que em solos ácidos poderá existir em grandes quantidades. O ferro é libertado por meteorização de minerais primários sendo precipitado na forma de óxidos e oxi-hidroxidos, carbonatos de ferro e sulfuretos, estando este também presente na estrutura de minerais argilosos. As formas cristalinas mais abundantes no solo são a goetite ( $\alpha$ -FeOOH) sendo esta a mais comum, conferindo ao solo uma cor amarelada, e a hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que transmite uma cor avermelhada ao solo. Estes óxidos e oxi-hidroxidos podem manifestar-se electropositivamente ou electronegativamente, de acordo com o pH do solo, ou seja, quando o pH aumenta o número de cargas negativas aumenta também e diminui o número de cargas positivas. A solubilidade do ferro diminui com o aumento do pH (Varenes, 2003). Todos os micronutrientes catiões tendem a diminuir a sua solubilidade com o aumento do pH, em igualdade de circunstâncias no solo (Lindsay, 1972; Mengel *et al.*, 2001; Santos, 2002; Tinsdale & Nelson, 1970; Varenes, 2003). O cobre, ferro, manganês e zinco em solução apresentam-se na forma de catiões, sendo estes convertidos em formas insolúveis pela elevação do pH do solo. Podem também passar para formas de diferentes solubilidades devido a processos de oxi-redução (Raj e Bataglia, 1991). Ao diminuir a disponibilidade de Mn, a calagem evita um problema comum nos solos ácidos, que é a toxicidade do elemento às plantas.

O cloro é um elemento abundante na natureza, estando este presente no solo sobretudo na forma de ião cloreto e não é absorvido nos coloides do solo. Entra no sol por via de fertilizantes, água de rega e por deposição atmosférica. Este é muito solúvel sendo que nas regiões húmidas é facilmente lixiviado e em grandes quantidades. O cloro é transportado pelo vento, chuva, em poeiras ou em gotículas de água.

Segundo Loo e Koppejan (2008), os elementos que constituem as cinzas como Ca e o Na são pouco solúveis em água, enquanto cerca de 15-22% do K é solúvel em água, já o P é um dos nutrientes mais importantes, sendo este praticamente insolúvel em água. O Cl é quase

totalmente solúvel em água, enquanto somente cerca de 16-23% do S é solúvel. Podem existir nutrientes em quantidades elevadas nas cinzas, mas se estes não forem solúveis em água não vão estar disponíveis para as plantas. Relativamente aos metais pesados, estes podem estar presentes em quantidades não muito elevadas nas cinzas, mas se forem muito solúveis podem ser bastante tóxicos para os solos, plantas e animais.



## II. Enquadramento legal

Seguindo a hierarquia da gestão de resíduos, as opções de valorização são prioritárias à deposição em aterro, como referido no Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Outubro, que estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos, que define as prioridades de gestão de resíduos, a eliminação definitiva é a última opção, só possível quando não existem soluções técnicas ou economicamente viáveis de prevenção, reutilização, reciclagem ou outras formas de valorização.

A Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março, adota a Lista Europeia de Resíduos (LER), classificação dos resíduos existentes nos mais variados sectores de atividade, características de perigo atribuíveis aos resíduos, operações de valorização e eliminação possíveis. Sendo as cinzas de biomassa provenientes das centrais termoeléctricas ou de cogeração podem ser classificadas com o código 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras) ou com o código 10 01 03 (cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada), dependendo da sua origem.

As cinzas produzidas na combustão de biomassa representam um problema para o detentor, que é responsável pela gestão adequada dos resíduos que produz. Uma das opções de valorização das cinzas de biomassa é a utilização nos solos, uma vez que apresentam propriedades nutritivas capazes de melhorar a sua qualidade e produtividade.

O Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de Outubro estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, para além de definir valores limite de metais pesados nos solos recetores, estabelece também os valores limite nas lamas e a quantidade de metais pesados que podem ser anualmente introduzidas em solos cultivados, não existindo ao nível EU legislação específica que regule a valorização agrícola das cinzas de biomassa podem adotar-se os critérios da utilização de lamas de depuração em solos agrícolas. Na Tabela 1 encontram-se os valores limite de concentração de metais pesados nas lamas, segundo este Decreto.

Tabela 1: Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas e de quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos (Decreto-Lei n.º 276/2009).

Parâmetro	Valores limite na lama (mg/kg de matéria seca)	Valores limite de quantidade Introduzida no solo (kg/ha/ano)
Cádmio	20	0,15
Cobre	1000	12
Níquel	300	3
Chumbo	750	15
Zinco	2500	30
Mercúrio	16	0,1
Crómio	1000	4,5

Segundo Zhan et al. (1996), o recurso aos limites estabelecidos para as lamas na deposição das cinzas no solo agrícola pode induzir em erro, uma vez que uma matriz orgânica difere substancialmente de uma matriz inorgânica, caso das lamas e das cinzas respetivamente.

Alguns países europeus já possuem legislação para a utilização de cinzas de biomassa, como exemplo Áustria, Dinamarca, Finlândia, Alemanha e Suécia, que estabelecem os fluxos de cinzas que podem ser recicladas em solos agrícolas ou florestais, como também os valores limite

para alguns nutrientes, concentração de metais pesados nas cinzas e os limites para a aplicação de cinzas.

### III. Metodologia

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada neste trabalho, esta prende-se com a localização da área de estudo, origem e aplicação da cinza, métodos de amostragem de recolha de amostras, bem como a sua preservação e codificação, parâmetros e métodos de caracterização do solo, lixiviados e águas de percolação.

#### A. Caracterização do local de estudo

Tendo em conta que o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da aplicação de cinza de biomassa numa área florestal da Região Litoral-Centro, foi escolhida uma área florestal típica desta região, com solos do tipo Cambisol derivado de xisto argiloso e um coberto vegetal misto correspondente a plantações de pinhal e eucaliptal, como se pode verificar na figura 2. Os Cambisolos são solos pouco evoluídos, apresentam como principal característica a alteração considerável do material originário com a formação de produtos de neoformação, nomeadamente argilas e óxidos de Ferro e Alumínio, estas características conferem a este solo cores avermelhadas ou amareladas e maior teor de argila (Martins, 1985). Na Figura 2 está indicada a localização da área de estudo, uma parcela de floresta com dimensões de 10 x 16, localizada na localidade de Roxico, pertencente ao concelho de Estarreja, distrito de Aveiro.

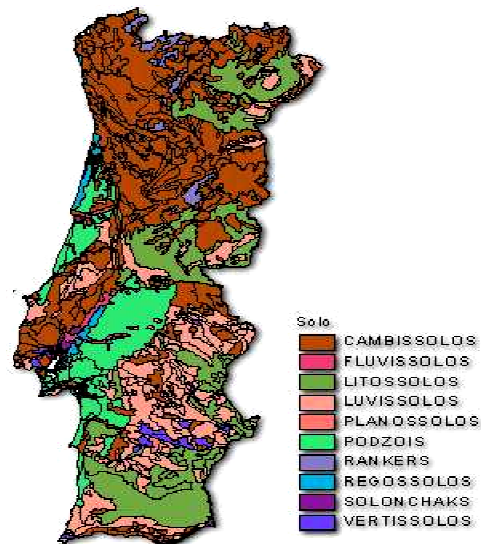


Figura 2: Unidades pedológicas, segundo o esquema da FAO para a carta de solos da Europa.

Na Figura 3 é apresentada a localização da nossa área de estudo, cujas coordenadas são 29T 539142E 4506233N, com uma área total será de aproximadamente 160 m<sup>2</sup>. Foi escolhida uma área declivosa para com o efeito de obter água de percolação, esta área foi dividida em duas parcelas de 80 m<sup>2</sup> cada, apenas numa das parcelas foi aplicado o tratamento com cinza, com o objetivo de comparar os efeitos da mesma com a outra parcela.



Figura 3: Localização da área de estudo.

## B. Origem e aplicação da cinza

A cinza é proveniente de uma central termoelétrica da zona centro litoral, a qual produz energia a partir de um recurso renovável, a biomassa florestal. A biomassa que pode ser utilizada na produção de energia tem duas origens distintas: a produção dedicada de biomassa para fins energéticos e a biomassa disponível, resultante da atividade produtiva para fins alimentares ou florestais (MADRP, 2005). O conceito de biomassa florestal inclui uma grande diversidade de produtos, como os matos, os resíduos de exploração florestal (ramos, bicadas), os subprodutos de processamento da madeira (casca, serrim, pó de madeira, licor negro) e, a própria madeira (CELPA & AIMMP, 2004).

A cinza utilizada neste estudo é cinza volante da combustão de biomassa florestal em centrais termoelétricas equipadas com tecnologia de leito fluidizado borbulhento, sendo esta proveniente de plantações de pinhais e eucaliptais e é constituída por rama, casca, resíduos de abate, solo e inertes. Esta cinza é obtida por filtros de precipitação eletrostática sendo denominada de cinza volante do filtro (Filter fly ash), sendo esta a mais fina, representando a segunda fração da cinza volante.

Foi aplicada na nossa área de estudo uma amostra composta de cinza volante, recolhida durante 11 meses durante o ano 2011, no despoeirador do gás de combustão, sendo depois misturada e homogeneizada. Foi aplicada ao solo numa proporção de  $0,5 \text{ Kg/m}^2$ . A cinza foi aplicada em bruto, sem qualquer tipo de estabilização, a sua aplicação foi efetuada manualmente numa parcela com  $8 \times 10 \text{ m}$ . Uma parcela idêntica, não tratada, foi delimitada para área de controlo.

Posteriormente ao ensaio de campo foi realizado um ensaio de laboratório, no qual se optou por adicionar uma dose mais elevada de cinza,  $1 \text{ Kg/m}^2$ .

## C. Calendarização e método de amostragem

A cinza foi aplicada no dia 11 de Fevereiro de 2012, foram recolhidas amostras antes da sua aplicação, na Tabela 2 encontram-se o número de amostragens de solo realizadas, bem como a data da recolha e dias após a aplicação.

Tabela 2: Datas e dias de amostragem de solo após aplicação da cinza.

<b>Número amostragem</b>	<b>Data</b>	<b>Dias após aplicação da cinza</b>
<b>1ª</b>	10 de fevereiro de 2012	0 Dias
<b>2ª</b>	16 de Abril de 2012	66 Dias
<b>3ª</b>	21 de Maio de 2012	101 Dias

As amostragens de águas de percolação foram realizadas com mais assiduidade, sendo que a primeira amostragem foi realizada no dia da aplicação da cinza, dia 11 de Fevereiro de 2012, anteriormente a aplicação desta, ou seja, zero dias após aplicação da cinza, encontrando-se as datas de recolha de amostras na Tabela 3.

Tabela 3: Datas e dias de amostragem de águas de percolação após aplicação da cinza.

<b>Número amostragem</b>	<b>Data</b>	<b>Dias após aplicação da cinza</b>
<b>1ª</b>	10 de Fevereiro de 2012	0 Dias
<b>2ª</b>	15 de Março de 2012	34 Dias
<b>3ª</b>	20 de Março de 2012	39 Dias
<b>4ª</b>	16 de Abril de 2012	66 Dias
<b>5ª</b>	7 de Maio de 2012	87 Dias
<b>6ª</b>	21 de Maio de 2012	101 Dias
<b>7ª</b>	21 de Junho de 2012	131 Dias

Foram efetuadas três amostragens de solo com espaço de um a dois meses entre elas. Recolheram-se em cada uma das amostragens duas amostras de cada uma das duas parcelas, com e sem tratamento com cinza. As amostras de solo foram recolhidas a uma profundidade de 0-20 cm aproximadamente e transferidas para sacos ou cilindros acrílicos devidamente identificados, posteriormente passadas em peneiras de 2 mm para a sua caracterização e posterior lixiviação e caracterização dos lixiviados, os detalhes da colheita das amostras são apresentados nas Figuras 4 e 5.





Figura 4: Material usado para recolha de amostras de solo.



Figura 5: Coluna de solo para ensaio de laboratório.

Relativamente às amostras de água de percolação, estas foram recolhidas em dois pontos, um na base da encosta da parcela sem aplicação de cinza (Figura 6) e outro na base da encosta da parcela à qual foi aplicada cinza (Figura 8). Com efeito de comparar amostras distintas recolheram-se a partir da segunda amostragem, água de um curso de água (Figura 7) que atravessa a nossa área de estudo, bem como de uma lagoa (Figura 9), que armazena águas de chuva. Estas amostras foram recolhidas com o auxílio de um copo e transferidas para garrafas de plástico de 1L devidamente identificadas.



Figura 6: Ponto de amostragem de água de percolação B, da área sem tratamento com cinza.



Figura 8: Ponto de amostragem de água de percolação T, da área tratada com cinza.



Figura 7: Ponto de amostragem de água R, da área em estudo.



Figura 9: Ponto de amostragem de água L, próximo da área em estudo.

Posteriormente, para realizar um ensaio laboratorial, foram recolhidos da área em estudo sem tratamento com cinza quatro colunas de solo, a duas delas foram aplicadas cinza e as outras

duas não foram tratadas. Para este ensaio foi montado um sistema, apresentado na Figura 10, que permite-se adicionar água através de um funil, bem como a recolha da água. A base das colunas foi tapada com pano de forma a não perder solo, estas foram colocadas dentro de copos, os quais possuíam na sua base um suporte, impedindo o contacto da coluna com o fundo do copo. A dose de cinza aplicada durante os ensaios de laboratório foi mais elevada do que a dose utilizada em campo, sendo de  $1 \text{ kg/m}^2$ , o dobro da dose utilizada em campo. Com o efeito de obter água de percolação foram adicionados, por gotejamento, 700 ml de água divididos por cinco dias ( $140 \text{ ml/dia}$ ). Os cálculos da quantidade de água adicionar neste ensaio foram efetuados admitindo uma precipitação mensal de  $100 \text{ mm H}_2\text{O}$  e uma área de  $70 \text{ cm}^2$  (área da coluna) e diâmetro de  $9,4 \text{ cm}$ , sendo indicadas as condições deste ensaio na Tabela 4.



Figura 10: Montagem do ensaio de laboratório: funil para aplicar água e coluna de solo dentro de um copo para recolha da água de percolação.

Tabela 4: Dados para a realização do ensaio de laboratório.

<b>Diâmetro do cilindro [cm]</b>	9,4
<b>Área do cilindro [cm<sup>2</sup>]</b>	70
<b>Dose cinza [g.m<sup>-2</sup>]</b>	1000
<b>Dose cinza [g.cm<sup>-2</sup>]</b>	0,1
<b>Dose aplicar [g]</b>	7
<b>Precipitação mensal [mm H<sub>2</sub>O]</b>	100
<b>Precipitação mensal [L.m<sup>-2</sup>]</b>	100
<b>Precipitação mensal [ml.cm<sup>-2</sup>]</b>	10
<b>Água aplicar [ml]</b>	700

#### D. Codificação das amostras

Para facilitar a identificação das amostras, no registo de resultados das análises e no laboratório onde foram preservadas, foi imprescindível a codificação das amostras, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Codificação das amostras de solo e lixiviados de solo.

Caracterização	Nomenclatura	Descrição
Tipo de amostra	S, C	Solo (saco ou coluna)
	L, LLab	Lixiviado do solo
	C	Coluna de solo
	A, ALab	Água e água de percolação
	Ci1, Ci2	Lixiviado de cinza – Replica 1 e 2
Amostragem	1	Primeira amostragem
	2	Segunda amostragem
	3	Terceira amostragem
	4	Quarta amostragem
	5	Quinta amostragem
	6	Sexta amostragem
	7	Sétima amostragem
Parcela de recolha de solo	B <sub>1</sub>	Parcela sem tratamento com cinza (Branco)
	B <sub>2</sub>	
	T <sub>3</sub>	Parcela com tratamento com cinza
	T <sub>4</sub>	
Local de recolha de água	B	Parcela sem tratamento com cinza (Branco)
	T	Parcela com tratamento com cinza
	R	Curso de água
	L	Lagoa
Tipo de lixiviado	H <sub>2</sub> O	Água
	CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de Cálcio

A codificação foi baseada na seguinte ordem: tipo de amostra (solo, água de percolação e lixiviados), número de amostragem e parcela de origem (parcela com ou sem cinza). Diferenciando os lixiviados com água (H<sub>2</sub>O) ou com solução de 10<sup>-3</sup> M de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). No que se refere à água de percolação, a terceira sigla refere se é água de percolação da parcela sem tratamento B, água de percolação da parcela tratada T, água do curso de água R e água da lagoa, L.

Para facilitar a apresentação de todas as amostragens e amostras em gráficos o número da amostragem foi retirado, sendo identificada num dos eixos do gráfico, através da data.

## **E. Caracterização do solo**

### **1. Preparação e preservação das amostras de solo**

Para a realização da caracterização do solo, incluindo a preparação dos lixiviados foi necessário um tratamento das amostras de solo, que consistiu na redução de tamanho para dimensões iguais ou inferiores a 2 mm, através de crivo de 2 mm. Posteriormente, preservaram-se as amostras em sacos plásticos devidamente identificados na câmara frigorífica do laboratório.

### **2. pH**

A reação do solo é traduzida pelo seu pH influenciando as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, determinando o tipo de vegetação existente, a atividade de microrganismos, a estabilidade dos agregados, a disponibilidade de nutrientes para as plantas e a capacidade de adsorção de iões.

O pH do solo depende do balanço entre as entradas e saídas de protões. Em regiões de elevada precipitação a entrada de protões provenientes da atmosfera é considerável, e os catiões e ou iões que se encontram no complexo de troca são lixiviados, sendo substituídos por iões hidrogénio e alumínio, devido a este facto os solos destas regiões tendem a ser ácidos. Nos solos com cobertura vegetal permanente, ecossistemas naturais como florestas, há uma reciclagem de nutrientes que os protege da perda por lixiviação, o mesmo não acontece em solos agrícolas, em que o solo está grande parte do tempo descoberto (Varenes, 2003).

O pH do solo foi medido nos lixiviados de solo realizados com água, sendo o método utilizado o eletrométrico, que consiste na determinação da atividade dos iões de hidrogénio por medição potenciométrica. O equipamento foi devidamente calibrado e teve-se o cuidado de agitar sempre as amostras para assegurar a maior homogeneização possível.

### **3. Teor de humidade e matéria seca**

A determinação da humidade consiste na determinação do peso seco a 105 °C na estufa, o que permite a remoção da totalidade da água presente nas amostras.

A secagem na estufa foi realizada num período de 24 horas e seguido de períodos de 60 minutos até a massa de amostra permanecer com variação inferior ou igual a 0,1%, de acordo com a norma ISO 11465:1993 (E). A quantidade de amostra de solo utilizada foi de aproximadamente 30 g de modo a permitir as análises posteriores de teor em voláteis.

O teor de humidade perdida na secagem a 105 °C na estufa,  $w_{H_2O}$  [%] é estabelecido como a razão entre a massa de água perdida da amostra e a massa de amostra antes de ser introduzida na estufa (Equação nº 1). Também o teor de matéria seca é determinado através da Equação nº 2.

$$H = \frac{(m1-m2)}{(m2-m0)} \times 100 \quad \text{Equação nº 1}$$

$$Mseca = \frac{(m2-m0)}{(m1-m0)} \times 100 \quad \text{Equação nº 2}$$

Onde:

H – teor de humidade [% bs]

Mseca – teor de matéria seca [% bs]

m0 – massa do cadinho [g]

m1 – massa do cadinho + amostra antes da estufa [g]

m2 – massa do cadinho + resíduo depois da estufa [g]

#### 4. Capacidade de campo

De acordo com Veihmeyer & Hendrickson (1931), a capacidade de campo é a “*quantidade de água retida pelo solo depois que o excesso tenha drenado e a taxa de movimento descendente tenha decrescido acentuadamente, o que geralmente ocorre dois a três dias depois de uma chuva ou irrigação em solos permeáveis de estrutura e textura uniforme*”. Esta definição mostra que a capacidade de campo se refere a um comportamento dinâmico do perfil do solo no que diz respeito à distribuição de água.

O tempo necessário para se atingir a capacidade depende da textura do solo, solos mais arenosos entre 12 a 24 horas e solos argilosos requerem 48 horas ou mais.

Neste trabalho foram recolhidas colunas de solo de 20 cm, às quais foi adicionada água com objetivo de saturar o solo e drenado durante 48 horas, após a drenagem é seco a 105 °C até se obter massa constante. O resultado obtém-se através do volume de água retido por unidade de volume de solo ( $\text{dm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$ ). O procedimento para a determinação da capacidade de campo encontra-se no ponto A do Anexo I.

$$\text{Capacidade de campo} = \frac{V_{\text{água}}}{V_{\text{solo}}} \times 100 \quad \text{Equação nº3}$$

Onde:

V água – volume de água,  $\text{dm}^3$

V solo – volume de solo,  $\text{dm}^3$

#### 5. Análise granulométrica

A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas percentagens de ocorrência permitem obter a sua distribuição granulométrica. A proporção relativa das frações granulométricas inferior a 2mm, fração de areia, silte e argila, e que compõem a massa de solo é definida como textura do solo. Esta fração é denominada de terra fina, enquanto que a proporção de minerais primários e/ou fragmentos de rocha com dimensões maiores que 2 mm designam-se de elementos grosseiros (blocos, calhaus, pedras, cascalho e saibro) e podem considerar-se para completar a designação de textura. Segundo Costa (2004), a existência de elementos grosseiros em quantidade superior a 5% influencia de certa forma o comportamento do solo.

A textura do solo têm influência sobre a retenção, movimento e disponibilidade da água, arejamento, disponibilidade de nutrientes, resistência à penetração de raízes, estabilidade de agregados, compactabilidade e erodibilidade.

Não existe nenhum sistema universal quanto à definição de classes de textura, contudo os limites mais adotados são os da escala de Atterberg, recomendada pela Sociedade Internacional da Ciência do Solo.

A nossa análise granulométrica foi realizada em três amostras, reaproveitando os três cores recolhidos para a determinação da capacidade de campo, após a secagem a 105 °C.

Os processos utilizados na sua determinação são crivagem para separar a fração grosseira da fração fina (2 mm), e processos de sedimentação e pipetagem, para determinar as frações de limo e argila. Estes processos baseiam-se no conhecimento aproximado de velocidades de

sedimentação das partículas terrosas num meio de certa viscosidade, como a água. Para partículas sólidas, suficientemente pequenas a velocidade de sedimentação é calculado a partir da Lei de Stokes. Na determinação da classe textural é utilizado o Diagrama textural. O procedimento de análise granulométrica encontra-se no ponto B do Anexo I.

## 6. Capacidade de troca catiónica

A capacidade de troca catiónica de uma amostra de solo, expressa o processo através do qual os catiões adsorvidos pelo complexo de troca são substituídos por quantidades equivalentes de catiões em solução na água do solo, ou seja mede a totalidade das cargas positivas que um solo pode adsorver e trocar a um determinado pH, sendo esta geralmente baixa para valores de pH baixos.

A CTC de um solo depende da textura do solo, do tipo de minerais de argila e quantidade e tipo de matéria orgânica e pH. Quando o pH é baixo estão presentes as cargas negativas permanentes dos minerais de argilosos e apenas uma pequena quantidade de cargas variáveis, enquanto que para um pH alcalino a proporção de cargas negativas é maior e, por isso, também o será a capacidade de troca catiónica.

Designa-se por complexo de troca do solo o conjunto de coloides orgânicos e minerais responsáveis pela adsorção de iões permutáveis. Os catiões de troca quantitativamente mais importantes são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, alumínio e hidrogénio, sendo os quatro primeiros denominados de bases de troca. As bases de troca são dominantes em solos de reação alcalina e neutra, enquanto que o alumínio e o hidrogénio dominam em solos de reação ácida, principalmente o alumínio (Felícia Fonseca, 2000).

A troca catiónica tem um significado prático, porque vai influenciar a quantidade de nutrientes disponíveis para as plantas e a sua retenção no solo. Os nutrientes catiões aplicados ao solo, como o potássio, magnésio e cálcio ficarão em parte adsorvidos, o que impede que sejam facilmente perdidos por lixiviação (Varenes, 2003).

A determinação do CTC foi efetuada com base na norma ISO 23470:2007, esta norma especifica o método para a determinação da capacidade de troca catiónica e o teor de catiões trocáveis, como o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , usando uma solução de tricloreto de hexaminocobalto para a sua extração, sendo esta determinada a pH igual a 7, em que o cobalto vai ocupar todas as posições de troca para este valor de pH, a determinação do Cobalto é por espectrofotometria de emissão atómica, sendo este o valor de CTC expresso em  $\text{cmol.Kg}^{-1}$ . As bases de troca e acidez trocável são determinadas no extrato por espectrofotometria de adsorção atómica. Optou-se por determinar a CTC com solos da terceira amostragem, aproveitando 10 g de solo da determinação da humidade, bem como solos da segunda amostragem do ensaio de laboratório. O procedimento de determinação da CTC do solo encontra-se no ponto D do Anexo I.

## 7. Teor de voláteis

Os voláteis correspondem a uma parte da matéria orgânica presente no solo que é gaseificada, permitindo conhecer uma estimativa, pouco precisa, da quantidade de matéria orgânica que pode sofrer decomposição.

Neste trabalho o teor em matéria volátil é determinado numa mufla a operar à temperatura de 550 °C. Este processo é designado por gaseificação, onde a amostra sofre uma combustão, libertando  $\text{CO}_2$  e produzindo cinza. A matéria volátil determinada não corresponde exatamente à quantidade total de matéria orgânica presente nas amostras, tendo em conta que,

que a perda de peso será não só devida á perda de matéria orgânica mas também a volatilização da água que se encontra fortemente retida pelas superfícies dos minerais da argila, se em vez de minerais de argila o solo apresentar uma elevada percentagem de ferro, este combinando-se com o oxigénio forma óxidos, aumentando o peso (Costa, 2004).

Após a determinação da humidade total das amostras de solo, foram utilizadas cerca de 20 g dessa amostra seca para a determinação do teor em voláteis na mufla. O primeiro passo consistiu na calcinação dos cadinhos de porcelana a 550 °C, durante 2 horas, para remover qualquer presença de material orgânico. De seguida a calcinação da amostra na mufla, à mesma temperatura de calcinação, durante 2 horas. O procedimento utilizado na determinação do teor de voláteis encontra-se no ponto C do Anexo I.

O teor em matéria volátil V [%bs] é calculado a partir da razão entre a massa de solo que se perdeu por gaseificação e a massa de amostra introduzida na mufla em base seca. O teor de voláteis das amostras de solo gaseificadas foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$V = \frac{(m_3 - m_4)}{(m_3 - m_b)} \times 100 \quad \text{Equação nº 4}$$

Onde:

V – teor em matéria volátil [% bs]

m<sub>b</sub> – massa do cadinho [g]

m<sub>3</sub> – massa do cadinho + amostra antes da mufla [g bs]

m<sub>4</sub> – massa do cadinho + resíduo depois da mufla [g bs]

## 8. Condutividade

A condutividade elétrica é uma forma rápida de determinar a quantidade de sais dissolvidos presentes nas amostras e assim avaliar de uma forma superficial a sua variação. Para o método da condutividade elétrica foi utilizado um eletrodo de condutividade com termopar incorporado, que fornece os dados de condutividade em [μS/cm] para uma temperatura de referência de 25°C.

## F. Caracterização de variáveis ambientais

### 1. Precipitação e temperatura ambiente

No processo de mobilização da cinza de biomassa aplicada no solo um fator importante é a precipitação pluviométrica, sendo por isso essencial a monitorização da precipitação durante todo o período de estudo. A temperatura ambiente é uma variável que condiciona a humidade do solo, pois quanto maior for a temperatura ambiente, maior será a perda de água por evaporação.

Para a monitorização da precipitação foi instalada uma estação meteorológica automática portátil em Roxico, a localidade mais próxima do terreno onde decorreu o estudo, esta permite a obtenção de vários dados climatéricos de hora a hora, tratando-se de um equipamento com um grau de precisão relativamente baixo.



## **G. Caracterização dos lixiviados e águas de percolação**

O procedimento de lixiviação do solo foi adaptado a norma ISO/TS 21268 – 2:2007, descrito no ponto E do Anexo I. A lixiviação do solo através deste procedimento foi realizada nas três amostragens de solo em todas as amostras recolhidas, bem como em duas amostras de cinza nas mesmas proporções. A norma especifica uma solução de cloreto de cálcio para a realização da lixiviação, mas com a necessidade de determinar a concentração de cloretos e cálcio nos lixiviados foram também realizadas lixiviações com água destilada. Segundo a norma utilizada, a lixiviação com  $\text{CaCl}_2$  teve como objetivo minimizar a lixiviação de matéria orgânica dissolvida. A baixa força iónica do lixiviante ( $\text{H}_2\text{O}$ ) favorece a desfloculação da argila e matéria orgânica.

As massas de amostras utilizadas foram secas em estufa a 105 °C até se obter massa constante. De acordo com a norma realizou-se a lixiviação do solo com uma razão L/S de 10L/Kg de matéria seca, usando 0,9 L para 0,09 Kg da fração de solo menor que 2 mm.

A agitação foi realizada durante seis horas, seguidas de sedimentação durante 24 horas, extração do sobrenadante e centrifugação deste durante 15 minutos a 2500 a 3000 rotações por minutos.

Foram obtidos 700 ml de lixiviado de cada amostra, 100 ml foram utilizados na determinação do teor de cloretos, 50 ml foram utilizados para determinação da amónia, 25 ml para determinação de fósforo, 25 ml para determinação de nitratos e 100 ml foram acidificadas com ácido nítrico e armazenados em frascos no frigorífico para posterior determinação da concentração de metais por espectrofotometria.

Da mesma forma foram armazenados 100 ml de todas as amostras de águas de percolação e acidificadas com ácido nítrico para posterior determinação da concentração de metais por espectrofotometria.

### **1. Fósforo Total**

O fósforo no solo encontra-se na fase sólida, nas formas orgânica e inorgânica e na fase líquida em formas inorgânicas, em solução, nesta solução está presente nas formas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , sendo esta fração solúvel que as plantas absorvem. No solo, o fósforo é pouco móvel, pois é firmemente retido não sendo um nutriente facilmente sujeito a perdas por percolação.

O método utilizado baseado no procedimento do SM 4500 P E, um método colorimétrico com adição de ácido ascórbico, descrito no ponto I do Anexo I.

### **2. Cloretos**

O cloro é um elemento que na natureza ocorre em solução aquosa enquanto ião cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) que é solúvel, podendo a sua concentração no solo é variar muito. O cloreto não é fixado pela matéria orgânica do solo ou pela argila e pode ser lixiviado facilmente do solo. É facilmente lixiviado a partir do perfil do solo, e transportado nas águas das bacias hidrográficas. O método selecionado para a determinação dos cloretos no lixiviados bem como nas águas de percolação baseou-se na utilização de um eléctrodo de ião cloreto (PEC, sem data), descrito no ponto F do anexo I, para além da prática, permite a obtenção de resultados de forma imediata e direta.

### 3. Nitratos e amónia

Embora o azoto ( $N_2$ ) se encontre em abundância na atmosfera na forma de gás (79,1%), nesta forma é quimicamente inerte e não disponível para os seres vivos. Geralmente as formas disponíveis de azoto para a nutrição dos seres vivos incluem as combinações amoniacais  $NH_4^+$  e nítricas  $NO_3^-$ . Para isso é preciso que ocorra a transformação de N para as formas minerais, sendo a conversão do N-orgânico para N- $NH_3$  chamada de amonificação e a etapa seguinte denominada de nitrificação,  $NO_3^-$ .

O azoto na forma de  $NO_3^-$  pode ser facilmente lixiviado, pois concentra-se à superfície do solo, a 20-25 cm onde é produzido por mineralização do azoto orgânico ou por aplicação de fertilizantes. O amónio pode ser absorvido pelas partículas de solo e, posteriormente, ser transformado em nitrato pelos microrganismos ou mesmo absorvido pelas plantas (White, 1997).

O método utilizado para a determinação de  $NO_3^-$  foi o método de redução em coluna de cádmio, descrito no ponto F do anexo I, o qual consiste na redução nitrato a nitrito, seguido de desenvolvimento de cor após a adição de um reagente de cor e posterior medição fotométrica a 543 nm.

Relativamente a amónia foi utilizado o método do eléctrodo seletivo com adição de padrão, descrito no ponto H do anexo I.

### 4. Metais

A monitorização da concentração dos metais mais facilmente mobilizáveis pela água, como o são em especial o potássio e o sódio, foi efetuada em amostras de lixiviados com  $CaCl_2$ , bem como o magnésio, manganésio e ferro. Apenas o cálcio não foi determinado nos lixiviados com  $CaCl_2$  e sim com  $H_2O$ , devido à presença de cálcio no reagente poderia influenciar os resultados. Os mesmos metais foram também determinados nas águas de percolação.

Recorreu-se à espectrofotometria de emissão atómica para o sódio e potássio, enquanto que para o cálcio, magnésio, ferro e manganésio foi usada a absorção atómica. Os procedimentos encontram-se descritos no ponto G do anexo I.



## IV. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos neste trabalho, seguidos de uma discussão.

### A. Caracterização da cinza

Durante este estudo foi realizado um lixiviado de cinza seguindo a mesma norma usada para os lixiviados de solo usando água destilada, não com o objetivo de obter a sua constituição em termos de elementos químicos mas com o objetivo de medir o pH e condutividade da cinza, encontrados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados de pH, condutividade e temperatura medida pelo condutivímetro.

	pH	Condutividade [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>Ci1</b>	11,86	1508	15,8
<b>Ci2</b>	11,83	1415	16,4

Estes resultados demonstram que a cinza possui um pH elevado, de 11,86 na réplica 1 e 11,83 na réplica 2. De acordo com Jacobson (2000), a cinza no seu estado natural possui propriedades que permitem aumentar rapidamente o pH e a concentração de sais, o que dificulta a sua aplicação, podendo causar danos à flora do solo. Por este motivo as cinzas são utilizadas como corretivos para solos ácidos. Como se pode verificar na Tabela 6, também a condutividade da cinza apresenta valores elevados de 1508 na réplica 1 e 1415 na réplica 2.

Os resultados de caracterização da cinza utilizada foram fornecidos por Tarelho *et al.*, (2012), sendo determinados elementos maioritários e minoritários por Fluorescência de raio X, sendo esta uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. A concentração de elementos maioritários encontra-se nas Figuras 11 e 12, enquanto que a concentração de elementos minoritários se encontra na Figura 13.

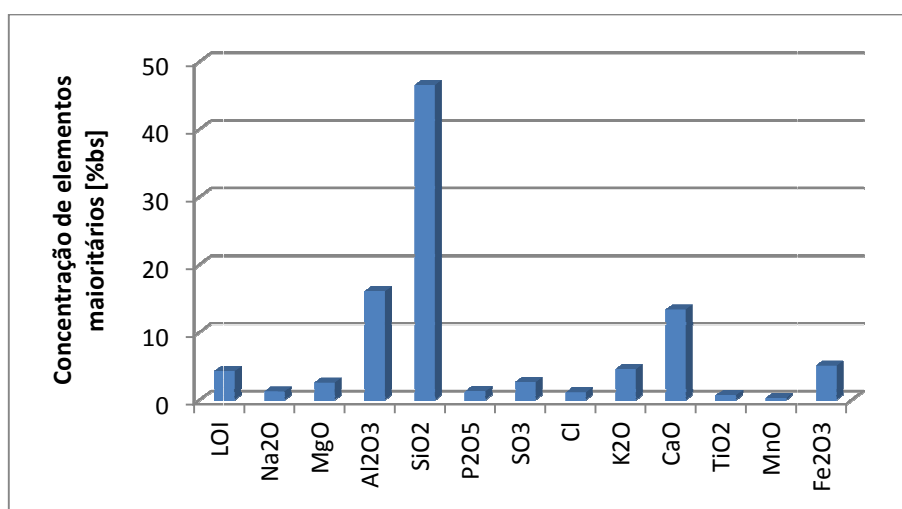


Figura 11: Resultados de elementos maioritários encontrados na cinza utilizada neste estudo, na fase de óxidos. (Tarelho *et al.*, 2012)

Como já foi referido as cinzas contêm óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos de vários metais, sendo os óxidos e hidróxidos mais solúveis e alcalinizantes do que os carbonatos de um corretivo, como o calcário calcítico e calcário dolomítico, que possuem apenas carbonatos de Ca e Mg, dissolvendo-se e reagindo mais rapidamente com o solo. Na Figura 11 pode visualizar-se que a cinza utilizada neste estudo possui teores elevados de silicatos, de  $Al_2O_3$  e CaO.

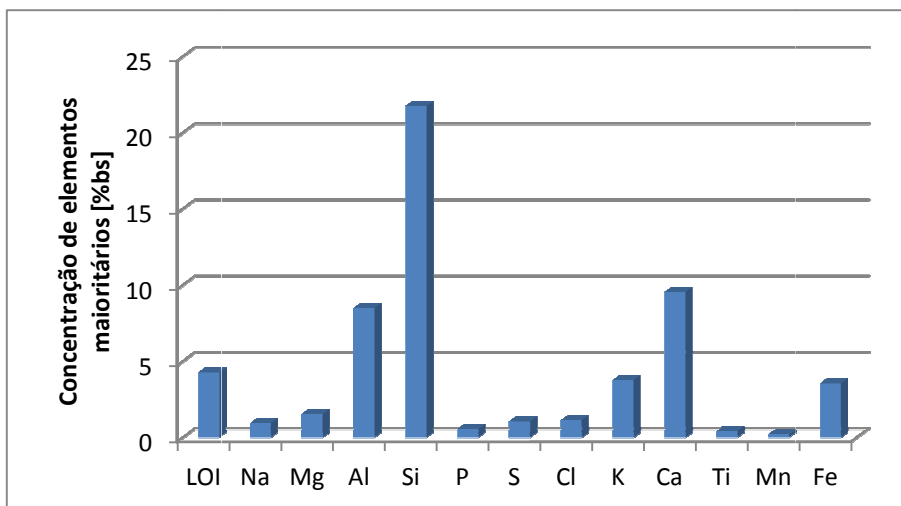


Figura 12: Elementos maioritários na cinza utilizada neste estudo (Tarelho *et al.*, 2012).

Os elementos que apresentam concentrações mais elevadas são a Si, Al, Ca, Fe e K. Concentrações elevadas de material inerte misturado com a biomassa contribui para a elevada concentração de Si. Outros elementos presentes nas cinzas são o S e Cl, sendo estes facilmente removidos pela água, devido à sua elevada solubilidade (Tarelho *et al.*, 2012). A fração de carvão (LOI) é pequena.

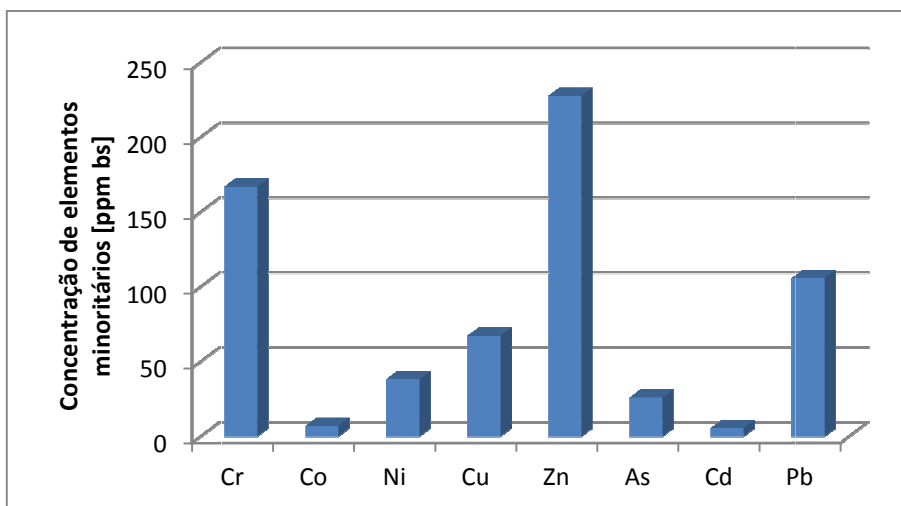


Figura 13: Resultados de elementos minoritários encontrados na cinza utilizada neste estudo (Tarelho *et al.*, 2012).

Relativamente a metais pesados como Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb, verificou-se que as concentrações mais elevadas se referem a elementos como o Cr, Zn e Pb, no entanto e tendo em conta o Decreto-Lei n.º 276/2009, legislação para aplicação de lamas de depuração aos solos, as

concentrações destes metais encontram-se abaixo do limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo, podendo a cinza ser aplicada ao solo.

Para além dos resultados disponibilizados em relação à cinza utilizada, foi efetuado neste estudo, como foi referido nos métodos, a determinação de elementos extraídos por lixiviação da cinza da mesma forma que foram realizados os lixiviados de solo, sendo que para além da determinação do pH e condutividade, foi também realizada a determinação de metais como o Ca, Mg, K, Na, Fe e Mn, através de espectrofotometria de absorção e emissão atómica, com objetivo da determinação de elementos solúveis em água, encontrando-se a concentração destes elementos nas Tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

Tabela 7: Resultados da determinação de cálcio nas amostras de lixiviado de cinza.

Amostras	Calibração	Absorvância	Fator de diluição	[Ca] [ppm]
Ci1	2	0,118	100	1788,591
Ci2		0,115	100	1732,448

Tabela 8: Resultados da determinação de magnésio nas amostras de lixiviado de cinza.

Amostras	Calibração	Absorvância	Fator de diluição	[Mg] [ppm]
Ci1	2	0,277	1	0,820
Ci2		0,293	1	0,874

Tabela 9: Resultados da determinação de potássio nas amostras de lixiviado de cinza.

Amostras	Calibração	Intensidade	Fator de diluição	[K] [ppm]
Ci1	2	21169	1	45,906
Ci2		20183	1	42,039

Tabela 10: Resultados da determinação de sódio nas amostras de lixiviado de cinza.

Amostras	Calibração	Intensidade	Fator de diluição	[Na] [ppm]
Ci1	2	28790	1	75,564
Ci2		28768	1	75,444

Tabela 11: Resultados da determinação de ferro nas amostras de lixiviado de cinza.

Amostras	Calibração	Absorvância	Fator de diluição	[Fe] [ppm]
Ci1	2	0,011	1	1,086
Ci2		0,008	1	0,38

Tabela 12: Resultados da determinação de manganésio nas amostras de lixiviado de cinza.

Amostras	Calibração	Absorvância	Fator de diluição	[Mn] [ppm]
Ci1	2	0,006	1	0,305
Ci2		0,009	1	0,884

O método utilizado na determinação destes elementos permite-nos verificar a solubilidade dos elementos da cinza, sendo o cálcio o elemento que apresenta concentrações mais elevadas no lixiviado, seguido do sódio e potássio.

## B. Caracterização do solo

### a) Análise granulométrica

Relativamente a análise granulométrica do solo realizada através de crivagem, sedimentação e pipetagem foi nos possível obter percentagens da fração grosseira, maior que 2 mm e da fração fina, menor que 2 mm, a partir de 50 g desta foram obtidas percentagens de areia, silte e argila, encontradas na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados da análise granulométrica efetuada à fração <2 mm, através de 50 g de solo.

	<b>C1B<sub>1</sub></b>	<b>C2B<sub>1</sub></b>	<b>C3B<sub>1</sub></b>
<b>% Areia</b>	36,85	57,41	48,16
<b>% Silte</b>	43	30,92	33,81
<b>% Argila</b>	20,15	11,67	18,03
<b>%Total</b>	100	100	100

Areia, silte e argila são as três frações texturais do solo que apresentam amplitudes de tamanho variáveis em função do sistema de classificação, contudo dois sistemas são considerados mais importantes no campo da pedologia, são eles o Sistema Norte-americano, desenvolvido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e o Sistema Internacional ou Atterberg desenvolvido pela Sociedade Internacional da Ciência do Solo (ISSS). Esta classificação foi efetuada recorrendo ao diagrama triangular de Atterberg. Em todas as amostragens a classificação foi Franco – Limoso.

Os elementos de dimensões maiores que 2 mm, denominados elementos grosseiros constituem um material praticamente inerte, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista físico, no entanto são determinantes no comportamento do solo, a sua presença afeta fortemente as propriedades físicas e químicas do solo e conseqüentemente o desenvolvimento das plantas. Sendo assim, estes elementos foram também contabilizados nesta análise granulométrica, sendo verificada uma elevada percentagem em ambas as três amostragens de solo (Tabela 14 e Figura 14).

Tabela 14: Resultado da análise granulométrica para as três amostras, valores apresentados em percentagem de massa de solo seco.

<b>Classe</b>	<b>Grosseira &gt; 2 mm</b>	<b>Areia Grossa 2 - 0,5</b>	<b>Areia Fina 0,5 - 0,063</b>	<b>Silte 0,063-0,004</b>	<b>Argila &lt;0,004</b>
<b>C1B<sub>1</sub></b>	53,76	8,55	8,45	19,91	9,329
<b>C2B<sub>1</sub></b>	49,24	14,10	15,12	15,64	5,90
<b>C3B<sub>1</sub></b>	29,07	17,94	16,23	23,98	12,79

Os elementos grosseiros atuam sobre o comportamento do solo e o crescimento das plantas, principalmente quando a sua proporção é elevada, estes elementos aumentam a permeabilidade, moderam a erosão e as perdas de água, se estão a recobrir o solo, há um menor armazenamento de água, uma menor quantidade de nutrientes assimiláveis e deformação no crescimento das raízes grossas. Enquanto que o silte possui uma velocidade de infiltração baixa, uma permeabilidade de média a baixa e um armazenamento de nutrientes médio. O silte tem considerável poder de retenção para a água e concorre para dificultar a penetração desta nos solos (Costa,2004).

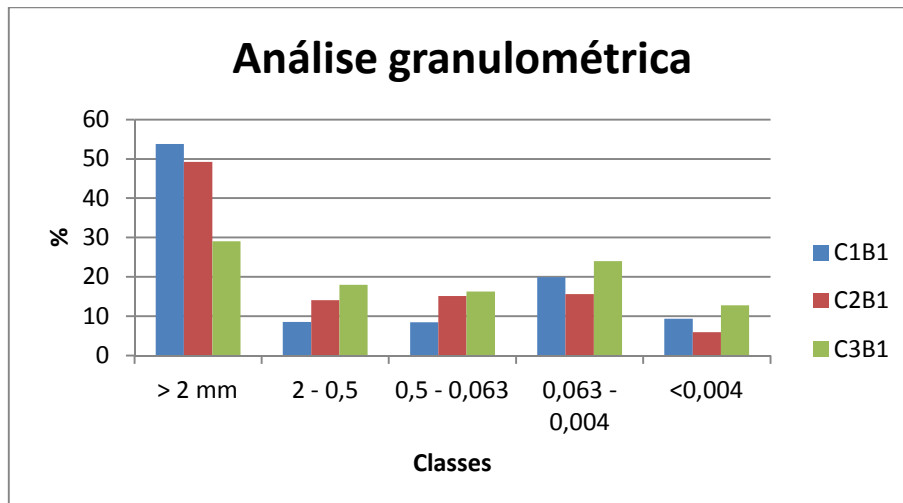


Figura 14: Gráfico de percentagem de cada fração obtida por análise granulométrica.

### b) Capacidade de campo

Sendo a capacidade de campo um parâmetro que mede a capacidade de um solo para reter a água, ou seja o teor de humidade que permanece num determinado solo após um longo período de drenagem gravitacional, neste trabalho o solo foi saturado e deixado drenar entre 24 a 48 horas. Esta foi medida em três amostras recolhidas da parcela sem tratamento com cinza, os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados da determinação da capacidade de campo das três amostragens efetuadas.

Amostra	Capacidade de campo (%)
C1B <sub>1</sub>	35,576
C2B <sub>1</sub>	27,893
C3B <sub>1</sub>	43,364

Os resultados da capacidade de campo demonstram que o solo em estudo tem uma capacidade para reter água entre 27,893 e 43,364 %.



### c) Teor de voláteis

A determinação do teor de voláteis foi realizada por calcinação das amostras depois de secas a 105 °C, este método também é utilizado para determinação da matéria orgânica total do solo, mas a perda de peso que se verifica, será não só devida à combustão da matéria orgânica mas também a volatilização da água que se encontra fortemente retida pelas superfícies dos minerais de argila, e água proveniente da destruição da estrutura destes e assim tal perda de peso representará uma medida grosseira do teor de matéria orgânica, o mesmo acontece se o solo possui uma percentagem elevada de ferro, pois o ferro combina-se com o oxigénio do ar formando óxidos, assim sendo este método torna-se deficiente para a determinação do teor de matéria orgânica (Costa, 2004).

O teor de voláteis ao longo das três amostragens encontra-se representado graficamente na Figura 15, nas amostras da parcela sem tratamento apresenta valores de 9,89 %, 7,57 %, 8,24 % enquanto que as amostras da parcela com tratamento apresentam valores de 13,23 %, 7,18 %, 9,82 %, os valores não apresentam diferenças significativas no entanto o valor 13,233% encontra-se mais elevado relativamente aos outros o que poderá ser devido a algum erro de operação e deve ser excluído.

Comparando estes valores com os valores de teor de matéria orgânica disponibilizados por André Fernandes (2012, Comunicação Pessoal) (Figura 16), através da determinação de CQO, pode verificar-se que este solo apresenta teores de matéria orgânica mais baixos relativamente ao método de calcinação utilizado na determinação de voláteis como seria de esperar, sendo que as amostras da parcela sem tratamento apresentam valores de 3,60 %, 4,66 %, 6,85 % e as amostras recolhidas da parcela com tratamento apresentam valores de 5,59 %, 3,57 %, 7,17 %, que demonstram que a perda de peso pelo método de calcinação, é não só devida à combustão da matéria orgânica mas também a volatilização da água que se encontra fortemente retida pelas superfícies dos minerais de argila, e água proveniente da destruição da estrutura destes.

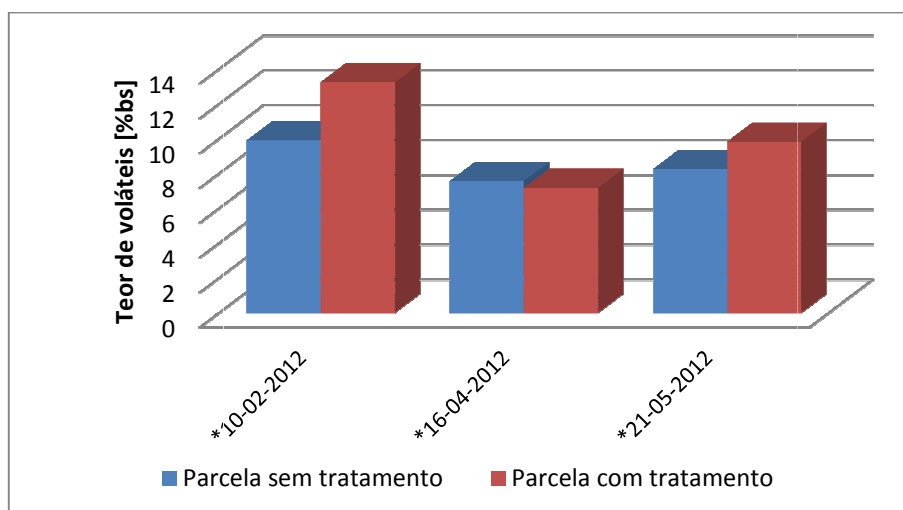


Figura 15: Gráfico das percentagens de voláteis obtidas para as três amostragens de solo.

A matéria orgânica do solo constitui uma fonte de elementos nutritivos para as plantas, principalmente azoto e em menor número fósforo e enxofre. Esta apresenta propriedades coloidais (carga elétrica negativa), que afeta a CTC do solo, sendo a CTC do húmus significativamente superior à dos minerais de argila, pelo que o aumento do nível de matéria orgânica tenderá a aumentar a CTC do solo. Os processos de decomposição de matéria orgânica

formam ácidos orgânicos e ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) responsável pela remoção de grandes quantidades de nutrientes por dissolução e lixiviação. Esta comparação entre métodos de determinação de matéria orgânica permite-nos concluir que este solo possui um teor de matéria orgânica baixo, próximo de 5 %, o que pode implicar uma baixa capacidade de troca catiónica.

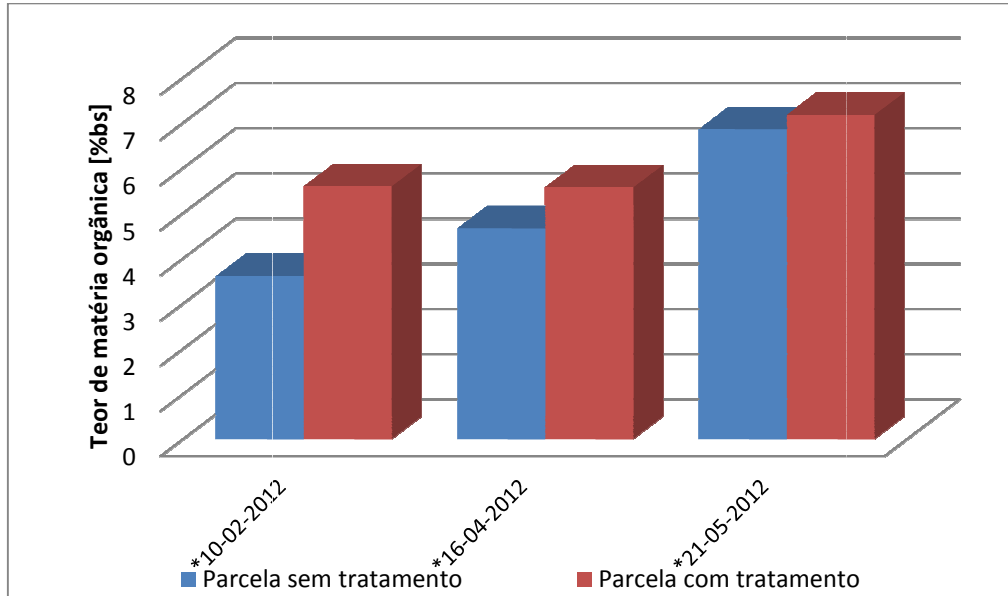


Figura 16: Teor de matéria orgânica, dados fornecidos por André Fernandes.

#### d) Teor de humidade e matéria seca

Depois de cada amostragem, as amostras foram levadas para laboratório, crivadas com o crivo de 2 mm, sendo que uma fração de cerca de 30g de cada amostra foi seca na estufa a 105 °C, para determinação do teor de humidade. Durante este processo foi realizado o registo do peso em cada uma destas etapas, permitiu a determinação da humidade total das amostras.

Como seria de esperar, a humidade total no solo está inerentemente ligada às condições ambientais que antecederam o momento da sua recolha. Nos resultados obtidos a perda de humidade foi bastante significativa variando entre 26,19 a 45,93 %, como se pode verificar na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados dos teores de humidade e matéria seca de todas as amostras de solo.

Amostras	% Massa seca	% Humidade
S1B <sub>1</sub>	72,22	38,47
S1B <sub>2</sub>	76,93	29,99
S1T <sub>3</sub>	68,53	45,93
S1T <sub>4</sub>	68,88	45,17
S2B <sub>1</sub>	79,34	26,19
S2B <sub>2</sub>	78,48	27,42
S2T <sub>3</sub>	78,02	28,19
S2T <sub>4</sub>	76,68	30,41
S3B <sub>1</sub>	73,73	35,62
S3B <sub>2</sub>	76,87	30,09
S3T <sub>3</sub>	70,10	42,65
S3T <sub>4</sub>	68,67	45,62

### e) Capacidade de troca catiónica

A determinação da CTC foi realizada de acordo com a norma ISO 23470:2007, através da extração com cobalto, com solo da terceira amostragem, aproveitando o solo seco obtido depois da determinação da humidade, bem como solo do ensaio de laboratório, tanto em amostras sem adição de cinza como em solos com adição de cinza. Segundo Varennes (2003), a troca catiónica influencia a quantidade de nutrientes disponíveis para as plantas e a sua retenção no solo, pois quando aplicados no solo ficam em parte adsorvidos, o que impede que sejam facilmente perdidos por lixiviação.

Os resultados da determinação de CTC<sub>Total</sub> apresentados na Tabela 17, demonstram que o solo em estudo apresenta valores de CTC muito baixos, abaixo de 3 cmol<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>. Relativamente à terceira amostragem de campo (S3B<sub>1</sub>, S3B<sub>2</sub>, S3T<sub>3</sub>, S3T<sub>4</sub>), pode verificar-se que os solos recolhidos da área com tratamento com cinza apresentam uma CTC ligeiramente mais elevada embora este efeito seja contrariado nas amostras do segundo ensaio de laboratório (LLabB<sub>1</sub>, LLabB<sub>2</sub>, LLabT<sub>3</sub>, LLabT<sub>4</sub>), sendo que as amostras sem aplicação de cinza apresentam valores ligeiramente mais elevados, embora as diferenças não sejam significativas.

Tabela 17: Resultados da CTC, através da extração com cobalto, medida em solo da terceira amostragem de campo e do segundo ensaio de laboratório.

Amostra	CTCTotal[cmol <sup>+</sup> /kg]
S3B <sub>1</sub>	1,307
S3B <sub>2</sub>	1,495
S3T <sub>3</sub>	2,029
S3T <sub>4</sub>	2,317
LLabB <sub>1</sub>	1,798
LLabB <sub>2</sub>	2,783
LLabT <sub>3</sub>	1,513
LLabT <sub>4</sub>	2,167
Branco	-

A norma seguida para a realização da determinação da CTC, para além da determinação da  $CTC_{Total}$ , permitia também a determinação dos catiões trocáveis por espectrofotometria de absorção/emissão atômica, com a soma das bases de troca e acidez trocável obter-se-ia um resultado igual ao da  $CTC_{Total}$  medida por extração com cobalto, no entanto a soma dos catiões trocáveis determinados, designada de  $CTC_{efectiva}$ , é mais elevada que a  $CTC_{Total}$ , o que indicia que poderá ter ocorrido um erro durante a determinação da CTC por extração com cobalto.

Os catiões de troca quantitativamente mais importantes e mais frequentes são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, alumínio e hidrogénio, sendo que os quatro primeiros são designados de bases de troca e são dominantes em solos de reação alcalina enquanto os dois últimos são dominantes em solos de reação ácida e são denominados de iões acídicos. Em caso de solos ácidos estes iões não se ligam com a mesma facilidade aos coloides do solo, sendo frequentemente admitida a seguinte ordem  $Al^{3+} \gg Ca^{2+} > Mg^{2+} \gg K^+ > NH_4^+ > Na^+$ , de acordo com o número de carga e raio iónico (Felícia Fonseca, 2000).

Os resultados da determinação de catiões trocáveis podem encontrar-se na Tabela 18, os quais revelam que o catião trocável predominante neste solo é o Al, sendo este um solo ácido, este ião liga-se mais facilmente aos coloides do solo. Relativamente às amostras de solo da terceira amostragem de campo, S3B<sub>1</sub>, S3B<sub>2</sub>, S3T<sub>3</sub> e S3T<sub>4</sub> não se verifica um aumento da  $CTC_{efectiva}$  após aplicação da cinza, sendo o  $Al^{3+}$  o catião trocável com concentração mais elevada. No ensaio de laboratório, com aplicação de uma dose de cinza mais elevada relativamente á dose aplicada no ensaio de campo verifica-se um aumento da  $CTC_{efectiva}$  nas amostras com aplicação de cinza LLabT<sub>3</sub> e LLabT<sub>4</sub>, sendo o cálcio o catião trocável predominante, apresentando valores de 7,458 e 7,346  $cmol^+ \cdot Kg^{-1}$  respetivamente.

Tabela 18: Resultados da determinação dos catiões trocáveis em solos da terceira amostragem de campo e da segunda amostragem de laboratório.

Amostra	[Ca] [cmol <sup>+</sup> /Kg]	[Mg] [cmol <sup>+</sup> /Kg]	[K] [cmol <sup>+</sup> /Kg]	[Fe] [cmol <sup>+</sup> /Kg]	[Mn] [cmol <sup>+</sup> /Kg]	[Al] [cmol <sup>+</sup> /Kg]	CTC efetiva [cmol <sup>+</sup> /Kg]
S3B <sub>1</sub>	0,113	0,047	0,006	0,181	0,129	3,002	3,428
S3B <sub>2</sub>	0,044	0,037	0,005	0,033	0,079	2,199	3,790
S3T <sub>3</sub>	0,443	0,116	0,007	0,079	0,040	2,449	3,138
S3T <sub>4</sub>	0,604	0,435	0,007	0,101	0,043	2,525	3,751
LLabB <sub>1</sub>	0,559	0,109	0,007	0,045	0,079	1,822	2,726
LLabB <sub>2</sub>	0,740	0,246	0,008	0,288	0,184	3,303	4,633
LLabT <sub>3</sub>	7,458	0,239	0,006	0,024	0,048	0,341	8,170
LLabT <sub>4</sub>	7,346	0,237	0,007	0,074	0,102	1,044	8,708
Branco	0,0333	0,005	0,000	0,004	0,000	-	0,042

Os solos ácidos apresentam baixas concentrações de bases, especialmente cálcio e magnésio, sendo o principal processo de retirada destes elementos do perfil do solo a lixiviação, através da água de percolação, que substitui as bases por hidrogénio e alumínio intensificando a acidificação.

Segundo alguns autores a adição de cinza ao solo aumenta a capacidade de troca catiónica e os teores de Ca, Mg e K, bem como soma das bases de troca, diminuindo o Al trocável

(Silva *et al.*, 2009; Moro & Gonçalves, 1995; Lundström *et al.*, 2003), já baixos teores de bases de troca implicam altos teores de Al trocável.

Para o cálculo dos valores de CTC efetiva, foram somadas as bases de troca (Ca, Mg, K e Na) e os iões ácidos (Fe, Al e Mn), assumindo que a CTC <sub>Efetiva</sub> é igual à CTC <sub>Total</sub> quando a determinação da CTC é realizada a pH igual a sete (Felícia Fonseca, 2000), efetuou-se o cálculo do grau de saturação em bases e grau de saturação em acidez com o resultado da CTC <sub>Efetiva</sub> calculada na Tabela 18. O Grau de Saturação em Bases (GSB), apresentado na Tabela 19 é definido como a relação percentual entre a soma das concentrações das bases de troca (Ca, Mg, K, Na e Mn) e a capacidade de troca catiónica (expressas em  $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Os valores mais baixos encontram-se em solos ácidos, pobres em bases, nos quais o complexo de troca apresenta elevado grau de saturação por iões hidrogénio e alumínio. O grau de saturação em bases tem reflexos diretos em dois aspetos da fertilidade do solo: influência a nutrição mineral das plantas e afeta a estrutura do solo.

Tabela 19: Determinação da soma de bases de troca, acidez de troca, grau de saturação em bases e grau de saturação em ácidos.

Amostras	$\Sigma$ Bases	GSB	$\Sigma$ Acidez	GSA
S3B <sub>1</sub>	0,167	4,793	3,311	95,21
S3B <sub>2</sub>	0,086	3,584	2,311	96,42
S3T <sub>3</sub>	0,566	18,056	2,570	81,94
S3T <sub>4</sub>	1,046	28,153	2,669	71,85
LLabB <sub>1</sub>	0,675	25,742	1,947	74,26
LLabB <sub>2</sub>	0,994	20,845	3,774	79,15
LLabT <sub>3</sub>	7,702	94,903	0,414	5,10
LLabT <sub>4</sub>	7,589	86,146	1,220	13,85

Um GSB baixo significa que há pequenas quantidades de catiões, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , a saturar as cargas negativas dos coloides e que a maioria delas está neutralizada por  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ . O solo nesse caso provavelmente será ácido, podendo até conter alumínio em nível tóxico às plantas. A dominância dos baixos valores de GSB está em paralelo com a reação do solo, dado que a maioria das amostras dos solos analisados tinha valores de pH bastante baixos.

No conjunto das amostras analisadas, o GSB geralmente tem valores mais baixos devido à baixa concentração de bases de troca e à elevada saturação do complexo de troca pelo ião  $\text{Al}^{3+}$ . Os valores de GSB mais altos encontram-se em solos com pH mais elevado embora abaixo de pH igual a sete (LLabT<sub>3</sub> e LLabT<sub>4</sub>), sendo que a estas amostras foi adicionada cinza, o que aumentou a pH do solo e também a sua CTC, com uma concentração de bases de troca mais elevadas, sobretudo  $\text{Ca}^{2+}$ .

Num estudo realizado por Nkana *et al.* (1998), um ensaio de vegetação com azevém em solos ácidos, onde foram aplicadas doses crescentes de cinza verificaram que a cinza provocou um aumento significativo de bases no complexo de troca, particularmente magnésio e potássio coincidindo estes resultados com um trabalho de Pita (2009) o qual estudava o efeito das cinzas da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa na fertilidade de dois solos ácidos e no crescimento da cultura do milho.

### C. Aplicação de cinza no campo

Os resultados obtidos nas amostras recolhidas no campo englobam complementarmente o registo da evolução da quantidade de água da chuva responsável pela lixiviação de elementos da cinza de biomassa aplicada e variação da temperatura ambiente durante o período de estudo. Foi também feita a caracterização de lixiviados e águas de percolação.

#### 1. Análise da precipitação pluviométrica

Uma vez que a mobilização de elementos da cinza de biomassa aplicada em solo florestal, estudada neste trabalho é largamente influenciada pelas condições meteorológicas, será indispensável avaliar a precipitação pluviométrica que se abateu sobre a área em estudo, e assim relacionar os resultados obtidos para cada parâmetro analisado, identificar momentos distintos da queda de chuva e procurar relacioná-los com os momentos de amostragem e os resultados que obtivermos da sua análise. A precipitação diária e acumulada podem ser observadas na Figura 17 e 18.

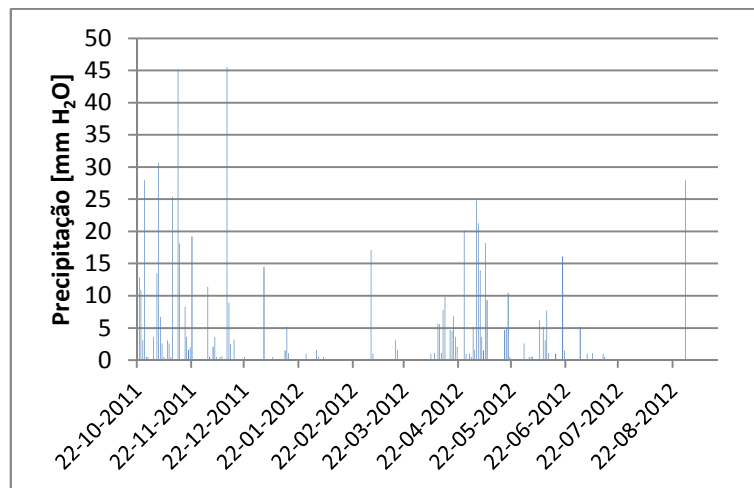


Figura 17: Representação gráfica de dados de precipitação diária, no intervalo de tempo em que decorreu a realização deste trabalho.

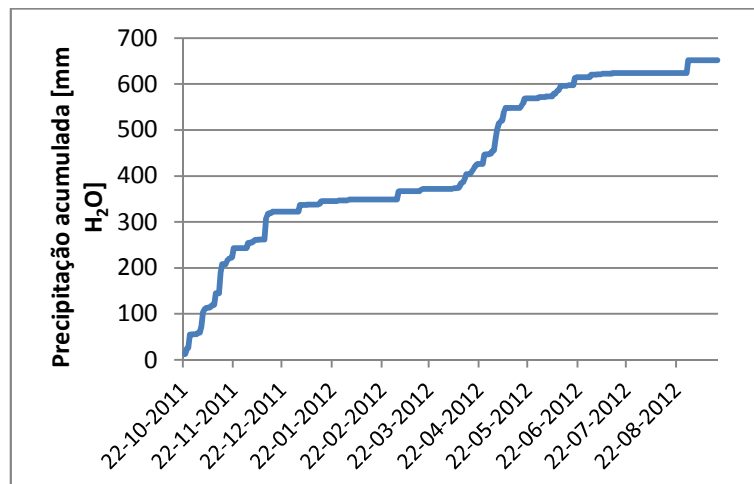


Figura 18: Dados de precipitação acumulada no intervalo de tempo em que decorreu o estudo.

Os dados apresentam alguns intervalos de tempo sem precipitação. Observando o gráfico da precipitação diária, pode verificar-se que entre a aplicação de cinza, dia 11 de Fevereiro e a segunda amostragem de solo, dia 16 de Abril ocorreu alguma precipitação, na ordem de 55 mm H<sub>2</sub>O, no entanto quando comparada com o período entre a segunda e a terceira amostragem, dia 21 de Maio, foi mínima, apresentando este período uma precipitação de 165 mm H<sub>2</sub>O. Este facto indica que poderá ter ocorrido maior lixiviação de elementos da cinza neste período. A temperatura média diária encontra-se representada na Figura 19.

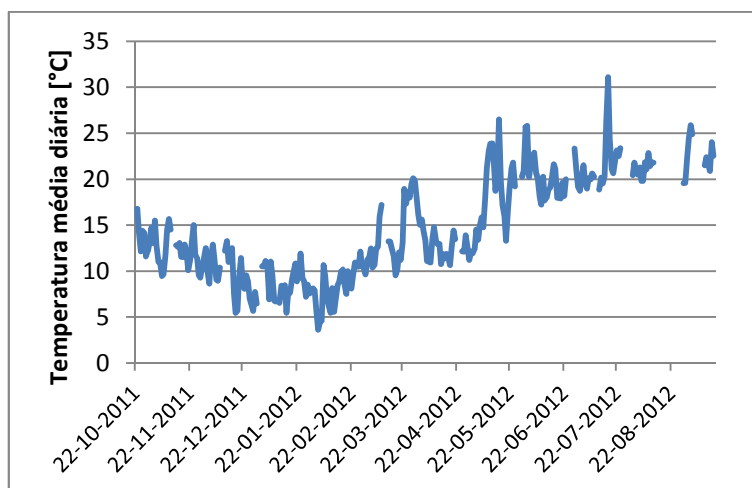


Figura 19: Dados da temperatura média diária no intervalo de tempo em que decorreu o estudo.

A temperatura média diária, da primeira amostragem, dia 10 de Fevereiro para a segunda, dia 16 de Abril varia entre 5 a 20 °C, enquanto da segunda para a terceira amostragem, dia 21 de Maio varia entre 10 e 26 °C aproximadamente. Aumentando assim a temperatura ao longo deste estudo. Podendo esta de certa forma influenciar a humidade do solo em estudo.

## 2. Caracterização dos lixiviados e águas de percolação

### a) pH

O pH das amostras de lixiviados de solo e águas de percolação do ensaio de campo foram monitorizados à medida que foram recolhidas as amostras e preparados os lixiviados (Tabela 20 e 21 e Figura 20). O pH fornece indícios das condições químicas gerais do solo. Solos com acidez elevada, ou seja, baixos valores de pH, geralmente apresentam pobreza em bases especialmente cálcio e magnésio, elevado teor de alumínio tóxico, excesso de manganês e alta fixação de fósforo nos colóides de alumínio do solo. O pH do solo é o indicador de uma situação biológico-físico-química (Ronquim, 2010). Como se pode verificar através da Tabela 18, na determinação da CTC da segunda amostragem o solo possui elevados valores de alumínio em comparação com iões como o cálcio e magnésio.

Segundo os intervalos de pH estabelecidos pelo USDA, os valores de pH obtidos para este solo, com e sem aplicação de cinza encontram-se designados de solos extremamente ácidos ou muito fortemente ácidos, apresentando por isso condições desfavoráveis, possível toxicidade por Al<sup>3+</sup> e baixa biodisponibilidade de elementos nutritivos.

Tabela 20: Resultados da determinação de pH dos lixiviados com H<sub>2</sub>O das três amostragens.

	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>
	Amostragem	Amostragem	Amostragem
LB <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O	4,57	4,24	4,23
LB <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	4,86	4,38	4,49
LT <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	4,79	4,63	4,43
LT <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	5,17	4,52	4,47

Os resultados de pH obtidos antes e após aplicação de cinza demonstram que houve um pequeno aumento de pH. No entanto este ligeiro aumento de pH pode estar relacionado com a dose baixa de cinza aplicada ao solo. A redução do pH entre a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> amostragem é explicada pelo crescimento das espécies vegetais na primavera, consumindo nutrientes, também as raízes alteraram o pH do solo através da libertação de iões H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>, dependendo da adsorção de catiões ou aniões, sendo esta mais acentuada nas amostras de solo sem tratamento com cinza.

 Tabela 21: Resultados da determinação da do pH, nas amostras de água de percolação da 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> amostragem.

	Amostragens						
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	7 <sup>a</sup>
AB	6,42	5,31	5,27	5,48	5,23	5,26	5,2
AT	6,38	5,81	6,26	6,41	5,83	5,94	6,2
AR		7,23	7,21	6,99	7,15	6,41	7,22
AL		7,14	7,31	8,04	6,7	7,06	9,82

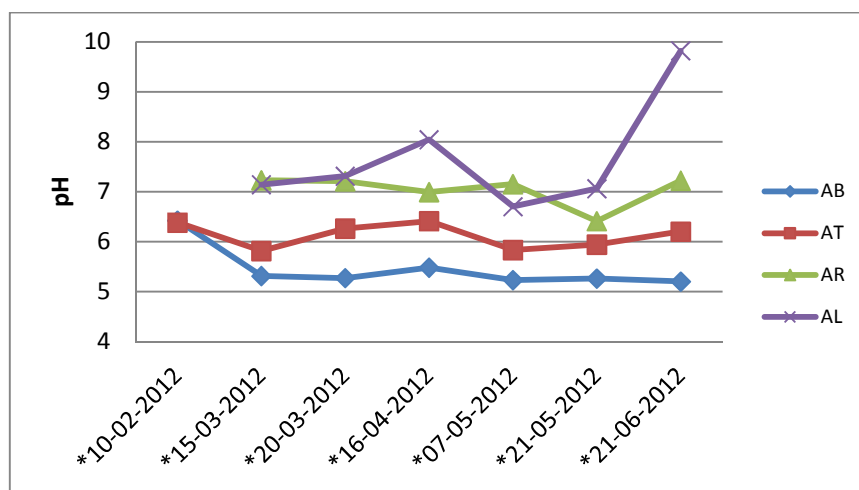


Figura 20: Evolução do pH das amostras de água em 4 pontos de amostragem, para as sete datas de amostragem.

Os valores de pH relativos às águas encontram-se representados Figura 20, onde se verifica que as amostras recolhidas da lagoa AL, apresentam um pH mais elevado em relação às outras amostras, durante as sete amostragens, este varia entre 6,7 a 9,82, como seria de esperar visto existirem peixes nesta lagoa, sendo que a pH's baixos nenhum peixe sobrevive, devendo o



pH ideal que conserve a vida aquática variar entre 6 e 9, os valores de pH mais elevados referem os picos de fotossíntese nesta lagoa. Seguido do curso de água, AR com valores entre 6,41 e 7,23 em todas as amostragens.

As amostras de água de percolação da parcela com cinza relativamente às amostras retiradas da parcela sem cinza, possuem o pH relativamente mais elevado em todas as amostragens, no entanto todos inferiores a sete.

### b) Condutividade

A determinação da condutividade elétrica foi realizada á medida que foi realizada a lixiviação do solo e recolhidas amostras de águas de percolação, sendo esta medida logo a seguir à lixiviação, utilizando um eléctrodo de condutividade com termopar incorporado, que fornece os dados de condutividade em  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para uma temperatura de referência de 25°C, estes dados foram depois convertidos para  $\text{dS}/\text{m}^{-1}$  para a condutividade do solo.

A cinza possui uma condutividade elevada, no entanto no ensaio de campo não se verifica o efeito da cinza na condutividade do solo, podendo verificar-se este facto na Tabela 22.

Tabela 22: Resultados da determinação da condutividade das amostras de lixiviado de solo com H<sub>2</sub>O das três amostragens.

	1ª	2ª	3ª
	Amostragem	Amostragem	Amostragem
LB <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O	0,072	0,083	0,103
LB <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0,052	0,058	0,072
LT <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0,08	0,06	0,077
LT <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	0,066	0,069	0,087

No que se refere às águas de percolação, águas do curso de água e lagoa os resultados encontram-se apresentados na Tabela 23. A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir corrente elétrica, depende das concentrações iónicas e da temperatura, indicando a quantidade de sais existentes. Esta também fornece uma boa indicação das modificações na composição da água, especialmente na sua concentração mineral, embora não forneça nenhuma indicação das quantidades relativas a vários componentes.

Tabela 23: Resultados da determinação da condutividade, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem.

	Amostragens						
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª
AB	128	129	130,8	130	129,4	125,5	128
AT	162	167	165,8	162	129,6	129,8	168
AR		206	209	224	104,9	103,9	139
AL		56	58	66	55,4	53,9	65

A condutividade elétrica é mais alta em águas com maior quantidade de sais, ou seja, menos puras, sendo a água pura má condutora de elétrica, porém sua capacidade de solvência das substâncias, principalmente de sais, faz com que as águas naturais tenham, em geral, alto poder de condutividade elétrica. Esta condutividade depende do tipo de mineral dissolvido bem como da sua concentração. O aumento da temperatura também eleva a condutividade. Neste estudo foi efetuada a medição da condutividade em água bidestilada utilizada para a lixiviação do solo e posterior medição da condutividade do solo, sendo esta de  $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

A condutividade das amostras de água de percolação recolhidas do local da parcela à qual foi adicionada cinza, verificou-se que se encontram ligeiramente mais elevadas relativamente ao do local sem cinza, possuindo uma maior concentração de sais. No entanto a condutividade maior refere-se às amostras recolhidas do curso de água, sendo a condutividade mais baixa na ordem dos  $50$  a  $60 \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-1}$  é relativa as amostras retiradas do lago.

### c) Cloretos

A determinação da concentração de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) solúveis no solo partiu de um processo de lixiviação deste num meio aquoso, neste caso água bidestilada. Obtido um lixiviado, recorreu-se então ao uso do eletrodo seletivo do ião cloreto para a determinação da sua concentração em padrões e amostras de lixiviados e águas de percolação.

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de  $1$  a  $1000$  ppm de  $\text{Cl}^-$  encontram-se no ponto 1 do Anexo III.

Foram analisadas três amostragens, quatro lixiviados em cada uma, dois obtidos a partir de solo ao qual se tinha adicionado cinza ( $\text{LT}_3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LT}_4\text{H}_2\text{O}$ ) e dois sem cinza ( $\text{LB}_1\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LB}_2\text{H}_2\text{O}$ ). A partir da Figura 21 pode visualizar-se uma concentração mais elevada em ambas as amostras, no solo da parcela com tratamento, a partir da primeira amostragem, ainda sem adição de cinza em nenhuma das parcelas. Durante o período de tempo entre as duas amostragens, ocorreu alguma precipitação, ocorrendo lixiviação de  $\text{Cl}^-$  pela água, visto o  $\text{Cl}^-$  ser muito solúvel e facilmente perdido por lixiviação. Na terceira amostragem ocorreu um aumento da concentração de  $\text{Cl}^-$  em qualquer uma das amostras.

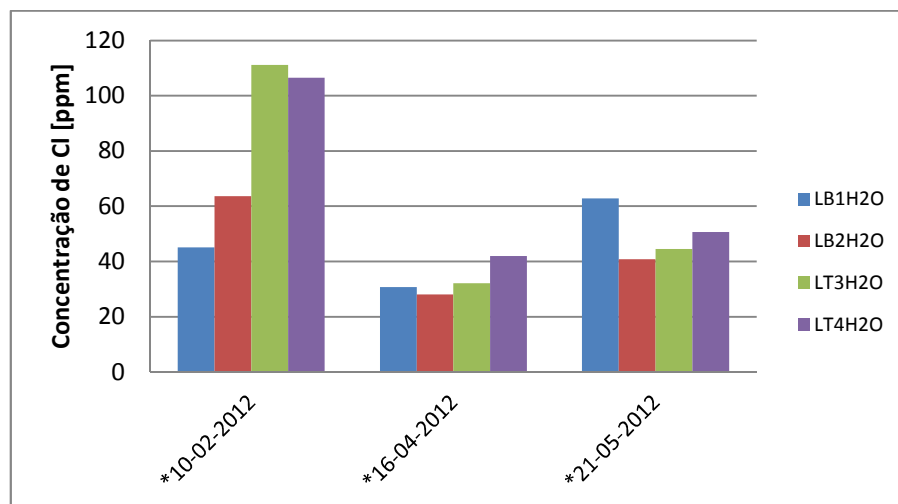


Figura 21: Evolução da concentração de cloretos em lixiviados (com  $\text{H}_2\text{O}$ ) de amostras de solo colhidas nas datas indicadas, apresentadas em  $\text{mg Cl}^-/\text{kg solo}$ .

Relativamente às águas de percolação, pode verificar-se através da Figura 22 que a concentração de cloretos é mais elevada nas águas de percolação e águas do curso de água do que nas águas da lagoa. As águas de percolação retiradas do local de amostragem da parcela com aplicação de cinza apresentam uma concentração de cloretos mais elevada, aumentando esta da primeira para a terceira amostragem e diminui a partir da terceira amostragem, verificando-se um aumento da precipitação sentida a partir da terceira amostragem (20-03-2012) e portanto a lixiviação de  $\text{Cl}^-$ , sendo este um elemento muito solúvel, podendo este máximo ser resultante de lixiviações de cloreto contido na cinza. Os dois locais de recolha de águas de percolação mostravam diferenças visíveis, apresentando condições de captação de água diferentes, sendo o local de recolha da parcela sem aplicação de cinza uma poça mais profunda, recebendo água percolada de maiores distâncias, enquanto no local de recolha de água da parcela com cinza encontra-se uma poça mais superficial, captando água de menores distâncias. No entanto, apresentando a parcela com tratamento uma maior concentração de cloretos nos lixiviados do solo é normal que se verifique uma maior lixiviação deste e por consequência uma maior concentração deste elemento nas águas de percolação deste ponto de amostragem, embora não se demonstre os efeitos da aplicação da cinza nesta parcela, verifica-se que os cloretos são facilmente lixiviados pela água da chuva, apresentando este elemento uma solubilidade elevada.

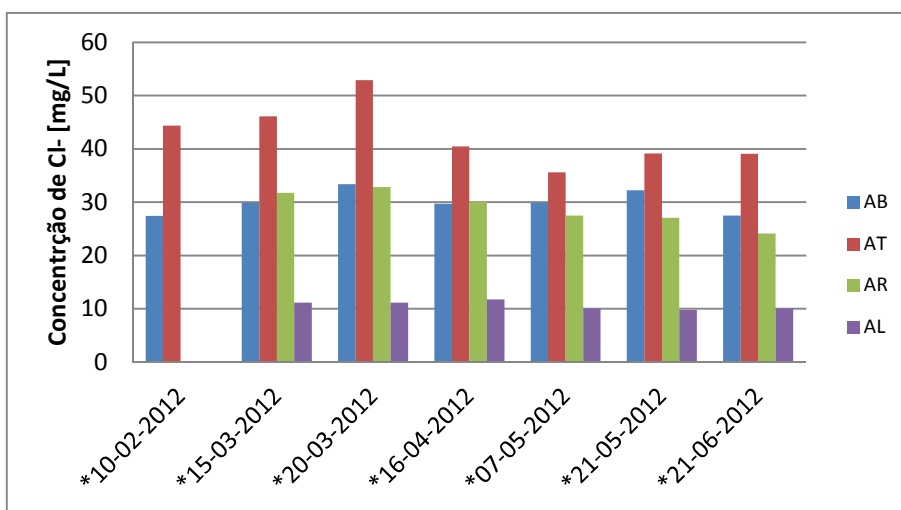


Figura 22: Evolução da concentração de  $\text{Cl}^-$  em amostras de água recolhidas em quatro locais, nas sete datas de amostragem.

#### d) Nitratos

A determinação da concentração de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) solúveis no solo partiu de um processo de lixiviação destes num meio aquoso (solução de  $\text{CaCl}_2$ ). Obtidos os lixiviados, recorreu-se então ao método de redução em coluna de cádmio e posterior leitura no espectrofotómetro a 543 nm para a determinação da sua concentração em padrões e amostras tanto de lixiviados de solo como águas de percolação.

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0,1 a 1,0 ppm de  $\text{N-NO}_3^-$  encontram-se no ponto 3 do Anexo III.

O azoto é um dos nutrientes essenciais as plantas que não se encontra na cinza. Segundo Demeyer *et al.*, (2001), elementos como o carbono e nitrogénio são geralmente oxidados e transformados em gases durante a combustão.

Os nitratos como já foi referido são obtidos por nitrificação do ião amónio, a concentração de nitratos no solo pode justificar-se tanto pela nitrificação do ião amónio como por lixiviação de nitratos de terrenos agrícolas acima do local em estudo. Ao longo das três amostragens houve diminuição de nitratos por estes serem facilmente lixiviados pela precipitação e absorvidos pela vegetação que cresce na primavera, como se pode verificar na Figura 23. No entanto estes resultados não nos levam a concluir uma maior concentração de nitratos aquando da aplicação da cinza. As amostras com maiores concentrações são relativas à parcela sem tratamento com cinza, nomeadamente LB<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub>, podendo ser devidas a erros analíticos.

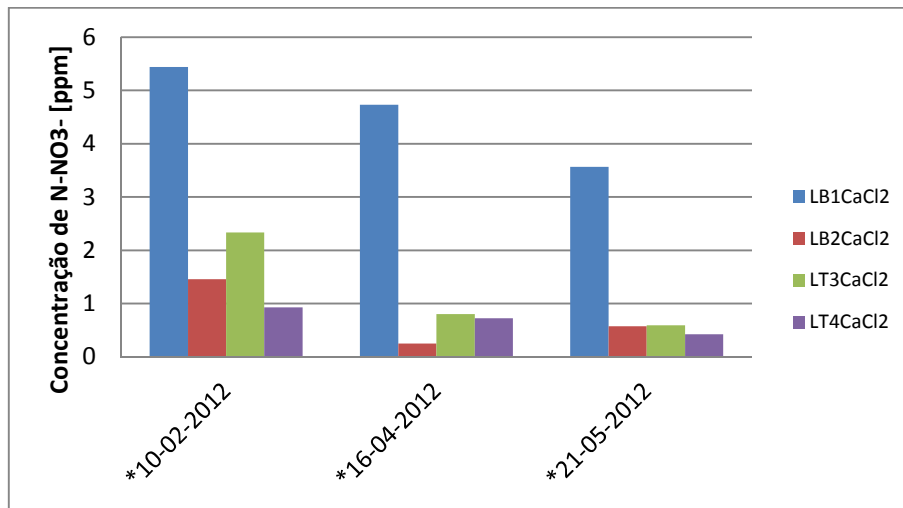


Figura 23: Evolução da concentração de nitratos em lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo recolhidas nas datas indicadas, apresentadas em mg N/kg solo.

No que se refere às águas de percolação, como já foi anteriormente referido as condições de captação nos dois pontos de amostragem de águas de percolação são visivelmente diferentes, sendo o ponto de amostragem da parcela sem cinza uma poça mais profunda o que indica que capta águas de grandes distâncias, enquanto o ponto de amostragem da parcela com aplicação de cinza é mais superficial, recebendo esta água de distâncias mais curtas. Esta diferença de condições de captação é visível na concentração de nitratos (Figura 24), sendo que na água recolhida do ponto da parcela sem tratamento com cinza é bem mais elevada que no ponto da parcela com cinza, indicando que esta concentração pode ser devida a águas de percolação de terrenos agrícolas acima da nossa área de estudo, enquanto o outro ponto de amostragem recebe água de percolação do solo florestal, menos concentrado em nitratos. As amostras relativas à lagoa não apresentam nitrato na sua composição, o mesmo acontece com o curso de água, apresentando um pico nas amostras recolhidas dia 07-05-2012, bem como o ponto de amostragem da parcela com aplicação de cinza, podendo este ser efeito da precipitação sentida ao longo destes dias. O ião nitrato praticamente não é absorvido na matriz do solo sendo este facilmente perdido por lixiviação (Varenes, 2003; White, 1997).

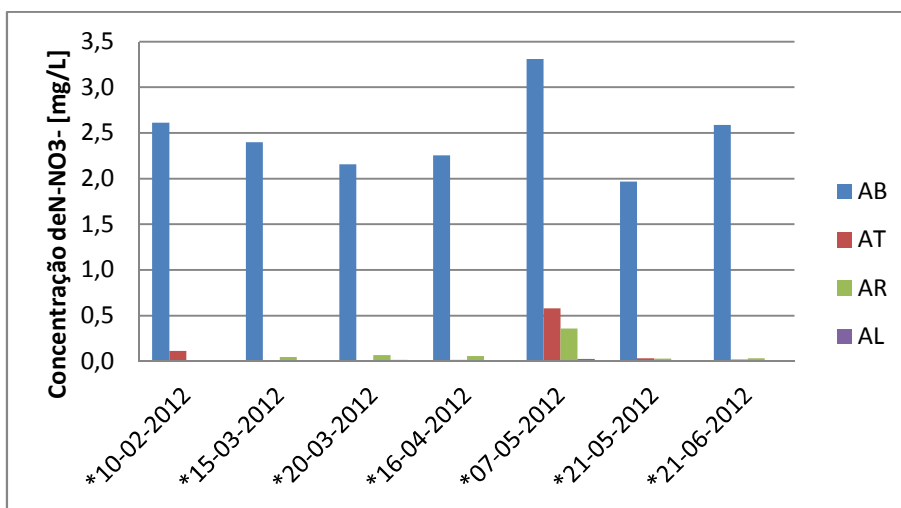


Figura 24: Evolução da concentração de nitratos em amostras de água recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas.

### e) Amónia

Durante o período de tempo em que se recolheram amostras de solo e foram efetuadas as lixiviações destas, a determinação da amónia ( $\text{NH}_3$ ) foi uma análise à qual se foi dando prioridade, sendo realizada no próprio dia das amostragens, mesmo quando o volume de amostras disponível era reduzido.

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0,5 a 50,0 ppm de  $\text{N-NH}_3$  encontram-se no ponto 2 do Anexo III.

Como já foi referido anteriormente, o azoto é o único nutriente essencial as plantas que não é detetado nas cinzas, a mineralização de compostos orgânicos azotados leva à formação do ião amónio pelo processo de amonificação realizado por vários fungos e bactérias. Em solução aquosa encontra-se em equilíbrio com o amoníaco.

As concentrações de  $\text{N-NH}_3$  das amostras de lixiviados de solo encontram-se na Figura 25, podendo verificar-se que a concentração da amónia nas amostras de lixiviado da primeira amostragem, dia 10-02-2012, é muito elevada em todas as amostras, não sendo de excluir um possível erro analítico. Da segunda para a terceira amostragem ocorreu um pequeno aumento da concentração de amónia, que pode estar relacionado com o aumento da temperatura e da atividade biológica, não tendo este aumento a ver com a aplicação da cinza no solo.

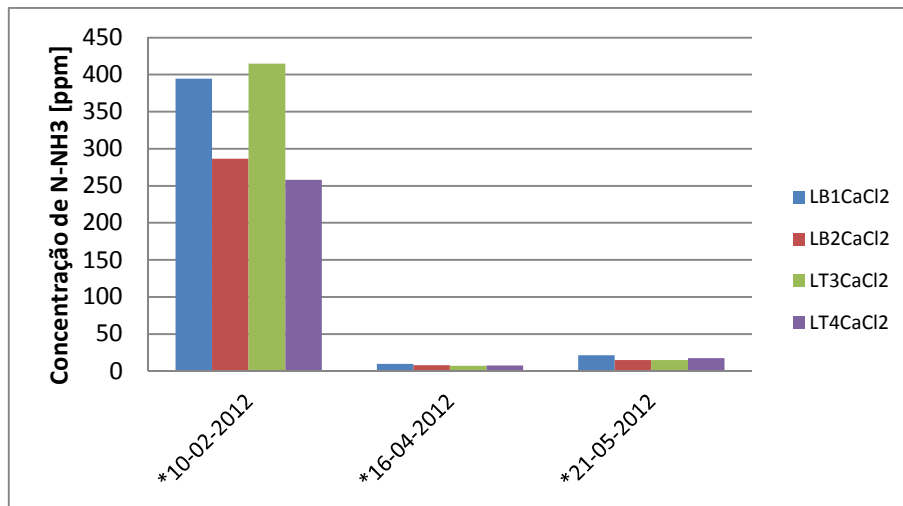


Figura 25: Concentração de N-NH<sub>3</sub> nos lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentada em mg N/kg solo.

Segundo Demeyer *et al.*, (2001), Geibe *et al.*, (2003) e Lundström *et al.*, (2003), quando um corretivo alcalinizante é aplicado ao solo, os efeitos não se repercutem só a nível químico, surgindo também alterações a nível da atividade biológica nomeadamente mineralização e nitrificação. O aumento do pH do solo resulta num aumento da nitrificação, que no caso de solos ricos em matéria orgânica, poderá conduzir à produção de elevadas concentrações de nitratos, aumentando os riscos de perda de azoto por lixiviação.

As baixas concentrações de nitratos no solo e mais elevadas concentrações de NH<sub>3</sub> provam que o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> é mais facilmente lixiviado do solo que o NH<sub>3</sub>, sendo este mais facilmente absorvido pelos colóides do solo.

Esta análise nas águas de percolação, água do curso de água e lagoa foi realizada no próprio dia das amostragens e não foram obtidos resultados positivos.

#### f) Fósforo

A determinação de fósforo foi realizada recorrendo ao método do ácido ascórbico e determinação colorimétrica a um comprimento de onda de 880 nm. A determinação na primeira amostragem por motivos de erros de operação não é apresentada. Durante a determinação do fósforo pode-se verificar que as amostras após adição do reagente combinado não apresentavam cor azulada como era de esperar, dependendo da concentração de fósforo nas amostras, sendo a cor azulada mais intensa para amostras com maiores concentrações de fósforo, no entanto estas amostras apresentavam uma cor amarelada, embora não muito intensa, o que pode justificar a leitura de absorvância destas amostras, sendo a concentração de fósforo nestas amostras muito baixa, como se pode verificar através da Figura 26.

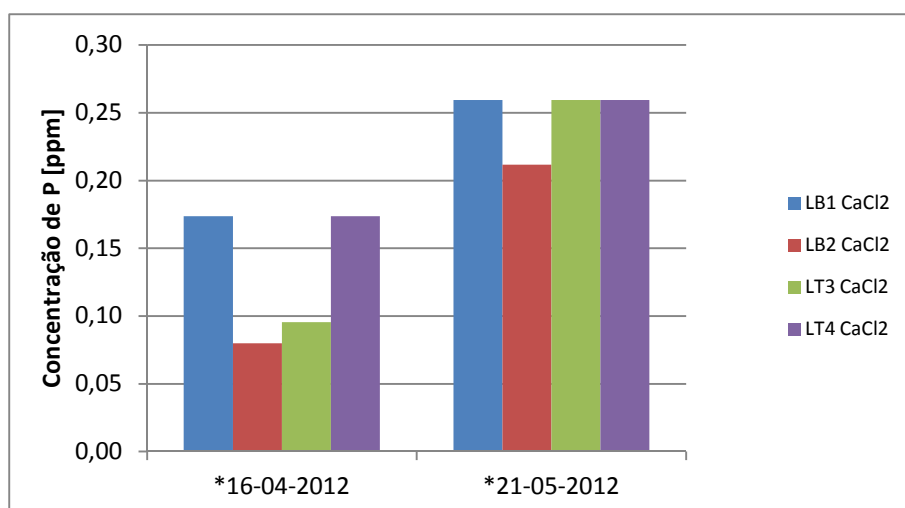


Figura 26: Concentração de fósforo nos lixiviados (com  $\text{CaCl}_2$ ) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas.

Como já foi referido anteriormente, em condições de reação ácida a moderadamente ácida, os óxidos de ferro e alumínio apresentam-se preferencialmente com cargas positivas, sendo assim capazes de reter em sua superfície vários tipos de aniões, incluindo os iões fosfato. (Volkswies e Raji, 1977; Novais *et al.*, 1991). A matéria orgânica pode influenciar a adsorção de P, diminuindo a capacidade do solo em adsorver P, bloqueando os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de Fe e Al, no entanto a percentagem de matéria orgânica neste solo é baixa, facto que pode aumentar a adsorção de fósforo no alumínio.

A concentração de fósforo nas águas de percolação é muito baixa encontrando-se abaixo dos valores do primeiro padrão utilizado. Solos com acidez elevada, normalmente apresentam alta fixação de fósforo nos colóides do solo. Segundo Varennes (2003) a adsorção do fósforo ocorre para todos os valores de pH, embora solos muito ácidos podem conter teores elevados de iões alumínio, ferro ou magnésio em solução que reagem como fósforo formando compostos insolúveis.

### g) Metais

A monitorização da concentração de metais foram determinadas nas amostras de lixiviados de solo no final de todas as amostragens, sendo estas preservadas com ácido nítrico em frascos e conservadas num local fresco. Na determinação do sódio e potássio recorreu-se à espectrofotometria de emissão atómica, enquanto que para o cálcio, magnésio, ferro e manganês foi utilizada a absorção atómica. Os procedimentos estão descritos no ponto E do Anexo I.

#### Potássio

As rectas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 10,0 ppm de K encontram-se no ponto 7 do Anexo III.

A concentração de potássio ao longo das três amostragens, apresentada na Figura 27, não nos permite verificar qualquer efeito da aplicação da cinza ao solo, embora uma das amostras com concentração mais elevada seja uma amostra recolhida do solo com aplicação de cinza,  $\text{LT}_3\text{CaCl}_2$ , seguida de uma amostra recolhida da parcela à qual não foi adicionada cinza,  $\text{LB}_1\text{CaCl}_2$ .

O potássio é um elemento facilmente lixiviado do solo, podendo por isso verificar-se uma diminuição da concentração de K em todas as amostras na segunda amostragem.

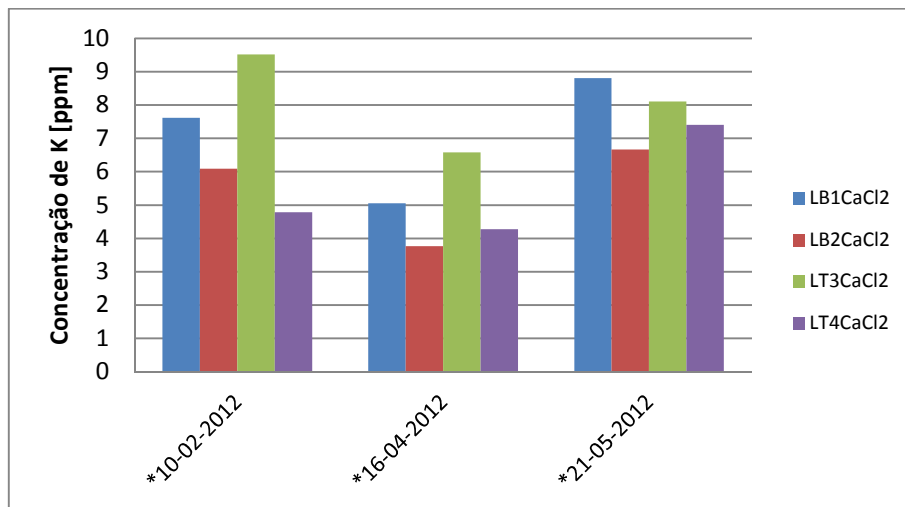


Figura 27: Concentração de potássio nos lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg K/kg solo.

A concentração de potássio nas amostras de águas de percolação bem como as amostras do curso de água apresentaram valores baixos e constantes ao longo das sete amostragens, como se pode verificar na Figura 28. O potássio é um elemento químico abundante na crosta terrestre, mas normalmente ocorre em pequena quantidade nas águas subterrâneas, pois é facilmente fixado pelas argilas e intensivamente consumido pelos vegetais. Apenas as águas recolhidas do lagoa apresentaram concentrações mais elevadas. A queima de biomassa na localidade rural onde está localizada a lagoa pode ser um fator para explicar estas concentrações mais altas.

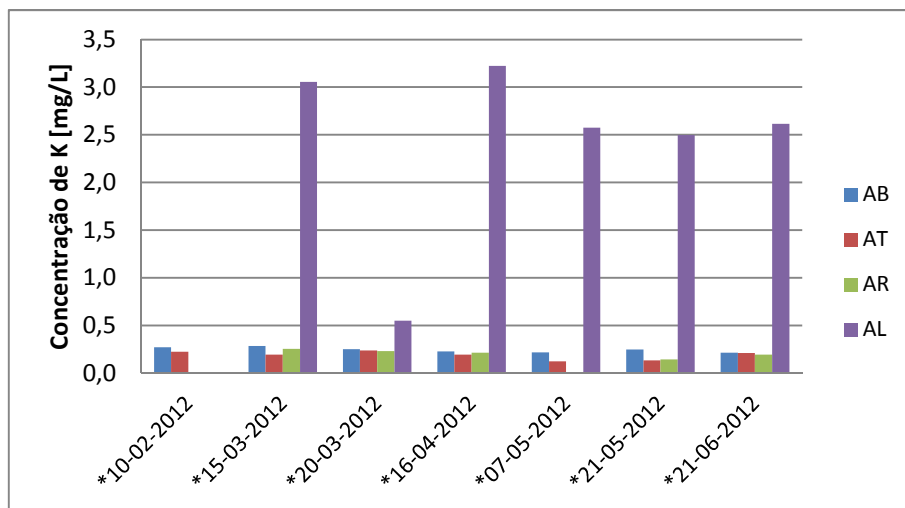


Figura 28: Evolução da concentração de potássio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas.



### Sódio

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 10,0 ppm de Na encontram-se no ponto 8 do Anexo III.

A concentração de sódio nas amostras de lixiviados, representadas graficamente na Figura 29, começou por ser mais elevada na primeira amostragem, nas duas amostras da parcela com tratamento com cinza, no entanto a cinza ainda não tinha sido aplicada ao solo aquando da recolha destas amostras e foi diminuindo nas duas amostragens seguintes. Relativamente as amostras da segunda amostragem as amostras com aplicação de cinza L2T<sub>3</sub>CaCl<sub>2</sub> e L2T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub> apresentam uma concentração de sódio mais elevada, 2,2 e 2,3 ppm respetivamente quando comparadas com as amostras sem adição de cinza L2B<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub> e L2B<sub>2</sub>CaCl<sub>2</sub>, com concentrações de 1,8 e 1,7 ppm, no entanto este facto não se deve aplicação da cinza no solo visto que já era mais elevada na primeira amostragem, na qual a cinza ainda não tinha sido adicionada ao solo. Na terceira amostragem todas as amostras apresentam concentrações semelhantes.

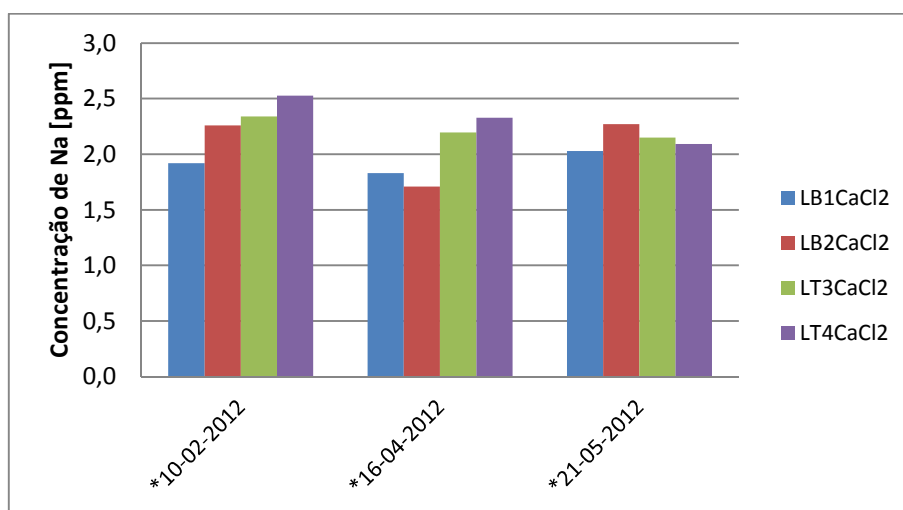


Figura 29: Concentração de sódio nos lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Na/kg solo.

O sódio é um elemento químico quase sempre presente nas águas subterrâneas. As suas fontes principais são minerais (feldspatos), pouco resistentes aos processos intempéricos, principalmente os químicos, sendo os sais formados nestes processos muito solúveis. No entanto as águas de percolação das parcelas com e sem tratamento com cinza são as que apresentam concentrações mais elevadas. As concentrações de sódio das águas de percolação do ensaio de campo quando comparadas com a água de percolação do ensaio de laboratório são baixas, verificando-se alguma lixiviação deste elemento a partir do solo, o que explica a diferença de concentração para a lagoa. As amostras de água recolhidas da lagoa são as que apresentam uma menor concentração de sódio, oscilando entre 0,6 e 0,8 mg.L<sup>-1</sup>, seguida das amostras do curso de água oscilando estas entre 1,0e 1,2 mg.L<sup>-1</sup>, como se pode verificar na Figura 30.

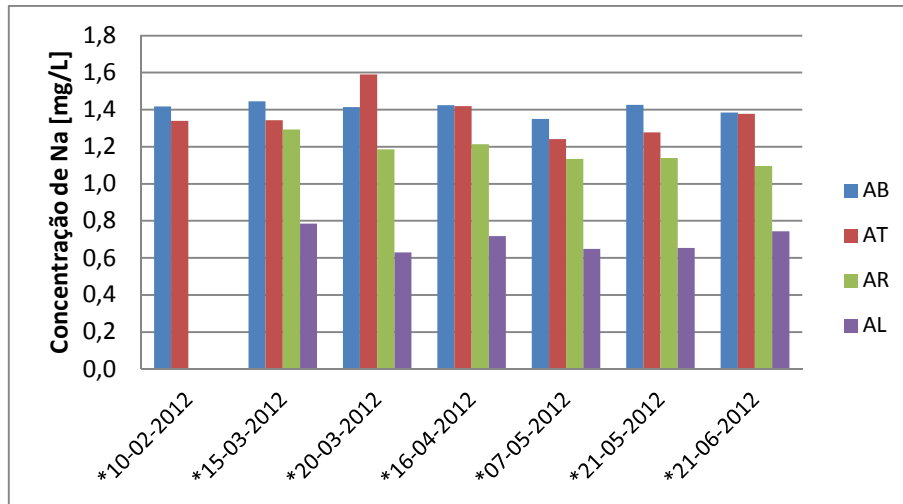


Figura 30: Evolução da concentração de sódio em amostras de águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas.

### Cálcio

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 5,0 ppm de Ca encontram-se no ponto 5 do Anexo III.

A concentração de cálcio é mais elevada ao longo das três amostragens nos solos recolhidos da parcela à qual se adicionou cinza, como se pode verificar na Figura 31, no entanto na primeira amostragem ainda não se tinha efetuado o tratamento com cinza e este facto verifica-se, ou seja, a elevada concentração de Ca no solo com aplicação da cinza não se deve à aplicação de cinza no solo.

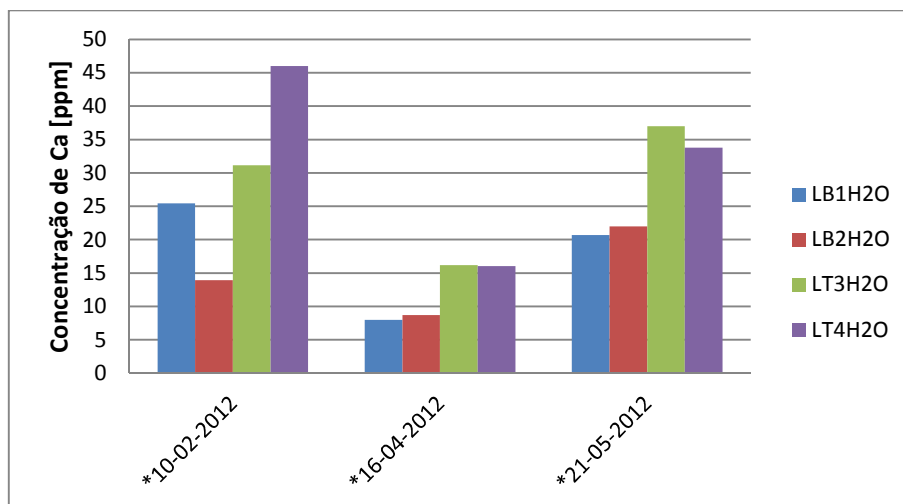


Figura 31: Concentração de cálcio nos lixiviados (com H<sub>2</sub>O) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Ca/kg solo.

As concentrações de cálcio nas amostras de água de percolação recolhidas relativas aos pontos de recolha das parcelas com e sem tratamento com cinza encontram-se constantes ao longo das sete amostragens, com concentrações próximas de zero, como se pode verificar através da Figura 32, mostrando que apesar do solo ácido não ocorre a lixiviação de bases como o cálcio. Relativamente à água da lagoa a concentração de cálcio encontra-se constante ao longo das sete amostragens, por volta de 4 mg.L<sup>-1</sup>. A concentração mais elevada é a do curso de água desde a

segunda amostragem, havendo uma diminuição a partir da quarta amostragem. Esta variação pode ser atribuída à influência de outras rochas sedimentares sobre a água recolhida na lagoa e que corre no rio.

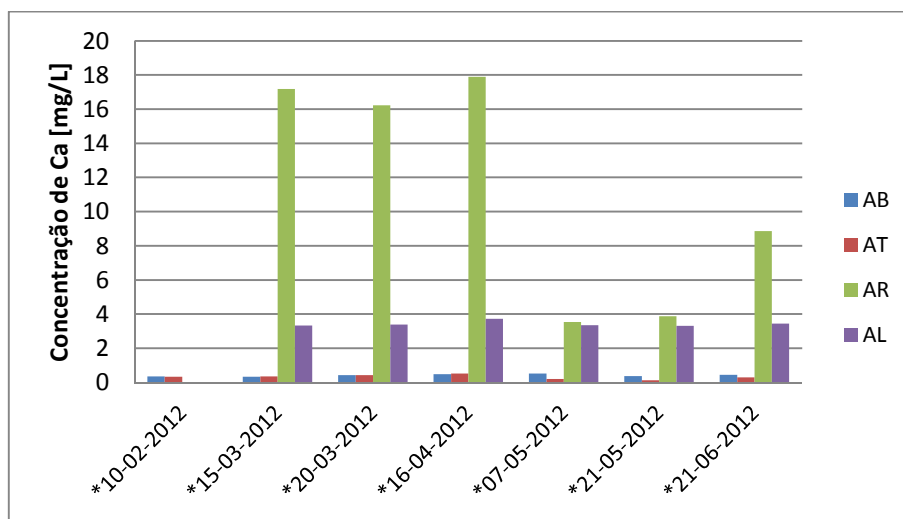


Figura 32: Evolução da concentração de cálcio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas.

A acidificação do solo é um processo que vai ocorrendo à medida que os nutrientes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^{+}$  retidos nas partículas de minerais de argila e colóides orgânicos, vão sendo lixiviados para a solução do solo, ou seja, a água do solo, e substituídos por hidrogênio ou alumínio, no entanto os dois pontos de recolha de águas de percolação possuem concentrações de cálcio próximas de zero como já foi referido.

### **Magnésio**

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 1,0 ppm de Mg encontram-se no ponto 6 do Anexo III.

Da mesma forma que o cálcio, a concentração de magnésio encontra-se mais elevada nas amostras de solo da parcela à qual se adicionou cinza ao longo das três amostragens, como se pode visualizar na Figura 33, no entanto na primeira amostragem foram amostras recolhidas antes da aplicação da cinza no solo. Na segunda amostragem há uma diminuição da concentração nas quatro amostras de solo voltando a aumentar na terceira amostragem.

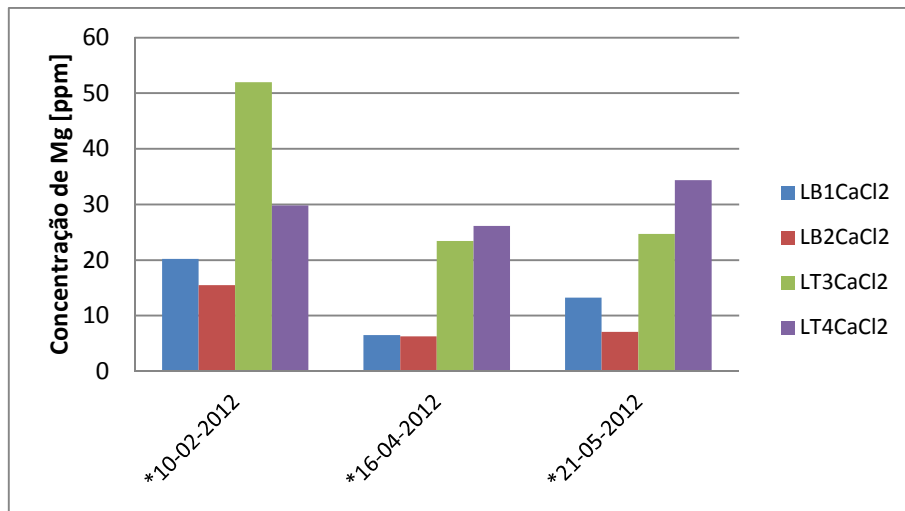


Figura 33: Concentração de magnésio nos lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Mg/kg solo.

A concentração de magnésio da água do lago permaneceu constante ao longo das sete amostragens com uma concentração de 0,5 mg.L<sup>-1</sup>, como se pode verificar na Figura 34. O mesmo aconteceu com a água de percolação do ponto de amostragem da parcela à qual não foi adicionada cinza permanecendo com uma concentração de 3,0 mg.L<sup>-1</sup> ao longo das sete amostragens. As concentrações que se apresentam mais elevadas são as do ponto de amostragem da parcela à qual foi adicionada cinza, apresentando uma diminuição na terceira voltando a aumentar na quarta, sendo este um elemento da cinza aplicado a um solo ácido com baixa capacidade de troca catiónica é um elemento facilmente lixiviado. O mesmo acontece para as concentrações da água recolhida do curso de água, embora com uma menor concentração. Comparando estes resultados com os obtidos para o cálcio verifica-se que o local do ensaio o solo permite a lixiviação de magnésio e não de cálcio.

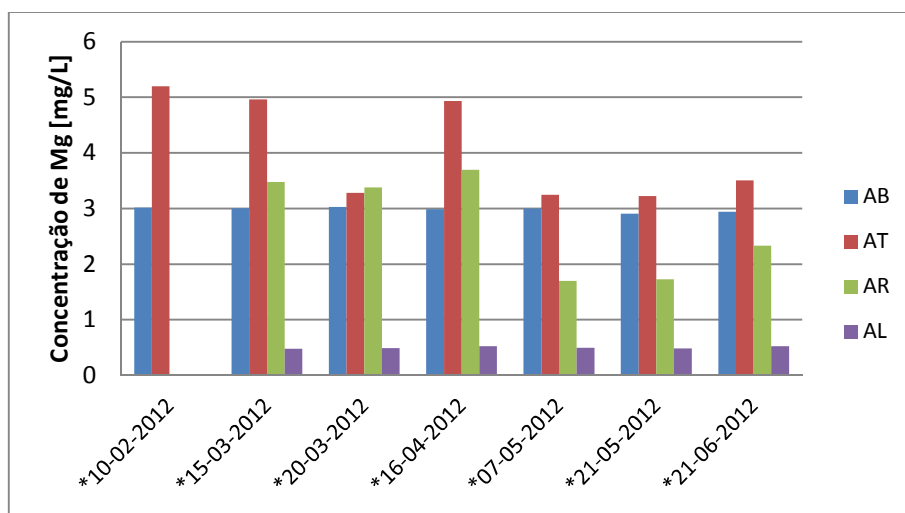


Figura 34: Evolução da concentração de magnésio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas.

### Manganésio

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 2,0 ppm de Mn encontram-se no ponto 10 do Anexo III.

A concentração de manganésio é mais baixa nas amostras da parcela com tratamento com cinza na primeira amostragem, seguindo-se um aumento na concentração destas e uma diminuição nas amostras da parcela sem tratamento. Já da segunda para a terceira amostragem verifica-se um aumento da concentração deste elemento no solo da parcela sem tratamento e uma diminuição numa das amostras da parcela com tratamento, como se pode verificar na Figura 35.

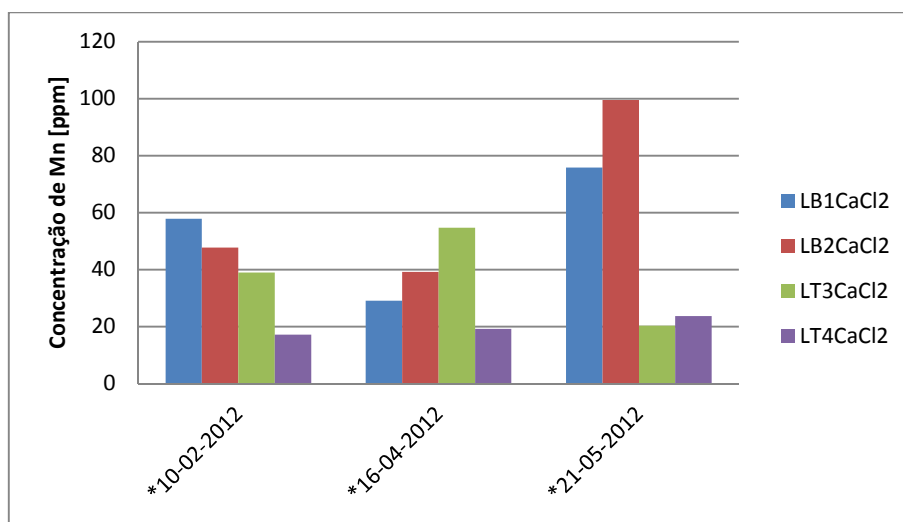


Figura 35: Concentração de manganésio nos lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas.

A concentração de manganésio nas amostras de água de percolação recolhidas do ponto da parcela á qual se adicionou cinza encontram-se mais elevadas que todas as outras, aumentando após a aplicação da cinza.

Relativamente as amostras de água do curso de água, lago e do ponto de amostragem da parcela sem cinza a concentração destas permaneceram mais ou menos constantes ao longo das sete amostragens, com concentrações baixas, verificando-se este facto na Figura 36.

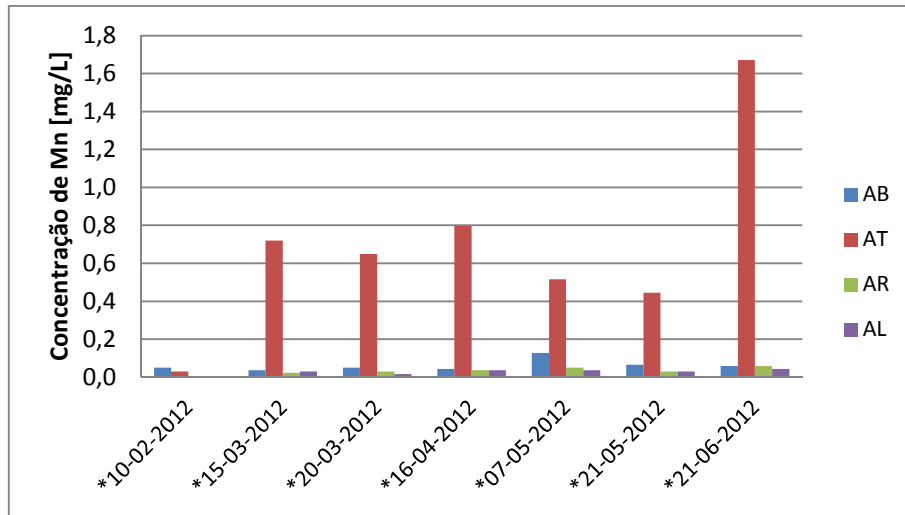


Figura 36: Evolução da concentração de manganésio em amostras águas recolhidas em 4 pontos de amostragem nas datas indicadas.

### Ferro

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 6,0 ppm de Fe encontram-se no ponto 9 do Anexo III.

As formas cristalinas mais abundantes no solo são a geotite ( $\alpha$ -FeOOH) sendo esta a mais comum, conferindo ao solo uma cor amarelada, esta cor foi visualizada nas amostras de solo que foram recolhidas ao longo das três amostragens, embora também se visualizassem amostras mais acastanhadas. No entanto a concentração de ferro é mais elevada numa das amostras da parcela sem adição de cinza LB<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub>, aumentando ao longo das três amostragens, como se pode verificar na Figura 37. Também amostra LT<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub>, da parcela com aplicação de cinza vai aumentando ao longo das três amostragens. Não se verificando portanto qualquer efeito da aplicação de cinza no solo, ao contrário do observado com Mn.

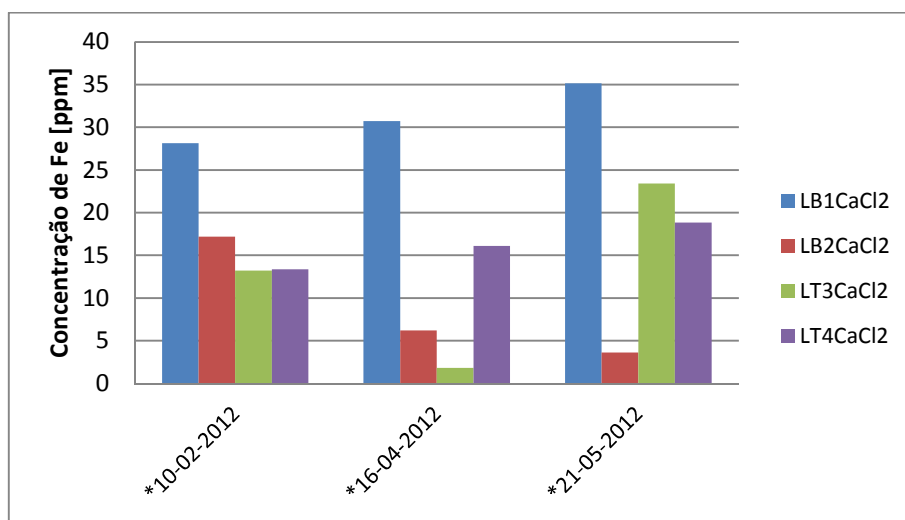


Figura 37: Concentração de ferro nos lixiviados (com CaCl<sub>2</sub>) de amostras de solo, recolhidas nas datas de amostragem indicadas, apresentadas em mg Fe/kg solo.

Relativamente à concentração de ferro nas amostras de águas de percolação, curso de água e lago foram obtidos resultados abaixo do limite de deteção, por esse motivo não vão ser apresentados neste trabalho.

O ferro quando encontrado em águas naturais de pH baixo e ausência de oxigénio, encontra-se sob formas quimicamente reduzidas  $Fe^{2+}$ , solúveis, sem cor, quando o material é oxidado pelo ar ou pela existência de cloro, os minerais são precipitados conferindo à água uma aparência de vermelho a preto. As formações de precipitados estão então associadas a reações de oxirredução envolvendo iões  $Fe^{2+}$  presentes nas águas, favorecidas pelo pH e pela presença de agentes oxidantes como oxigénio e cloro e redutores como a matéria orgânica. Nos locais de recolha de águas de percolação era visível a presença de precipitados de ferro, sendo estes insolúveis.

## D. Aplicação da cinza em laboratório

No ensaio de laboratório foram recolhidas quatro colunas de solo de 0-20 cm de profundidade, em tubos de acrílico, da área à qual não se tinha aplicado tratamento com cinza. Destas apenas duas das colunas foram tratadas, com objetivo de verificar os efeitos da aplicação da cinza. Como já foi referido anteriormente, a dose de cinza aplicada neste ensaio, foi superior à do ensaio de campo, sendo esta de  $1\text{kg.m}^{-2}$ . Após aplicação da cinza foi adicionada água por gotejamento às colunas de modo a verificar os efeitos desta na mobilização de elementos da cinza, posteriormente recolhida e analisada. Depois deste ensaio foram extraídos elementos ao solo das quatro colunas segundo a norma de lixiviação, ISO/TS 21268-2:2007 (E) e analisados os lixiviados de solo.

### 1. Caracterização dos lixiviados e águas de percolação

#### a) pH e condutividade

A determinação do pH e condutividade foi realizada após o ensaio de laboratório nas águas de percolação e após a lixiviação do solo das quatro colunas de solo. Relativamente à condutividade observou-se um aumento na água percolada das colunas com tratamento com cinza, como se pode verificar na Tabela 24, devido ao facto da cinza apresentar uma condutividade mais elevada.

Tabela 24: Resultados da determinação de pH nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.

Amostra	pH	Condutividade [ $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ]
ALabB <sub>1</sub>	5,87	50
ALabB <sub>2</sub>	5,49	35
ALabT <sub>3</sub>	4,46	354
ALabT <sub>4</sub>	4,67	340

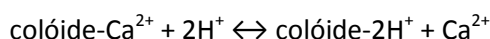
Relativamente às águas de percolação verificou-se uma diferença de tonalidade entre as amostras, enquanto as amostras às quais não se adicionou cinza apresentavam uma coloração amarelada, as amostras com tratamento apresentavam-se incolores, como se pode visualizar na Figura 38. Este facto pode estar relacionado com a diferença de pH, mais elevado nas amostras de água de percolação das colunas sem tratamento com cinza.



Figura 38: Água de percolação do ensaio de laboratório, cores com e sem cinza.



Com a libertação de iões acídicos como o  $H^+$  através das águas de percolação e adsorção de iões como o  $Ca^{2+}$  pelo solo é provocada uma diminuição do pH nas águas de percolação, A<sub>LabT<sub>3</sub></sub> e A<sub>LabT<sub>4</sub></sub>, aumentando o pH do solo destas colunas, como se pode verificar na Tabela 25, como comprovado por vários autores (Mandre *et al.*, 2006; Zimmermann *et al.*, 2002; Moro & Gonçalves, 1995; Park *et al.*, 2005; Nkana *et al.*, 2002; Pita, 2009)). O aumento de pH do solo, quando comparado ao pH do ensaio de campo é mais elevado devido á dose aplicada neste ensaio ser também esta mais elevada. Também é verificado um aumento da condutividade do solo devido aplicação da cinza.



Segundo Varennes (2003), concentrações elevadas de catiões polivalentes, sobretudo iões cálcio e alumínio favorecem a floculação das argilas, devido às partículas se poderem aproximar, permitindo a formação de ligações entre as moléculas orgânicas adsorvidas nos minerais.

A formação e a estabilização dos agregados do solo ocorrem mediante a atuação de processos físicos, químicos e biológicos que, por sua vez, atuam por mecanismos próprios, nos quais são envolvidas substâncias que agem na agregação e na estabilização (Silva & Mielniczuk, 1997a). A predominância do ião cálcio no complexo de troca, além de promover floculação adequada das argilas, contribui para intensa atividade biológica que favorece a formação de agregados. Por outro lado, com a predominância de sódio ou potássio no complexo de troca, ocorre dispersão excessiva dos colóides e, conseqüentemente, perda da estabilidade dos agregados (Fassbender, 1986).

A aplicação da cinza aumentou a força iónica e favoreceu a floculação da argila. A abundancia de catiões, fundamentalmente  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  favorecem a formação e manutenção de uma estrutura estável, ao unirem-se fortemente aos coloides do solo, atuam anulando as cargas negativas e servem de ponte entre os coloides húmicos e as argilas, facilitando assim a formação de agregados.

Tabela 25: Resultados da determinação de pH das amostras de lixiviado de solo da segunda amostragem de laboratório.

Amostras	pH	Condutividade [dS.m <sup>-1</sup> ]
LLabB <sub>1</sub>	5,38	0,043
LLabB <sub>2</sub>	4,67	0,092
LLabT <sub>3</sub>	6,17	0,103
LLabT <sub>4</sub>	5,86	0,105

#### b) Cloretos

A concentração de cloretos nos lixiviados de solo das colunas às quais foi aplicado tratamento com cinza, LLabT3 e LLabT4 são mais elevadas, apresentando concentrações de 42 e 61 ppm respetivamente enquanto os lixiviados das colunas de solo sem tratamento, LLabB1 e LLabB2 apresentam concentrações de 11 e 25 ppm respetivamente, como se pode verificar através do gráfico representado na Figura 39.

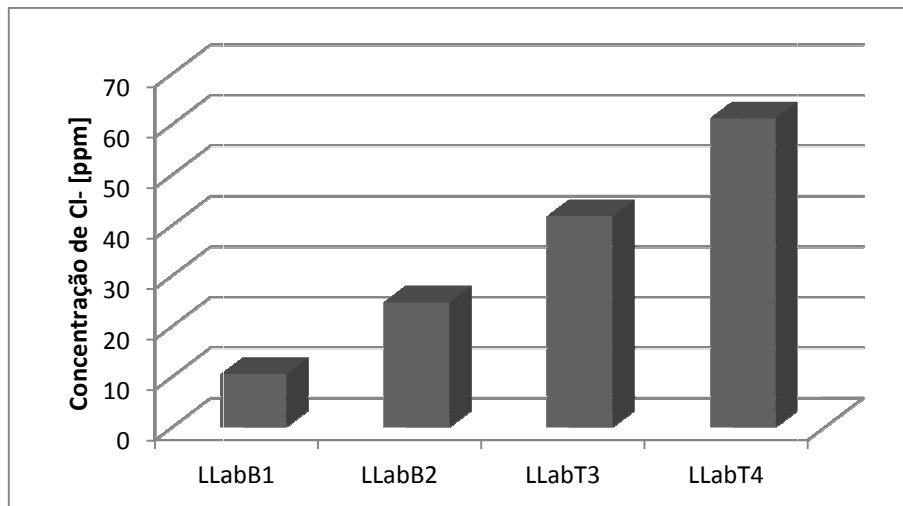


Figura 39: Concentração de cloretos dos lixiviados de solo da amostragem de laboratório, apresentados em mg Cl<sup>-</sup>/kg solo.

Este facto pode ser devido precisamente ao teor de Cl<sup>-</sup> na cinza aplicada, e também pelo facto do Cl<sup>-</sup> ser facilmente lixiviado por ser muito solúvel em água (Steenari *et al.*, 1999; Steenari *et al.*, 1997).

Através da Figura 40 pode verificar-se uma elevada solubilidade dos cloretos nas águas de percolação deste ensaio apresentando as colunas com tratamento com cinza ALabT3 e ALabT4 concentrações de 58 e 59, enquanto as colunas sem tratamento com cinza ALabB1 e ALabB2 apresentam concentrações de 6,7 e 3,6 mg.L<sup>-1</sup>. É notório o efeito da cinza, aumentando a sua concentração de Cl no solo, no entanto este elemento é facilmente lixiviado pela água como era de esperar.

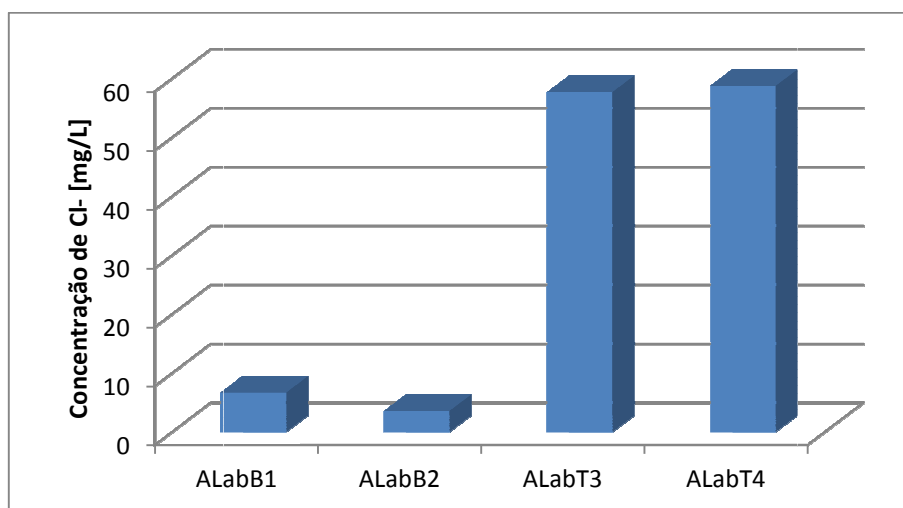


Figura 40: Concentração de Cloretos nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.

### c) Nitratos

O azoto é um elemento que não faz parte dos elementos que constituem a cinza sendo este geralmente oxidado e transformado em gases durante a combustão, no entanto a cinza quando aplicada ao solo pode aumentar o pH do solo aumentando por sua vez a nitrificação, e a concentração de nitratos no solo. A concentração de nitratos apenas se encontra mais elevada numa das amostras das colunas à qual foi adicionada cinza, LLabT<sub>3</sub>, com uma concentração de

2,31 ppm, como se pode verificar na Figura 41, seguida da amostra de uma coluna sem aplicação de cinza, LLabB<sub>2</sub> com uma concentração de 1,50 ppm, enquanto a amostra LLabT<sub>4</sub> apresenta uma concentração de 1,05 ppm. Verificou-se novamente uma grande variabilidade na concentração de nitrato, que deve estar relacionada com diferenças entre as amostras de solo.

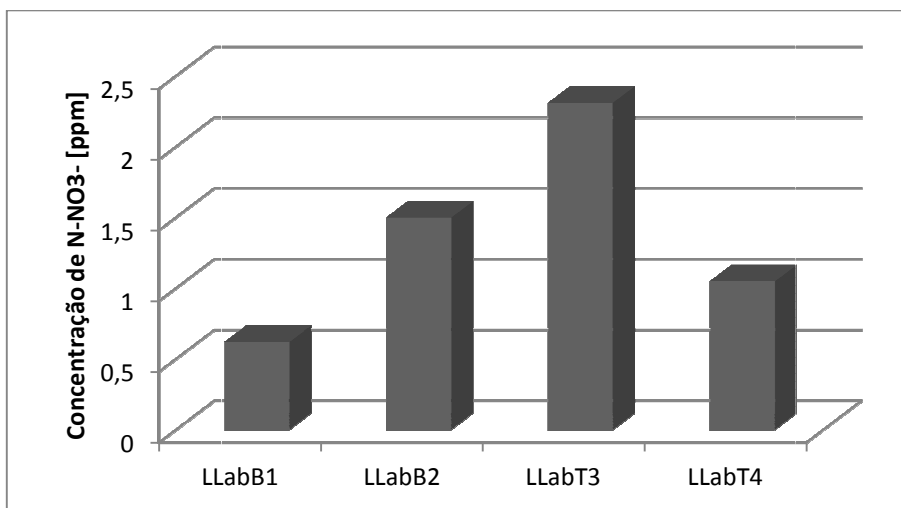


Figura 41: Concentração de nitratos nos lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentados em mg N/kg solo.

Através dos gráficos representados na Figura 41 e 42, é possível verificar que a concentração mais elevada refere-se a uma das amostras com tratamento ALabT<sub>3</sub>, apresentando uma concentração de 0,072 mg.L<sup>-1</sup>, seguida da amostra ALabB<sub>2</sub> com uma concentração de 0,045 mg.L<sup>-1</sup>, acompanhando a variação das concentrações nos lixiviados das amostras de solo.

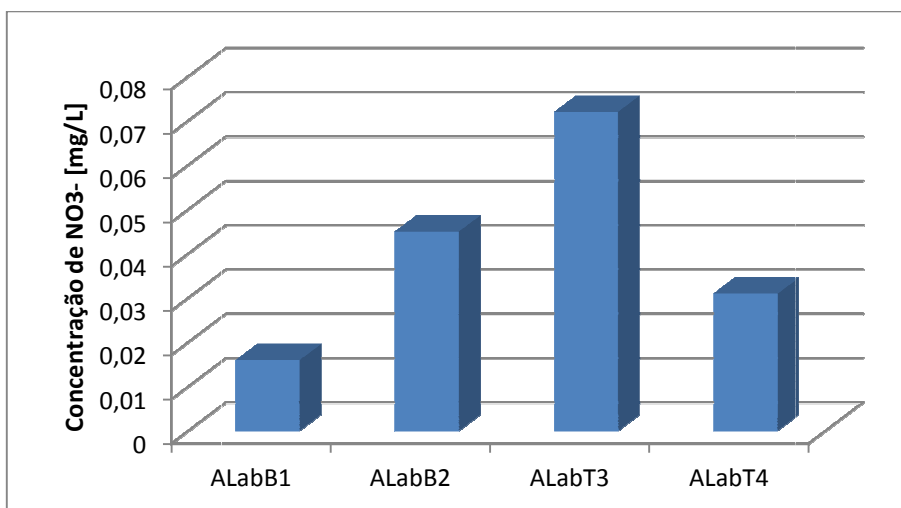


Figura 42: Concentração de nitratos nas águas de percolação do ensaio de laboratório.

#### d) Amónia

A concentração de  $\text{NH}_3$  mais elevada é relativa à amostra LLabB<sub>2</sub>, de uma das colunas sem aplicação de cinza apresentando esta uma concentração de  $17 \text{ mg.L}^{-1}$ , como se pode verificar na Figura 43, seguida da amostra LLabT<sub>4</sub> de uma das colunas com aplicação de cinza, apresentando uma concentração de  $16 \text{ mg.L}^{-1}$ , não se verificando nenhum efeito da aplicação da cinza. No entanto comparando as concentrações de  $\text{NH}_3$  com as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  neste ensaio, verifica-se que o  $\text{NO}_3^-$  apresenta concentrações mais baixas no solo, devido à maior solubilidade deste elemento. Mais uma vez se regista alguma variabilidade nas amostras de solo.

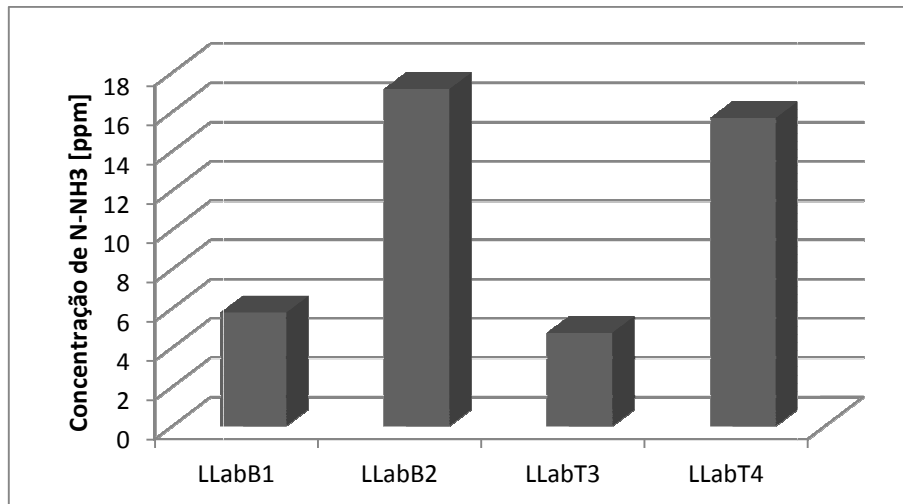


Figura 43: Concentração de amónia nos lixiviados do ensaio de laboratório, apresentadas em mg N/kg solo.

A determinação de  $\text{NH}_3$  nas amostras de água de percolação não nos permitiu obter resultados positivos deste parâmetro, confirmando que este elemento não se perde facilmente por lixiviação.

#### e) Fósforo

A concentração de fósforo nos lixiviados encontra-se mais elevada nas amostras das colunas com tratamento com cinza LLabT<sub>3</sub> e LLabT<sub>4</sub>, apresentando concentrações de 0,89 e 0,60 ppm, enquanto as colunas sem tratamento, LLabB<sub>1</sub> e LLabB<sub>2</sub> apresentam concentrações mais baixas, na ordem de 0,40 ppm (Figura 44), o que nos indica que a cinza aumenta o fósforo no solo e o adsorve o nos seus coloides. Segundo Varennes (2003) a adsorção do fósforo ocorre para todos os valores de pH enquanto a precipitação em solos ácidos envolve ferro e alumínio. Solos muito ácidos podem conter teores elevados de iões alumínio, ferro ou magnésio em solução que reagem como fósforo formando compostos insolúveis o que pode explicar a baixas concentração de fosforo nos lixiviados de solo.

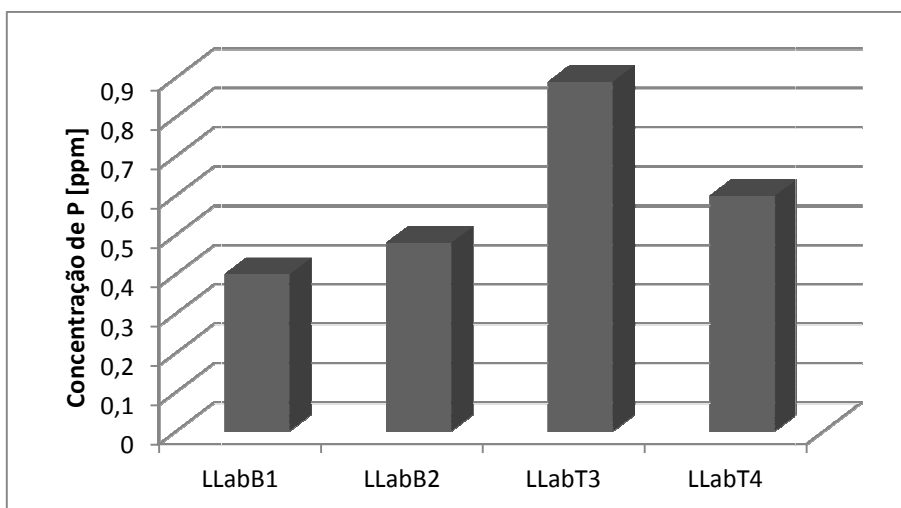


Figura 44: Concentração de fósforo nas amostras de lixiviado do ensaio de laboratório, apresentadas em mg P/kg solo.

#### f) Metais

A monitorização da concentração de metais foi realizada nas amostras de lixiviados de solo e águas de percolação, no final de todas as amostragens, sendo estas preservadas com ácido nítrico em frascos e conservadas no frio. Na determinação do sódio e potássio recorreu-se à espectrofotometria de emissão atómica, enquanto que para o cálcio, magnésio, ferro e manganês foi utilizada a absorção atómica. Os procedimentos estão descritos no ponto E do Anexo I e a calibração do equipamento no Anexo III nos pontos 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

##### Cálcio

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 5,0 ppm de Ca encontram-se no ponto 5 do Anexo III.

Relativamente aos lixiviados verificou-se uma maior concentração de cálcio no solo com tratamento com cinza, LLabT<sub>3</sub> e LLabT<sub>4</sub> apresentando estas concentrações de 160 e 207 ppm respetivamente, quando comparadas com as amostras de solo não tratado LLabB<sub>1</sub> e LLabB<sub>2</sub> com concentrações de 38 e 64 ppm (Figura 45). Este facto comprova o efeito do tratamento com cinza, sendo esta rica em Ca. A aplicação de cinza levou a um aumento de pH e como consequência a um aumento da CTC do solo, implicando uma maior adsorção de Ca nestas colunas. Este aumento de cálcio no solo aquando da aplicação de cinza foi comprovado por vários autores (Park *et al.*, 2005; Mandre *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2009; Zimmermann *et al.*, 2002).

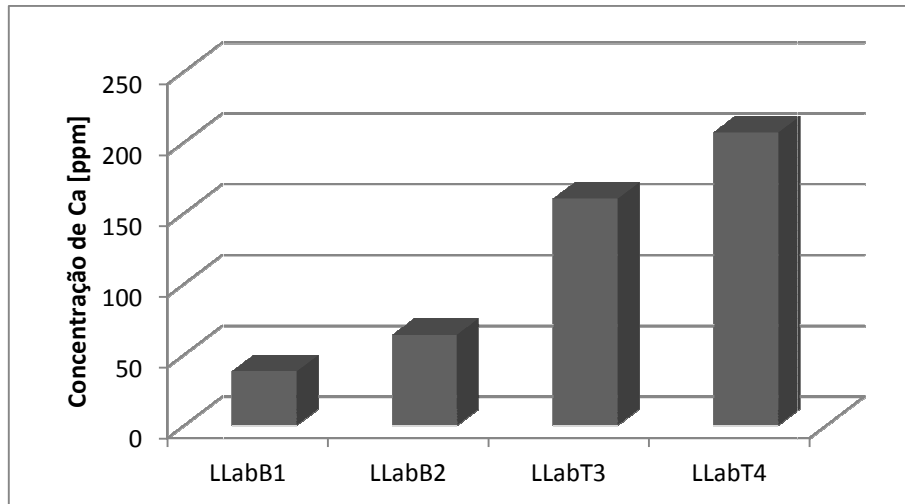


Figura 45: Concentração de cálcio nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Ca/kg solo.

Analisando os resultados obtidos deste elemento nas águas de percolação através da Figura 46, pode verificar-se uma maior lixiviação nas amostras de colunas de solo à qual foi adicionada cinza, ALabT<sub>3</sub> e ALabT<sub>4</sub> com concentrações de 20 e 18 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que as águas de percolação das colunas sem tratamento ALabB1 e ALabB2, apresentam concentrações de 0,75 e 0,62 mg.L<sup>-1</sup>. Como já foi referido, foi visível um aumento do pH no solo destas colunas, bem como um aumento da CTC, permitindo uma maior adsorção de bases, no entanto a CTC deste solo continua a ser baixa, o que lhe confere uma baixa adsorção de catiões, após o aumento do pH e da CTC foi também verificado um aumento do grau de saturação de bases, tornando-as suscetíveis de ser lixiviadas, devido à fraca capacidade do solo para adsorver todo o cálcio aplicado. Embora a aplicação da cinza aumente a concentração de cálcio no solo, esta também promove a sua lixiviação.

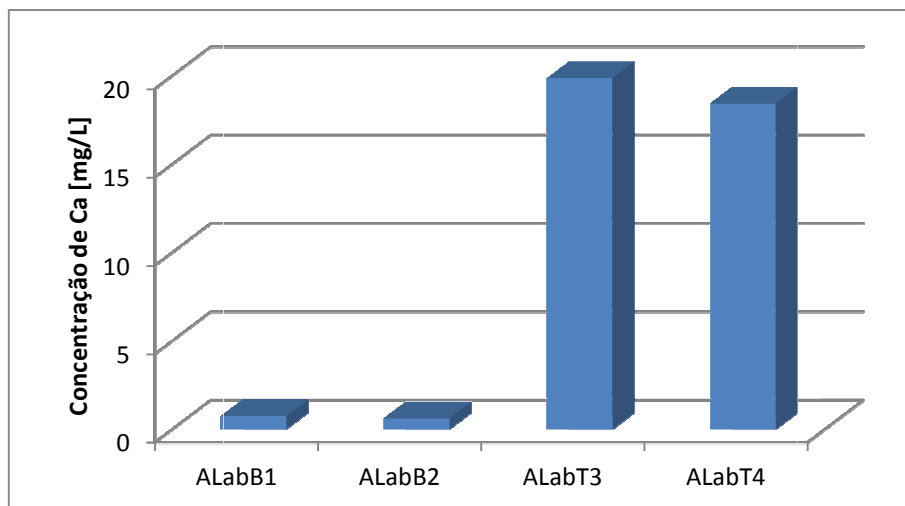


Figura 46: Concentração de cálcio nas águas de percolação do ensaio de laboratório.

### Magnésio

Relativamente as amostras de lixiviados de solo, a concentração mais elevada de magnésio é relativa à amostra de uma coluna com tratamento, LLabT<sub>3</sub> com uma concentração de 25 ppm, seguida de uma amostra sem tratamento LLabB<sub>2</sub> com 24 ppm (Figura 47). A amostra de com concentração mais baixa pertence a uma coluna sem tratamento LLabB<sub>1</sub> com 9,0 ppm. A concentração de magnésio no solo não evidencia o efeito da aplicação da cinza, indicando baixa retenção de magnésio no solo tratado com cinza.

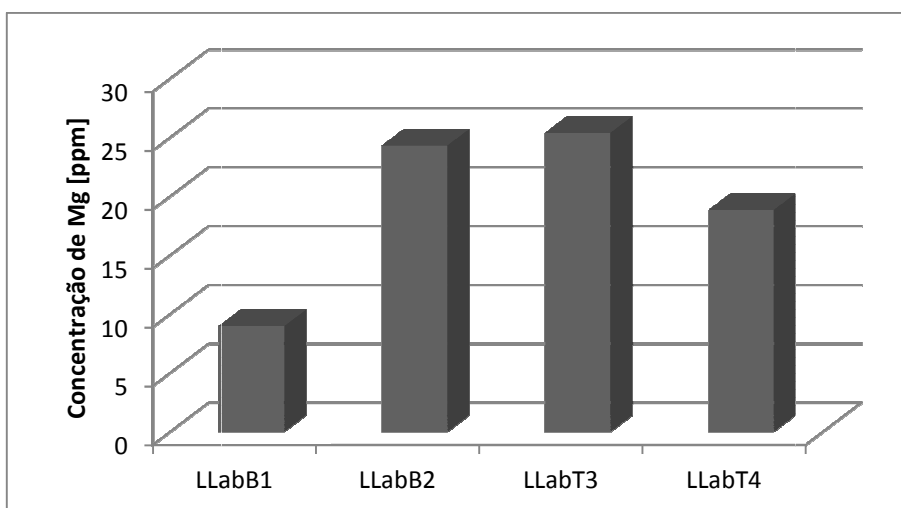


Figura 47: Concentração de magnésio nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Mg/kg solo.

No entanto, relativamente as águas de percolação (Figura 48), as concentrações mais elevadas referem-se às colunas às quais foi aplicada cinza, ALabT<sub>3</sub> e ALLabT<sub>4</sub>, com concentrações de 2,8 e 2,3 mg.L<sup>-1</sup> respetivamente. Como já foi referido sendo Mg é um elemento presente nas cinzas aplicadas a este solo, no entanto no caso de solos ácidos os iões não se ligam com a mesma facilidade aos coloides do solo, sendo frequentemente admitida a seguinte ordem Al<sup>3+</sup>>> Ca<sup>2+</sup>> Mg<sup>2+</sup>>> K<sup>+</sup>> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>> Na<sup>+</sup>, de acordo com o número de carga e raio iónico (Felícia Fonseca, 2000), sendo que nestas colunas ocorreu uma maior adsorção de Ca<sup>2+</sup> aumentando assim o grau de saturação em bases. No entanto num estudo realizado por Nkana *et al.* (1998), um ensaio de vegetação com azevém em solos ácidos, onde foram aplicadas doses crescentes de cinza verificaram que a cinza provocou um aumento significativo de bases no complexo de troca, particularmente magnésio e potássio coincidindo estes resultados com um trabalho de Pita (2009), o qual estudava o efeito das cinzas da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa na fertilidade de dois solos ácidos e no crescimento da cultura do milho.

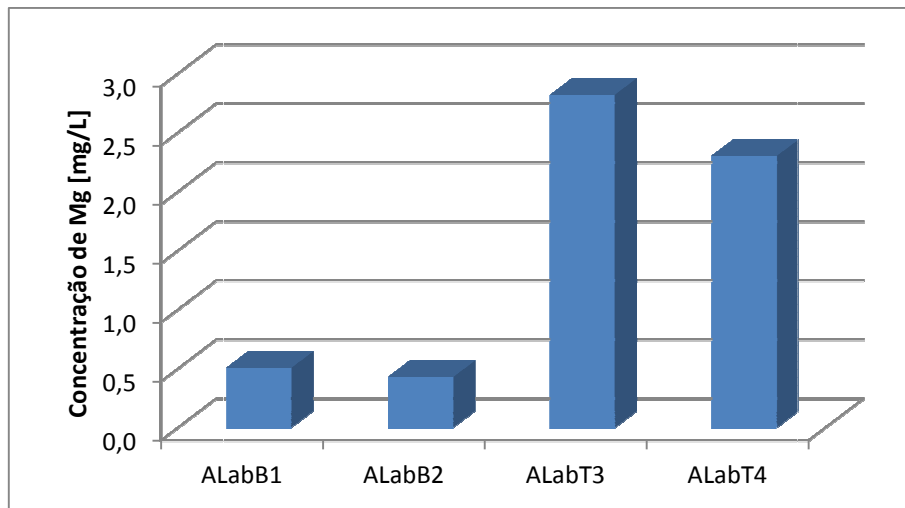


Figura 48: Concentração de magnésio nas amostras de água de percolação do segundo ensaio de laboratório.

### Potássio

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 10,0 ppm de K encontram-se no ponto 7 do Anexo III.

Pode verificar-se uma maior concentração de K numa das amostras de lixiviados de uma das colunas com tratamento com cinza LLabT<sub>3</sub>, apresentando uma concentração de 25 ppm, seguida da amostra LLabB<sub>2</sub> com uma concentração de 17 ppm, como se pode visualizar na Figura 49. As amostras LLabB<sub>1</sub> e LLabT<sub>4</sub> apresentam concentrações de 9,8 e 15 ppm respetivamente. O efeito da aplicação da cinza não é visível nas duas colunas às quais foram realizados tratamentos com cinza, verificando se apenas um aumento da concentração numa destas colunas.

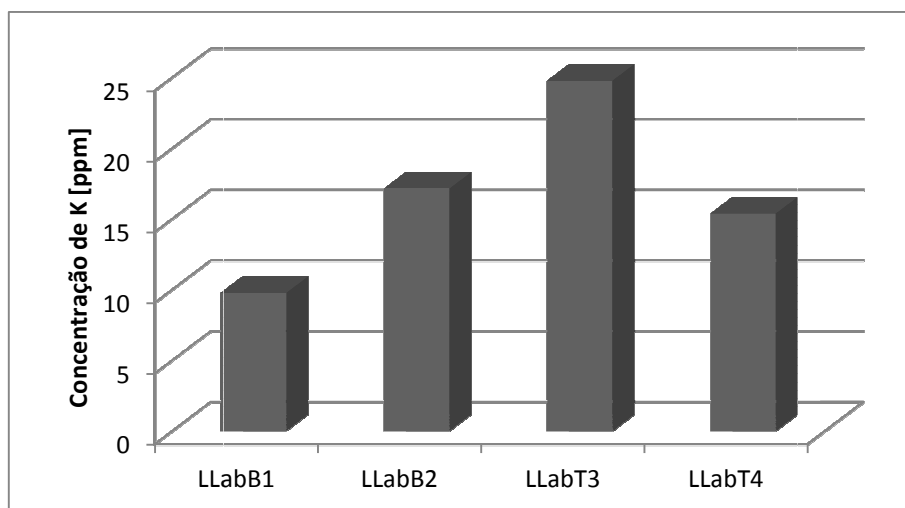


Figura 49: Concentrações de potássio nas amostras lixiviado de solo do ensaio de laboratório, apresentado em mg K/kg solo.

No entanto estes resultados quando comparados com as amostras de águas de percolação deste ensaio (Figura 50), pode verificar-se uma maior lixiviação deste elemento na



coluna de solo mais concentrada, sendo o potássio um elemento facilmente lixiviado. Verifica-se uma retenção de K pelo solo inferior á de cálcio mas superior à do magnésio.

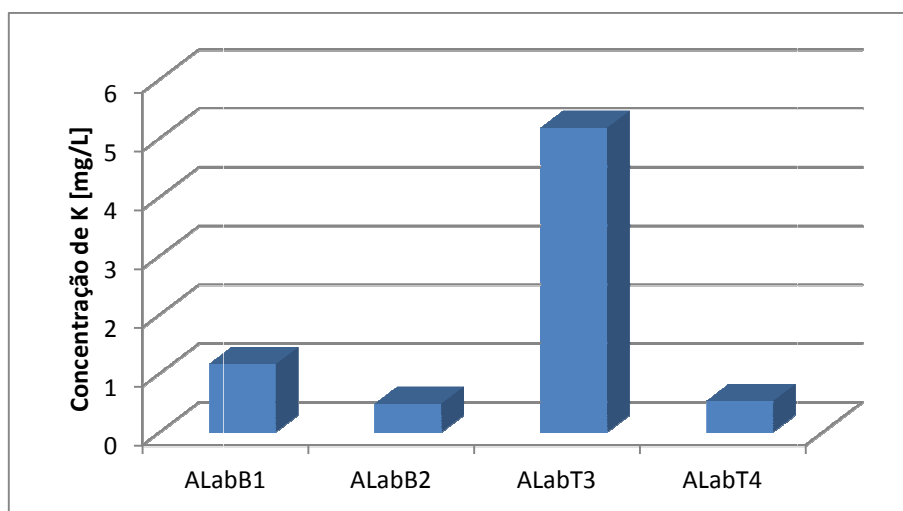


Figura 50: Concentração de potássio nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.

### Sódio

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 10,0 ppm de Na encontram-se no ponto 8 do Anexo III.

A concentração de sódio é maior numa das colunas sem aplicação de cinza LLabB<sub>2</sub>, apresentando uma concentração de 23 ppm e também menor numa das colunas sem tratamento, LLabB<sub>1</sub> com uma concentração de 8,0 ppm (Figura 51). As colunas com tratamento com cinza apresentam concentrações de sódio idênticas, LLabT<sub>3</sub> e LLabT<sub>4</sub> com valores de 19 e 18 ppm respetivamente. No entanto as concentrações de sódio no solo quando comparadas com as amostras de água de percolação são baixas, o que indica uma elevada lixiviação deste elemento.

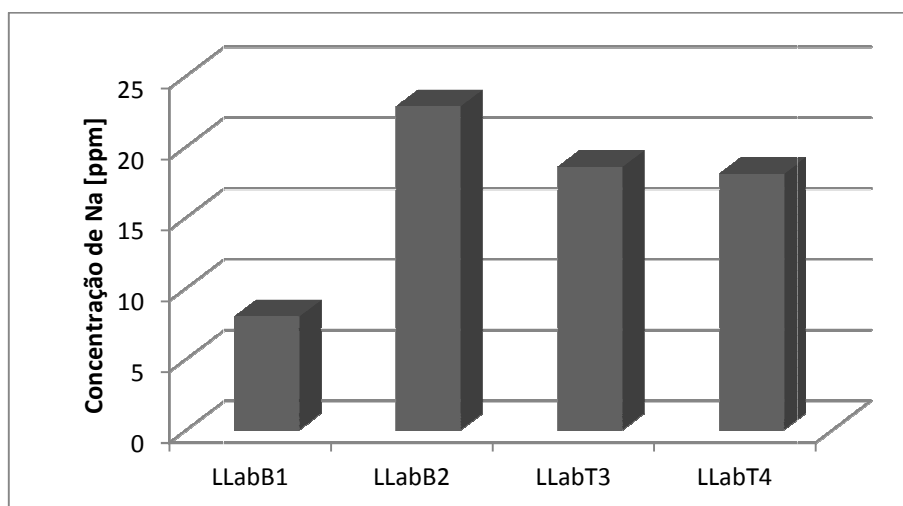


Figura 51: Concentração de sódio das amostras de lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Na/kg solo.

O sódio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e possui um comportamento semelhante ao do cálcio e magnésio. Nas águas de percolação este elemento encontra-se mais elevado nas amostras ALabB<sub>1</sub> e ALabT<sub>4</sub>, com concentrações de 299 e 285 mg.L<sup>-1</sup> respetivamente, como se pode verificar na Figura 52. No entanto comparando os valores de concentração das amostras de água de percolação com as concentrações das amostras de lixiviados de solo, verifica-se que este elemento é facilmente lixiviado do solo. A elevada lixiviação de sódio aliada a predominância do íon cálcio no complexo de troca nas colunas com tratamento, pode promover floculação adequada das argilas, favorecendo a formação de agregados, pois a predominância de íões como o sódio ou potássio no complexo de troca promove a dispersão excessiva dos colóides e, conseqüentemente, perda da estabilidade dos agregados (FASSBENDER, 1986).

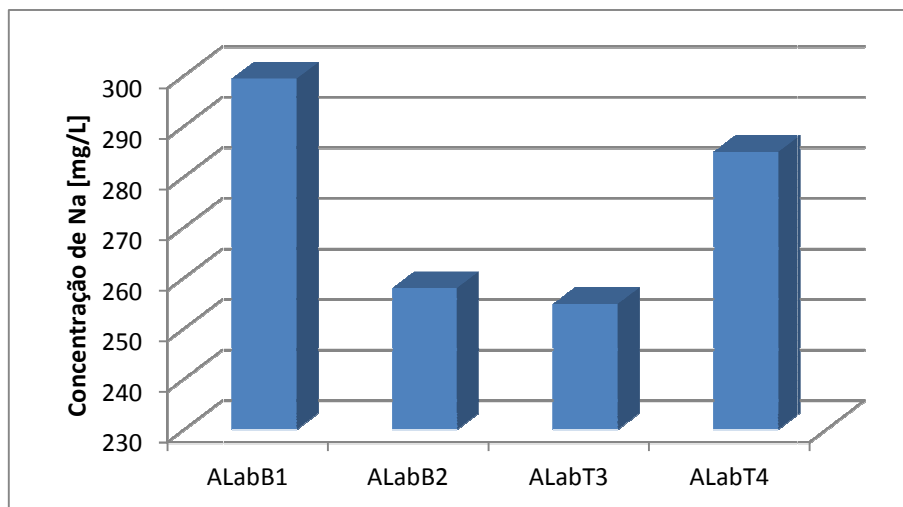


Figura 52: Concentração de sódio nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.

### **Manganésio**

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 2,0 ppm de Mg encontram-se no ponto 10 do Anexo III.

A concentração de manganésio nos lixiviados de solo encontra-se mais elevada nas amostras das colunas sem tratamento com cinza LLabB<sub>1</sub> e LLabB<sub>2</sub> apresentando estas concentrações de 18 e 38 ppm respetivamente. Enquanto as amostras de lixiviados das colunas com tratamento, LLabT3 e LLabT4 apresentam concentrações de 7,6 e 14 ppm (Figura 53).

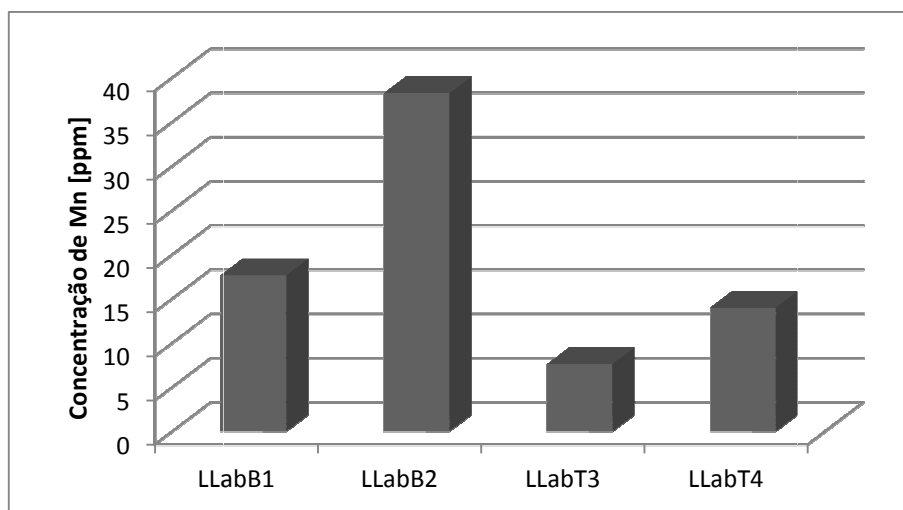


Figura 53: Concentração de manganésio nas amostras de lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Mn/kg solo.

A concentração de manganésio nos solos é normalmente elevada, podendo encontrar-se na forma de óxidos e oxi-hidróxidos, absorvido quimicamente nos coloides, no complexo de troca ou em solução. Os níveis de manganésio no solo das colunas sem tratamento encontram-se mais elevados relativamente às colunas com tratamento. De acordo com Varennes (2003), a concentração de manganésio nos solos é normalmente elevada, podendo variar entre 20 a 3000 mg Mn/Kg de solo, sendo que em solos ácidos poderá existir em grandes quantidades. No entanto a solubilidade do manganésio é afetada pelo pH do solo, aumentando esta com o aumento das condições de acidez, o que não é demonstrado neste estudo, pois nas amostras com adição de cinza o pH do solo aumentou, no entanto a concentração deste elemento no lixiviado do solo diminuiu, sendo maior a sua solubilidade e a sua concentração nas águas de percolação (Figura 54), verificando-se uma troca de manganésio por outros catiões.

Nas amostras de água de percolação verifica-se então uma maior solubilidade de manganésio nas amostras das colunas com tratamento com cinza, ALabT<sub>3</sub> e ALabT<sub>4</sub> com concentrações de 5,8 e 7,2 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto as amostras das colunas sem tratamento ALabB<sub>1</sub> e ALabB<sub>2</sub> apresentam concentrações de 1,9 e 1,4 mg.L<sup>-1</sup>. O aumento de pH do solo com tratamento com cinza é provocado por libertação de iões ácidos como Mn<sup>2+</sup>, a aplicação da cinza proporciona uma redução da concentração e exportação do manganésio, facto que também foi verificado por Pita (2009).

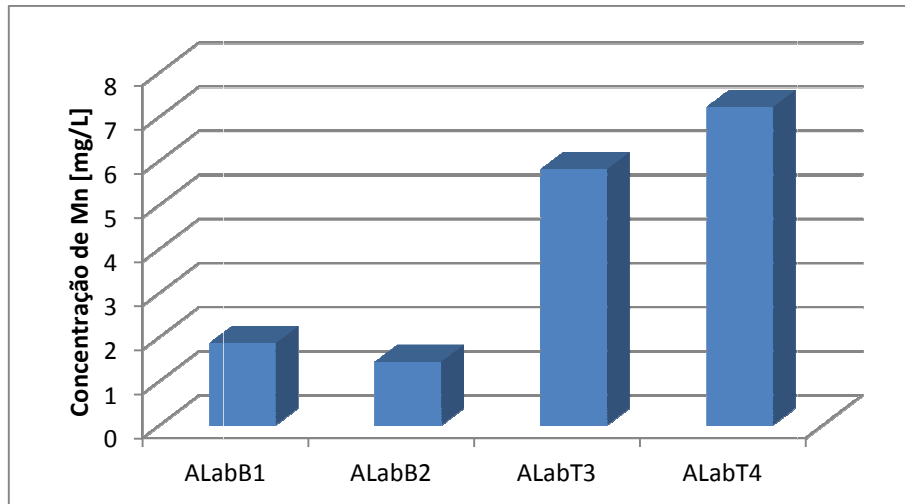


Figura 54: Concentração de manganésio nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório.

### Ferro

As retas de calibração através da regressão linear dos dados obtidos para uma gama de padrões de 0 a 6,0 ppm de Mg encontram-se no ponto 9 do Anexo III.

Relativamente aos lixiviados de solo, a concentração de ferro encontra-se elevada em todas as amostras, sendo no entanto a concentração mais elevada relativa à amostra LLabB<sub>2</sub>, apresentando esta uma concentração de 26 ppm, seguida de uma amostra com tratamento LLabT<sub>4</sub> com uma concentração de 25 ppm (Figura 55). Sendo este um cambisolo rico em óxidos e hidróxidos de ferro não se verifica um aumento da concentração deste elemento nas colunas com aplicação de cinza. No entanto a solubilidade do ferro diminui com o aumento do pH, esperando por essa razão que as amostras das colunas sem aplicação de cinza apresentassem concentrações mais elevadas.

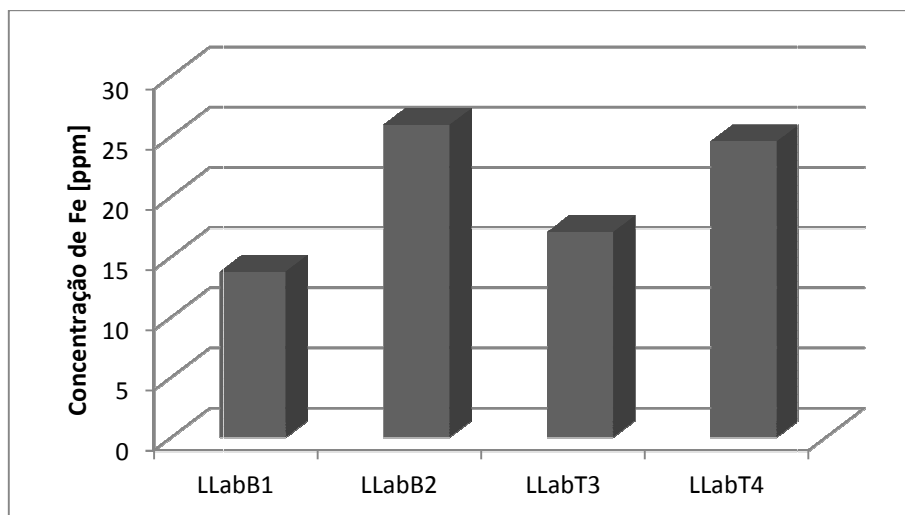


Figura 55: Concentração de ferro nas amostras de lixiviados de solo do ensaio de laboratório, apresentadas em mg Fe/kg solo.

A concentração de ferro nas amostras de água de percolação das colunas sem tratamento ALabB<sub>1</sub> e ALabB<sub>2</sub> apresentam concentrações de 0,94 e 0,27 mg.L<sup>-1</sup>, como se pode verificar através da Figura 56, uma das colunas com tratamento ALabT<sub>3</sub> apresenta uma concentração de 0,044 mg.L<sup>-1</sup> e a amostra ALabT<sub>4</sub> apresentava um valor abaixo do limite detetável.

Segundo um estudo de Russel (1994) os metais ferro, zinco, cobre e manganês devido as suas propriedades químicas solubilizam-se em meio ácido e voltam a recrystalizar quando ocorre uma aumento de pH. No entanto neste trabalho observou-se diferentes comportamentos entre o Mn que foi trocado após tratamento e o Fe que é mais retido após tratamento.

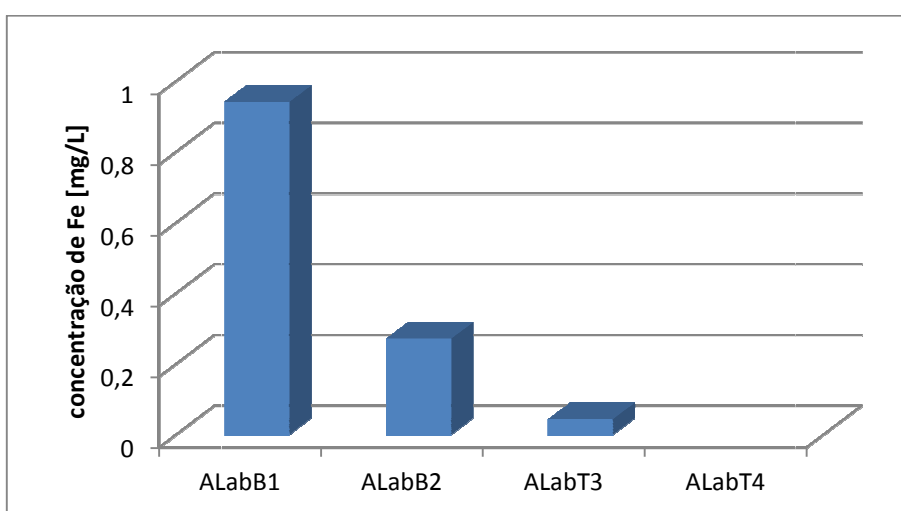


Figura 56: Concentração de ferro nas amostras de água de percolação das duas amostragens de laboratório.

## V. Conclusões

Este trabalho experimental, desenvolvido e apresentado nesta dissertação pretendeu responder a um conjunto de objetivos que se relacionam com o estudo do efeito da aplicação de cinza de biomassa sobre o solo florestal e a sua mobilização pela água proveniente da precipitação. Assim, as análises efetuadas para cada amostra de solo, lixiviados e águas de percolação, permitiram avaliar a influência da cinza no solo e a lixiviação dos seus elementos pela água da chuva.

Os resultados evidenciaram um efeito da aplicação da cinza no solo e na mobilização dos seus elementos principalmente no ensaio de laboratório, sendo menos notório o efeito da aplicação desta no ensaio de campo.

No ensaio de campo verificou-se um aumento ligeiro de pH, de elementos como o cálcio, magnésio e cloretos, elementos constituintes da cinza, que possuíam concentrações mais elevadas em amostras de solo recolhidas da parcela com aplicação de cinza, no entanto, este facto foi verificado desde a primeira amostragem, dia 10 de fevereiro, ou seja, antes da aplicação da cinza. Concluindo-se que a dose de cinza aplicada ao solo não foi efetiva na neutralização da acidez do solo, não aumentou a concentração de nutrientes no solo, mas também não produz efeitos negativos no mesmo. A escolha dos locais de amostragem para a recolha de águas de percolação da área em estudo não foi a mais indicada, visto que as poças de recolha captam alguma água subterrânea, que provem de maiores distâncias, para além da área de estudo.

Relativamente ao ensaio de laboratório verificou-se um aumento mais elevado do pH nas colunas de solo com tratamento com cinza, após a percolação da água pelas colunas poderá haver deslocação do ião alumínio pelo ião  $\text{Ca}^{2+}$ , aumentando assim o pH do solo e diminuindo este nas águas de percolação, apresentando estas um pH mais baixo, quando comparado com o pH da água de percolação das colunas sem tratamento. Este aumento do pH do solo e aumento da capacidade de troca catiónica, proporciona um aumento do grau de saturação em bases e diminuição dos iões acídicos.

Outro aspeto relevante verificado na água de percolação das colunas com tratamento com cinza foi a falta de coloração apresentada por esta, comparada com a coloração amarelada da água das colunas sem tratamento, revelando uma baixa força iónica do lixiviante, neste caso água destilada, aumentando a desfloculação da argila e matéria orgânica, enquanto nas colunas com tratamento com cinza os iões como o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , constituintes desta, favorecem a formação e manutenção de uma estrutura estável do solo, unindo-se fortemente aos coloides, atuam anulando as cargas negativas e servem de pontes entre os coloides húmicos e as argilas, facilitando assim a formação de agregados, impedindo a sua desfloculação. Este facto pode ser comparado com o observado na lixiviação do solo com uma solução de  $\text{CaCl}_2$ , sendo verificada uma menor desfloculação da argila do que em lixiviados de solo com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Ocorrendo uma reação de troca catiónica, onde o cálcio vai deslocar o alumínio trocável, colocando-o em solução passando catiões de menor valência a dominar o complexo de troca, promovendo a alta concentração de cálcio e alta força iónica e por consequência uma maior floculação do solo. Assim concluiu-se através estudo que a cinza provoca alterações nas propriedades físicas, como a estabilidade de agregados e floculação da argila do solo.

Relativamente a nutrientes como o cálcio, pode verificou-se um aumento da sua concentração no solo das colunas com tratamento com cinza, no entanto também se verificou um aumento deste elemento nas águas de percolação destas colunas, revelando alguma lixiviação deste elemento. Com o aumento da CTC efetiva, associada ao aumento de pH, verificou-se um

aumento de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável e uma diminuição do Al trocável, tornando o solo destas colunas mais saturado em bases como o cálcio, que podem ser gradualmente lixiviados.

Outro elemento facilmente lixiviado da cinza é o  $\text{Cl}^-$ , encontrando-se este mais elevado no solo das colunas com tratamento, concluindo que a aplicação da cinza aumenta a concentração deste ião no solo, no entanto é facilmente lixiviado pelas águas de percolação, apresentando estas concentrações elevadas deste elemento.

Outro aspeto relevante visualizado foi a maior solubilidade do ferro nas colunas sem tratamento com cinza, devendo-se este facto a um aumento do pH nas colunas com tratamento com cinza e consequentemente uma diminuição da sua solubilidade, sendo a concentração deste elemento nas águas de percolação mais elevada nas colunas sem tratamento. Pelo contrário a concentração de manganésio retida no solo é mais elevada nas colunas sem tratamento, verificando-se um aumento da solubilidade deste elemento nas colunas com tratamento com cinza e por consequência uma maior concentração nas águas de percolação destas colunas, verificando-se que a cinza aumenta a mobilidade do manganésio.

Neste ensaio verificou-se uma correção da acidez deste solo, bem como um aumento da CTC do solo, ocorrendo também a troca do alumínio adsorvido à superfície das partículas por outros iões como o Cálcio, tornando no entanto este solo mais suscetível à lixiviação de bases, visto apresentar um grau de saturação em bases mais elevada. Estes resultados poderiam resultar em ganhos de produtividade para algumas espécies vegetais.

É importante a escolha da dose aplicar em solos ácidos. Com uma dose de  $0,5 \text{ kg.m}^{-2}$  não se verifica o efeito da aplicação desta, nem no solo nem em águas de percolação, uma dose de  $1 \text{ Kg.m}^{-2}$  já repercute efeitos no solo como aumento de pH, aumento de CTC, diminuição de Al trocável e aumento do grau de saturação em bases.

A valorização das cinzas de biomassa nos solos é uma opção bastante vantajosa: alguns nutrientes extraídos dos solos durante a recolha da biomassa ficam acumulados nas cinzas, transformando-as num resíduo com poder nutritivo. Apesar de algumas cinzas volantes do filtro serem caracterizadas por apresentarem teores de metais pesados elevados, podendo levar à exclusão dessa fração da reciclagem de materiais par o solo, nas cinzas estudadas não se verificaram níveis elevados sendo por isso reduzido o risco de contaminação do solo pelos metais pesados.

Para trabalhos futuros é necessária uma caracterização do solo, nomeadamente CTC, matéria orgânica, macro e micronutrientes presentes posterior a aplicação da cinza de biomassa, para avaliar a dose aplicar a estes solos, uma dose baixa não produz efeitos negativos no solo, bem como na sua mobilização. Quando um solo apresenta uma baixa capacidade em reter catiões na forma trocável a fertilização através de aplicação de cinza de biomassa talvez seja mais eficiente de forma parcelada do que em grandes quantidades para evitar perdas por lixiviação. Para além da determinação de elementos como o cálcio, magnésio, potássio, sódio, ferro e manganésio, também é importante a determinação da concentração de alumínio em amostras de lixiviados e águas de percolação.

## Bibliografia

- Adriano, D.C., Page, A.L., Elseewi, A.A., Chang, A.C., Straughan, I., (1980). Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. *J. Environ. Qual.* 9, 333–344.
- Agência Portuguesa do Ambiente: <http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp>.
- Ahmaruzzaman, M., (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, pp. 327–363.
- American Public Health Association, APHA, (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19<sup>th</sup> edition. Washington.
- Basso, B.; Ritchie, J. T. (2005). *Impact of compost, manure and inorganic fertilizer on nitrate leaching and yield for a 6-years maize-alfafa rotations on Michigan*. *Agriculture Ecosystems and Environment*, Amsterdam, v. 108, p. 329-341.
- Boudot, J.P.; Bel Hadj, B.A.; Chone, T.; Hadj, B.A.B. Carbon mineralization in andosols and aluminum-rich highland soils. *Soil Biol. Biochem.*, 18:457-461, 1986.
- Brady, N.C. *Natureza e propriedades dos solos*. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.
- Brunner, I., Zimmermann, S., Zingg, A., Blaser, P., (2004). *Wood-ash recycling affects forest soil and tree fine-root chemistry and reverses soil acidification*. *Plant Soil*. 267, 61-71.
- Cabral, F.; Ribeiro, H.M.; Hilário, L.; Machado, L. & Vasconcelos, E. (2008). *Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials*. *Bioresource and Technology* 99: 8294-9298.
- Chang, M. (2002). *Forest Hydrology: An introduction to water and forest*. CRC Press.
- CELPA – Associação da Indústria Papeleira. (2008). *Boletim Estatístico de 2007*. Associação da Indústria Papeleira. Lisboa.
- CELPA (Associação de Indústria Papeleira) & AIMMP (Associação das indústrias de Madeira e Mobiliário de Portugal) (2004) - *Centrais Eléctricas de Biomassa: uma opção justificável?* Lisboa, 25 pp.
- Coelho, A.M.S.L. (2010). *Gestão das cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Costa, J. B. (2004). *Caracterização e Constituição do Solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, 5ª edição, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de Outubro. *Diário da República* n.º 192, Série I.
- Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro. *Diário da República* n.º 171, Série I.
- Dodelin, B., Eynard-Machet, R., Athanaze, P. e André, J. (2008). *Les rémanents en foresterie et agriculture. Les branches: matériau d'avenir*. TEC & DOC Editions. pp. 31-39, 57-65, 145-155 e 189-197.
- Demeyer, A., Nkana, J.C.V., Verloo, M.G., 2001. *Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview*. *Bioresource Technology*. 77, 287-295.
- Emilson, S., Bergström, J. (2006). *International Handbook: From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling*, RecAsh, Swedish Forest Agency, Suécia.



- Etiegni, L., Campbell, A.G., 1991. Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresour. Technol.* 37, 173–178.
- Evans, J. & Williams, P.T., (2000). *Heavy metal adsorption onto flyash in waste incineration flue gases*. *Trans IchemE.* 78(B), 40-46.
- Fassbender, W.H, (1986). *Química de suelos*. San José, Costa Rica: IICA, 398 p.
- Fonseca Felicia, (2000). Apontamentos de apoio às aulas teóricas. *Pedologia I*. Bragança.
- Gama, M. A. P., (2002). *Dinâmica do fósforo em solo submetido a sistemas de preparo alternativos ao de corte e queima no nordeste paraense*. 107 f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.
- Geibe, C.E., Holmström, J.M., van Hees, P.A.W., Lundström, U. S., 2003. *Impact of lime and ash applications on soil solution chemistry of an acidified podzolic soil*. *Water, Air, and Soil Pollution. Focus.* 3, 77-96.
- Gómez –Rey, M. X., Madeira, M., Coutinho, S., Vasconcelos, E., (2010). *Efeito da cinza de biomassa na dinâmica do C e N do solo de uma plantação de Pinus Pinaster*. *Revista de ciências agrárias.* 137-146.
- ISO – International Organization for Standardization. (2007-E). ISO-TS 21268, Soil Quality – Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials. Switzerland.
- ISO – International Organization for Standardization. (2007-E). ISO-TS 23470, Soil Quality – Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution. Suisse.
- ISO – International Organization for Standardization. (1993-E). ISO 11465, Soil Quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric method.
- Jacobson, S., (2000). *Forest application of granulated wood ash on mineral soils in Sweden*. In *The forest alternative: Principles and practice of residuals use*, Henry, C. L., Harrison, R.B., Bastian, R. K. (eds.), pp. 123-126. Col. For. Res. Publications, Washington, EUA.
- Lindsay, W.L., 1972. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt, J. J., Giordano, P. M., Lindsay, W. L. (eds.), pp. 41-57. Soil Science Society of America, Inc., Winsconsin, EUA.
- Khanna, P.K., Raison, R.J., Falkiner, R.A., (1994). *Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils*. *Forest Ecology Mangement.* 66, 107-125.
- Loo, S.V., Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, Londres.
- Lundström, U.S., Bain, D.C., Taylor, A.F.S., van Hess, P.A.W., Geibe, C.E., Holmström, S. J. M., Melkerud, P.-A., Finlay, R., Jones, D.L., Nyberg, L., Gustafsson, J.P., Riise, G., Strand L.T., (2003). *Effects of acidification and its mitigation with lime and wood ash on forest soil processes in southern Sweden*. A joint multidisciplinary study. *Water, Air and Soil Pollution. Focus.* 3, 167-188.
- MADRP (2005). *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas (Ponto da Situação, Junho de 2005)*.
- Maiwes, K.J., (1995). *Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils*. *Water, Air and Soil Pollution.* 85, 143-152.

- Mandre M., Parn H., Ots K., (2006) *Short-term effects of wood ash on the soil and the lignin concentration and growth of pinus sylvestris L.* Forest Ecology and Management; 223:349.
- Martins, A. Afonso, (1985). *Caracterização Sumária dos Solos de Trás-os-Montes e Alto Douro e sua Ocupação*, IUTAD, Vila Real (1985).
- Matti, S.S., Mukhopadhyay, T.M., Gupta, S.K., Banerjee, S.K., 1990. *Evaluation of fly ash as a useful material in agriculture.* J. Ind. Soc. Soil Sci. 38, 342–344.
- Mengel, K & Kirkby, E.A., Kosegarten, H., Appel, T., (2001). *Principles of plant nutrition*. 5.ª edição Kluwer Academic, Holanda. 849 pp.
- Moro, L.; Gonçalves, J. L. M., (1995). *Efeitos da "cinza" de biomassa florestal sobre a produtividade de povoamentos puros de Eucalyptus grandis e avaliação financeira.* IPEF, v. 48/49, p.18-27.
- Naylor, L. M.; Schmidt, E. (1989). Paper mill wood ash as a fertilizer and liming material: Field trials. Tappi journal, Atlanta, v. 72, n. 6, p.199-206.
- Neary, D. G., Ryan, K. C., DeBano, L. F. (2005). Wildland fire in ecosystems. *Effects of fire on soil and water*. General Technical Report, vol. 4. Rocky Mountain Research Station, Forest Service, USDA, Fort Collins, Colorado. RMRS-GTR-42, Washington DC.
- Nieminen, M., Piirainen, S., Moilanen, M., (2005). *Release of mineral nutrients and heavy metals from wood and peat ash fertilizers: Field studies in Finnish forest soils.* Scandinavian Journal of Forest Research. 20, 146-153.
- Nkana, J.C.V., Demeyer, A., Verloo, M.G., 1998. *Chemical effects of wood ash on plant growth in tropical acid soils.* Bioresource Technology. 63, 251-260.
- Nkana, J.C.V., Demeyer, A., Verloo, M.G., 2002. *Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study.* Bioresource Technology. 85, 323- 325.
- Novais, R.F.; Neves, J.C.L.; , N.F. *Aspectos físicoquímicos envolvidos na fixação do fósforo no solo.* In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 5., 1991. São Paulo. Anais... São Paulo: 1991. p. 133-177.
- Olanders, B. and Steenari, B. (1995) *Characterization of ashes from wood and straw.* Biomass and Bioenergy, vol.8, nº.2, pp.105-115.
- Park B.B., Yanai R.D., Sahm J.M., Lee D.K., Abrahamson L.P., (2005). *Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation.* Biomass and Bioenergy, 28:355.
- PEC – Phoenix Electrode Company. (sem data). *Chloride ion electrodes instruction manual.*
- Pita, P.V.V., (2009). *Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa.* Tese de Mestrado em Engenharia Agronómica. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Pitman, R.M., (2006). *Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts.* Forestry 79 (5), 563-588.
- Ulery, A.L., Graham, R.C., Amrhein, C., 1993. *Wood-ash composition and soil pH following intense burning.* Soil Science. 156, 358-364.
- RaijA, Van B., (1991). *Fertilidade do solo e adubação.* São Paulo, Ceres, 343 p.

Raij, B. Van; Bataglia, O.C. Análise química do solo. In FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (eds.). Micronutrientes na agricultura. Piracicaba: POTAFOS / CNPq, 1991. p.333-355.

Ronquim, C.C., (2010). Conceito de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Boletim de pesquisa e desenvolvimento. Rio de Janeiro, EMBRAPA/ISSN 1806-3322.

Russel, J. B., (1994), Química Geral. 2ª Edição. São Paulo. Makron Books, 1268 p.

Santos, J.Q., 2001. *Fertilização e ambiente: Reciclagem agro-florestal de resíduos e efluentes*. Europa-América, coleção EUROAGRO, Sintra. 261 pp.

Santos, J.Q., 2002. *Fertilização, fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. 3.ª Edição. Europa-América, coleção EUROAGRO, Sintra. 547 pp.

Silva, I.F., Mielniczuk, J., (1997<sup>a</sup>). Ação do sistema radicular de plantas na formação e estabilidade de agregação do solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.21, n.1, p.113-17.

Silva F.R., Albuquerque J.A., Gatiboni L.C., Marangoni J.M., (2009). Cinza de biomassa florestal: Alterações nos atributos de solos ácidos do planalto Catarinense e plantas de eucalipto. Scientia Agraria; 10:475.

Silveira, M. L. A.; Alleoni, L. R. F.; Guilherme, L. R. G. , 2003. Biosolids and heavy metal in soils. Scientia Agrícola, v.60, p.793-806.

Singh, S., Ram, L. C., Masto, R. E. and Verma, S. K. (2011) A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 87, pp. 112–120.

Solla-Gullón, F.; Santalla, M.; Rodríguez- Soalleiro, R.J. & Merino, A. (2006). *Nutritional status and growth of a young Pseudotsuga menziesii plantation in a temperate region after application of wood-bark ash*. Forest Ecology and Management 237: 312-321

Sposito, G. (1989). The chemistry of soils. New York, Oxford University Press. 345p.

Steenari, B.-M., Karlsson, L.G., Lindqvist, O., (1999). *Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration*. Biomass and Bioenergy. 16, 119-136.

Steenari, B.-M. & Lindqvist, O., (1997). *Stabilization of biofuel ashes for recycling to forest soil*. Biomass and Bioenergy. 13, 39-50.

Tan, K. H. (1996). Soil Sampling, Preparation, and Analysis. Marcel Dekker, New York.

Tarelho, L. A. C.; Teixeira, E. R., Modolo, R. C. E., Silva, J. J. F., (2012). *Characteristics, management and applications of ashes from thermochemical conversion of biomass to energy*, in Worl Bioenergy. Conference & Exhibition on Biomass for Energy.

Tinsdale & Nelson, 1970. *Fertilidad de los suelos y fertilizantes*. Montaner y Simon, Barcelona. 760 pp.

Tomkins, I.B., Kellas, J.D., Tolhurst, K.G., Oswin, D.A (1991). *Effects of fire intensity on soil chemistry in a eucalypt forest*. Australian journal of soil research, Melbourne, v.29, p. 25-47.

Vance, E.D. (1996) – Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. *Journal of Environmental Quality* 25: 937-944.

Varenes, A. (2003). Produtividade dos solos e ambiente. Escolar editora, Lisboa.

- Veihmeyer, F. J., Hendrickson, A. H., (1931). *The moisture equivalent as a measure of the field capacity of soil*. Soil Science, Baltimore, V32, p 181-193.
- Volksweiss, S.; Raij, B. Van. (1977) *Retenção e disponibilidade de fósforo em solos*. In: FERRI, M. G., (Coord.). Simpósio sobre o cerrado: Bases para a utilização agropecuária 4., 1977, Belo Horizonte. Anais... São Paulo: Universidade de São Paulo. p. 317-332.
- White, R. E. (1997). *Principles and Practice of Soil Science: The Soil as a Natural Resource*. Oxford Blackwell.
- Widrich, V.; Bosetto F. M.; Renzoni, M. (1980). *Effects of fire on some chemical characteristics of a forest soil*. *Italia Forestal e Montana*, v.3, n. 32. p. 93-104, 1977. *Forestry Abstracts*, v. 41, n. 10, p. 508.
- Zhan, G., Erich, M.S., Ohno, T., (1996). *Release of trace elements from wood ash by nitric acid*. *Water, Air and Soil Pollution*.88, 297-311.
- Zhang, Y., Li, Q., Meng, A., Chen, Y., Zhou, Y., Chen, C., (2007). *Effects of sulfur compounds on Cd partitioning in a simulated municipal solid waste incinerator*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 15 (6), 889-894.
- Zhang, F.-S., Yamasaki, S., Nanzyo, M., (2002). *Waste ashes for use in agricultural production: I. Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals*. *The Science of the Total Environment*. 284, 215-225.
- Zimmermann S., Frey B., (2002). *Soil respiration and microbial properties in acid forest soil: Effects of wood ash*. *Soil Biology and Biochemistry*; 34:1727.



## Anexo I – Procedimentos e métodos experimentais

### A. Determinação da Capacidade de Campo

**Material:**

- Funil de decantação de 1000 ml.
- Copo de 2 L.
- Estufa que permita regular a temperatura a 105 °C.
- Pano.

**Procedimento:**

- Vedar a secção inferior do cilindro com a amostra de solo usando um pano e um anel de borracha e colocar dentro de um copo de 2 L.
- Usar um funil de decantação para adicionar água destilada gota a gota na superfície do cilindro, até a água no copo atingir metade da altura do cilindro.
- Levantar o cilindro, retirar a água, colocar um suporte dentro do copo para apoiar o cilindro e deixar drenar durante 48 a 72 horas, mantendo o conjunto fechado com um saco plástico.
- Após este período, transferir o solo para um saco de papel num tabuleiro e pesar, pesar também apenas o saco de papel e o tabuleiro.
- Colocar o tabuleiro com a amostra na estufa a secar, a 105 °C por 24 a 48 horas.
- Deixar arrefecer e determinar o peso.

$$\text{Capacidade de campo} = \frac{V \text{ água retida}}{V \text{ solo}} \times 100$$

### B. Análise granulométrica

(adaptado de: J. B. Buchanan, Sediments; in: IBP Handbook nº16, cap 3)

**Material e Equipamento:**

- Espátula
- Peneiros de 0.5 mm e 62 µm
- Caixas de Petri
- Copos
- Proveta de 1000 ml
- Pipeta de 10 ml
- Banho de água
- Banho ultra-sónico

**Reagentes:**

- Hexametáfosfato (6.2 g.L<sup>-1</sup>)

**Procedimento:**

1º Separação da areia do silte e da argila

- Pesar 50 g de amostra seca de tamanho menor que 2 mm e transferir para um copo.
- Juntar 10 ml de solução de hexametáfosfato de sódio (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (6.2 g/l) e agitar 10-15 minutos em banho ultra-sónico. Deixar em repouso durante a noite.
- Agitar novamente o conteúdo do copo durante 10-15 minutos e transferir para a superfície de um peneiro de 63 µm colocado sobre uma bacia de fundo branco e plano.

- Adicionar 300-400 ml de água destilada (o suficiente para cobrir a superfície do peneiro), sem exceder 1 litro. Peneirar a molhado e lavar bem antes de secar para retirar o material que aderiu ao peneiro.

- Colocar o peneiro e o conteúdo na estufa a 100 °C para secagem rápida (15-20 minutos). Peneirar novamente, a seco, sobre uma folha de papel branco até que mais nenhum sedimento caia no papel.

O sedimento que permanece no peneiro de 63 µm é considerado a fração arenosa.

Depois de pesada, num copo, a diferença para o peso inicial corresponde à fração silte-argila.

2º. Distinção entre areia fina e areia grosseira:

O sedimento que ficou retido no peneiro depois de seco a 100 °C pode ser separado em duas frações: areia fina e areia grosseira seguindo o seguinte procedimento.

- Transferir a seco a amostra que ficou retida no peneiro de 63 µm para um peneiro de 0.5 mm.

- Colocar o solo que ficou retido no peneiro de 0.5 µm para um copo previamente pesado e pesar.

A amostra pesada corresponde à fração de areia grosseira e a diferença relativamente ao peso inicial de areia corresponde à fração de areia fina e muito fina.

3ª Análise da fração silte-argila

O material que passa o peneiro de 63 µm tem um tamanho que não permite continuar a análise peneirando. Para analisar esta fração é necessário que o produto da lavagem seja retido e analisado por sedimentação.

Princípio de sedimentação: as partículas de maior dimensão sedimentam mais depressa do que as menores através de uma coluna de água destilada.

**Equipamento:**

- Proveta de 1 litro e com rolha

- Pipeta de 20 ml e com um tubo de descarga maior que 20 cm

- Copos

A divisão da silte-argila em duas classes: silte [63-3.9] µm e argila: <3.9 µm.

Tal pode ser conseguido tirando somente 2 amostras com a pipeta, de acordo com o procedimento seguinte:

Fração <6.3 µm

- Transferir a fração silte-argila suspensa na bacia assim como a que ainda caiu na folha de papel para uma proveta de 1 litro e juntar água destilada até completar 1 litro. Agitar até se obter uma distribuição uniforme do sedimento na coluna líquida.

- Pousar a proveta e iniciar a contagem do tempo. Retirar imediatamente (t=0) s uma amostra com a pipeta de 20 ml a 20 cm de profundidade, pois após a homogeneização da amostra, a porção com dimensões <63 µm se encontra em suspensão, determinando-se assim a fração de silte e argila.

- Colocar o conteúdo num copo previamente pesado.

- Secar o copo em banho de água e na estufa a 100 °C, tendo o cuidado de evitar que ferva, o que ocasionaria perda de material.

- Arrefecer no exsiccador.

- Pesar.

**Fração <3.9 µm**

- Passadas 2h 03min retirar amostras com pipeta de 20 ml fixada à profundidade de 10 cm. Segundo a Lei de Stokes ( $T=20\text{ °C}$  e  $\rho =2.65\text{ Kg/m}^3$ ) as partículas maiores que 3.9 µm já percorreram uma distância de 10 cm, logo não existirão na coluna de água até 10 cm de profundidade.
- Colocar o conteúdo num copo previamente pesado.
- Secar o copo em banho de água e na estufa a 100 °C, tendo o cuidado de evitar que ferva, o que ocasionaria perda de material.
- Arrefecer no exsiccador.
- Pesar até à quarta decimal do grama.

**Nomenclatura:**

**m** amostra (105°C) = massa de solo tomada para análise granulométrica em base seca a 105°C

**m** areia grosseira, fina, mt fina = massa que fica retida no peneiro de 63µm seca a 100°C

**m** areia grosseira = massa que fica retida no peneiro de 0,5mm

**m** areia fina, mt fina= massa que fica retida no peneiro de 63µm mas passa pelo peneiro de 5 mm

**m** silte +argila= massa de silte +argila determinada por diferença entre **m** amostra(105°C) e a **m** areia grosseira, fina, mt fina

**m** silte +argila\*= massa de silte +argila determinada por e testes de sedimentação

**m** argila= massa de argila determinada por testes de sedimentação

**m** silte = massa de silte determinada pelos testes de sedimentação

**Fórmulas:**

**m** silte + argila=**m** amostra (105 °C)\***m** areia grosseira, fina mt fina

**m** areia fina e mt fina=**m** areia grosseira, fina, mt fina -**m** areia grosseira

**m** silte=**m** silte + argila\* -**m** argila

**m** total amostra = **m** areia grosseira, fina, mt fina + **m** grosseira

%areia grosseira, fina, mt fina= $\frac{\text{mareiagrosseira,fina,mtfina}}{\text{mtotal}} \times 100$

%areia grosseira= $\frac{\text{mareiagrosseira}}{\text{mtotal}} \times 100$

%areia fina, mt fina= $\frac{\text{mareiafina,mtfina}}{\text{mtotal}} \times 100$

%silte + argila= $\frac{\text{msilte+argila}}{\text{mtotal}} \times 100$

%argila= $\frac{\text{margila}}{\text{mtotal}} \times 100$

%silte= $\frac{\text{msilte}}{\text{mtotal}} \times 100$

%total=%areia grosseira, fina, mt fina + %silte+argila

Perda no tratamento=**m** amostra (105°C) – **m** total amostra



### C. Determinação do teor em matéria volátil

#### Material laboratorial:

- Cadinhos.
- Mufla com capacidade de manter uma temperatura uniforme de  $(500 \pm 50) ^\circ\text{C}$ .
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Exsicador.
- Luva resistente ao calor.

#### Procedimento experimental:

- Colocar o cadinho na mufla a calcinar à temperatura de  $550 ^\circ\text{C}$  durante 24 horas.
- Remover o cadinho da mufla e transferir para o exsicador.
- Retirar o cadinho, após arrefecer até à temperatura ambiente, e pesar ( $m_b$ ) na balança com precisão de 0,1 mg.
- Identificar o cadinho com o código da amostra e colocar cerca de 20 g de amostra no cadinho.
- Pesar o conjunto cadinho + amostra ( $m_3$ ) na balança.
- Colocar o cadinho com a amostra e na mufla à temperatura de  $550 ^\circ\text{C}$  durante 24 horas.
- Retirar o cadinho da mufla, com o mesmo cuidado para não perder a amostra.
- Transferir o cadinho para o exsicador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
- Pesar o conjunto cadinho + amostra ( $m_4$ ) na balança.

$$V = \frac{(m_3 - m_4)}{(m_3 - m_b)} \times 100$$

Onde:

V – teor em matéria volátil [% bs]

$m_b$  – massa do cadinho [g]

$m_3$  – massa do cadinho + amostra antes da mufla [g bs]

$m_4$  – massa do cadinho + resíduo depois da mufla [g bs]

### D. Determinação da capacidade de troca catiónica em solos (CTC)

(Extração com Cobalto adaptado da norma ISO 23470:2007)

#### 1. Reagentes:

- Água desmineralizada ou destilada, com condutividade inferior a  $0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e sem a presença dos elementos a analisar.
- Solução de tricloreto de hexaminocobalto  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]=0,0166 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Soluções stock  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $1,000\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 2. Preparação de reagentes:

- A) Solução com 50meq/L de tricloreto de hexaminocobalto  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]=0,016667 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
Dissolver e homogeneizar 4,458g de tricloreto de hexaminocobalto num balão volumétrico de 1L, contendo 700 ml de água destilada, acertar à marca.

B) Soluções Stock de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $1,000 \text{ g/L}^{-1}$ .

### 3. Material laboratorial:

- Balança analítica, com precisão/sensibilidade até 0,1 mg.
- Espectrofotómetro de absorção/emissão atómica de chama (FAAS).
- Agitador para frascos de 100 ml.
- Frascos de plástico de 100 ml, com rolha roscada.
- Pipeta de 50 ml.
- Filtros de papel.
- Centrifuga para 4000rpm.

### 4. Preparação das amostras de solo

- Solo crivado a 2mm, homogeneizado e seco a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5. Procedimento experimental:

#### 5.1 Determinação da quantidade de amostra a analisar:

- Pesar, com precisão de 1 mg a massa selecionada de amostra e transferir para o frasco de 100 ml.

Tabela 26: Massa de solo a selecionar

CTC medida (mmol/Kg)	<25	25-50	50-100	100-320	320-640
Massa de solo para teste (g)	10	10	5	2,5	1,25

#### 5.2 Reação de troca catiónica:

- Adicionar 50 ml de solução de tricloreto de hexaminocobalto ao erlenmeyer com a amostra e agitar durante  $(60 \pm 5)$  minutos no agitador.
- Separar imediatamente o conteúdo por centrifugação (ou com uso de filtro lento).
- Recolher o sobrenadante (ou filtrado).
- Realizar as determinações em 24 horas após a extração, caso contrário, verificar a neutralidade das condições de armazenamento.
- Teste em branco: repetir o procedimento sem amostra de solo.

#### 5.3 Determinação/quantificação da CTC e catiões trocáveis por espectrofotometria de absorção/emissão atómica de chama (FAAS)

##### 5.3.1 Preparação das soluções padrão par determinação dos catiões trocáveis:

- Padrão 0 (branco): corresponde à solução de tricloreto de hexaminocobalto com 50 meq/L.
- Padrão 3: para cada elemento transferir o volume de solução stock correspondente (tabela A) para um balão volumétrico de 500 ml. Adicionar e dissolver 2,229 g de tricloreto de hexaminocobalto (25 meq). Ajustar o volume com água bidestilada e homogeneizar.
- Padrão 2: transferir 50 ml do padrão 3 para um balão volumétrico de 100 ml, ajustar o volume no balão com o padrão 0 e homogeneizar.

- Padrão 1: transferir 25 ml do padrão 3 para um balão volumétrico de 100 ml e ajustar o volume com o padrão 0 e homogeneizar.

Tabela 27: Concentrações finais do Padrão 3.

Elemento	Volume da solução stock [ml]	Concentração final [mg/L]	Equivalentes carga 50+x [meq/L]
Al	40	80	+8,89
Ca	20	40	+2,00
Fe	10	20	+0,72
K	10	20	+0,51
Mg	10	20	+1,65
Mn	10	20	+0,73
Na	10	20	+0,87

### 5.3.2 Preparação das soluções padrão para a determinação de cobalto

A determinação da CTC é baseada na diferença das concentrações de cobalto entre o padrão 0 e a amostra. A gama de concentração pode ser reduzida apenas para a parte superior da gama.

- Preparar os padrões 0, 1, 2 e 3 dissolvendo determinadas quantidades de tricloreto de hexaminocobalto em água bidestilada num balão volumétrico de 1000 ml de acordo com a tabela B.

Tabela 28: Preparação das soluções padrão de cobalto.

Padrão	Massa de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (g)	Concentração final [mmol/L]
0	4,458	16,667
1	3,789	14,165
2	2,898	10,834
3	2,229	8,333

### 5.3.3 Determinação da concentração dos catiões trocáveis por FAAS

- Prepara o espectrofotómetro de chama (FAAS) para o comprimento de onda específico para o elemento químico a determinar, de acordo com a Tabela C.

Tabela 29: Comprimento de onda para a determinação da concentração de catiões trocáveis.

Elemento	Comprimento de onda [nm]	Gama [mg/L]
Al	309,3	5 – 100
Ca	422,7	0,2 – 20
Fe	248,3	0,3 – 10
K	766,5	0,1 – 2
Mg	285,2	0,3 – 10
Mn	279,5	0,1 – 10
Na	589,0	0,03 – 1
Co	240,7	0,5 – 10

- Calibrar o FAAS com as soluções padrão de 0 a 3 para o elemento químico a determinar.
- Medir a absorvância/intensidade para as soluções de branco e amostra.

#### 5.3.4 Determinação da concentração de cobalto por FAAS

Neste caso, o ponto de referência não será a solução branco mas sim a solução mais concentrada. Como as diferenças entre concentrações podem ser baixas, é necessário tomar algumas preocupações, nomeadamente:

- A gama de trabalho pode ser reduzida para a segunda metade de toda a gama de concentrações padrão (padrões 0 e 3). Como consequência, a linearidade é principalmente verificada na parte superior da gama.
- Erros e possíveis interferências espectrais e não espectrais provocadas pela reação de troca (permuta iónica) têm de ser cuidadosamente controlados ou corrigidos.
- Utilizar o comprimento de onda de 241,765 nm para determinação do cobalto.

#### 6. Cálculos

- Cálculo da CTC, na base seca, expresso em moles por litro:

A concentração de cobalto,  $c$ , deve ser convertida em termos de moles por litro (mol/L) de hexaminocobalto ( $c'$ ).

$$q = (c'_0 - c')$$

$$q = (c'_0 - c'_b)$$

Onde:

$c'_0$  – concentração de tricloreto de hexaminocobalto na solução original [mol/L]

$c'$  – concentração de tricloreto de hexaminocobalto [mol/L]

$c'_b$  - concentração de tricloreto de hexaminocobalto no branco [mol/L]

#### E. Procedimento de lixiviação

(adaptado a norma ISO/TS 21268-2, 2007)

##### Reagentes

- Água desmineralizada, desionizada ou de pureza equivalente ( $5 < \text{pH} < 7,5$ ), com uma condutividade de  $< 0,5 \text{ mS/m}$ , de acordo com o grau três da norma 3696, feito para  $0,001 \text{ M CaCl}_2$ .
- Solução edulcorante (enchaguamento) ácido nítrico  $0,1 \text{ mol / l}$  (grau analítico) e / ou solvente orgânico (acetona).

##### Material laboratorial

- Garrafas de vidro de borossilicato com tampa, em conformidade com ISO 5667-3, com um volume de 1 L.
- “End-over-end tumbler” ou “roller table” (agitadores).
- Aparelhos de filtração, dispositivo de filtração a vácuo (entre  $2,5 \text{ kPa}$  e  $4,0 \text{ kPa}$ ) ou aparelho de filtração de alta pressão ( $< 0,5 \text{ MPa}$ ).
- Filtro de membrana com poros de  $0,45 \mu\text{m}$ , pré-lavados para filtração (lavados com  $0,1 \text{ mol / l HNO}_3$  e água).
- Crivos de  $2 \text{ mm}$ .
- Centrifuga que opere a  $2000 \text{ g}$  de  $2500 \text{ g}$  usando garrafas de vidro.

- Condutivímetro.
- Medidor de pH
- Balança com sensibilidade de 0,1 g
- Provetas para determinação de volume com precisão de 1%.

**Tratamento e redução de tamanho da amostra.**

- Obter uma amostra representativa de pelo menos 2 kg (matéria seca) do material e divida-la através de aquartejamento.
- Passar a mostra por um peneiro com malha de 2 mm.

**Determinação do teor de matéria seca e teor de água**

- A massa seca da amostra será determinada a 105 ± 5 °C, em conformidade com a norma ISO 11465 e o teor de matéria seca é calculado através da equação 1:

$$w_{dm} = 100 \times mD/mW$$

Onde:

$w_{dm}$  – conteúdo de matéria seca (%)

$mD$  – massa de amostra seca (Kg)

$mW$  – massa da amostra não desidratada (Kg)

O teor de água é calculado da seguinte forma:

$$w_{H2O} = 100 \times (mW - mD)/mD$$

Notas:

Se compostos voláteis ou instáveis estão presentes na amostra de solo, este método gravimétrico não pode ser utilizado para a determinação precisa do conteúdo de água.

Se a amostra de solo é seco ao ar antes do teste, o teor de matéria seca  $w_{dm, AD}$  da amostra seca ao ar deve ser determinada também.

**Preparação da amostra:**

- Preparar uma porção de amostra com uma massa total  $m$  contendo 90 ± 5 g (medida com uma precisão de 0,1) de massa seca ( $m_D$ ). Usar o aquartejamento para dividir a amostra.

$$m = 100 \times mD/w_{dm}$$

**Procedimento:**

Condições de teste:

- Os testes devem realizar-se à temperatura ambiente 25 ± 0,5 °C.

Descrição do procedimento:

- Colocar uma porção de amostra com massa total  $m$  correspondente a 90 ± 5 g de massa seca  $m_D$  numa garrafa.
- Usando uma proveta, adicionar uma quantidade de solução lixiviante (VL) para estabelecer uma relação de líquido/sólido (L / S) de 10 ± 0,2 l / kg durante a extração. Devem ser tomadas precauções para obter uma boa mistura de sólidos e líquidos.

$$V_L = [10 - W_{H2O}/(\rho_{H2O} \times 100)] \times m_D$$

Onde:

$V_L$  – volume de solução lixiviante usado (l)

$m_D$  – massa seca da porção de teste (kg)

$\rho_{H_2O}$  – densidade da água (1 kg/l)  
 $w_{H_2O}$  – teor de água da porção de teste (%)

- Colocar a garrafa tampada em um dispositivo de agitação, agitar por 6 horas (a sedimentação de sólidos na garrafa durante a agitação deve ser evitada).
- Deixar sedimentar durante a noite e retirar o sobrenadante.
- Transferir o sobrenadante para tubos de centrífuga.
- Centrifugar o eluato durante 5 horas a 2000 g para 2500 g usando uma centrífuga de baixa velocidade.
- Refrigerar para manter uma temperatura a  $20 \pm 5$  °C.
- Após a centrifugação, o lixiviado deve ser transferido imediatamente para um recipiente adequado para medição de pH e condutividade e armazenados para posterior análise química.
- Determinar o volume de eluato, VE.

Preparação do eluato para análise:

- Se necessário, dividir o eluato num número apropriado de sub-amostras para análises químicas diferentes e armazená-los de acordo com os requisitos da ISO 5667-3.

Cálculos:

- A concentração dos constituintes na solução de extração é medida por métodos analíticos adequados em mg / l. O resultado final é uma fração de massa, calculada sobre volume de solução de extração e da massa da toma de ensaio utilizado, em mg / kg de matéria seca.
- Calcular a quantidade de lixiviados do material, com base na massa seca do material original, a partir da equação:

$$A = \rho_{consti} \times \left\{ \left( \frac{V_L}{m_D} \right) + \left[ \frac{w_{H_2O}}{(\rho_{H_2O} \times 100)} \right] \right\}$$

Onde:

A – Concentração do constituinte (mg/Kg de matéria seca)  
 $\rho_{consti}$  - concentração de um constituinte particular no eluato (mg/l)  
 $V_L$  - volume de solução lixiviante usada (l)  
 $w_{H_2O}$  – teor de água da porção de teste (%)  
 $m_D$  - massa seca da porção de teste (kg)  
 $\rho_{H_2O}$  – densidade da água (1 kg/l)

## F. Método do eléctrodo seletivo de ião cloreto

(adaptado de PEC, sem data)

**Material laboratorial:**

- Agitador magnético.
- Medidor de pH/mV.
- Eléctrodo de ião cloreto, cat. n.º CL01501, com electrólito de enchimento.
- Balões de erlenmeyer de 150 mL, balões volumétricos e pipetas volumétricas.

**Reagentes:**

- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavagem do material de laboratório.

- ISA ( $\text{NaNO}_3$ ) 5 M: encher um balão volumétrico de 200 mL com 100 mL de água bidestilada e adicionar 85 g de  $\text{NaNO}_3$ . Agitar a mistura até dissolver o nitrato de sódio e de seguida, perfazer com água bidestilada até á capacidade do balão (200 mL).
- Padrão  $\text{Cl}^-$  1000 ppm: encher um balão volumétrico de 1000 mL com 500 mL de água bidestilada e adicionar 1,65 g de  $\text{NaCl}$  previamente seco na estufa a 140 °C. Agitar a mistura até dissolver o sal e de seguida, perfazer com água bidestilada até á capacidade do balão (1000 mL).
- Solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 10 N.

**Preparação do eléctrodo:**

- Colocar uma gota de água destilada no papel polish e polir a ponta do eléctrodo, rodando suavemente.
- Lavar o eléctrodo exteriormente com água destilada.
- Encher o eléctrodo com solução electrólito até perto do orifício.
- Preparar um padrão de concentração 335,7 ppm  $\text{Cl}^-$  num balão volumétrico de 200 ml, adicionando 71,1 ml da solução padrão de  $\text{Cl}^-$  (1000 ppm). Guardar o eléctrodo por alguns dias no volume de 200 ml de padrão.
- Armazenar o eléctrodo seco com a respetiva tampa de borracha.

**Procedimento experimental:**

- Se as amostras tiverem concentração elevada (superior a 10 ppm), então preparar padrões em balões volumétricos de 100 ml com concentrações de 10, 100 e 1000 ppm, adicionando 1, 10 e 100 ml da solução padrão de  $\text{Cl}^-$  (1000 ppm), respetivamente.
- Transferir os padrões para erlenmeyers de 150 ml, adicionando 2 ml de ISA.
- Agitar a solução do erlenmeyer através do agitador magnético e mergulhar o eléctrodo na solução. As leituras com o eléctrodo devem ser realizadas a partir do padrão de concentração mais baixa.
- Apontar o valor do potencial medido (y), em mV, após a sua estabilização.
- Proceder do mesmo modo para as leituras das amostras, adicionando 100 ml de amostra e 2 ml de ISA em erlenmeyers de 150 ml.
- Realizar um teste em branco com 100 ml de água destilada.

**Cálculo:**

- Cálculo da concentração de ião cloreto na solução, expressa em mg/L, partindo da construção da recta de calibração:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

- x – log 10 (concentração de ião cloreto na solução em mg/L)
- y – potencial medido na solução [mV]
- a – declive da recta de calibração
- b – valor da ordenada na origem da recta de calibração [mV]

## G. Método de espectrofotometria de absorção e emissão atômica: Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio, Ferro e Manganésio

(adaptado de APHA, 1995)

### Material laboratorial:

- Espectrofotómetro de absorção/emissão atômica.
- Lâmpadas de Na ( $\lambda = 589,0$  nm), Mg ( $\lambda = 285,2$  nm) e Ca ( $\lambda = 422,7$  nm).
- Balões volumétricos, funil de vidro, pipetas volumétricas e graduadas. Evitar sempre que possível a utilização de material de vidro durante muito tempo.

### Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavagem do material de laboratório.
- Água acidificada para preparação dos padrões de calibração e como água de diluição para metais: 1,5 mL HNO<sub>3</sub>/L água bidestilada.
- Ar-Acetileno.
- Solução stock de Ca (1000 ppm).
- Solução stock de Mg (1000 ppm).
- Solução stock de Na (1000 ppm).
- Solução stock de K (1000 ppm).
- Solução de lantânio 25,0 g/L: num balão volumétrico de 1 L adicionar 58,65 g de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 250 mL de ácido clorídrico concentrado e água bidestilada até perfazer o volume de 1L. O ácido deve ser adicionado lentamente sobre o óxido de lantânio até este se dissolver completamente.

Tabela 30: Concentração para preparação do padrão intermédio.

Solução intermédia	Concentração (mg/l)	Vol. Pipetado (em 100ml)
Na	100	10
K	100	10
Ca	50	5
Mg	10	1
Fe	60	6
Mn	20	2

### Procedimento experimental:

- Preparar uma gama de padrões combinados de 100 ml, utilizando a água acidificada para perfazer o volume dos balões, com as seguintes concentrações (no padrão combinado de Ca e Mg deve-se adicionar 2 ml de lantânio aos 20 ml de padrão):

Tabela 31: Concentração de padrões em mg/l:

Padrão	1	2	3	4	5	6	7
Vol. Pipetado (ml)	0	0,5	1	3	5	7	10
Vol. Final (ml)	100	100	100	100	100	100	100
Na	0	0,5	1	3	5	7	10



## Elementos mobilizados da cinza de biomassa num solo florestal

<b>K</b>	0	0,5	1	3	5	7	10
<b>Ca</b>	0	0,25	0,5	1,5	2,5	3,5	5
<b>Mg</b>	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7	1
<b>Fe</b>	0	0,3	0,6	1,8	3	4,2	6
<b>Mn</b>	0	0,1	0,2	0,6	1	1,4	2

- Na determinação da concentração de Ca e Mg deve-se adicionar 2 ml de lantânio por cada 20 ml de amostra.
- Efetuar a otimização da leitura no espectrofotómetro através dos padrões de ajuste.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Ca a um comprimento de onda de 422,7 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Mg a um comprimento de onda de 285,2 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Na um comprimento de onda de 589,0 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de emissão atómica, para o K a um comprimento de onda de 766,5 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Fe a um comprimento de onda de 248,3.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Mn a um comprimento de onda de 279,5.

NOTA: efetuar as diluições necessárias com água acidificada, caso a leitura nas amostras ultrapasse a absorvância lida no padrão de maior concentração.

### Cálculos:

- Cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

x – concentração do metal na amostra [mg/L]

y – absorvância (absorção) ou intensidade (emissão) medida [-]

b – valor da ordenada na origem da reta de calibração [-]

a – declive da reta de calibração [-]

Caso a correlação se aproxime num polinómio de segundo grau, então o cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L, é com base na seguinte equação de calibração com eixos trocados para facilitar o cálculo:

$$y = c_3 \times x^2 + c_2 \times x + c_1$$

Onde:

y – concentração do metal na amostra [mg/L]

x – absorvância (absorção) ou intensidade (emissão) medida [-]

ci – coeficientes do polinómio de calibração [-], i = 1, 2 e 3

## H. Determinação de Nitratos

Método de redução em coluna de cádmio

(SM – 4500 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

### Reagentes:

- Reagente de cor

1. Adicionar 10 ml de ácido fosfórico (85%) e 1 g de sulfanamida a 70 mL de água destilada.
2. Após a dissolução completa da sulfanamida adicionar 0,1 g N – (1-naphthyl) – ethylenediamine dihydro – chloride.
3. Misturar até dissolver e diluir para 100 ml com água destilada.

Nota: Solução estável durante um mês quando armazenada num frasco escuro e no frigorífico.

- Cloreto de amónia – EDTA

1. Dissolver 26g de NH<sub>4</sub>Cl e 3,4g de EDTA em 1800 ml de água destilada; usar um copo de 2L.
2. Ajustar o pH para 8,5 com NH<sub>4</sub>OH, com agitação, transferir para um balão de 2L e ajustar à marca.

### Padrões de Nitrato

- Solução Stock de Nitrato

1. Secar nitrato de potássio numa estufa a 105°C durante 24 horas.
2. Pesar 0,7218g de nitrato de potássio seco e dissolver para 1L (1.00mL=100.00µg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)
3. Preservar com 2 ml de CHCl<sub>3</sub>/L.

Nota: Solução estável durante 6 meses.

- Solução intermédia de Nitrato

1. Diluir 50 ml de solução Stock de Nitrato em 500 ml de água destilada (1.00 ml =10.00µg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Nota: Preparar antes de usar.

Tabela 32:Concentração dos padrões

Concentração (ppm)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Volume de solução 10 ppm N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ml)	0,0	1,0	2,0	5,0	10,0
V final	100 mL				

### Procedimento:

A- Preparação dos padrões

1. Por diluição da solução intermédia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, preparar os padrões de 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 ppm, pipetando os volumes indicados na tabela.

B- Ativação da coluna

2. Numa proveta rolhada de 100 ml adicionar 25 ml do padrão mais concentrado e 75 ml de NH<sub>4</sub> – EDTA. Tapar com a rolha e agitar bem.
3. Passar na coluna de cádmio a um a taxa de 10 ml/min.
4. Desperdiçar os primeiros 40 ml, colher 50 ml, num erlenmeyer de 100 ml e, de seguida, adicionar 2 ml de reagente de cor.

5. Proceder do mesmo modo com um branco (25 ml de água destilada + 75 ml de NH<sub>4</sub> – EDTA) e verificar que não se desenvolve cor. Se necessário passar um segundo branco pela coluna.
- C- Tratamento dos padrões e amostras
  6. Repetir os pontos 2., 3., 4. para os restantes padrões (começando no menos concentrado) e acabar com um branco. Verificar que não desenvolve cor acentuada.
  7. Repetir os pontos 2., 3., 4. Para as amostras e diluir se necessário. Não é necessário lavar a coluna entre as várias amostras.
  8. Medir as absorvâncias a 543 nm entra 10 min e 2 horas depois da adição do reagente de cor. Acertar a absorvância com água destilada.

**Cálculos:**

1. Na equação da recta de calibração substituir os valores das absorvâncias das amostras para calcular as concentrações dessas amostras.
2. As concentrações anteriores estão afetadas pela diluição feita durante o procedimento experimental, assim as concentrações reais das amostras calculam-se do seguinte modo:

$$[amostra] = \text{factor de diluição} \times [amostra\ diluida]$$

**I. Método do ácido ascórbico**

(SM 4500 – P E)

**Material laboratorial:**

- Erlmeyers de 250 ml.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 15, 30 e 50 ml.
- Balões volumétricos de 25, 50 e 100 ml.
- Pipeta de Pasteur graduada.

**Reagentes:**

- Água destilada e bidestilada.
- Solução de HCl (1+1).
- Ácido Clorídrico concentrado e ácido nítrico concentrado.
- Solução Stock de Fosfato.
- Solução Padrão de Fosfato.
- Ácido Sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5N.
- Tartarato de Antimónio e potássio.
- Solução de Molibdato de amónio.
- Ácido Ascórbico 0,1 M.
- Reagente combinado.

**Preparação das soluções e do material:**

Limpeza do material:

Todo o material usado deve ser previamente enxaguado com uma solução de HCl (1+1), passando por água e depois várias vezes por água destilada.

Solução Stock de fosfato – 100ppm

Dissolver 439,4 mg de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> anidro (seco a 105 °C 1 hora), em água destilada, preservar com 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e diluir para 1000 ml (1ml = 100,0µg de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P).

Solução Padrão de Fosfato – 5 ppm

Diluir 10 ml de solução Stock de fosfato em 200 ml de água bidestilada (1ml=5µg de P).

Padrões de P de alta concentração

- Adicionar os seguintes volumes de solução padrão de fosfato em balões volumétricos de 50 ml e perfazer com água destilada.

Tabela 33: Concentração de padrões para determinação do fósforo.

	Padrão 1	Padrão 2	Padrão 3	Padrão 4	Padrão 5
<b>Concentrações (ppm)</b>	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
<b>Volume de solução 5ppm (ml)</b>	0,0	1,0	2,0	5,0	10,0
<b>Vfinal (ml)</b>	50	50	50	50	50

Ácido Sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5N

- Diluir 70 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em 500 ml de água bidestilada.

Tartarato de Antimónio e Potássio (para 400 determinações)

- Dissolver 0,2743 g de K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.1/2H<sub>2</sub>O em 80 ml de água bidestilada num balão de 100 ml e diluir o volume.

Nota: Guardar num frasco escuro.

Solução de Molibdato de Amónio ( para 400 determinações)

- Dissolver 10 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O em 250 ml de água destilada.

Nota: Guardar num frasco escuro.

Ácido Ascórbico, 0,1M (par 80 determinações)

- Dissolver 1,76g de ácido ascórbico em 100ml de água bidestilada.

Nota: Esta solução é estável durante uma semana a 4 °C.

**Procedimento:****- Análise de fósforo solúvel pelo método do ácido ascórbico:**Reagente Combinado (para 25 determinações)

- Misturar 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5N, 5 ml de tartarato de antimónio e potássio, 15 ml de solução de molibdato de amónio e 30 ml de ácido ascórbico.

- Agitar depois de cada adição.

Notas: Deixar os reagentes atingirem a temperatura ambiente antes de cada mistura e adiciona-los pela ordem dada.

Se aparecer turbidez, agitar bem e deixar repousar alguns minutos até esta desaparecer.

Reagente estável durante 4 horas.

Determinação colorimétrica

- Pipetar 25 ml das amostras e dos padrões para balões volumétricos de 50 ml;

- Adicionar 4 ml de reagente combinado, misturar cuidadosamente;

- Ler as absorvâncias a 880 nm num espectrofotómetro após 10 minutos e não mais de 30 minutos;

- Usar uma célula de 4cm com os padrões e amostras de baixa concentração.

Nota: Depois da adição do reagente combinado pode ser necessário diluir a amostra, caso se verifique que esta amostra está fora da gama dos padrões.

## J. Determinação de Amónia

Método do eléctrodo seletivo com adição de padrão  
(4500 – NH<sub>3</sub>D e E)

### Material laboratorial:

- Balões volumétricos de 100, 250 e 500 ml.
- Erlenmeyers e copos de 100 ml.
- Pipetas volumétricas de 0,5, 10, 20,50...ml.
- Eléctrodo combinado par NH<sub>3</sub> (WTW NH 500/2).

### Reagentes:

- Água destilada.
- Solução de Hidróxido de Sódio 10N.
- Solução Stock de Cloreto de Amónia (1000 ppm).
- Solução padrão (100 ppm).

### Procedimento:

Preparação das soluções:

Solução de Hidróxido de Sódio

- Volume preparado: 250 ml
- M(NaOH): 40g/mol

Solução Stock de Cloreto de Amónia (1000 ppm)

- Dissolver 3,819 g de NH<sub>4</sub>Cl anidro (seco previamente a 100 °C) em água bidestilada e diluir para 1000 ml (1 ml = 1 mg N-NH<sub>3</sub>).

Solução Padrão (100 ppm)

- Diluir a solução stock 1/10: Diluir 20 ml da solução stock de cloreto de amónia num balão de 200 ml.

Preparação dos padrões

- Por diluição da solução padrão, prepara os padrões 1, 2 e 3 pipetando os volumes da solução padrão indicados na tabela seguinte:

Tabela 34: Concentração de padrões para determinação da amónia.

	Branco	Padrão 1	Padrão 2	Padrão 3
<b>Concentrações (ppm)</b>	0,0	0,5	5,0	50,0
<b>Volume solução 100 ppm NH<sub>4</sub>Cl (ml)</b>	0,0	0,5	5,0	50,0
<b>V<sub>final</sub> (ml)</b>	100	100	100	100

- Verificação do funcionamento do eléctrodo:
  - 1- Colocar 100 ml de água bidestilada num erlenmayer de 100 ml. Emergir o eléctrodo e adicionar 1 ml da solução NaOH 10N, para que o pH aumente para um valor superior a 11;
  - 2- Esperar 5 a 8 minutos (até estabilizar) e registar o valor em mV. Este valor deve ser próximo de 0 ou positivo, caso contrário poderá indicar alguma deficiência do eléctrodo usado.
- Construção da recta de calibração:
  - 3- Repetir os pontos 1 e 2 com os padrões por ordem crescente de concentração (100 ml de padrão + 1 ml de NaOH 10N);
  - 4- Construir uma recta de calibração em que  
 $Y = \text{potencial (mV)}$   
 $X = \log C$
  - 5- Colocar o eléctrodo em 100 ml de água bidestilada e adicionar 1 ml de solução de NaOH 10N de modo a estabilizar o eléctrodo.
- Tratamento das amostras:
  - 6- Repetir os pontos 1 e 2 para as amostras (100 ml de amostra + 1 ml de NaOH 10N) (NÃO REMOVER O ELÉCTRODO);
  - 7- A partir do potencial registado (P1), estimar a concentração de amónia através da curva de calibração ou através do potencial dos padrões;
  - 8- Sem remover o eléctrodo, adicionar 10 ml da solução padrão com uma concentração cerca de 10 vezes superior à estimada;
  - 9- Esperar cerca de 5 minutos e registar o potencial em mV (P2).

**Cálculos:**

- Calcular a diferença de potencial

$$\Delta E = P1 - P2$$

- Da recta de calibração dos padrões retirar o  $m$  e o  $b$ .
- Calcular a concentração da amostra antes da adição do padrão

$$[\text{amostra sem adição de padrão}] = 10^{\frac{P1-b}{m}}$$

- Calcular a concentração da amostra depois da adição do padrão

$$[\text{amostra com adição de padrão}] = \frac{[\text{padrão adicionado}] \times \frac{10}{110}}{10^{\frac{\Delta E}{m}} - \frac{100}{110}}$$

- Comparar os resultados obtidos pelas duas equações, que idealmente se devem aproximar.



## Anexo II – Resultados experimentais

## A. Cinza de biomassa

Tabela 35: Teor de elementos maioritários nas cinzas de biomassa utilizada neste estudo.

Elementos	Teor [% bs]	Elementos	Teor [% bs]
LOI	4,263	LOI	4,263
Na <sub>2</sub> O	1,263	Na	0,936
MgO	2,573	Mg	1,552
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,066	Al	8,503
SiO <sub>2</sub>	46,535	Si	21,754
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,283	P	0,559
SO <sub>3</sub>	2,629	S	1,053
Cl	1,128	Cl	1,128
K <sub>2</sub> O	4,539	K	3,768
CaO	13,364	Ca	9,551
TiO <sub>2</sub>	0,725	Ti	0,434
MnO	0,288	Mn	0,223
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,077	Fe	3,551
		O	42,457

Tabela 36: Teor de elementos minoritários nas cinzas de biomassa utilizadas neste estudo.

Elementos	Concentração [ppmwt]	Elementos	Concentração [ppmwt]
Sc	13,818	Cd	5,54
V	83,000	Sn	12,909
Cr	167,027	Sb	6,529
Mn	2057,2	Te	Nd
Co	7,046	I	12,083
Ni	38,282	Cs	13,482
Cu	67,3	Ba	512,982
Zn	227,709	La	26,564
Ga	16,173	Ce	56,318
Ge	Nd	Nd	23,227
As	25,936	Sm	6,5
Se	1,556	Yb	Nd
Br	33,955	Hf	4,7
Rb	169,327	Ta	Nd
Sr	267,845	W	7,482
Y	14,427	Tl	4,1
Zr	165,6	Pb	105,818
Nb	12,064	Bi	Nd
Mo	3,091	Th	14,418
Ag	Nd	U	5,6



## B. Capacidade de campo

Tabela 37: Resultados da determinação da capacidade de campo para três amostras.

Amostra	M amostra seca(105°) [g]	V água retida [dm <sup>3</sup> ]	V solo [dm <sup>3</sup> ]	Capacidade de campo [%]	Densidade de campo [kg.m <sup>-3</sup> ]
C1B1	2382	0,624	1,754	35,576	13308,8
C2B1	1956,5	0,511	1,832	27,893	10466,3
C3B1	2476,8	0,794	1,831	43,364	13256,6

### C. Análise granulométrica

Tabela 38: Resultados da determinação de fração de elementos grosseiros, areia grosseira, areia fina, silte, argila através de crivagem e sedimentação.

	<b>C1B<sub>1</sub></b>	<b>C2B<sub>1</sub></b>	<b>C3B<sub>1</sub></b>
<b>m &gt; 2mm [kg]</b>	1,143	0,973	0,727
<b>m &lt; 2mm [kg]</b>	0,983	1,005	1,774
<b>m total amostra</b>	2,126	1,978	2,501
<b>&gt; 2mm [%]</b>	53,76	49,19	29,07
<b>&lt;2mm [%]</b>	46,24	50,81	70,93
<b>m areia grosseira, fina, mt fina</b>	18,38	28,78	24,08
<b>m areia grosseira</b>	9,24	13,89	12,64
<b>m areia fina e mt fina</b>	9,14	14,89	11,44
<b>m silte e argila</b>	31,62	21,22	25,92
<b>m silte e argila*</b>	31,50	21,35	25,30
<b>m total sed</b>	49,88	50,13	50,00
<b>m silte*</b>	21,45	15,50	16,50
<b>m argila*</b>	10,05	5,85	8,80
<b>m silte</b>	21,53	15,40	9,01
<b>m argila</b>	10,09	5,81	16,90
<b>% areia grosseira , fina, mt fina</b>	36,85	57,41	48,16
<b>% areia grosseira</b>	18,53	27,70	25,29
<b>% areia fina, mt fina</b>	18,32	29,71	22,88
<b>% silte+argila</b>	63,15	42,59	51,84
<b>% argila</b>	20,15	11,67	18,03
<b>% silte</b>	43,00	30,92	33,81
<b>% total sed</b>	100	100	100
<b>Perda no tratamento [%]</b>	0,119	0	0

### D. Voláteis

Tabela 39: Resultados da determinação do teor de voláteis nas três amostragens de solo realizadas.

<b>Amostra</b>	<b>mb [g]</b>	<b>m3 [g]</b>	<b>m4 [g]</b>	<b>V [%bs]</b>	<b>V<sub>médiareplicas</sub> [%bs]</b>	<b>V<sub>médiaamostras</sub> [%bs]</b>
<b>S1B1_Replica1</b>	47,603	67,610	65,284	11,63	11,62	9,892
<b>S1B1_Replica2</b>	50,750	70,752	68,428	11,62		
<b>S1B2_Replica1</b>	46,048	66,049	64,405	8,23	8,16	
<b>S1B2_Replica2</b>	44,474	64,481	62,859	8,11		
<b>S1T3_Replica1</b>	52,366	72,367	69,671	13,5	13,38	13,23
<b>S1T3_Replica2</b>	55,348	75,357	72,700	13,3		

Elementos mobilizados da cinza de biomassa num solo florestal

<b>S1T4_Replica1</b>	52,766	72,773	70,030	13,7	13,08	
<b>S1T4_Replica2</b>	42,512	62,521	60,027	12,3		
<b>S2B1_Replica1</b>	47,606	67,611	65,893	8,59	8,68	
<b>S2B1_Replica2</b>	50,749	70,758	69,002	8,78		
<b>S2B2_Replica1</b>	44,474	64,477	63,209	6,34	6,46	7,57
<b>S2B2_Replica2</b>	46,048	66,051	64,736	6,57		
<b>S2T3_Replica1</b>	52,369	72,374	71,124	6,25	6,49	
<b>S2T3_Replica2</b>	55,351	75,356	74,011	6,72		
<b>S2T4_Replica1</b>	52,765	72,773	71,215	7,79	7,87	7,18
<b>S2T4_Replica2</b>	42,510	62,510	60,920	7,95		
<b>S3B1_Replica1</b>	55,349	75,354	73,640	8,57	8,69	
<b>S3B1_Replica2</b>	46,046	66,049	64,283	8,83		
<b>S3B2_Replica1</b>	44,474	64,478	62,971	7,53	7,79	8,24
<b>S3B2_Replica2</b>	52,368	72,378	70,769	8,04		
<b>S3T3_Replica1</b>	50,752	70,758	68,955	9,01	8,90	
<b>S3T3_Replica2</b>	47,605	67,609	65,850	8,79		
<b>S3T4_Replica1</b>	52,767	72,786	70,619	10,82	10,74	9,82
<b>S3T4_Replica2</b>	42,510	62,520	60,387	10,66		

**E. Nitratos**

Tabela 40: Resultados da determinação da concentração de Nitratos, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem do ensaio de campo, por espectrofotometria a comprimento de onda de 543 nm.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância [nm]</b>	<b>Factor de diluição</b>	<b>C<sub>NO3-</sub> [mg/L]</b>
<b>A1B</b>	4	0,037	2,5	2,612
<b>A1T</b>		0,597	2,5	0,113
<b>A2B</b>		0,013	2,5	2,399
<b>A2T</b>	5	0,568		-
<b>A2R</b>		0,048	1	0,048
<b>A2L</b>		0,014		0,014
<b>A3B</b>	6	0,014	2,5	2,158
<b>A3T</b>		0,528		0,007
<b>A3R</b>		0,051	1	0,069
<b>A3L</b>		0,019		0,016
<b>A4B</b>	2	0,581	2,5	2,255
<b>A4T</b>		0,021		0,015
<b>A4R</b>		0,047	1	0,057
<b>A4L</b>		0,019		0,012

A5B		0,779	2,5	3,309
A5T	7	0,341		0,580
A5R		0,212	1	0,361
A5L		0,016		0,028
A6B		0,473	2,5	1,967
A6T	3	0,028		0,035
A6R		0,024	1	0,029
A6L		0,008		0,002
A7B		0,655	2,5	2,588
A7T	8	0,012		0,019
A7R		0,022	1	0,035
A7L		0,006		0,009

Tabela 41: Resultados da determinação da concentração de Nitratos, nas amostras de lixiviados de solo com  $\text{CaCl}_2$  da 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> amostragem, por espectrofotometria a comprimento de onda de 543 nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	$\text{C}_{\text{NO}_3}$ Lixiviado [ppm]	$\text{C}_{\text{NO}_3}$ Solo [ppm]
L1B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	0,341	0,544	5,442
L1B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,1	0,146	1,457
L1T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,153	0,233	2,333
L1T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,068	0,093	0,928
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	2	0,31	0,473	4,731
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,027	0,025	0,250
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,062	0,080	0,804
L2T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,057	0,073	0,725
L3B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	3	0,218	0,356	3,563
L3B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,041	0,057	0,574
L3T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,042	0,059	0,591
L3T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,032	0,042	0,422

Tabela 42: Resultados da determinação de nitratos nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Fator de diluição	Absorvância [nm]	$\text{C}_{\text{NO}_3\text{-solo}}$ [ppm]
LLabB <sub>1</sub>	10	1	0,062	0,62
LLabB <sub>2</sub>		1	0,15	1,50
LLabT <sub>3</sub>		1	0,231	2,31
LLabT <sub>4</sub>		1	0,105	1,05

Tabela 43: Resultados da determinação da concentração de Nitratos, nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, por espectrofotometria a comprimento de onda de 543 nm.

Amostras	Calibração	Fator de diluição	Absorvância [nm]	C <sub>NO3-</sub> Lixiviados [mg/L]
ALabB <sub>1</sub>	9	5	0,062	0,016
ALabB <sub>2</sub>		5	0,15	0,045
ALabT <sub>3</sub>		5	0,231	0,072
ALabT <sub>4</sub>		5	0,105	0,031

## F. Amónia

Tabela 44: Resultados da determinação de amónia, nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> das três amostragens.

Amostras	Calibração	Potencial [mV]	C <sub>NH3</sub> [mg/L]	C <sub>NH3</sub> Solo [ppm]
L1B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	-33,4	39,439	394,39
L1B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		-28,3	28,677	286,77
L1T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		-34,2	41,461	414,61
L1T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		-26,6	25,787	257,87
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	2	-29,1	0,9952	9,95
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		-25,4	0,7944	7,94
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		-23,8	0,7206	7,21
L2T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		-25,1	0,7799	7,79
L3B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	3	-40	2,1378	21,38
L3B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		-33,1	1,5112	15,11
L3T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		-33	1,5036	15,04
L3T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		-36,2	1,7661	17,66

Tabela 45: Resultados da determinação de amónia, nas amostras de lixiviados com H<sub>2</sub>O do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Potencial [mV]	C <sub>NH3</sub> [mg/L]	C <sub>NH3</sub> [ppm]
LLabB <sub>1</sub>	4	-13,3	0,579	5,79
LLabB <sub>2</sub>		-35	1,717	17,17
LLabT <sub>3</sub>		-9,4	0,476	4,76
LLabT <sub>4</sub>		-33,2	1,569	15,69

## G. Cloretos

Tabela 46: Resultados da determinação da concentração de Cloretos, nas amostras de água de percolação da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª e 7ª amostragem, através do método do eléctrodo do ião selectivo.

Amostras	Calibração	Volume [ml]	Potencial [mV]	C <sub>Cl</sub> Lixiviado [mg/L]
A1B	1	100	195	27,41
A1T		100	183,8	44,34
A2B		100	193	29,87
A2T		100	182,9	46,09
A2R		100	191,6	31,72
A2L		100	216	11,12
A3B		100	190,4	33,39
A3T		100	179,7	52,88
A3R		100	190,8	32,83
A3L		100	216	11,12
A4B	2	100	188,3	29,70
A4T		100	181,4	40,45
A4R		100	188	30,10
A4L		100	209	11,76
A5B	4	100	193,8	29,87
A5T		100	189,6	35,57
A5R		100	195,8	27,49
A5L		100	220	10,05
A6B	5	100	194,1	32,21
A6T		100	189,4	39,11
A6R		100	198,3	27,08
A6L		100	223	9,76
A7B	6	100	194,9	27,48
A7T		100	186,8	39,07
A7R		100	197,9	24,12
A7L		100	218	10,07

Tabela 47: Resultados da determinação da concentração de cloretos, nas amostras de lixiviados de solo com H<sub>2</sub>O das três amostragens, através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.

Amostras	Calibração	V (ml)	Potencial (mV)	C <sub>Cl</sub> Lixiviado [mg/L]	C <sub>Cl</sub> Solo [ppm]
L1B <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O	1	100	237	4,511	45,11
L1B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		100	229	6,361	63,61
L1T <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O		100	216	11,119	111,19

<b>L1T<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	217	10,652	106,51
<b>L2B<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	239	3,073	30,73
<b>L2B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O</b>	2	100	241	2,810	28,10
<b>L2T<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	238	3,214	32,14
<b>L2T<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	232	4,203	42,03
<b>L3B<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	231	6,287	62,87
<b>L3B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O</b>	3	100	241	4,080	40,80
<b>L3T<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	239	4,448	44,48
<b>L3T<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O</b>		100	236	5,065	50,65

Tabela 48: Resultados da determinação da concentração de Cloretos, nas amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, através do método do elétrodo do ião seletivo.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Volume [ml]</b>	<b>Potencial [mV]</b>	<b>C<sub>Cl</sub> Lixiviado [mg/L]</b>
<b>ALabB<sub>1</sub></b>	7	100	234	6,74
<b>ALabB<sub>2</sub></b>		100	237	3,57
<b>ALabT<sub>3</sub></b>		100	196,3	57,71
<b>ALabT<sub>4</sub></b>		100	195,5	58,77

Tabela 49: Resultados da determinação de cloretos nas amostras de lixiviado de solo da segunda amostragem de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Volume [ml]</b>	<b>Potencial [mV]</b>	<b>C<sub>Cl</sub> solo [ppm]</b>
<b>LLabB<sub>1</sub></b>	8	100	263	10,50
<b>LLabB<sub>2</sub></b>		100	245	24,75
<b>LLabT<sub>3</sub></b>		100	234	41,80
<b>LLabT<sub>4</sub></b>		100	226	61,19

## H. Fósforo

Tabela 50: Resultados da determinação da concentração de fósforo, nas amostras de água de percolação, por espectrofotometria a comprimento de onda de 880 nm.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância</b>	<b>C<sub>P</sub> [mg/L]</b>
<b>A1B</b>	3	0,002	0,003
<b>A1T</b>		0,004	0,005
<b>A2B</b>		0,001	0,003
<b>A2T</b>		0,001	0,003
<b>A2R</b>		0	0,002

A2L		0,008	0,007
A3B		0,001	0,003
A3T		0,001	0,003
A3R		0	0,002
A3L		0,008	0,007
A4B		0,004	0,000
A4T	1	0,005	0,002
A4R		0,004	0,000
A4L		0,0025	0,033
A5B		0,004	0,004
A5T	4	0,006	0,007
A5R		0,005	0,005
A5L		0,0025	0,038
A6B		0,007	0,007
A6T	2	0,005	0,004
A6R		0,006	0,005
A6L		0,017	0,023
A7B		0,003	0,001
A7T	5	0,003	0,001
A7R		0,002	-
A7L		0,017	0,023

Tabela 51: Resultados da determinação de fósforo nas amostras de lixiviados de solo com CaCl<sub>2</sub>, da segunda e terceira amostragem de solo.

Amostras	Calibração	Absorvância	C <sub>P</sub> Lixiviado [mg/L]	C <sub>P</sub> Solo [ppm]
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	0,015	0,017	0,174
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,009	0,008	0,079
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,01	0,010	0,095
L2T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,015	0,017	0,174
L3B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	2	0,019	0,026	0,259
L3B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,016	0,021	0,212
L3T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,019	0,026	0,259
L3T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,019	0,026	0,259



Tabela 52: Resultados da determinação de fósforo nas amostras de lixiviados de solo, do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Absorvância	C <sub>P Lixiviado</sub> [mg/L]	C <sub>P Solo</sub> [ppm]
LLabB <sub>1</sub>	8	0,029	0,04	0,40
LLabB <sub>2</sub>		0,034	0,048	0,48
LLabT <sub>3</sub>		0,06	0,089	0,89
LLabT <sub>4</sub>		0,042	0,06	0,60

## I. Cálcio

Tabela 53: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de águas de percolação, para um comprimento de onda de 422,7 nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	Ca [mg/L]
A1B	1	0,06	0,3
A1T		0,059	0,3
A2B		0,059	0,3
A2T		0,061	0,4
A2R		0,320	17,2
A2L		0,311	3,3
A3B		0,066	0,4
A3T		0,066	0,4
A3R		0,304	16,2
A3L		0,316	3,4
A4B		0,072	0,5
A4T		0,075	0,5
A4R		0,332	17,9
A4L		0,344	3,7
A5B		0,075	0,5
A5T		0,047	0,2
A5R		0,328	3,5
A5L		0,313	3,3
A6B		0,062	0,4
A6T		0,042	0,1
A6R		0,356	3,8
A6L		0,309	3,3
A7B		0,068	0,4
A7T		0,056	0,3
A7R		0,18	8,9
A7L		0,321	3,4

Tabela 54: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviado com H<sub>2</sub>O, para um comprimento de onda de 422,7 nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	Ca [ppm]
L1B <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O	1	0,245	25,4
L1B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		0,148	13,9
L1T <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O		0,293	31,1
L1T <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		0,418	46,0
L2B <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O		0,098	7,9
L2B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		0,104	8,7
L2T <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O		0,167	16,2
L2T <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		0,166	16,1
L3B <sub>1</sub> H <sub>2</sub> O		0,205	20,7
L3B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		0,216	22,0
L3T <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O		0,342	37,0
L3T <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		0,315	33,8

Tabela 55: Resultados da determinação de cálcio nas amostras de lixiviado de solo do segundo ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Absorvância [nm]	Fator de diluição	[Ca] [ppm]
LLabB <sub>1</sub>	2	0,227	1	38,3
LLabB <sub>2</sub>		0,108	4	64,1
LLabT <sub>3</sub>		0,108	10	160,2
LLabT <sub>4</sub>		0,133	10	206,9

Tabela 56: Resultados da determinação de cálcio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Absorvância [nm]	Fator de diluição	[Ca] [mg/L]
ALabB <sub>1</sub>	1	0,094	1	0,7
ALabB <sub>2</sub>		0,083	1	0,6
ALabT <sub>3</sub>		0,198	10	19,9
ALabT <sub>4</sub>		0,186	10	18,4

**J. Magnésio**

Tabela 57: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras águas de percolação, para um comprimento de onda de 285,2 nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	Mg [mg/L]
A1B		1,409	3,0
A1T		1,221	5,2
A2B		1,406	3,0
A2T		1,167	5,0
A2R		1,618	3,5
A2L		1,125	0,5
A3B		1,414	3,0
A3T		1,53	3,3
A3R		1,574	3,4
A3L		1,15	0,5
A4B		1,397	3,0
A4T		1,161	4,9
A4R		1,716	3,7
A4L	1	1,232	0,5
A5B		1,403	3,0
A5T		1,514	3,2
A5R		0,813	1,7
A5L		1,173	0,5
A6B		1,361	2,9
A6T		1,504	3,2
A6R		0,828	1,7
A6L		1,144	0,5
A7B		1,377	2,9
A7T		1,63	3,5
A7R		1,099	2,3
A7L		1,227	0,5

Tabela 58: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de magnésio dos lixiviados com  $\text{CaCl}_2$ , para um comprimento de onda de 285,2 nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	Mg [ppm]
L1B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,96	20,2
L1B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,745	15,5
L1T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		1,221	51,9
L1T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	1,395	29,8
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		1,524	6,5
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		1,465	6,3
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		1,106	23,4

<b>L2T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	1,227	26,1
<b>L3B<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,645	13,2
<b>L3B<sub>2</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,365	7,1
<b>L3T<sub>3</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	1,163	24,7
<b>L3T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	1,601	34,4

Tabela 59: Resultados das determinação de magnésio das amostras de lixiviado do ensaio de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância [nm]</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>Mg] [ppm]</b>
<b>LLabB<sub>1</sub></b>	2	0,639	4	9,0
<b>LLabB<sub>2</sub></b>		1,313	4	24,3
<b>LLabT<sub>3</sub></b>		0,701	10	25,4
<b>LLabT<sub>4</sub></b>		0,556	10	18,9

Tabela 60: Resultados da determinação de magnésio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância [nm]</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>[Mg] [mg/L]</b>
<b>ALabB<sub>1</sub></b>	1	1,195	1	0,5
<b>ALabB<sub>2</sub></b>		1,02	1	0,4
<b>ALabT<sub>3</sub></b>		1,321	5	2,8
<b>ALabT<sub>4</sub></b>		1,088	5	2,3

## K. Potássio

Tabela 61: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de água de percolação, para um comprimento de onda de 766,5 nm.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Intensidade</b>	<b>K [mg/L]</b>
<b>A1B</b>	1	2741	0,3
<b>A1T</b>		1998	0,2
<b>A2B</b>		2988	0,3
<b>A2T</b>		1483	0,2
<b>A2R</b>		2463	0,2
<b>A2L</b>		8431	3,1
<b>A3B</b>		2417	0,2
<b>A3T</b>		2204	0,2
<b>A3R</b>		2090	0,2
<b>A3L</b>		72,84	0,5
<b>A4B</b>		2027	0,2
<b>A4T</b>		1465	0,2
<b>A4R</b>		1793	0,2

Elementos mobilizados da cinza de biomassa num solo florestal

A4L	8992	3,2
A5B	1863	0,2
A5T	294	0,1
A5R	747	0,0
A5L	6827	2,6
A6B	2391	0,2
A6T	478	0,1
A6R	619	0,1
A6L	6572	2,5
A7B	1812	0,2
A7T	1738	0,2
A7R	1469	0,2
A7L	6964	2,6

Tabela 62: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação da concentração de potássio dos lixiviados de solo com  $\text{CaCl}_2$ , para um comprimento de onda de 766,5 nm.

Amostras	Calibração	Intensidade	K [ppm]
L1B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	10941	7,6
L1B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		8402	6,1
L1T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		14109	9,5
L1T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		6223	4,8
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		6668	5,1
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		4520	3,8
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		9211	6,6
L2T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		5368	4,3
L3B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		12927	8,8
L3B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		9362	6,7
L3T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		11752	8,1
L3T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		10581	7,4

Tabela 63: Resultados da determinação de potássio nas amostras de lixiviado de solo do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Intensidade	Fator de diluição	[K] [ppm]
LLabB <sub>1</sub>	2	8649	1	9,8
LLabB <sub>2</sub>		11336	1	17,2
LLabT <sub>3</sub>		15072	1	24,8
LLabT <sub>4</sub>		11433	1	15,4

Tabela 64: Resultados da determinação de potássio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Intensidade	Fator de diluição	[K] [mg/L]
ALabB <sub>1</sub>	1	17559	1	1,2
ALabB <sub>2</sub>		6314	1	0,5
ALabT <sub>3</sub>		15503	5	5,2
ALabT <sub>4</sub>		17,381	5	0,5

## L. Sódio

Tabela 65: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de águas de percolação, para um comprimento de onda de 589 nm.

Amostras	Calibração	Intensidade	Na [mg/L]
A1B	1	23740	1,4
A1T		22174	1,3
A2B		24294	1,4
A2T		22261	1,3
A2R		21268	1,3
A2L		11084	0,8
A3B		23691	1,4
A3T		27209	1,6
A3R		19130	1,2
A3L		7986	0,6
A4B		23896	1,4
A4T		23766	1,4
A4R		19670	1,2
A4L		9739	0,7
A5B		22383	1,3
A5T		20229	1,2
A5R		18068	1,1
A5L		8376	0,6
A6B		23900	1,4
A6T		20960	1,3
A6R		18182	1,1
A6L		8468	0,6
A7B		23073	1,4
A7T		22940	1,4
A7R		17312	1,1
A7L		10266	0,7

Tabela 66: Dados da espectrofotometria de emissão atômica, usados na determinação da concentração de sódio dos lixiviados de solo com CaCl<sub>2</sub>, para um comprimento de onda de 589 nm.

Amostra	Calibração	Intensidade	Na [ppm]
L1B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	14590	1,9
L1B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		17982	2,3
L1T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		18790	2,3
L1T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		20655	2,5
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		13692	1,8
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		12496	1,7
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		17341	2,2
L2T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		18685	2,3
L3B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		15666	2,0
L3B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		18108	2,3
L3T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		16882	2,2
L3T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>		16320	2,1

Tabela 67: Resultados da concentração de sódio nas amostras de lixiviados do solo do segundo ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Intensidade	Fator de diluição	[Na] [ppm]
LLabB <sub>1</sub>	2	9824	1	8,0
LLabB <sub>2</sub>		16248	1	22,8
LLabT <sub>3</sub>		14720	1	18,6
LLabT <sub>4</sub>		14534	1	18,1

Tabela 68: Resultados da determinação de sódio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.

Amostras	Calibração	Intensidade	Fator de diluição	[Na] [mg/L]
ALabB <sub>1</sub>	1	25334	1000	299,4
ALabB <sub>2</sub>		21191	1000	258,0
ALabT <sub>3</sub>		20879	1000	254,8
ALabT <sub>4</sub>		23887	1000	284,9

**M. Manganésio**

Tabela 69: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de manganésio nas amostras de águas de percolação, para um comprimento de onda de 279,5nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	Mn [mg/L]
A1B		0,009	0,05
A1T		0,006	0,03
A2B		0,007	0,04
A2T		0,104	0,72
A2R		0,005	0,02
A2L		0,006	0,03
A3B		0,009	0,05
A3T		0,094	0,65
A3R		0,006	0,03
A3L		0,004	0,02
A4B		0,008	0,04
A4T		0,115	0,80
A4R		0,007	0,04
A4L	1	0,007	0,04
A5B		0,02	0,13
A5T		0,075	0,52
A5R		0,009	0,05
A5L		0,007	0,04
A6B		0,011	0,06
A6T		0,065	0,45
A6R		0,006	0,03
A6L		0,006	0,03
A7B		0,01	0,06
A7T		0,239	1,67
A7R		0,01	0,06
A7L		0,008	0,04

Tabela 70: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de manganésio dos lixiviados com CaCl<sub>2</sub>, para um comprimento de onda de 279,5nm.

Amostras	Calibração	Absorvância	Mn [ppm]
L1B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,207	57,82
L1B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,171	47,68
L1T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,140	38,94
L1T <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>	1	0,245	17,13
L2B <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,105	29,08
L2B <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,141	39,22
L2T <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>		0,196	54,72



<b>L2T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,274	19,17
<b>L3B<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,271	75,85
<b>L3B<sub>2</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,143	99,46
<b>L3T<sub>3</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,074	20,34
<b>L3T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,086	23,73

Tabela 71: Resultados da determinação de manganésio nas amostras de lixiviado do solo do ensaio de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância [nm]</b>	<b>Factor de diluição</b>	<b>[Mn] [ppm]</b>
<b>LLabB<sub>1</sub></b>	2	0,096	1	17,68
<b>LLabB<sub>2</sub></b>		0,054	4	38,26
<b>LLabT<sub>3</sub></b>		0,044	1	7,64
<b>LLabT<sub>4</sub></b>		0,077	1	14,01

Tabela 72: Resultados da determinação de manganésio nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>[Mn] [mg/L]</b>
<b>ALabB<sub>1</sub></b>	1	0,015	20	1,86
<b>ALabB<sub>2</sub></b>		0,012	20	1,44
<b>ALabT<sub>3</sub></b>		0,043	20	5,80
<b>ALabT<sub>4</sub></b>		0,053	20	7,21

## N. Ferro

Tabela 73: Dados da espectrofotometria de absorção atômica, usados na determinação da concentração de ferro nas amostras de lixiviado com CaCl<sub>2</sub>, para um comprimento de onda de 248,3 nm.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Fe [ppm]</b>
<b>L1B<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	1	0,187	28,1
<b>L1B<sub>2</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,115	17,2
<b>L1T<sub>3</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,089	13,2
<b>L1T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,09	13,4
<b>L2B<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,204	30,7
<b>L2B<sub>2</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,043	6,2
<b>L2T<sub>3</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,014	1,8
<b>L2T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,108	16,1
<b>L3B<sub>1</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,233	35,1
<b>L3B<sub>2</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,026	3,6
<b>L3T<sub>3</sub>CaCl<sub>2</sub></b>		0,156	23,4

<b>L3T<sub>4</sub>CaCl<sub>2</sub></b>	0,126	18,9
--	-------	------

Tabela 74: Resultados da determinação de ferro nas amostras de lixiviado do solo do segundo ensaio de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância [nm]</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>[Fe] [ppm]</b>
<b>LLabB<sub>1</sub></b>	2	0,065	1	13,8
<b>LLabB<sub>2</sub></b>		0,034	4	26,0
<b>LLabT<sub>3</sub></b>		0,079	1	17,1
<b>LLabT<sub>4</sub></b>		0,111	1	24,6

Tabela 75: Resultados da determinação de ferro nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.

<b>Amostras</b>	<b>Calibração</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>[Fe] [mg/L]</b>
<b>ALabB<sub>1</sub></b>	1	0,064	1	0,9
<b>ALabB<sub>2</sub></b>		0,020	1	0,3
<b>ALabT<sub>3</sub></b>		0,005	1	0,04
<b>ALabT<sub>4</sub></b>		0,001	1	-

## O. Humidade

Elementos mobilizados da cinza de biomassa num solo florestal

Tabela 76: Resultado para a determinação da humidade do solo das três amostragens realizadas no ensaio de campo.

	S1B1	S1B2	S1T3	S1T4	S2B1	S2B2	S2T3	S2T4	S3B1	S3B2	S3T3	S3T4
<b>m0_1 [g]</b>	102,080	128,240	129,930	138,910	102,069	124,769	102,027	116,907	102,098	103,732	115,135	124,757
<b>m0_2 [g]</b>	124,765	115,171	116,410	102,060	129,242	103,585	136,934	102,212	136,966	115,377	103,614	103,530
<b>m0_3 [g]</b>	138,951	103,609	103,520	124,730	115,162	129,841	116,961	103,641	129,25	116,612	117,15	116,867
<b>m1_1 [g]</b>	134,79	158,512	159,950	168,970	132,073	154,833	132,095	147,012	132,102	133,735	145,139	154,761
<b>m1_2 [g]</b>	154,950	145,420	146,630	132,190	159,270	133,632	167,034	132,231	166,975	145,380	133,623	133,537
<b>m1_3 [g]</b>	169,000	133,810	133,640	154,780	145,262	159,950	147,026	133,703	159,252	146,612	147,153	146,872
<b>Primeira pesagem (24 horas na estufa)</b>												
<b>m2_1 [g]</b>	125,830	151,600	150,490	159,600	125,902	148,382	125,039	140,017	124,33	126,775	136,194	145,378
<b>m2_2 [g]</b>	146,640	138,510	137,100	122,830	153,039	127,217	160,664	125,239	159,114	138,465	124,690	124,148
<b>m2_3 [g]</b>	160,720	126,920	124,190	145,420	139,040	153,454	140,660	126,687	151,382	139,714	138,194	137,511
<b>Segunda pesagem (1 hora na estufa)</b>												
<b>m2_1 [g]</b>	125,740	151,520	150,480	159,600	125,875	148,357	125,025	140,005	124,293	126,763	136,168	145,355
<b>m2_2 [g]</b>	146,540	138,450	137,110	122,840	153,025	127,205	160,648	125,231	159,046	138,446	124,662	124,129
<b>m2_3 [g]</b>	160,640	126,840	124,190	145,420	138,998	153,438	140,652	126,679	151,346	139,698	138,171	137,486
<b>Teor de matéria seca [%]</b>												
<b>wdm_1 [%]</b>	72,33	76,90	68,45	68,83	79,34	78,46	76,49	76,72	73,97	76,76	70,10	68,65
<b>wdm_2 [%]</b>	72,14	76,96	68,49	68,97	79,20	78,61	78,78	76,68	73,58	76,89	70,14	68,65
<b>wdm_3 [%]</b>	72,18	76,92	68,62	68,85	79,19	78,37	78,79	76,63	73,65	76,95	70,06	68,72
<b>Média</b>	72,22	76,93	68,52	68,88	79,24	78,48	78,02	76,68	73,73	76,87	70,10	68,67
<b>Teor de água [%]</b>												
<b>wH<sub>2</sub>O_1 [%]</b>	38,25	30,03	46,08	45,29	26,03	27,45	30,74	30,34	35,18	30,27	42,65	45,66
<b>wH<sub>2</sub>O_2 [%]</b>	38,62	29,94	45,99	44,99	26,26	27,21	26,93	30,41	35,91	30,06	42,57	45,67
<b>wH<sub>2</sub>O_3 [%]</b>	38,54	30,00	45,72	45,24	26,28	27,59	26,90	30,49	35,78	29,95	42,73	45,52

---

<b>Média</b>	38,47	29,99	45,93	45,17	26,19	27,42	28,19	30,41	35,62	30,09	42,65	45,62
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

---



## Anexo III – Calibração

### 1. Calibração na determinação de cloretos nas amostras de lixiviados com H<sub>2</sub>O e águas de percolação.

Tabela 77: Resultados da medição da diferença de potencial dos padrões de calibração através do método do eletrodo seletivo de ião cloreto.

Calibração	Concentração		Potencial [mV]
	Padrões [mg Cl/L]	Log [Cl <sup>-</sup> ]	
1	10	1	218
	100	2	165,8
	1000	3	110,8
2	1	0	261
	10	1	217
	100	2	161,7
	1000	3	107,9
3	1	0	270
	10	1	225
	100	2	168,1
	1000	3	111,5
4	10	1	220
	100	2	165
	1000	3	109,2
5	10	1	222
	100	2	167,5
	1000	3	110,5
6	10	1	218
	100	2	165,5
	1000	3	112

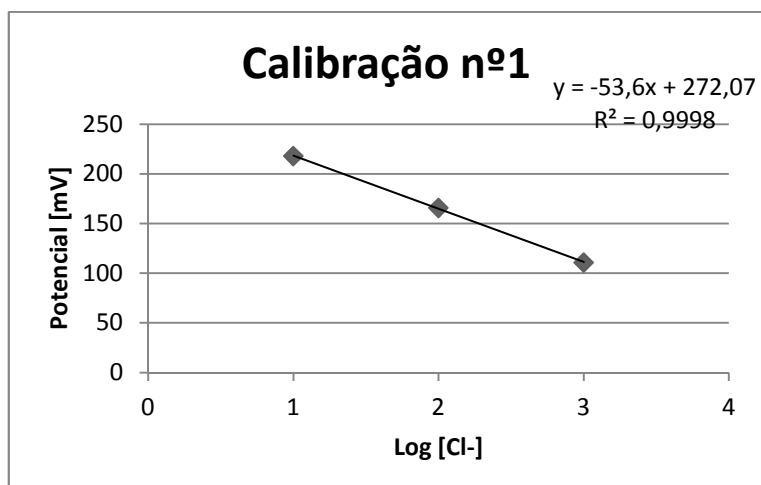


Figura 57: Reta de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviados com H<sub>2</sub>O, da 1ª amostragem de solo e águas de percolação da 1ª, 2ª e 3ª amostragem.

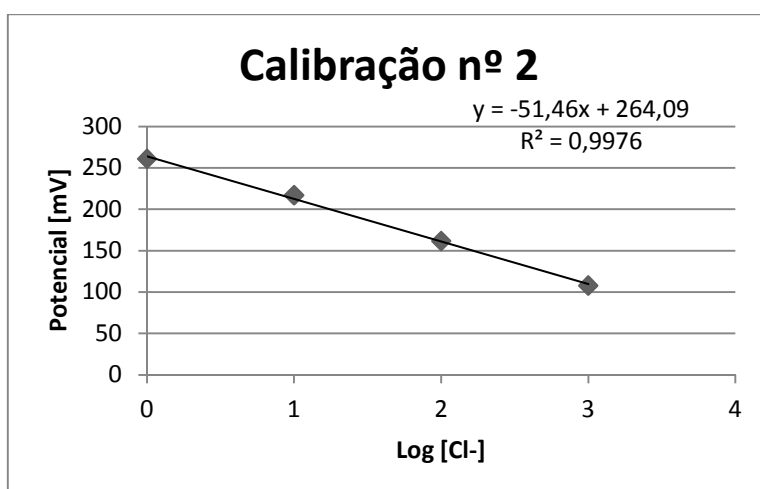


Figura 58: Reta de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviados com H<sub>2</sub>O, da 2ª amostragem de solo e águas de percolação da 4ª amostragem.

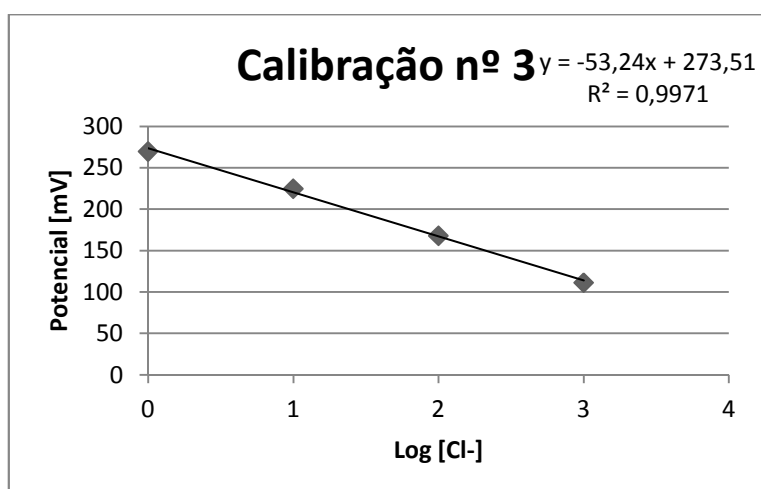


Figura 59: Reta de calibração n.º 3 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviados com H<sub>2</sub>O, da 3ª amostragem de solo.

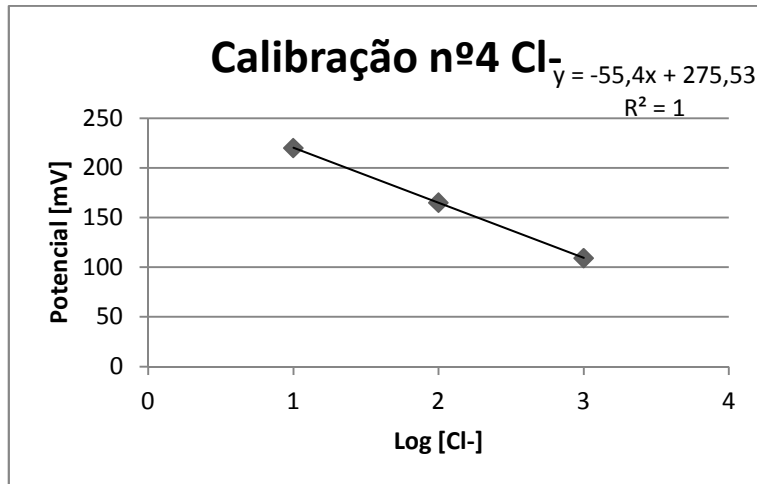


Figura 60: Reta de calibração n.º 4 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água da 5ª amostragem de água de percolação.

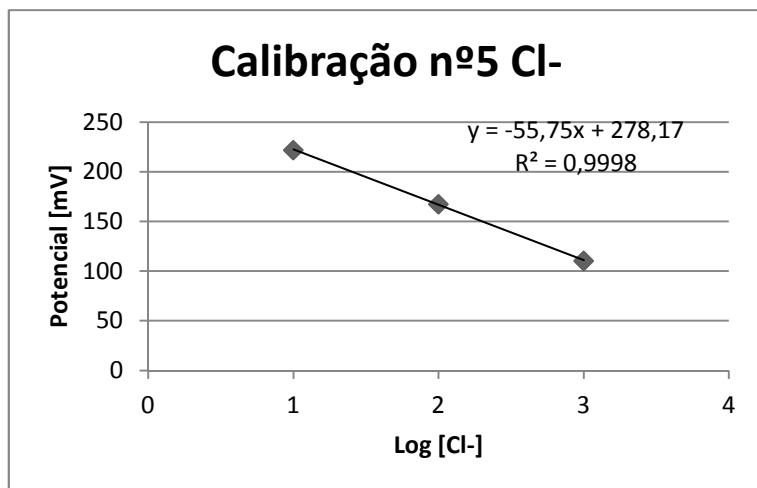


Figura 61: Reta de calibração n.º 5 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água da 6ª amostragem de água de percolação.

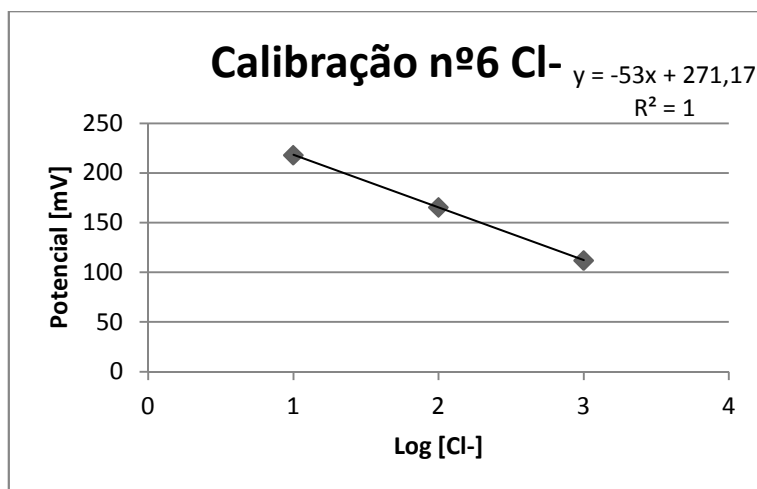


Figura 62: Reta de calibração n.º 6 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água da 7ª amostragem.



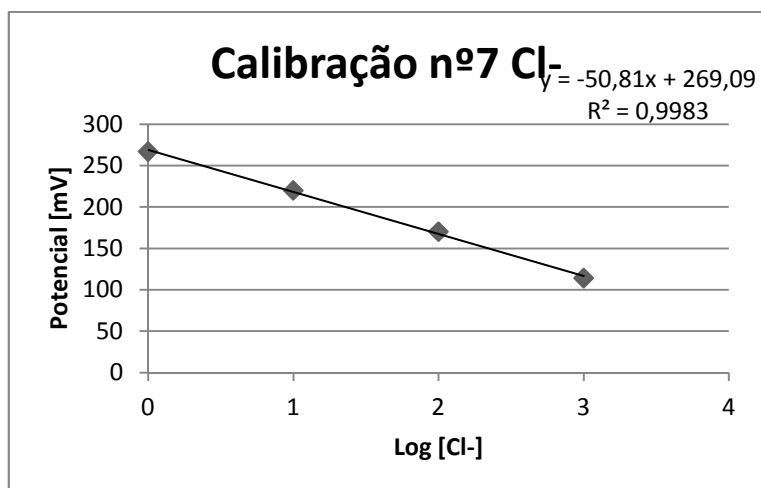


Figura 63:Reta de calibração n.º 7 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de água do ensaio de laboratório.

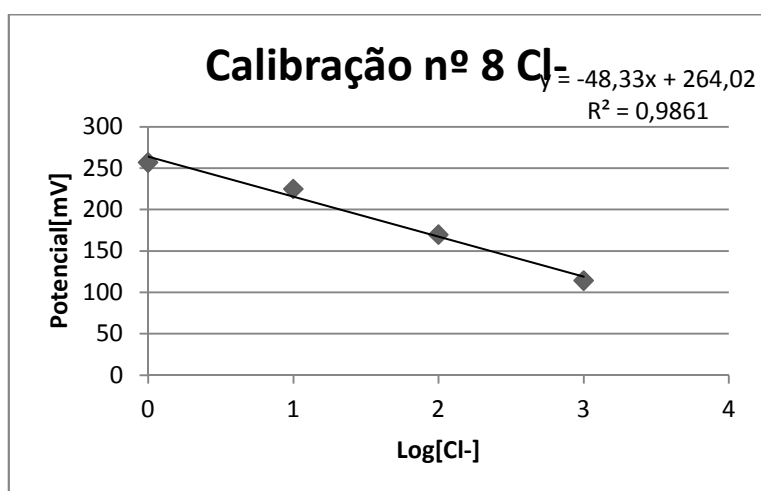


Figura 64: Reta de calibração n.º 8 para a determinação da concentração de cloretos das amostras de lixiviado do ensaio de laboratório.

## 2. Calibração na determinação da concentração da amónia nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub>.

Tabela 78: Resultados da medição da diferença de potencial dos padrões de calibração através do método do elétrodo seletivo.

Calibração	Concentração [ppm]	Log [Conc]	Potencial [mV]
1	0		20
	0,5	-0,30103	-13,8
	5	0,69897	-52,2
	50	1,69897	-87,5
2	0		37,8
	0,5	-0,30103	-17,7
	5	0,69897	-55,8
	50	1,69897	-93,3
3	0		-19,8
	0,5	-0,30103	-17,6
	5	0,69897	-53,7
	50	1,69897	-99,5
4	0		52,3
	0,5	-0,30103	-10,9
	5	0,69897	-55,3
	50	1,69897	-102,8

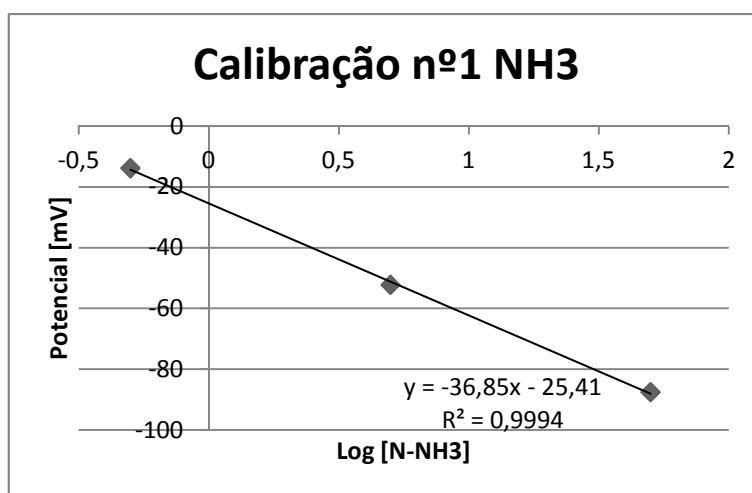


Figura 65: Retas de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub>, da primeira amostragem de solo.

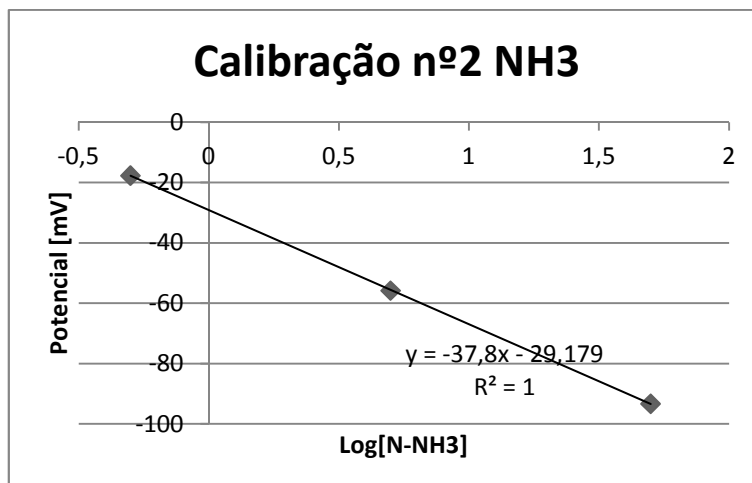


Figura 66: Retas de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub>, da 2ª amostragem de solo.

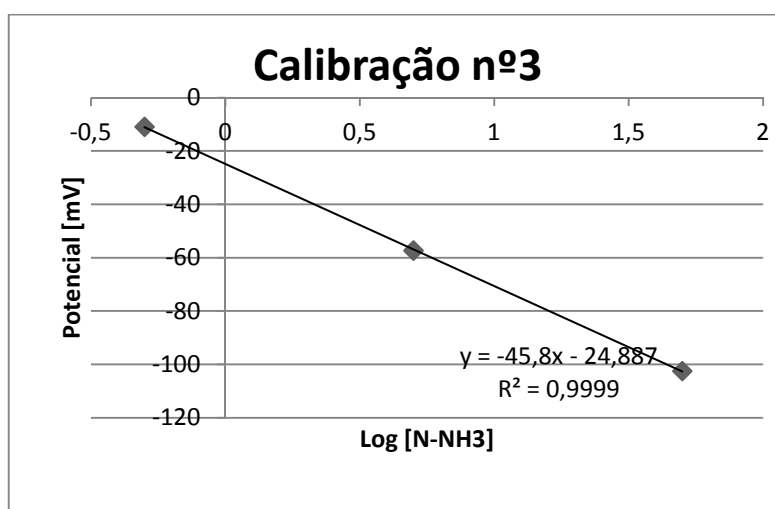


Figura 67: Retas de calibração n.º para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub>, da 3ª amostragem de solo.

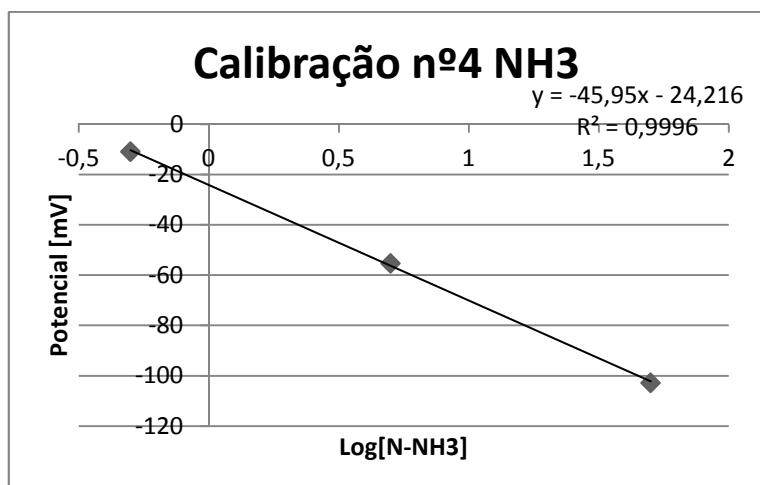


Figura 68: Reta de calibração n.º 4 para a determinação da concentração de amónia das amostras de lixiviado com H<sub>2</sub>O, ensaio de laboratório.

### 3. Calibração na determinação da concentração de nitratos nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e amostras de água de percolação.

Tabela 79: Resultados da medição dos padrões de calibração através do método do espectrofotómetro.

Calibração	Concentração padrões [ppm]	Aborvância [nm]
1	0	0,013
	0,1	0,074
	0,2	0,126
	0,5	0,32
	1	0,615
2	0	0,009
	0,1	0,081
	0,2	0,131
	0,5	0,33
	1	0,642
3	0	0,009
	0,1	0,067
	0,2	0,129
	0,5	0,292
	1	0,604
4	0	0,015
	0,1	0,068
	0,2	0,123
	0,5	0,286

## Elementos mobilizados da cinza de biomassa num solo florestal

---

	1	0,575
	0	0,012
	0,1	0,067
5	0,2	0,127
	0,5	0,314
	1	0,586
	0	0,008
	0,1	0,068
6	0,2	0,129
	0,5	0,317
	1	0,607
	0	0,007
	0,1	0,055
7	0,2	0,113
	0,5	0,291
	1	0,591
	0	0,007
	0,1	0,072
8	0,2	0,126
	0,5	0,307
	1	0,642

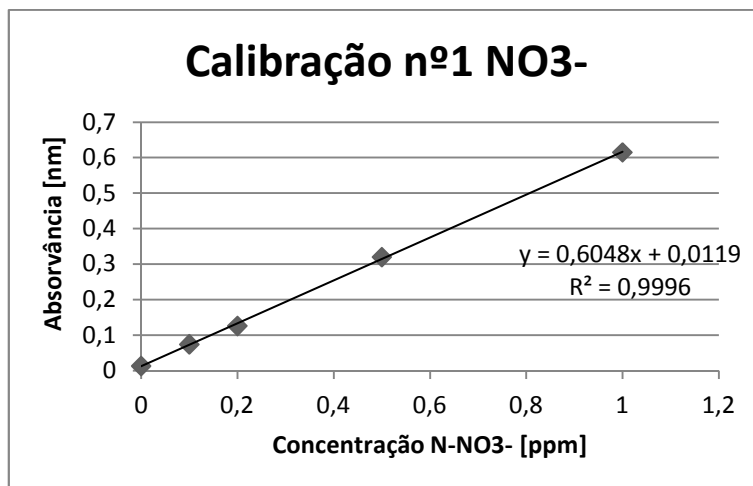


Figura 69: Retas de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados CaCl<sub>2</sub>, da 1ª amostragem de solo.

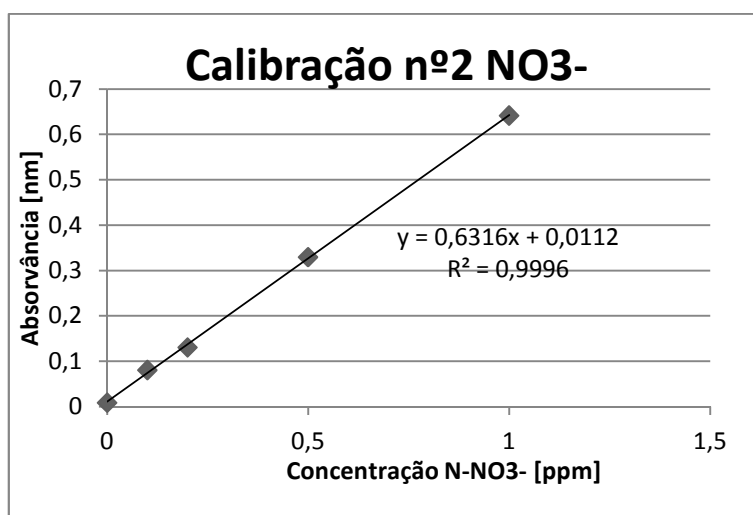


Figura 70: Retas de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub>, da 2ª amostragem de solo e águas de percolação da 4ª amostragem.

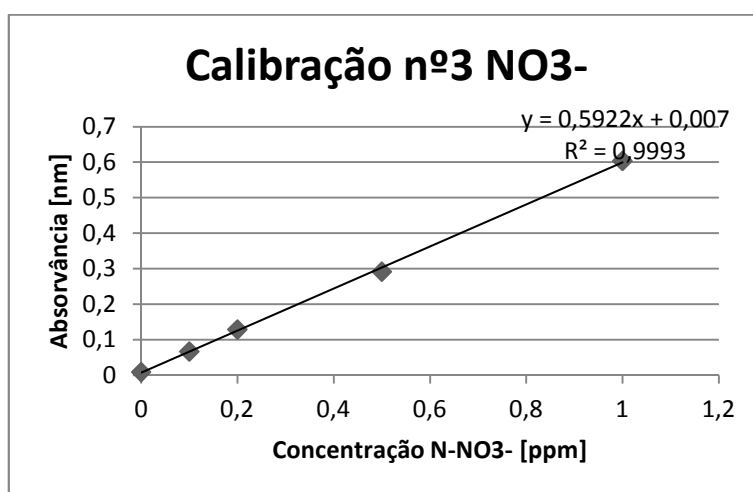


Figura 71: Retas de calibração n.º 3 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub>, da 3ª amostragem de solo e águas de percolação da 6ª amostragem.

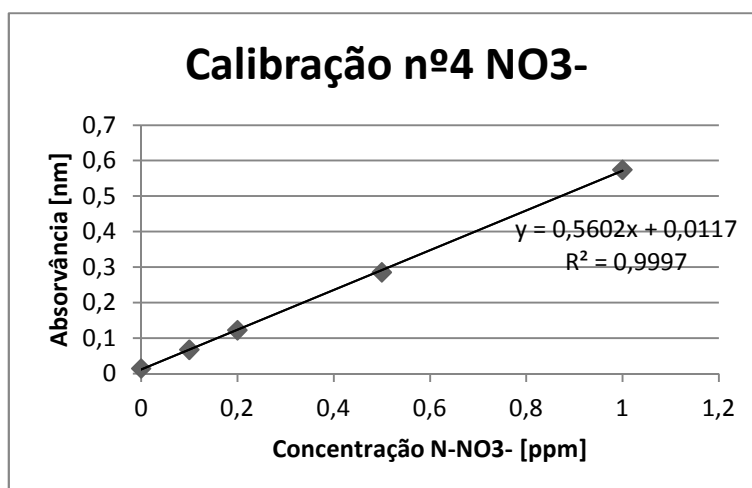


Figura 72: Reta de calibração n.º 4 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 1ª amostragem.

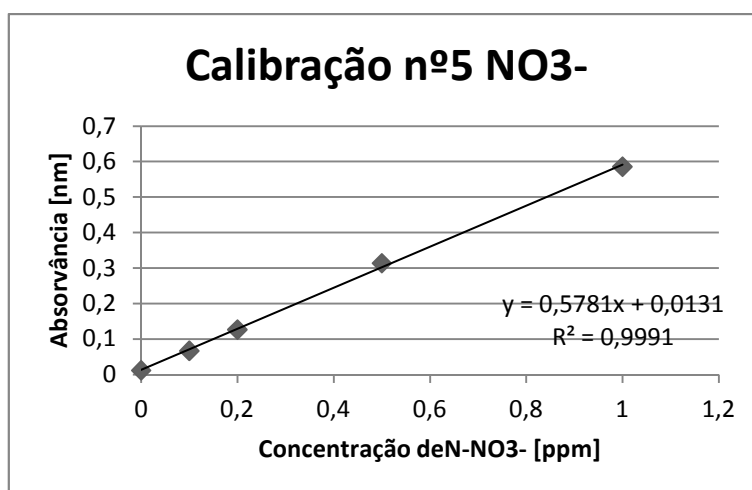


Figura 73: Reta de calibração n.º 5 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 2ª amostragem.

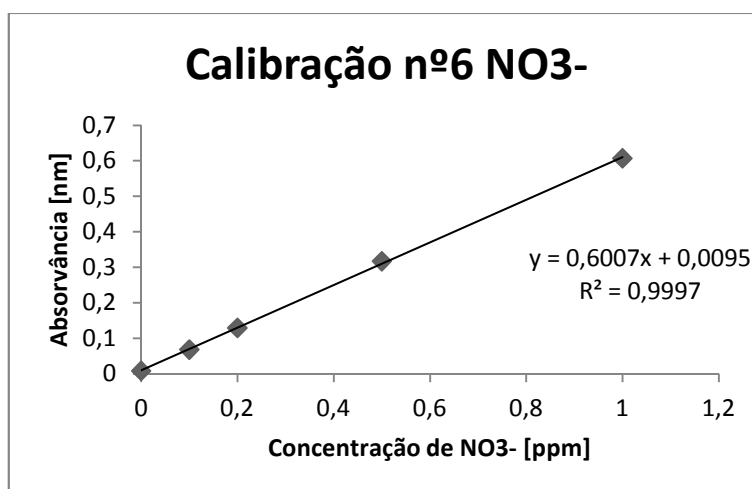


Figura 74: Reta de calibração n.º 6 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 3ª amostragem.

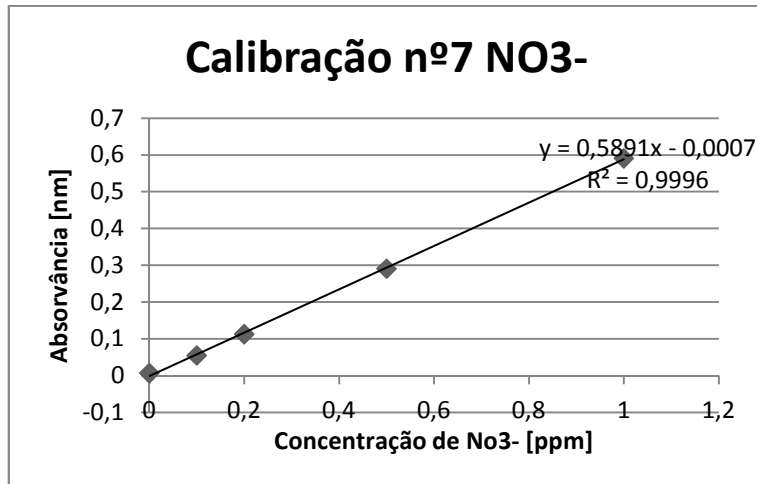


Figura 75: Reta de calibração n.º 7 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 5ª amostragem.

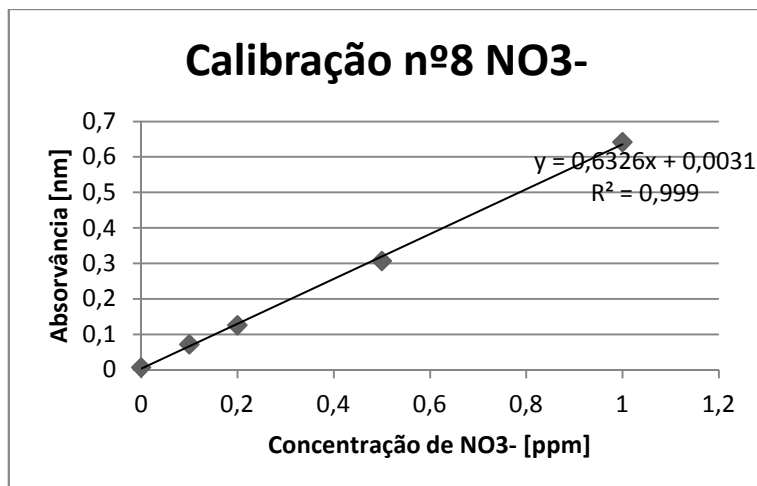


Figura 76: Reta de calibração n.º 8 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação da 7ª amostragem.

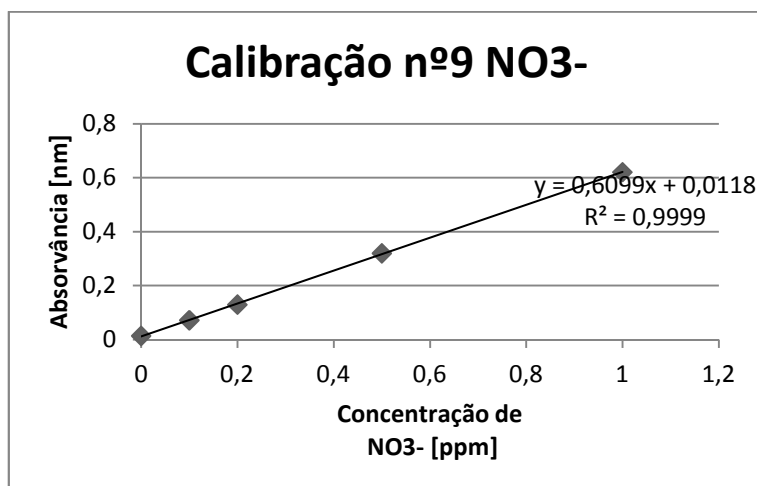


Figura 77: Reta de calibração n.º 9 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório.



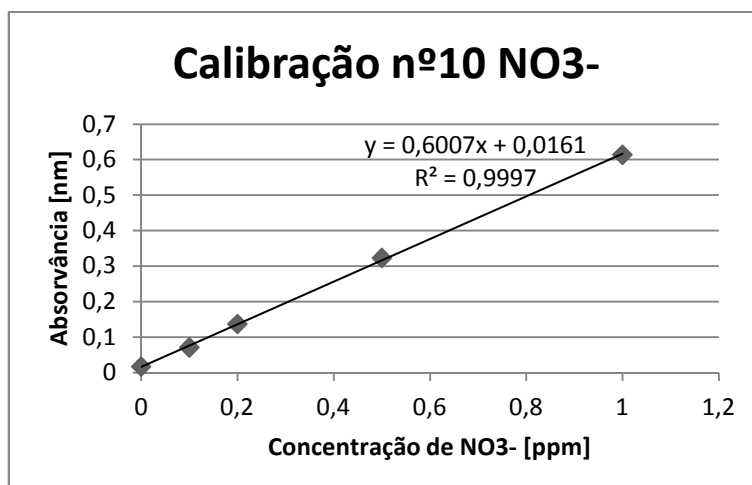


Figura 78: Reta de calibração n.º 10 para a determinação da concentração de nitratos das amostras de lixiviados do ensaio de laboratório.

#### 4. Calibração na determinação da concentração de fósforo das amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e águas de percolação.

Tabela 80: Resultado da espectrofotometria, a comprimento de onda de 880 nm, para os padrões de calibração de fósforo solúvel.

Calibração	Concentração padrões [ppm]	Absorvância [nm]
1	0	0,002
	0,1	0,069
	0,2	0,135
	0,5	0,32
	1	0,644
2	0	0,002
	0,1	0,065
	0,2	0,132
	0,5	0,313
	1	0,632
3	0	0,002
	0,1	0,065
	0,2	0,131
	0,5	0,321
	1	0,64
4	0	0,001
	0,1	0,063
	0,2	0,126
	0,5	0,317
	1	0,624

5	0	0,002
	0,1	0,065
	0,2	0,13
	0,5	0,312
	1	0,628
6	0	0,002
	0,1	0,065
	0,2	0,126
	0,5	0,314
	1	0,632
7	0	0,003
	0,1	0,068
	0,2	0,131
	0,5	0,318
	1	0,635

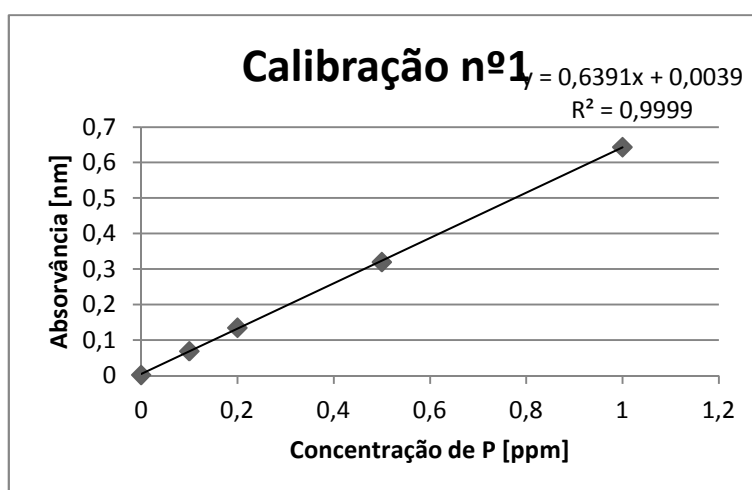


Figura 79: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de lixiviados da 2ª amostragem de solo e da 4ª amostragem de águas de percolação, para o comprimento de onda de 880 nm.

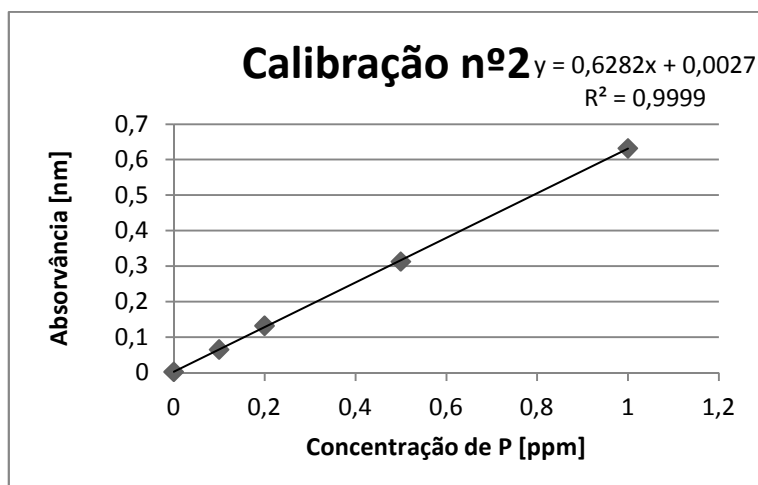


Figura 80: Retas de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de lixiviados de solo da 3ª amostragem e 6ª amostragem de águas de percolação, para o comprimento de onda de 880 nm.

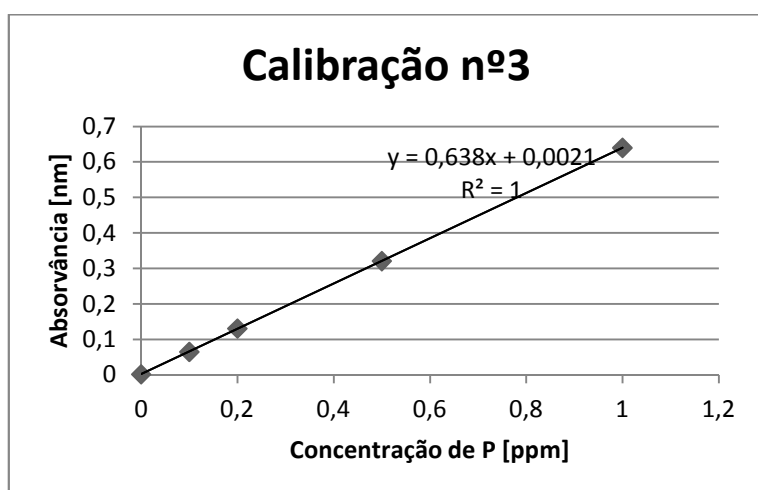


Figura 81: Retas de calibração nº3 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras da 1ª, 2ª e 3ª amostragem de águas de percolação, para o comprimento de onda de 880 nm

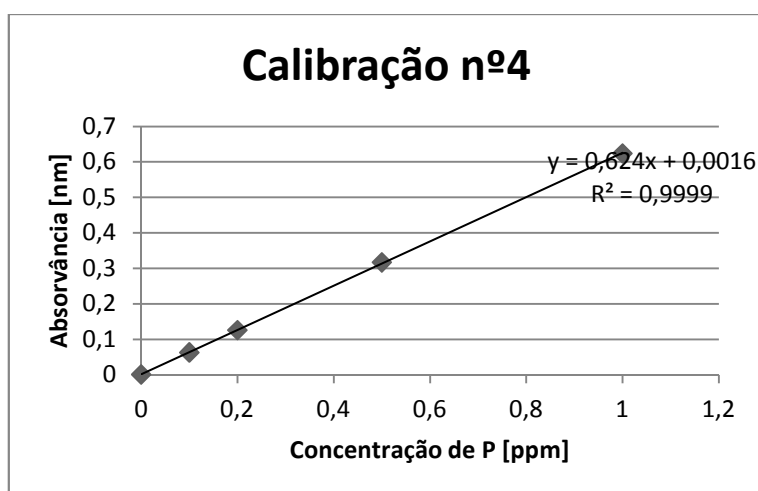


Figura 82: Retas de calibração nº4 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de águas de percolação da 5ª amostragem, para o comprimento de onda de 880 nm.

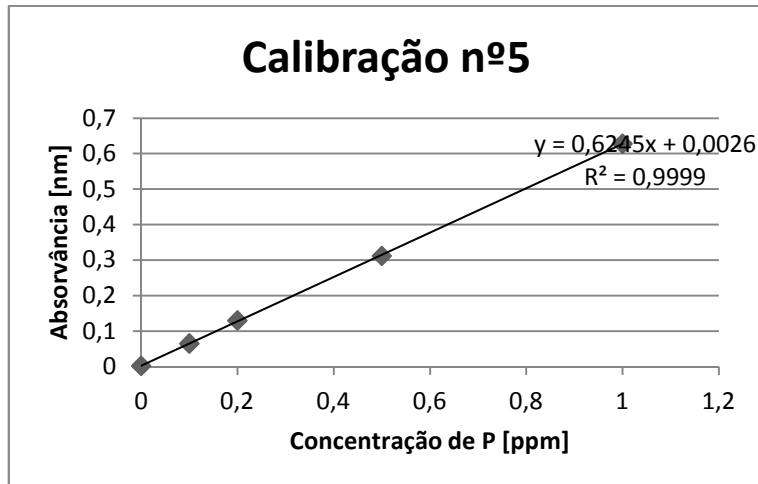


Figura 83: Retas de calibração nº5 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de águas de percolação da 7ª amostragem, para o comprimento de onda de 880 nm.

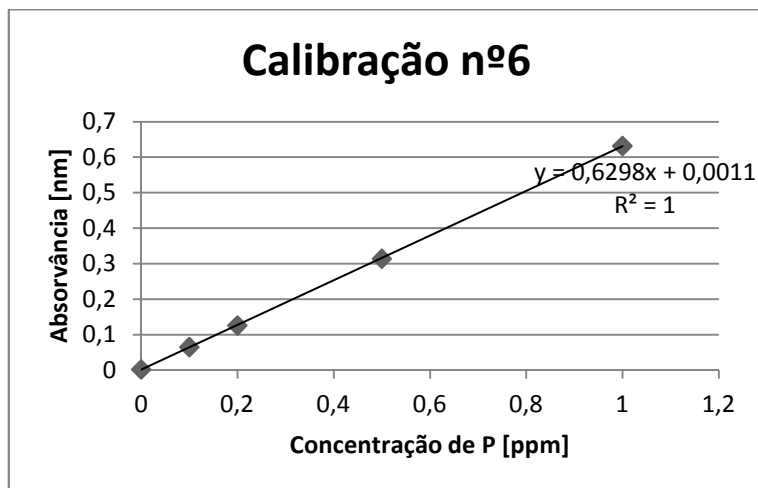


Figura 84: Retas de calibração nº6 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 880 nm.

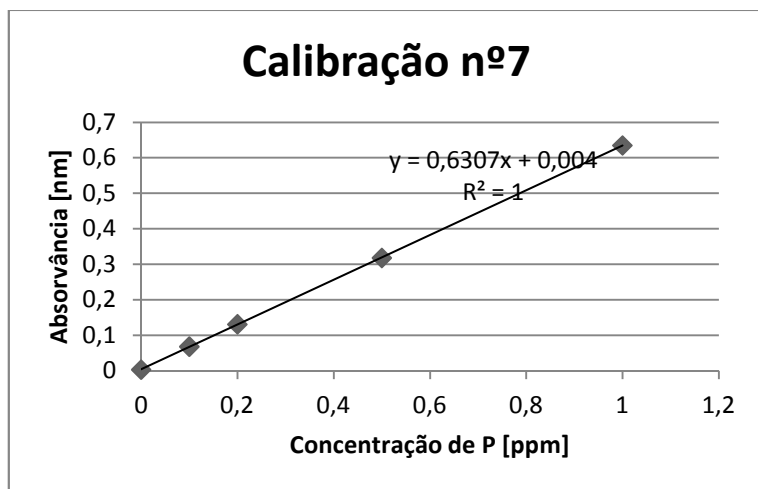


Figura 85: Retas de calibração nº7 dos padrões usados na determinação da concentração de fósforo nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 880 nm.

### 5. Calibração na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e águas de percolação.

Tabela 81: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de cálcio, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

Calibração	[Ca] [ppm]	Absorvância
1	0,0	0,019
	0,3	0,044
	0,5	0,071
	1,5	0,175
	2,5	0,257
	3,5	0,328
	5,0	0,437
	2	0,0
0,3		0,034
0,5		0,053
1,5		0,095
2,5		0,164
3,5		0,206
5,0		0,29

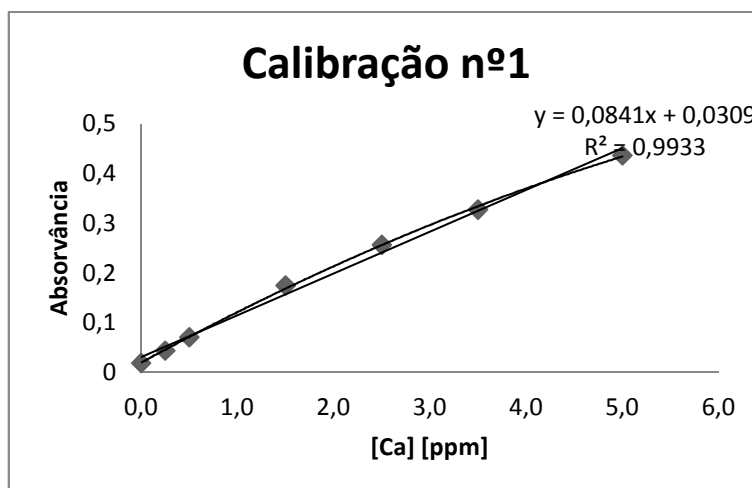


Figura 86: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviados de solo e águas de percolação do ensaio de campo e amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

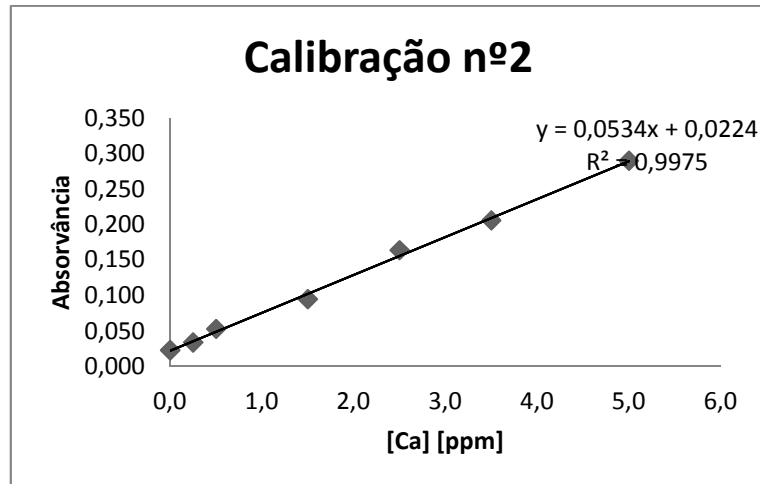


Figura 87: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

## 6. Calibração na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e águas de percolação

Tabela 82: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de magnésio, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

Calibração	[Mg] [ppm]	Absorvância
1	0,0	0,025
	0,1	0,154
	0,1	0,282
	0,3	0,763
	0,5	1,151
	0,7	1,458
	1,0	1,776
	2	0,0
0,05		0,159
0,1		0,325
0,3		0,739
0,5		1,184
0,7		1,459
1,0		1,809

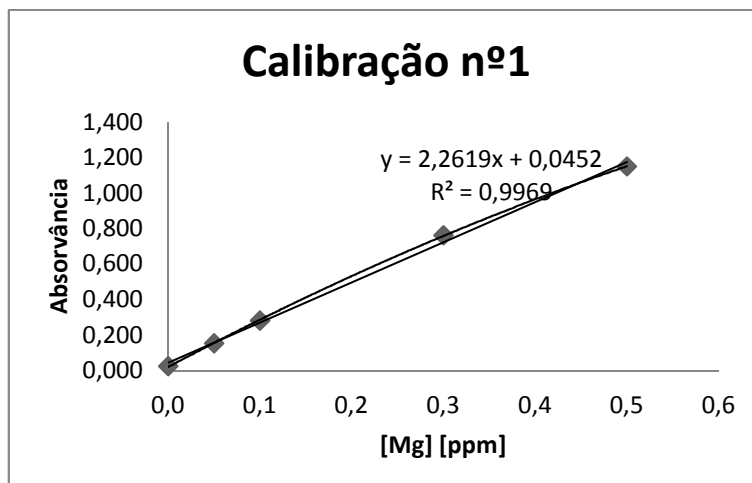


Figura 88: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e amostras de água de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

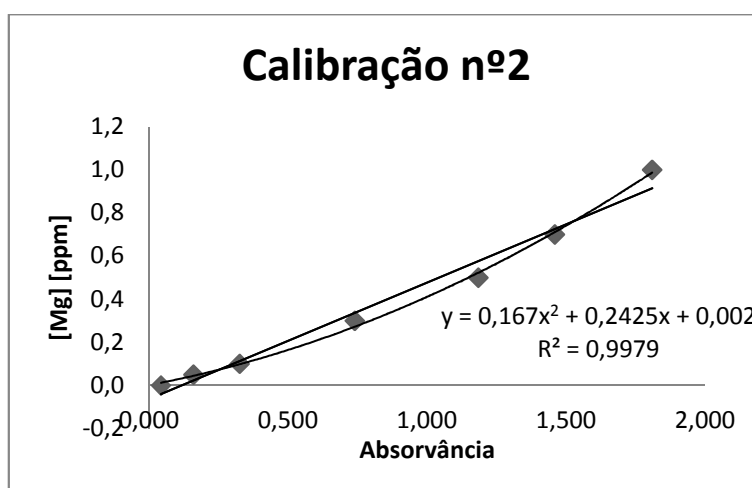


Figura 89: Polinómio de 2º grau, calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

## 7. Calibração na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e águas de percolação

Tabela 83: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de potássio, para o comprimento de onda de 766,5 nm.

Calibração	[K] [ppm]	Intensidade
1	0,0	3
	0,5	3667
	1,0	7266
	3,0	16221
	5,0	22182
	7,0	26787
	10,0	32581
2	0,0	15
	0,5	4346
	1,0	8039
	3,0	16698
	5,0	22216
	7,0	26208
	10,0	31448

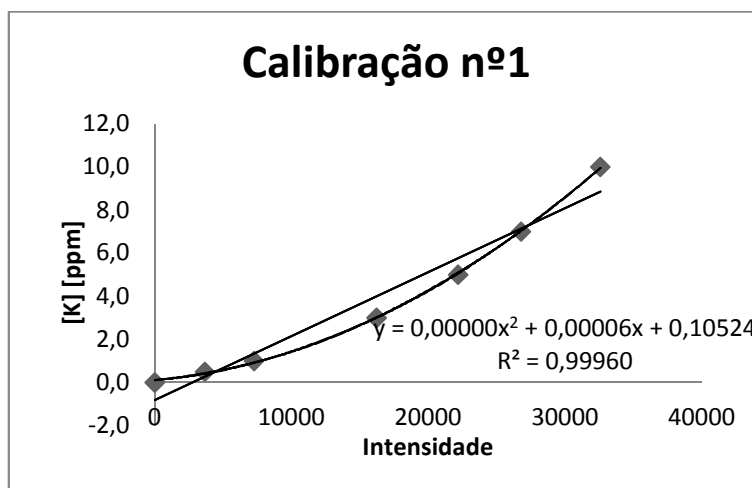


Figura 90: Polinómio de 2º grau, calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e água de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 766,5 nm.



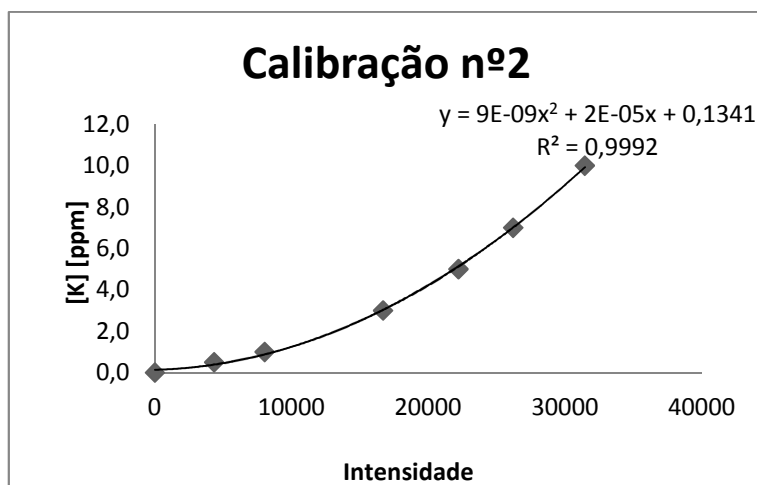


Figura 91: Polinómio de 2º grau, calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 766,5 nm.

### 8. Calibração na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e águas de percolação.

Tabela 84: Dados da espectrofotometria de emissão atómica para os padrões de sódio para o comprimento de onda de 589,0 nm.

Calibração	[Na] [ppm]	Intensidade
1	0,0	208
	0,5	6336
	1,0	10539
	3,0	19213
	5,0	25080
	7,0	29787
	10,0	35735
	2	0,0
0,5		5595
1,0		9597
3,0		17426
5,0		22250
7,0		26069
10,0		30732

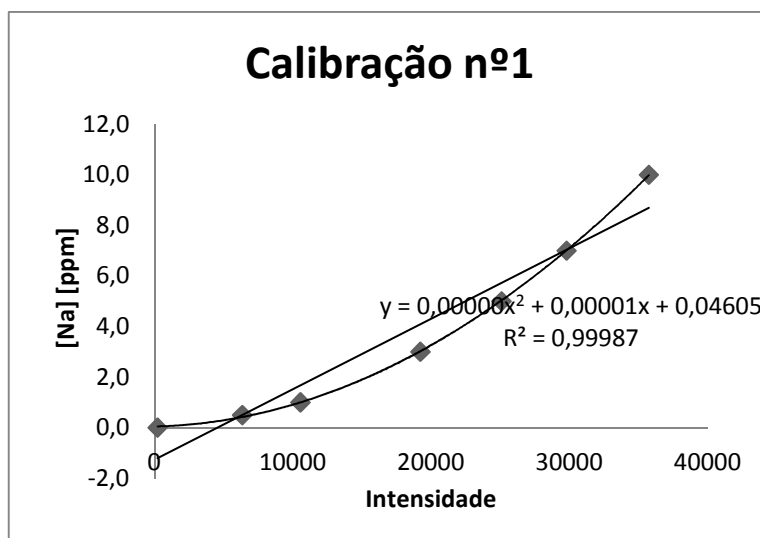


Figura 92: Polinómio de 2º grau, calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 589,0 nm.

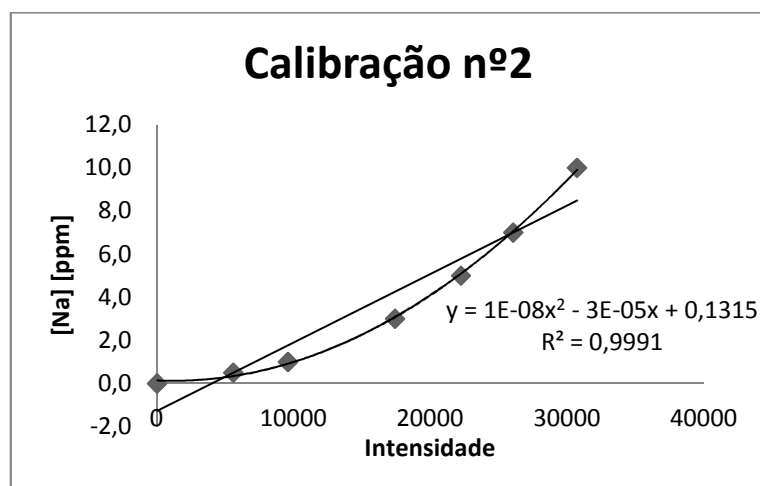


Figura 93: Polinómio de 2º grau, calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de sódio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 589,0 nm.

## 9. Calibração na determinação da concentração de ferro nas amostras de lixiviados com CaCl<sub>2</sub> e águas de percolação.

Tabela 85: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de sódio para o comprimento de onda de 248.3 nm.

Calibração	[Fe] [ppm]	Absorvância
1	0,0	0,003
	0,3	0,021
	0,6	0,042
	1,8	0,119
	3,0	0,2
	4,2	0,271
	6,0	0,375
2	0,0	0,007
	0,3	0,015
	0,6	0,03
	1,8	0,084
	3,0	0,139
	4,2	0,191
	6,0	0,255

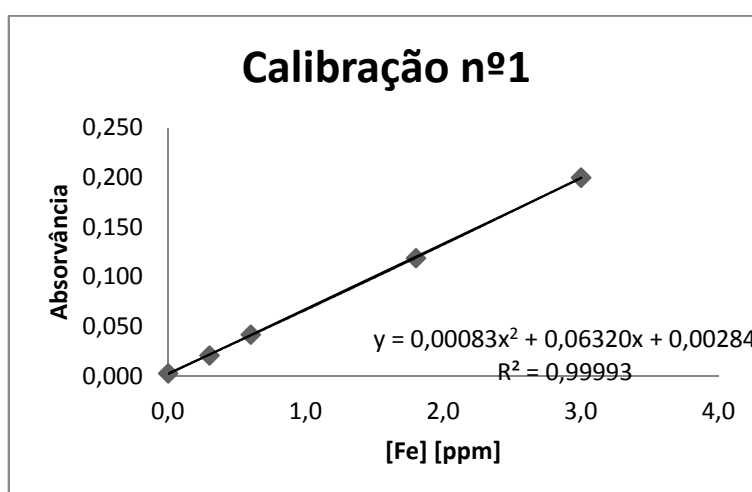


Figura 94: Retas de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de Ferro nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 248,3 nm.

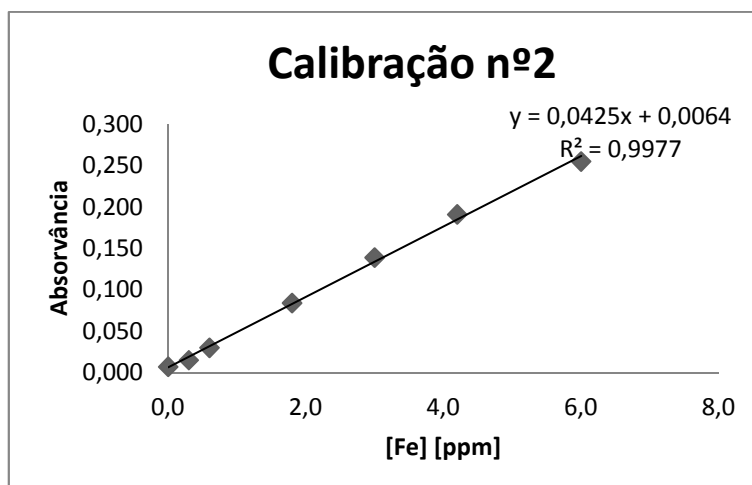


Figura 95: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de Ferro nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 248,3 nm.

#### 10. Calibração na determinação da concentração de manganésio nas amostras de lixiviados com $\text{CaCl}_2$ e águas de percolação

Tabela 86: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de manganésio para o comprimento de onda de 279,5 nm.

Calibração	[Mn] [ppm]	Absorvância
1	0,0	0,001
	0,1	0,016
	0,2	0,032
	0,6	0,088
	1,0	0,141
	1,4	0,200
	2,0	0,287
2	0,0	0,004
	0,1	
	0,2	0,015
	0,6	0,035
	1,0	0,058
	1,4	0,076
	2,0	0,108

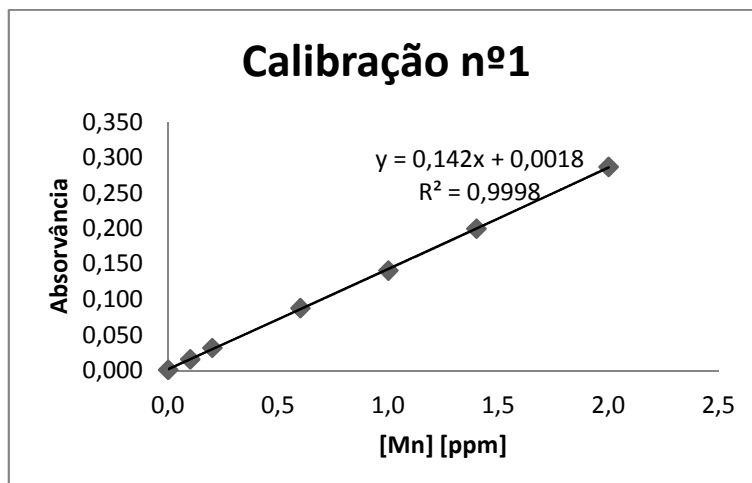


Figura 96: Reta de calibração nº1 dos padrões usados na determinação da concentração de Manganésio nas amostras de lixiviados e águas de percolação do ensaio de campo e águas de percolação do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm.

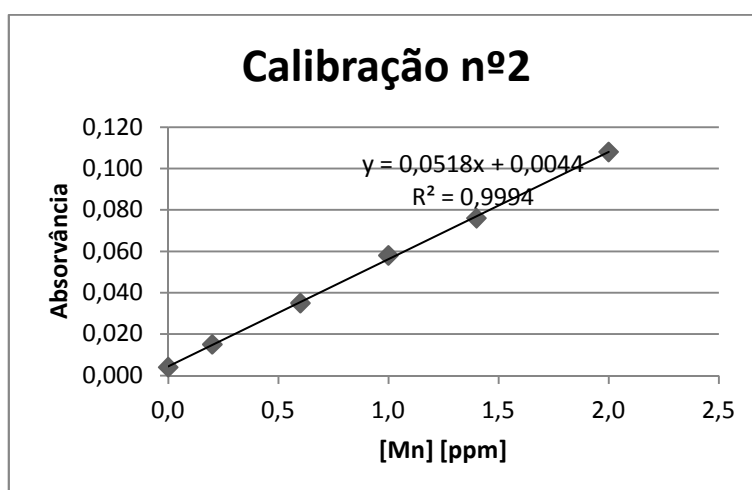


Figura 97: Reta de calibração nº2 dos padrões usados na determinação da concentração de Manganésio nas amostras de lixiviados do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm.

### 11. Calibração na determinação da Capacidade de troca catiónica das amostras de solo da terceira amostragem de campo e segunda amostragem de laboratório.

Tabela 87: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para padrões de cálcio, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

	[Ca] [ppm]	Absorvância
Padrões	0,0	0,016
	10,0	0,070
	20,0	0,269
	30,0	0,503
	40,0	0,699

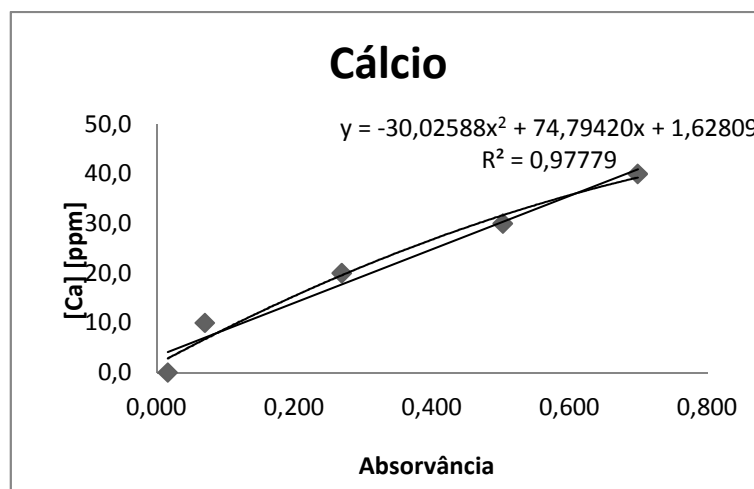


Figura 98: Retas de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de cálcio nas amostras de solo da 3ª amostragem e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 422,7 nm.

Tabela 88: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para padrões de magnésio, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

	[Mg] [ppm]	Absorvância
Padrões	0,0	0,017
	0,5	1,068
	1,0	1,635
	1,5	1,959
	2,0	1,982

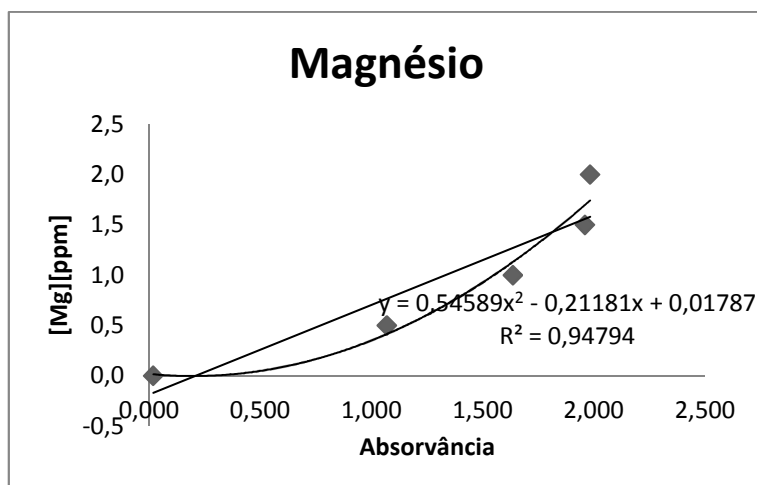


Figura 99: Polinômio de 2ª grau da calibração dos padrões usados na determinação da concentração de magnésio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 285,2 nm.

Tabela 89: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para padrões de potássio, para o comprimento de onda de 766,5 nm.

	[K] [ppm]	Intensidade
Padrões	0,0	386
	5,0	16691
	10,0	24692
	15,0	30427
	20,0	35234

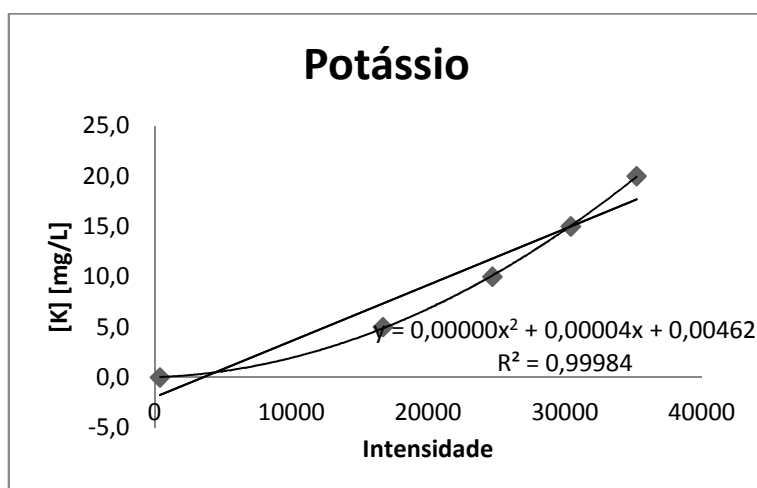


Figura 100: Polinômio de 2ª grau da calibração dos padrões usados na determinação da concentração de potássio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório.

Tabela 90: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para padrões de sódio para o comprimento de onda de 248.3 nm.

	[Fe] [ppm]	Absorvância
<b>Padrões</b>	0,0	0,001
	5,0	0,284
	10,0	0,514
	15,0	0,688
	20,0	0,801

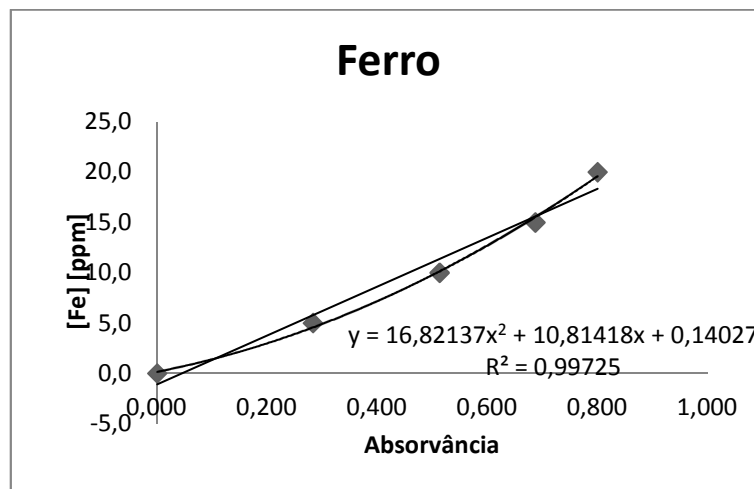


Figura 101: Polinómio de 2º grau da calibração dos padrões usados na determinação da concentração de Ferro nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 248,3 nm.

Tabela 91: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de manganésio para o comprimento de onda de 279,5 nm.

	[Mn] [ppm]	Absorvância
<b>Padrões</b>	0,0	-0,001
	0,5	0,038
	1,0	0,065
	1,5	0,103
	2,0	0,132



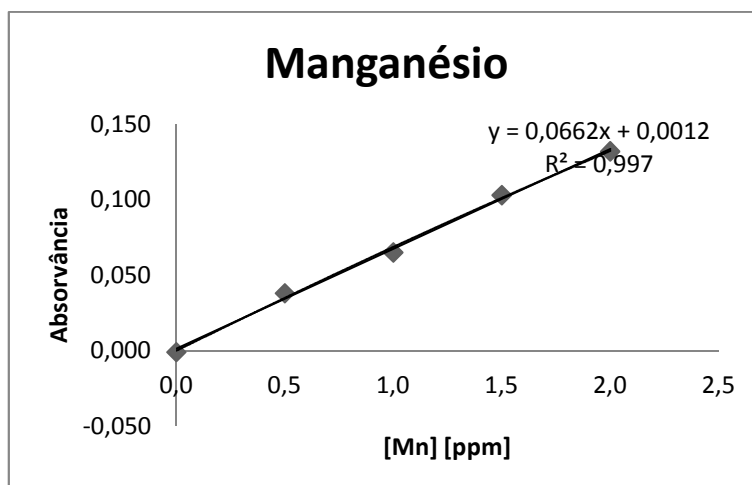


Figura 102: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de Manganésio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm.

Tabela 92: Dados da espectrofotometria de absorção atômica para os padrões de alumínio para o comprimento de onda de 309,3 nm.

	[Al] [ppm]	Absorvância
<b>Padrões</b>	0,0	0,151
	20,0	0,194
	40,0	0,231
	60,0	0,279
	80,0	0,330

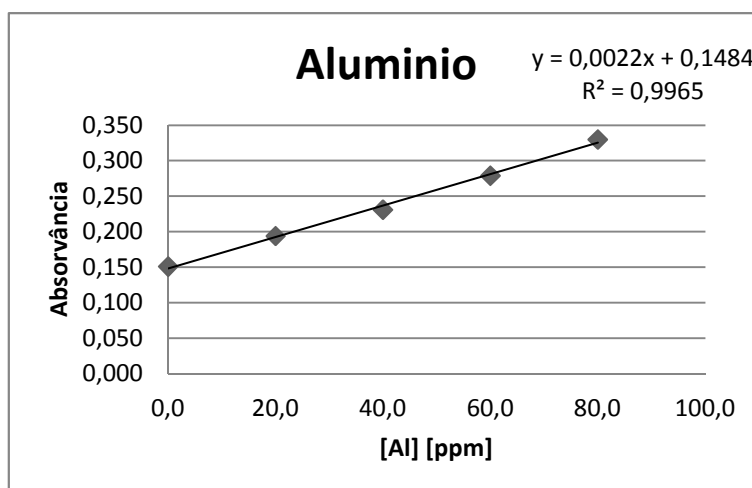


Figura 103: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de alumínio nas amostras de solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 279,5 nm.

Tabela 93: Dados da espectrofotometria de emissão atômica para os padrões de cobalto para o comprimento de onda de 240,7 nm.

	[Co] [cmol/L]	Intensidade
<b>Padrões</b>	1,7	25124
	1,4	22690
	1,1	19015
	0,83	15847

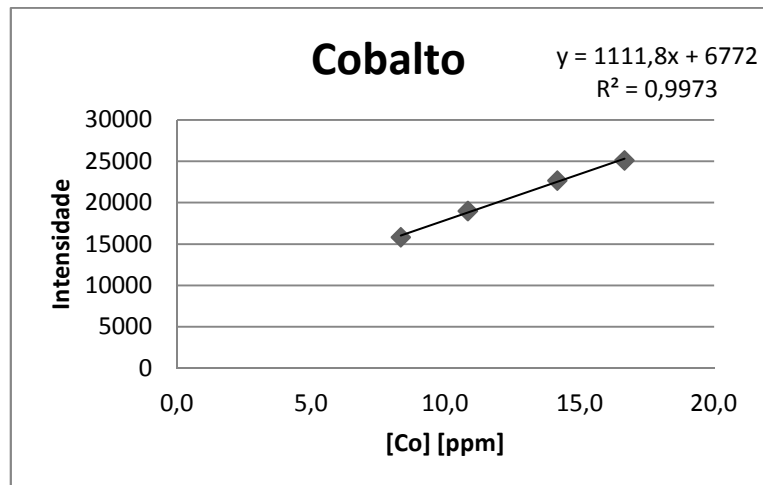


Figura 104: Reta de calibração dos padrões usados na determinação da concentração de cobalto nas amostras solo da 3ª amostragem de campo e do ensaio de laboratório, para o comprimento de onda de 240,7 nm.