



**João Pedro de Sousa    Aplicação de Cinza de Biomassa no Solo: Estudo do**  
**Peres Oliveira Ribeiro    Perfil e Lixiviado**





**João Pedro de Sousa    Aplicação de Cinza de Biomassa no Solo: Estudo do**  
**Peres Oliveira Ribeiro    Perfil e Lixiviado**

Tese 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 da Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto "(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo" PTDC/AAC-AMB/098112/2008 - FCOMP-01-0124-FEDER-008487, 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.



You can't teach a man anything; you can only help him find it within himself

*Galileu Galilei*

Experience has shown, and a true philosophy will always show, that a vast, perhaps the larger, portion of truth arises from the seemingly irrelevant

*Edgar Allan Poe*



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos**

Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

**Professora Doutora Margarida Maria João de Quina**

Professora auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes**

Professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (Orientadora)





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, um profundo agradecimento à minha orientadora, Prof. Doutora Ana Paula Gomes, pelo inestimável apoio prestado durante a realização deste trabalho, ajuda, orientação e pela singular atitude de disponibilidade e companheirismo, sem a qual não teria sido possível manter a motivação e otimismo necessários perante as dificuldades e contratemplos naturais de um trabalho deste género.

Não posso deixar de dirigir um agradecimento sentido também à Eng<sup>a</sup>. Manuela Marques, pela incansável ajuda que me deu em toda a análise de espectrofotometria de absorção e emissão atómica, sem a qual não teria sido possível ultrapassar essa fase crítica do trabalho com o sucesso desejado. Agradeço ainda à Dra. Diana Patoilo pela indispensável e sempre pronta ajuda técnica.

Deixo ainda uma palavra de agradecimento à Prof. Doutora Isabel Nunes e ao Prof. Doutor Luís Tarelho pela cedência dos terrenos de amostragem, bem como ao David Silva, pela cedência de material, ajuda prestada na recolha de amostras e partilha de conhecimentos e experiência.

No campo pessoal, quero agradecer aos meus amigos e companheiros desta “viagem”, Estela Vicente, Diogo Lopes e Miguel Reis, sem a vossa presença este capítulo da minha vida não seria tão especial. Uma palavra particular ainda para as minhas companheiras de laboratório Joana Alves e Sofia Alves, pela amizade e pelo sorriso com que encheram todos os dias que lá passámos.

Por último, mas não menos importante, um agradecimento muito especial às três pessoas que sempre me apoiaram incondicionalmente ao longo de todo o meu percurso pessoal e académico, sem as quais nada disto teria sido possível: os meus pais, Pilar e Paulo, e a minha irmã, Leonor.



## palavras-chave

Cinza de biomassa, lama biológica, podzol, cambissolo, lixiviação, nutrientes, metais

## resumo

Estima-se que a produção de cinzas de combustão de biomassa em Portugal ultrapasse, anualmente, as 90.000 toneladas. A sua aplicação no solo é uma possibilidade para a gestão deste subproduto. Por ser geralmente rica nesses elementos, a cinza pode fornecer ao solo nutrientes fundamentais para as plantas, como Ca, Mg, K, P ou Na. Contudo, pode conter igualmente alguns metais pesados, como As, Cd, Zn, Cr, Cu ou Pb.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da aplicação de cinzas no perfil do solo, bem como nos seus lixiviados. Para tal, foram testados, em lisímetros à escala laboratorial, dois tipos de solo: podzol e cambissolo. Foram utilizados, por ensaio, 4 lisímetros, com aplicação de material diferente: cinza; mistura de cinza e lama biológica (50:50), agente de calagem ( $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ ) e nenhum material, numa coluna de controlo. Os materiais foram aplicados às cargas de  $1 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$  (cambissolo) e  $7,5 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$  (ambos). Foi efetuada uma simulação de precipitação diária nos perfis de solo, sendo recolhido o lixiviado. No final do ensaio de lixiviação, os perfis de solo e lixiviados foram sujeitos a extensa análise (pH, CE, distribuição granulométrica do solo, quantificação de nutrientes e metais, *etc.*).

A aplicação de cinza aumentou ligeiramente o pH dos solos, sendo esse efeito mais pronunciado nos lixiviados. Todos os materiais testados provocam aumento de condutividade elétrica quer no solo quer no lixiviado. Quanto ao enriquecimento em nutrientes, os resultados do cambissolo são globalmente melhores do que os do podzol, tendo a cinza provocado efeito em nada inferior ao agente de calagem. O aumento de carga tornou estes resultados mais notórios. A fração de elemento que é mobilizada para o lixiviado é invariavelmente bastante reduzida.



**keywords**

Biomass ash, biological sludge, podzol, cambisol, leaching, nutrients, metals

**abstract**

It is estimated that the production of biomass ash in Portugal exceeds 90.000 tons per year. Its application in soils is a possible way of managing this sub-product. Because it is naturally rich in such elements, biomass ash can supply essential nutrients for plant growth, such as Ca, Mg, K, P or Na. Nevertheless, it may as well contain some level of heavy metals, such as As, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni or Pb.

This thesis' main goal was to study the effect of the application of biomass ash in the soil profile, as well as in its leachate. To this end, essays were made with four laboratory scale lysimeters, each one receiving a different material: biomass ash, ash combined with sludge (50:50 mix), a buffering agent (CaO/CaCO<sub>3</sub>), and no material in one lysimeter, which played the role of test control. Two classes of soil have been tested (podzol and cambisol) and two rates of product application have been used: 1 and 7.5 tons per hectare. A simulation of daily natural watering of the tested soils has been made, with collection of the resulting leachate. At the end of the leaching period, leachates and soil profiles were both extensively analyzed (pH, electrical conductivity, particle size distribution, quantification of nutrients and metals, *etc.*).

Biomass ash application slightly elevated soil pH. The effect was superior in leachates. All tested materials produced raises in electrical conductivity, both in soil and leachate. In what nutrient enrichment is concerned, the results obtained for the cambisol were globally better than the ones obtained for the podzol. It has been noticed that the effect produced by the ash has been similarly good in comparison with the buffering agent's effect. Increasing the application rate, the results tend to improve. The fraction of element that is mobilized in the leachate is invariably minimal.









# Índice

Índice de Tabelas.....	iii
Índice de Figuras .....	v
Lista de Acrónimos .....	ix
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. A Biomassa.....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Definições & Origens .....	1
1.1.2. Tipos e classificação de biomassa .....	3
1.1.3. Características e propriedades da biomassa de origem lenhosa .....	3
<b>1.2. A Biomassa como recurso energético .....</b>	<b>5</b>
1.2.1. O panorama energético atual .....	5
1.2.2. Metas e estratégias para a política energética .....	5
1.2.3. Biomassa como combustível/fonte de energia .....	6
<b>1.3. As cinzas resultantes da combustão de biomassa.....</b>	<b>8</b>
1.3.1. Classificação e produção de cinzas .....	8
1.3.2. Características da cinza de combustão de biomassa .....	10
<b>1.4. Fertilização .....</b>	<b>14</b>
1.4.1. O recurso solo.....	14
1.4.2. Conceitos de fertilização .....	15
1.4.3. Nutrientes primários .....	17
1.4.4. Nutrientes secundários .....	20
1.4.5. Micronutrientes.....	22
1.4.6. Fatores que afetam a disponibilidade dos nutrientes .....	23
<b>1.5. A aplicação de cinza no solo .....</b>	<b>24</b>
1.5.1. Alterações nas propriedades físicas do solo .....	24
1.5.2. Alterações nas propriedades químicas do solo – acidez .....	24
1.5.3. Alterações nas propriedades químicas do solo – macronutrientes .....	25
1.5.4. Alterações nas propriedades químicas do solo – micronutrientes .....	27
1.5.5. Alterações nas plantas e microrganismos .....	28
1.5.6. Limitações legais .....	29
<b>1.6. Motivações e objetivos do trabalho .....</b>	<b>31</b>
<b>1.7. Organização do texto .....</b>	<b>32</b>
<b>2. Metodologia .....</b>	<b>33</b>
<b>2.1. Localização dos locais de estudo .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2. Caracterização dos locais de estudo.....</b>	<b>35</b>
<b>2.3. Metodologia de recolha das amostras .....</b>	<b>36</b>
<b>2.4. Montagem laboratorial dos lisímetros para ensaios de lixiviação.....</b>	<b>36</b>
<b>2.5. Testes laboratoriais.....</b>	<b>39</b>
2.5.1. Determinação do teor de humidade .....	41
2.5.2. Determinação da densidade aparente .....	41

2.5.3.	Determinação da porosidade (total e eficaz), da capacidade de retenção específica e da capacidade de campo .....	41
2.5.4.	Pré-tratamento das amostras .....	43
2.5.5.	Análise granulométrica .....	43
2.5.6.	Determinação do pH.....	43
2.5.7.	Determinação da condutividade elétrica .....	44
2.5.8.	Extração aquosa .....	44
2.5.9.	Extração de Mehlich III .....	44
2.5.10.	Determinação do teor em fósforo.....	45
2.5.11.	Determinação do teor em matéria orgânica (sólidos voláteis) .....	45
2.5.12.	Determinação do teor de nutrientes e metais .....	46
2.5.13.	Teste de fitotoxicidade de germinação em caixa de Petri.....	46
2.5.14.	Teste de fitotoxicidade de crescimento em vaso .....	47
3.	<b>Apresentação e discussão de resultados .....</b>	<b>49</b>
3.1.	<b>Caracterização inicial dos materiais de estudo .....</b>	<b>49</b>
3.1.1.	Solo Vilamar - Podzol.....	49
3.1.2.	Solo Branca - Cambissolo.....	51
3.1.3.	Cinza e Lama Biológica.....	54
3.2.	<b>Ensaio de lixiviação .....</b>	<b>56</b>
3.2.1.	Podzol – carga 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> .....	56
3.2.2.	Cambissolo – carga 1 ton.ha <sup>-1</sup> .....	63
3.2.3.	Cambissolo – carga 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> .....	68
3.3.	<b>Caracterização final do solo tratado.....</b>	<b>76</b>
3.3.1.	Podzol – carga 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> .....	76
3.3.2.	Cambissolo – carga 1 ton.ha <sup>-1</sup> .....	88
3.3.3.	Cambissolo – carga 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> .....	97
3.4.	<b>Balanço mássico .....</b>	<b>107</b>
3.5.	<b>Avaliação de toxicidade .....</b>	<b>113</b>
3.5.1.	Testes de fitotoxicidade .....	113
3.5.2.	Cumprimento dos limites legais .....	118
4.	<b>Conclusões .....</b>	<b>123</b>
5.	<b>Considerações finais e sugestões .....</b>	<b>125</b>
	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>127</b>
	Bibliografia.....	127
	Documentos legais .....	130
	Normas analíticas e referências protocolares.....	131
	<b>Anexo A – Determinação da quantidade de cinza a aplicar.....</b>	<b>133</b>
	<b>Anexo B – Ficha de Produto Tudical .....</b>	<b>134</b>
	<b>Anexo C – Resultados de suporte ao balanço de massa aos nutrientes e metais .....</b>	<b>135</b>
	<b>Anexo D – Volumes totais de lixiviado recolhido por coluna de solo.....</b>	<b>139</b>
	<b>Anexo E – Documentação fotográfica variada .....</b>	<b>141</b>

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de origens de biomassa (retirado de: Coelho, 2010).....	2
Tabela 2. Composição elementar da biomassa (Fonte: Jenkins <i>et al.</i> , 1998; Khan <i>et al.</i> , 2009).....	4
Tabela 3. Análise próxima (%) e PCS (MJ/kg) médio de vários tipos de biomassa e carvão (ambos em bs) (Fonte: Pinto (2011)).....	4
Tabela 4. Principais benefícios e limitações da utilização de biomassa como fonte de energia (adaptado de Coelho 2010) .....	7
Tabela 5. Fração de cada classe de cinzas em três tipos de biomassa (Fonte: Narodoslowsky e Obernberger (1996)) .....	10
Tabela 6. Composição mineralógica (% bs) das cinzas de vários tipos de biomassa (Fonte: Pinto (2011)) ...	11
Tabela 7. Concentração (em mg/g, bs) de vários elementos nas cinzas de biomassa.....	12
Tabela 8. Distribuição (%) dos principais nutrientes para as plantas presentes nas cinzas (Fonte: Narodoslowsky e Obernberger (1996)).....	13
Tabela 9. Concentração de metais pesados (em mg/kg bs) nas cinzas (Fonte: Dahl <i>et al.</i> , 2009) .....	13
Tabela 10. Distribuição percentual de alguns metais pesados por fração de cinzas (Fonte: (Narodoslowsky e Obernberger, 1996)) .....	14
Tabela 11. Principais formas dos nutrientes utilizáveis pelas plantas e suas concentrações recomendadas no solo e plantas (retirado de: UNIDO e IFDC, 1996).....	17
Tabela 12. Principais micronutrientes e suas taxas de aplicação recomendadas (Fonte: UNIDO e IFDC (1996)) .....	22
Tabela 13. Valores limite de concentração e quantidade introduzida de metais pesados em solos (Decreto-Lei 276/2009).....	29
Tabela 14. Valores limite de concentração [mg/kg bs] de metais pesados nos solos recetores, em função do seu pH (Decreto-Lei nº 276/2009) .....	30
Tabela 15. Valor limite de concentração de elementos de controlo da qualidade das águas para consumo humano (Decreto-Lei nº 306/2007).....	30
Tabela 16. Valor limite de concentração para controlo da qualidade das águas de rega (Decreto-Lei nº 236/98).....	31
Tabela 17. Bateria de testes a submeter ao solo, cinza, lama biológica e lixiviado .....	40
Tabela 18. Caracterização física do solo inicial - podzol .....	49
Tabela 19. pH, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica do solo inicial - Podzol.....	50
Tabela 20. Fração mássica (mg elemento/g solo, bs) de nutrientes e metais no solo inicial - Podzol (Extração Aquosa) .....	51
Tabela 21. Fração mássica (mg elemento/g solo, bs) de nutrientes e metais no solo inicial - Podzol (Extração de Mehlich III) .....	51
Tabela 22. Caracterização física do solo inicial - Cambissolo .....	52
Tabela 23. pH, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica do solo inicial - Cambissolo.....	52
Tabela 24. Fração mássica (mg/g solo, bs) de nutrientes e metais no solo inicial - Cambissolo (Extração M. III).....	53
Tabela 25. pH, condutividade elétrica e teores de humidade e matéria orgânica da cinza e lama.....	54
Tabela 26. Fração mássica (mg/g amostra, bs) de nutrientes e metais na cinza e na lama biológica (Extração Aquosa) .....	54
Tabela 27. Fração mássica (mg/g amostra, bs) de nutrientes e metais na cinza e na lama biológica (Extração Mehlich III) .....	54
Tabela 28. Caracterização física do solo tratado com cinza (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	78

Tabela 29. Caracterização física do solo tratado com cinza (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	100
Tabela 30. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Podzol - E. Aquosa) .....	108
Tabela 31. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Podzol - E. Mehlich III) .....	108
Tabela 32. Fração mássica de cada elemento <i>j</i> mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil <i>p</i> (Podzol – E. Aquosa).....	109
Tabela 33. Fração mássica de cada elemento <i>j</i> mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil <i>p</i> (Podzol – E. Mehlich III) .....	110
Tabela 34. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Cambissolo – 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	111
Tabela 35. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	111
Tabela 36. Fração mássica de cada elemento <i>j</i> mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil <i>p</i> (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	112
Tabela 37. Fração mássica de cada elemento <i>j</i> mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil <i>p</i> (Cambissolo – 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) ...	112
Tabela 38. Resultados do teste de germinação em caixa de Petri - Podzol (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	113
Tabela 39. Resultados do teste de crescimento em vaso - Podzol (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	114
Tabela 40. Resultados do teste de germinação em caixa de Petri - Cambissolo (1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	115
Tabela 41. Resultados do teste de germinação em caixa de Petri - Cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	116
Tabela 42. Resultados do teste de crescimento em vaso - Cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	117
Tabela 43. Quadro resumo - valores paramétricos para o controlo da qualidade da água para consumo humano (Excerto do Decreto-Lei nº 306/2007) .....	118
Tabela 44. Quadro resumo - valores máximos admissíveis para água de rega (Excerto do Decreto-Lei nº 236/98) .....	118
Tabela 45. Quadro resumo - concentração de elementos (mg/l) em cada lixiviado – Podzol .....	119
Tabela 46. Quadro resumo - concentração de elementos (mg/l) em cada lixiviado – Cambissolo (1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	120
Tabela 47. Quadro resumo - concentração de elementos (mg/l) em cada lixiviado – Cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	121
Tabela 48A. Determinação da massa de material a aplicar em cada perfil de solo .....	133
Tabela 49A. Ficha de produto - Tudical.....	134
Tabela 50A. Resultados de suporte ao balanço mássico (Podzol).....	135
Tabela 51A. Resultados de suporte ao balanço mássico (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	136
Tabela 52A. Resultados de suporte ao balanço mássico (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	137
Tabela 53A. Massas totais de solo por coluna (Podzol).....	138
Tabela 54A. Massas totais de solo por coluna (Cambissolo - 1) .....	138
Tabela 55A. Massas totais de solo por coluna (Cambissolo - 7,5) .....	138
Tabela 56A. Volumes (ml) de lixiviado adicionado e recolhido acumulados diariamente, ao longo do ensaio de lixiviação - Podzol.....	139
Tabela 57A. Volumes (ml) de lixiviado adicionado e recolhido acumulados diariamente, ao longo do ensaio de lixiviação - Cambissolo (1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	140
Tabela 58A. Volumes (ml) de lixiviado adicionado e recolhido acumulados diariamente, ao longo do ensaio de lixiviação - Cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	140

## Índice de Figuras

Figura 1. Principais mecanismos de formação de cinzas num processo de combustão de biomassa em leito fluidizado. (Retirado de Pinto 2011, adaptação de Lind <i>et al</i> , 2000).....	9
Figura 2. Representação esquemática de um perfil de solo .....	15
Figura 3. Imagem de satélite dos pontos de amostragem de solo.....	34
Figura 4. Imagem de satélite do ponto de amostragem do podzol - Vilamar .....	34
Figura 5. Imagem de satélite do ponto de amostragem do cambissolo - Branca .....	35
Figura 6. Lisímetro com amostra para lixiviação.....	37
Figura 7. Montagem laboratorial dos lisímetros .....	37
Figura 8. Esquema da montagem das colunas para o ensaio de lixiviação.....	39
Figura 9. Distribuição granulométrica do solo inicial - Podzol.....	50
Figura 10. Distribuição granulométrica do solo inicial - Cambissolo .....	53
Figura 11. Distribuição granulométrica da cinza volante utilizada.....	55
Figura 12. Evolução do pH dos lixiviados do podzol ao longo do ensaio.....	56
Figura 13. Evolução da condutividade dos lixiviados do podzol ao longo do ensaio .....	56
Figura 14. Concentração de Na nos lixiviados (Podzol) .....	57
Figura 15. Concentração de K nos lixiviados (Podzol).....	57
Figura 16. Concentração de Ca nos lixiviados (Podzol) .....	57
Figura 17. Concentração de Mg nos lixiviados (Podzol).....	58
Figura 18. Concentração de P nos lixiviados (Podzol).....	58
Figura 19. Distribuição da massa de Na lixiviada por semana (Podzol) .....	59
Figura 20. Distribuição da massa de K lixiviada por semana (Podzol) .....	59
Figura 21. Distribuição da massa de Ca lixiviada por semana (Podzol) .....	59
Figura 22. Distribuição da massa de Mg lixiviada por semana (Podzol).....	59
Figura 23. Distribuição da massa de P lixiviada por semana (Podzol) .....	60
Figura 24. Concentração de Fe nos lixiviados (Podzol).....	60
Figura 25. Concentração de Mn nos lixiviados (Podzol).....	61
Figura 26. Concentração de Zn nos lixiviados (Podzol).....	61
Figura 27. Distribuição da massa de Fe lixiviada por semana (Podzol).....	62
Figura 28. Distribuição da massa de Mn lixiviada por semana (Podzol).....	62
Figura 29. Distribuição da massa de Zn lixiviada por semana (Podzol).....	62
Figura 30. Evolução do pH dos lixiviados do cambissolo (1 ton.ha <sup>-1</sup> ) ao longo do ensaio.....	63
Figura 31. Evolução da condutividade elétrica dos lixiviados do cambissolo (1 ton.ha <sup>-1</sup> ) ao longo do ensaio. 63	
Figura 32. Concentração de Na nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	64
Figura 33. Concentração de K nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	64
Figura 34. Concentração de Ca nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	64
Figura 35. Concentração de Mg nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	64
Figura 36. Concentração de P nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	65
Figura 37. Distribuição da massa de Na lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	65
Figura 38. Distribuição da massa de K lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	66
Figura 39. Distribuição da massa de Ca lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	66
Figura 40. Distribuição da massa de Mg lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	66
Figura 41. Distribuição da massa de P lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	66

Figura 42. Concentração de Mn nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	67
Figura 43. Concentração de Zn nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	67
Figura 44. Distribuição da massa de Mn lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	68
Figura 45. Distribuição da massa de Zn lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	68
Figura 46. Evolução do pH dos lixiviados do cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) ao longo do ensaio .....	69
Figura 47. Evolução da condutividade elétrica dos lixiviados do cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) ao longo do ensaio .....	69
Figura 48. Concentração de Na nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	70
Figura 49. Concentração de K nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	70
Figura 50. Concentração de Ca nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	70
Figura 51. Concentração de Mg nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	71
Figura 52. Concentração de P nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	71
Figura 53. Distribuição de massa de Na lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	72
Figura 54. Distribuição de massa de K lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	72
Figura 55. Distribuição de massa de Ca lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	72
Figura 56. Distribuição de massa de Mg lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	73
Figura 57. Distribuição de massa de P lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	73
Figura 58. Concentração de Fe nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	73
Figura 59. Concentração de Mn nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	74
Figura 60. Concentração de Zn nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	74
Figura 61. Distribuição de massa de Fe lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	75
Figura 62. Distribuição de massa de Mn lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	75
Figura 63. Distribuição de massa de Zn lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	75
Figura 64. pH do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	76
Figura 65. Condutividade elétrica do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	77
Figura 66. Distribuição granulométrica do solo de controlo pós-lixiviação - Podzol .....	77
Figura 67. Distribuição granulométrica do solo tratado com cinza (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	78
Figura 68. Distribuição granulométrica do solo tratado com C+L (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ).....	79
Figura 69. Distribuição granulométrica do solo tratado com CaCO <sub>3</sub> (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) .....	79
Figura 70. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> ) – E. Aq. .	80
Figura 71. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III)	80
Figura 72. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. Aq.)....	81
Figura 73. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III) .	81
Figura 74. Fração mássica de Ca no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III)	82
Figura 75. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. Aq.) .	82
Figura 76. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III) .....	83
Figura 77. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. Aq.)....	83
Figura 78. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III) .	84
Figura 79. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. Aq.) ..	85
Figura 80. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III)	85
Figura 81. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. Aq.) .	86

Figura 82. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III)	86
Figura 83. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. Aq.)	87
Figura 84. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III)	87
Figura 85. Fração mássica de Cu no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> - E. M. III)	88
Figura 86. pH do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	89
Figura 87. Condutividade elétrica do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	89
Figura 88. Distribuição granulométrica do solo de controlo pós-lixiviação (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	90
Figura 89. Distribuição granulométrica do solo tratado com cinza (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	90
Figura 90. Distribuição granulométrica do solo tratado com C+L (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	91
Figura 91. Distribuição granulométrica do solo tratado com CaO (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	91
Figura 92. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	92
Figura 93. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	92
Figura 94. Fração mássica de Ca no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	93
Figura 95. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	94
Figura 96. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	94
Figura 97. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	95
Figura 98. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	95
Figura 99. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	96
Figura 100. Fração mássica de Cu no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha <sup>-1</sup> )	97
Figura 101. pH do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	97
Figura 102. Condutividade elétrica do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	98
Figura 103. Distribuição granulométrica do solo de controlo pós-lixiviação (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	99
Figura 104. Distribuição granulométrica do solo tratado com cinza (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	99
Figura 105. Distribuição granulométrica do solo tratado com C+L (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	100
Figura 106. Distribuição granulométrica do solo tratado com CaO (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	101
Figura 107. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	101
Figura 108. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	102
Figura 109. Fração mássica de Ca no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	102
Figura 110. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	103
Figura 111. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	104
Figura 112. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	104
Figura 113. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	105
Figura 114. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	105
Figura 115. Fração mássica de Cu no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )	106
Figura 116A. Coluna com solo para ensaio de lixiviação	141
Figura 117A. Instalação laboratorial das colunas de teste	141
Figura 118A. Perfil de solo tratado com cinza	141
Figura 119A. Lisímetro de menores dimensões, para testes de CRE e CC	141
Figura 120A. Abertura de um lisímetro, para recolha diária de lixiviado	141
Figura 121A. Lixiviados semanais recolhidos	141
Figura 122A. Lixiviados semanais recolhidos (II)	142

Figura 123A. Medição de fósforo- aparato experimental.....	142
Figura 124A. Amostras preparadas para determinação de fósforo (I).....	142
Figura 125A. Amostras preparadas para determinação de fósforo (II).....	142
Figura 126A. Caixa de Petri e filtro humedecido para ensaio de fitotoxicidade.....	142
Figura 127A. Sementes de <i>Lepidium sativum</i> no meio de cultura.....	142
Figura 128A. Sementes de <i>Lepidium sativum</i> germinadas após 24h na estufa de incubação.....	143
Figura 129A. Sementes de <i>Lepidium sativum</i> germinadas após 24h na estufa de incubação (II).....	143
Figura 130A. Sementes de <i>Lepidium sativum</i> germinadas após 24h na estufa de incubação (III).....	143
Figura 131A. Vaso com perfil de solo (aplicação de cinza) sujeito a teste de fitotoxicidade.....	143
Figura 132A. Perfis de solo em teste de fitotoxicidade (em vaso).....	143
Figura 133A. Perfis de solo em teste de fitotoxicidade (em vaso) (II).....	143



## Lista de Acrónimos

Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio
As	Arsénio
B	Boro
bs	Base seca
C	Carbono
C	Cinza utilizada nos ensaios
C+L	Mistura cinza e lama biológica (50:50) aplicada nos perfis de solo
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Ácido ascórbico
Ca	Cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Silicato de cálcio
CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de cálcio
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CC	Capacidade de campo [kg H <sub>2</sub> O / kg ss]
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cr	Crómio
CRE	Capacidade de retenção específica [L H <sub>2</sub> O/L solo]
CT	Controlo
CTC	Capacidade de troca catiónica
Cu	Cobre
D <sub>ap</sub>	Densidade aparente [kg ss/kg H <sub>2</sub> O]
DL	Decreto-Lei
DNA	Ácido desoxirribonucleico
<i>e.g.</i>	“Por exemplo”, do latim <i>exempli gratia</i>
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
<i>et al.</i>	“E outros”, do latim <i>et alii</i>
<i>etc.</i>	<i>Et cetera</i> , latinismo, significando “e outras coisas mais”
F	“Fundo”, camada mais profunda dos perfis de solo testados
Fe	Ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
GEE	Gases de efeito de estufa

H	Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ortfosfato
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
Hg	Mercúrio
<i>i.e.</i>	“Isto é”, do latim <i>id est</i>
In	“Inicial”, designando o estado original do solo de estudo
K	Potássio
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
KCl	Cloreto de potássio
L	Lama biológica utilizada nos ensaios
M	“Meio”, camada intermédia dos perfis de solo testados
M.O.	Matéria orgânica
m/v	massa/volume
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
N	Azoto
Na	Sódio
NA	“Não Aplicável”
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
ND	“Não detetado”
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amónio
Ni	Níquel
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
O	Oxigénio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCI	Poder calorífico inferior [J/kg]
PCS	Poder calorífico superior [J/kg]
<i>Per se</i>	Latinismo de “Por si”
P <sub>Total</sub>	Porosidade total [L vazios circulação/L solo]
PVC	Cloreto de polivinila
RNA	Ácido desoxirribonucleico
S	Enxofre
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SO <sub>3</sub>	Óxido sulfúrico ou trióxido de enxofre

SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Sulfato
ss	Solo seco
T	“Topo”, camada superficial dos perfis de solo testado
Ti	Titânio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
UE	União Europeia
v.	“ver”, do latim <i>vide</i>
v/v	volume/volume
Zn	Zinco
Δ	Variável de cálculo, empregue no balanço mássico, representando a percentagem de desvio entre o valor de cada elemento testado encontrado (massa, mg) no estado final (solo+lixiviado) e no estado inicial (solo) das amostras testadas



# 1. Introdução

Neste capítulo será explorada uma sequência de temas e conteúdos de índole teórica que servem de suporte à compreensão do trabalho executado. Serão assim apresentados conceitos, definições e outras noções teóricas imprescindíveis para contextualizar o trabalho, sendo ainda apresentado o estado-da-arte sobre o tema, compilando resultados e conclusões de diversos autores publicados na área de estudo deste trabalho.

## 1.1. A Biomassa

### 1.1.1. Definições & Origens

O Decreto-Lei nº178/2006, alterado recentemente pelo Decreto-Lei nº 73/2011, que estabelece o regime geral da gestão de resíduos, define como *biomassa* “os produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura, que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os resíduos a seguir enumerados, quando utilizados como combustível:

- i) Resíduos vegetais provenientes da agricultura e da silvicultura que não constituam biomassa florestal ou agrícola;
- ii) Resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
- iii) Resíduos vegetais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel se forem co-incinerados no local de produção e o calor gerado for recuperado;
- iv) Resíduos de cortiça;
- v) Resíduos de madeira, com exceção daqueles que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados”.

O referido decreto-lei aprofunda este conceito, definindo ainda *biomassa agrícola* e *biomassa florestal* como, respetivamente, “a matéria vegetal proveniente da atividade agrícola, nomeadamente de podas de formações arbóreo-arbustivas, bem como material similar proveniente da manutenção de jardins” e “a matéria vegetal proveniente da silvicultura e dos desperdícios de atividade florestal, incluindo apenas o material resultante das operações de condução, nomeadamente de desbaste e de desrama, de gestão de combustíveis e da exploração dos povoamentos florestais, como os ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas”.

Vários autores têm tentado definir *biomassa* ao longo dos últimos anos. McKendry (2002) e Demirbas (2008), por exemplo, definem a biomassa como a matéria orgânica que absorve a luz solar e a converte, pelo processo de fotossíntese, em energia química sob a forma de compostos químicos sintetizados, sendo essa energia armazenada nas ligações dos componentes estruturais das plantas. Portanto, a biomassa é o nome dado a toda a matéria viva na Terra. Em 2006, Brás

*et al.* tentaram definir *biomassa* de uma forma mais abrangente, afirmando que esta é “um recurso de energia derivado dos produtos e subprodutos da floresta, dos resíduos da indústria da madeira, dos resíduos de culturas agrícolas, dos efluentes domésticos, de instalações agropecuárias e de indústrias agroalimentares (lacticínios, matadouros, *etc.*), das culturas energéticas e dos resíduos sólidos urbanos (RSU)”.

Na Tabela 1 estão representadas algumas fontes possíveis de biomassa.

**Tabela 1. Exemplos de origens de biomassa (retirado de: Coelho, 2010)**

<b>Categoria</b>	<b>Exemplos de Origens</b>
<b>Plantações Dedicadas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Florestas de rotação curta (<i>e.g.</i> eucalipto, salgueiro, choupo);</li> <li>- Culturas perenes (<i>e.g.</i> cardo);</li> <li>- Culturas agrícolas (<i>e.g.</i> beterraba, cana-de-açúcar).</li> </ul>
<b>Resíduos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Madeira de desbastes e abates florestais;</li> <li>- Palhas de cereais;</li> <li>- Resíduos de culturas alimentares e industriais (<i>e.g.</i> cana-de-açúcar, chá, coqueiros).</li> </ul>
<b>Subprodutos e RSU</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resíduos de serrações;</li> <li>- Estrumes e adubos;</li> <li>- Lamas residuais;</li> <li>- Fração orgânica de resíduos urbanos.</li> </ul>

Um tipo de biomassa com particular interesse é a biomassa florestal, devido à sua elevada disponibilidade. De facto, a floresta não só constitui um dos principais locais de origem de biomassa, como ocupava em 2005, mundialmente, e segundo dados da FAO - *Food And Agriculture Organization of the United Nations*, cerca de 3952 milhões de hectares, isto é, cerca de 30% da área total de solo mundial. Em Portugal, e segundo o 5º Inventário Florestal Nacional (Direcção Nacional de Gestão Florestal, 2010), a floresta ocupava (a essa data) cerca de 39% da área total do País, o que se traduz em cerca de 3450 ha. Quanto à produção anual de biomassa, Vassilev *et al.* (2013) estimam-na entre 112 e 220 biliões de toneladas.

### 1.1.2. Tipos e classificação de biomassa

A biomassa pode ser dividida em dois grandes grupos: a biomassa lenhosa, resultante dos processos florestais convencionais, e a biomassa proveniente dos agroresíduos, resultante dos subprodutos da agricultura e/ou de processos agroindustriais (Arvelakis *et al.*, 2002).

São vários os fatores que influenciam a composição da biomassa, desde a fase de crescimento da biomassa, passando pela fase de colheita e de transporte e terminando na fase de aproveitamento energético (Pinto, 2011). O facto de a sua composição ser bastante complexa dificulta a implementação de um sistema de classificação adequado e consensual.

Numa tentativa de dar resposta a esta questão, o Comité Europeu de Normalização (CEN TC 335) criou uma norma europeia *standard* para a classificação dos biocombustíveis, com base na sua origem e fonte. A norma referida (EN 14961-1) preconiza a divisão dos biocombustíveis sólidos nas seguintes categorias:

- *biomassa de origem lenhosa*, que inclui toda a biomassa derivada de árvores, arbustos e mato;
- *biomassa de origem herbácea*, que é aquela que resulta de plantas que não possuem um caule lenhoso e plantas que morrem antes do fim do seu período de crescimento (*e.g.* a produção cerealífera e os seus subprodutos);
- *biomassa de origem frutícola*, em que se inserem apenas algumas das partes das plantas que possuam sementes ou outros componentes derivados dos frutos;
- *combinações e mistura*, que engloba os biocombustíveis sólidos compostos por produtos de origens várias, que não as anteriormente referidas (Pinto, 2011).

### 1.1.3. Características e propriedades da biomassa de origem lenhosa

A biomassa lenhosa (cujas cinzas são objeto de estudo nesta dissertação. Assim, doravante, a biomassa lenhosa será chamada simplesmente de “biomassa” por uma questão de simplicidade) apresenta uma composição muito variável, nomeadamente em termos de humidade, componentes estruturais e constituintes inorgânicos (Vassilev *et al.*, 2013). Essa variabilidade explica-se pelo facto de as características e composição da biomassa dependerem de inúmeros fatores, todos altamente variáveis, e que têm sido amplamente estudados nos últimos anos (Oberberger *et al.*, 1997, Werther *et al.*, 2000, Demeyer *et al.*, 2001, Loo e Koppejan, 2008, Yin *et al.*, 2008, Demirbas, 2004, *etc.*). De entre esses fatores destacam-se:

- o tipo de biomassa, a espécie e a parte da planta;
- a idade da planta aquando do corte;
- as condições climáticas e geográficas de crescimento da espécie (como a luz solar, temperatura, tipo e características do solo, disponibilidade de água, pH, nutrientes, *etc.*);
- tipologia e dosagens de fertilizantes e pesticidas aplicados no solo de colheita;
- a distância a fontes de poluição, como estradas, zonas urbanas ou indústrias;

A biomassa é constituída essencialmente por celulose (componente maioritário - 40 a 50%), hemicelulose e lenhina (Vassilev *et al.*, 2013). Outros componentes, como lípidos, proteínas, amido, açúcares simples, água, entre outros, encontram-se geralmente presentes em menores quantidades (Jenkins *et al.*, 1998; Demirbas, 2008).

Em termos de composição elementar, Vassilev *et al.* (2013) apresentam os elementos presentes na biomassa florestal, em ordem decrescente de abundância, como C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na, salientando ainda a existência de elementos vestigiais como Mn, Ti, *etc.* Segundo os autores, e em comparação com o carvão, a biomassa é geralmente altamente enriquecida em Mn > K > P > Cl > Ca > Mg e Na > O > H<sub>2</sub>O (humidade) > voláteis, ligeiramente enriquecida em H, e pobre em cinzas, bem como em elementos como Al, C, Fe, N, S, Si e Ti.

Na Tabela 2 está representada a fração mássica (em %) dos elementos maioritários da biomassa (C, H, O, N e S), segundo diversos autores (*e.g.* Jenkins *et al.*, 1998; Khan *et al.*, 2009).

**Tabela 2. Composição elementar da biomassa (Fonte: Jenkins *et al.*, 1998; Khan *et al.*, 2009)**

<b>Elemento (Símbolo)</b>	<b>% Mássica (base seca)</b>
Carbono (C)	30-60
Hidrogénio (H)	5-6
Oxigénio (O)	30-45
Azoto e Enxofre (N e S)	<1

A tabela revela que, tal como descrito por Vassilev *et al.* (2013), o carbono e o oxigénio são os elementos predominantes na biomassa florestal, sendo o azoto e o enxofre apenas vestigiais.

Na Tabela 3 estão representados os valores de análise próxima e imediata, bem como do PCS (em base seca), fruto de estudos de diversos autores, e compilados por Pinto (2011).

**Tabela 3. Análise próxima (%) e PCS (MJ/kg) médio de vários tipos de biomassa e carvão (ambos em bs) (Fonte: Pinto (2011))**

<b>Componente</b>	<b>Pinheiro</b>	<b>Castanheiro</b>	<b>Carvalho</b>	<b>Eucalipto</b>	<b>Carvão</b>
<b>Voláteis</b>	85,8	79,6	81,7	86,3	35,41
<b>Cinzas</b>	0,2	0,1	0,3	0,5	12,50
<b>Carbono Fixo</b>	14,1	20,3	18,0	13,3	52,09
<b>C</b>	48,4	47,1	47,2	46,2	71,00
<b>H</b>	6,0	4,9	5,5	5,8	4,85
<b>N</b>	0,1	0,2	0,2	0,2	1,53
<b>S</b>	0,0	0,02	0,01	0,02	0,60
<b>O</b>	45,3	47,7	46,8	47,2	10,66
<b>Cl</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01
<b>PCS</b>	20,1	18,7	18,7	17,6	28,55



Da observação da tabela pode-se observar a tendência adiantada por Vassilev *et al.* (2013) de a biomassa apresentar altos teores em voláteis e em oxigénio, e, por outro lado, baixos teores de cinzas e de carbono, quando comparada com o carvão. O PCS é inferior em todas as espécies de biomassa estudadas em relação ao carvão, o que é um dos poucos fatores de desincentivo à sua utilização como combustível a nível industrial.

## **1.2. A Biomassa como recurso energético**

Tal como foi referido anteriormente, doravante o texto incidirá sobre biomassa de origem lenhosa, que, por simplicidade de escrita, será denominada simplesmente por “biomassa”.

### **1.2.1. O panorama energético atual**

A biomassa será provavelmente a fonte de energia mais antiga da humanidade, remontando aos tempos da idade média (Pinho, 2010). Após a Revolução Industrial, as fontes “fósseis” assumiram papel preponderante na obtenção de energia, tendo o interesse na biomassa, entre outras fontes renováveis de energia, regressado massivamente nas últimas décadas, perante problemas como o esgotamento dos combustíveis fósseis, o aumento dos níveis de poluição que o aproveitamento desses combustíveis gera, os fenómenos relacionados com as alterações climáticas (consequência direta dessa poluição), *etc.*

Apesar das metas europeias, a nível mundial, e segundo dados da *Environmental European Agency* (EEA), em 2008 cerca de 74% da energia produzida era ainda obtida através da queima de combustíveis fósseis, como o petróleo bruto, o carvão ou o gás natural.

A produção de energia térmica e eletricidade a partir da combustão de biomassa tem sofrido um aumento em Portugal, onde existe atualmente um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia elétrica. A nível mundial, Vassilev *et al.* (2013) estimam que, em 2050, 33 a 50% da energia primária consumida possa ser suprida através do recurso biomassa.

### **1.2.2. Metas e estratégias para a política energética**

Em Dezembro de 2005, a UE deu o primeiro grande passo para a emancipação da biomassa como energia alternativa aos combustíveis fósseis, elaborando o “Plano de Ação Biomassa”, onde foram definidas medidas destinadas a aumentar o desenvolvimento da produção de energia a partir da biomassa.

A Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 estabelece metas estratégicas para a obtenção de energia a partir de fontes renováveis. Nesse sentido, a diretiva estabelece que “Cada Estado-Membro deve assegurar que a sua quota de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia em 2020 seja, pelo

menos, igual ao objetivo nacional para a quota de energia proveniente de fontes renováveis estabelecida para esse ano (...) Estes objetivos globais nacionais obrigatórios devem ser coerentes com uma quota de pelo menos 20% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia da Comunidade até 2020”.

No que respeita à biomassa, a UE sugere na diretiva em causa que os Estados Membros “devem promover tecnologias de conversão que atinjam uma eficiência de conversão de, pelo menos 85 % para as aplicações residenciais e comerciais e de, pelo menos 70 % para as aplicações industriais”.

### **1.2.3. Biomassa como combustível/fonte de energia**

A biomassa, sendo um recurso renovável, possui um enorme potencial energético, não só devido à disponibilidade existente, mas também à variedade de propriedades que possui (Demirbas, 2007)

O recurso energético biomassa não só pode ser usado para reduzir a pegada ecológica das diversas nações em termos de conversão energética, como poderá ser uma solução mitigadora para os problemas de alterações climáticas e efeito de estufa. Este potencial decorre do facto de a biomassa ser considerada um recurso neutro no que à emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera diz respeito, na medida em que aquando da conversão térmica da sua energia armazenada, a quantidade de gases de efeito de estufa (GEE) emitidos para a atmosfera iguala aproximadamente a quantidade consumida durante o processo de fotossíntese por outras espécies em crescimento. Quando comparada com a combustão de carvão, a utilização da biomassa pode mesmo reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> em até 93% (Khan *et al.*, 2009).

Apesar de oferecer um diverso conjunto diversificado de vantagens, desde a diminuição da importação de combustíveis fósseis, a redução de emissão de GEE ou a criação de oportunidades de emprego, a utilização da biomassa como fonte de energia apresenta igualmente algumas limitações. A Tabela 4 compila alguns desses benefícios e limitações, com base na compilação de estudos de vários autores (e.g. Gominho, 2008; Loo e Koppejan, 2008; Bessa, 2008) elaborada por Coelho (2010).

**Tabela 4. Principais benefícios e limitações da utilização de biomassa como fonte de energia (adaptado de Coelho 2010)**

<b>Benefícios</b>	<b>Limitações</b>
Elevada disponibilidade e rápida renovação	Emissão de gases nocivos para o ambiente (NO <sub>x</sub> e CO)
Permite diversos tipos de aproveitamento (calor, eletricidade, combustíveis)	Baixo PCI, quando comparado com combustíveis fósseis
Contribui para a redução da emissão de GEE	Densidade reduzida
Balanço de CO <sub>2</sub> nulo	Custos de recolha, transporte e armazenamento eventualmente elevados
Redução na dependência de combustíveis fósseis	Quantidades significativas (eventuais) de água
Incentivo à limpeza florestal, prevenindo incêndios	Distorções no mercado da madeira
Criação de empregos diretos	Impactes negativos no solo, na ausência de reciclagem de cinzas
Baixo custo de aquisição	
Transformação de energia perto das zonas de consumo, diminuindo as perdas	Potencial limitação de área disponível para agricultura e pastorícia, fruto da sobre-exploração de solo para cultivo de espécies vegetais
Reciclagem de nutrientes para o solo, através do aproveitamento das cinzas	

A eficiência da utilização da biomassa como fonte de energia depende de vários fatores, capazes de influenciar fortemente o processo de conversão da biomassa, nomeadamente o teor de humidade, o teor em cinzas, em voláteis, o poder calorífico ou a composição elementar da biomassa.

Em comparação com os combustíveis fósseis, a biomassa florestal apresenta geralmente quantidades superiores de oxigénio e teores de carbono muito inferiores, o que se traduz numa diminuição do poder calorífico da biomassa (Demirbas, 2004).

A conversão da biomassa vegetal em energia pode ser alcançada essencialmente através de três técnicas: gaseificação, pirólise ou combustão direta. Por não se enquadrar no âmbito desta dissertação, os princípios operacionais destas técnicas não serão explorados nem comparados.

### **1.3. As cinzas resultantes da combustão de biomassa**

#### **1.3.1. Classificação e produção de cinzas**

A cinza é a fração não-combustível da biomassa que resulta do processo de combustão completa, composta por um misto de materiais cristalinos, semi-cristalinos e amorfos, e contendo o grosso da fração mineral da biomassa original (Khan *et al.*, 2009). A cinza pode, por vezes, conter igualmente alguma matéria orgânica residual não queimada (Vassilev *et al.*, 2013).

A portaria 209/2004 de 3 de Março, que publica a Lista Europeia de Resíduos (LER), classifica as cinzas de biomassa provenientes de centrais termoelétricas com o código 10 01 03 (cinzas volantes de combustão de madeira).

Assumindo 7 mil milhões de toneladas de biomassa queimada anualmente, com uma taxa de produção de cinzas de 6,8%, a produção anual de cinzas a nível mundial atingirá valores da ordem dos 476 milhões de toneladas (Vassilev *et al.*, 2013). Segundo os autores, a produção de cinzas resultantes de combustão de carvão é ainda maior, da ordem dos 780 milhões de toneladas por ano.

Estima-se que a produção anual de cinzas provenientes das indústrias de madeira e papelaria nos Estados Unidos da América se situe entre os 3 e os 5 milhões de toneladas (Demeyer *et al.*, 2001). Clarholm (1994) contabilizava, no ano de estudo, uma produção de 200.000 toneladas de cinza na Suécia.

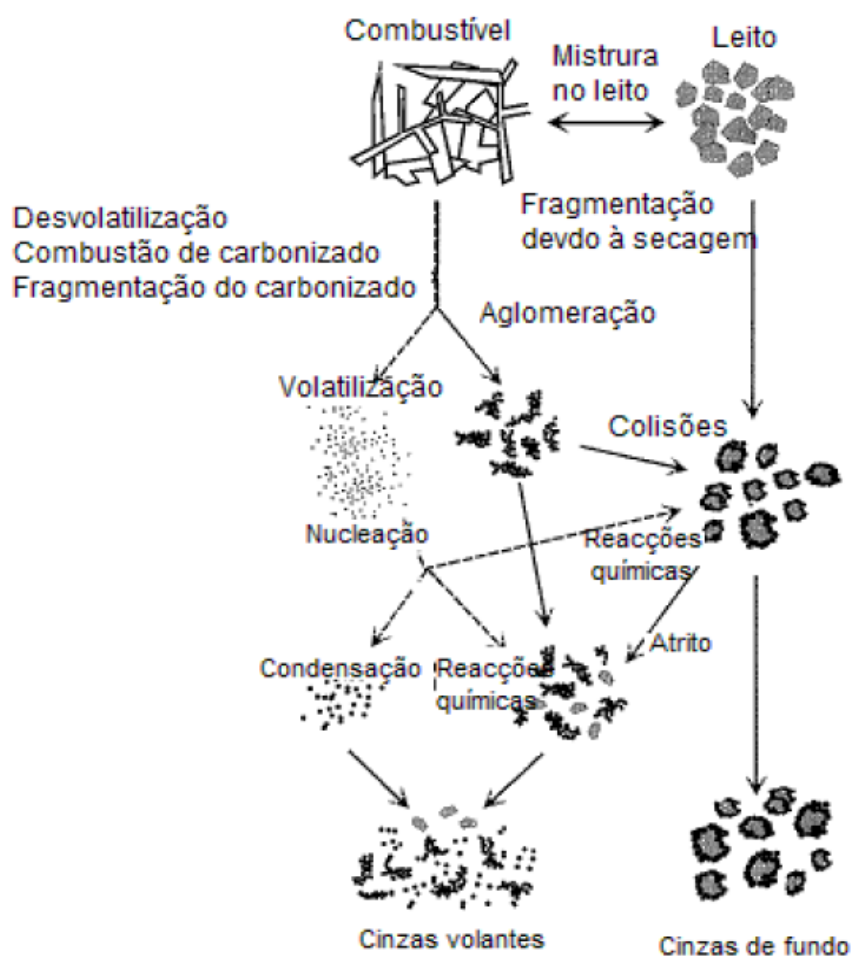
Em Portugal, a indústria papelaria produziu, em 2006, mais de 350.000 toneladas de resíduos de madeira e descasque de madeira, na sua totalidade valorizados energeticamente, tendo a combustão de biomassa originado um total de 53.000 toneladas de cinzas, escórias, poeiras e outros resíduos da caldeira (Coelho, 2010). Com as centrais termoelétricas em funcionamento na altura, a autora estimava a produção total nacional de cinzas em cerca de 90.102 toneladas por ano, das quais cerca de 60% (54.000 toneladas) seriam cinzas volantes, e as restantes 40% (36.000) seriam cinzas de fundo.

A cinza pode ser dividida em três “classes”: Cinza de fundo, cinza volante “grosseira” (recolhida em separadores ciclónicos) e cinza volante “fina” (recolhida, p.e., em precipitadores electroestáticos.) (Khan *et al.*, 2009).

As cinzas de fundo, que correspondem à fração mais grosseira, ficam retidas na grelha (leito fixo) ou misturadas com as partículas do leito (fluidizado), sendo recolhidas a partir daí. Dando especial enfoque a esta última técnica de combustão, a formação deste tipo de cinzas pode dar-se segundo dois mecanismos diferentes: deposição das cinzas sobre as partículas do leito ou processos de nucleação/condensação e reação química em fase gasosa (Lind *et al.*, 2000).

As cinzas volantes, de granulometria mais fina, acompanham a corrente gasosa na saída do leito, sendo posteriormente recolhidas em equipamentos de despoeiramento, adaptados à sua dimensão. A formação deste tipo de partículas durante o processo de combustão de biomassa assenta fundamentalmente na interação de três mecanismos: a fragmentação do material do leito, a volatilização ou formação de novas partículas através de nucleação de espécies volatilizadas, e a coalescência e aglomeração das espécies não-voláteis (Lind *et al.*, 2000).

A Figura 1 ilustra esquematicamente os principais mecanismos de formação de cinzas, sejam elas volantes ou de fundo, e permite ter noção da complexidade de processos inerente à formação das cinzas, especialmente as volantes.



**Figura 1. Principais mecanismos de formação de cinzas num processo de combustão de biomassa em leito fluidizado. (Retirado de Pinto 2011, adaptação de Lind *et al.*, 2000)**

As interações ilustradas na Figura 1 ocorrem sob a influência de elevadas temperaturas e são suportadas por reações químicas e transformações físicas, nomeadamente (Baxter *et al.*, 1998):

- A fusão, total ou parcial, de partículas de cinza e quartzo, e as interações químicas a altas temperaturas com os constituintes da cinza, principalmente com os metais alcalinos e alcalino-terrosos;

- A fusão, total ou parcial, dos alumino-silicatos;
- A decomposição de carbonatos, oxalatos, *etc.*;
- A volatilização de metais alcalinos e alguns metais pesados;
- A fragmentação de partículas através de choque térmico e a rápida libertação de espécies gasosas.
- *Etc.*

A Tabela 5 apresenta os resultados de Narodoslowsky e Obernberger (1996) quanto à distribuição da cinza produzida num processo de combustão de biomassa em “classes” de granulometria.

**Tabela 5. Fração de cada classe de cinzas em três tipos de biomassa (Fonte: Narodoslowsky e Obernberger (1996))**

<b>Combustível/ Fração de Cinzas</b>	<b>Cascas</b>	<b>Aparas de Madeira</b>	<b>Serrim</b>
<b>Cinzas de Fundo</b>	75-85%	70-90%	20-30%
<b>Cinzas Volantes “Grosseiras”</b>	15-25%	10-30%	55-65%
<b>Cinzas Volantes “Finas”</b>	2-4%	3-6%	10-15%

A tabela mostra que, para cascas ou aparas de madeira, a larga maioria das cinzas são cinzas de fundo, mais grosseiras, sendo quase irrisória a quantidade de cinzas volantes. No caso de uma alimentação de serrim, que é muito finamente particulado, a fração mássica das cinzas de fundo é naturalmente mais reduzida, sendo que a maior parte das cinzas são então cinzas volantes, principalmente as mais grosseiras, a recolher, por exemplo, num ciclone a jusante.

### **1.3.2. Características da cinza de combustão de biomassa**

As características da cinza são bastante variáveis, dependendo de vários fatores. Vários autores, como Vassilev *et al.* (2013), Stankowski *et al.* (2012) ou Augusto *et al.* (2008), estudaram nos últimos anos as características de cinzas provenientes de combustão de biomassa, parecendo haver consenso na afirmação de que os principais fatores que influenciam as características das cinzas são:

- Tipo de biomassa utilizada (espécie de planta, origem da planta, a parte da planta utilizada, idade da planta, *etc.*);
- Tecnologia de combustão (combustão em grelha ou em leito fluidizado, temperatura de combustão, preparação e alimentação do combustível, *etc.*);
- Transporte e armazenamento da biomassa;
- Tecnologia de despoeiramento.

A composição das cinzas compreende elementos formadores dessa mesma cinza (presentes em frações superiores a 10%), bem como elementos denominados maioritários (entre 1-10%), minoritários (menos de 1%) e residuais (menos de 0,1%) (Vassilev *et al.*, 2013). Assim, e segundo o estudo referenciado, é possível classificar, pela origem, as “fases” e elementos da cinza como primários (elementos existentes na biomassa original, que se mantêm na cinza após combustão), secundários (elementos novos, formados durante a combustão) ou terciários (novos elementos formados durante a fase de transporte e armazenamento da cinza, antes da sua utilização).

De seguida é apresentada uma compilação de resultados que permitem avaliar as principais características físico-químicas da cinza, bem como a sua abundância em macro e microelementos.

- Características físicas e mineralógicas da cinza:

As cinzas consistem maioritariamente (> 80%) em partículas de dimensão <1 mm (Demeyer *et al.*, 2001). Os mesmos autores referem que a densidade da cinza varia entre os 0.27 g/cm<sup>3</sup>, para cinza de madeira, e os 0.51 g/cm<sup>3</sup>, para cinzas de pasta de papel e outros resíduos dessa indústria. As cinzas apresentam ainda, geralmente, grande capacidade de retenção de água, possuindo boas capacidades de cimentação (Matsi e Keramidas, 1999).

Em termos mineralógicos, o CaCO<sub>3</sub> pode ser considerado o componente maioritário nas cinzas (Demeyer *et al.*, 2001). Outros constituintes da cinza incluem o CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, etc. Vassilev *et al.* (2013) ordenam os minerais identificados nas cinzas de biomassa (por ordem decrescente de número de espécies minerais) da seguinte forma: silicatos > óxidos e hidróxidos > sulfatos > fosfatos > carbonatos > cloretos > nitratos. Os carbonatos e bicarbonatos predominam a temperaturas de combustão abaixo de 500°C, enquanto os óxidos prevalecem acima de 1000°C (Etiegni and Campbell (1991), cit. por Demeyer *et al.*, 2001).

Na Tabela 6 encontram-se alguns resultados a este nível, compilados por Pinto (2011).

**Tabela 6. Composição mineralógica (% bs) das cinzas de vários tipos de biomassa (Fonte: Pinto (2011))**

Biomassa	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ref.
<b>Florestal</b>	20,65	47,55	10,23	5,05	2,99	7,20	1,42	2,91	1,60	0,40	Zevenhoven-Onderwater <i>et al.</i> (2001)
<b>Casca de Eucalipto</b>	10,04	57,74	9,29	2,35	3,10	10,91	1,12	3,47	1,86	0,12	Theis <i>et al.</i> (2006)
<b>Estilha de Pinheiro</b>	68,18	7,89	4,51	1,56	7,04	2,43	5,45	1,19	1,20	0,55	Tortosa Masiá <i>et al.</i> (2007)
<b>Oliveira</b>	10,24	41,47	25,16	10,75	2,02	3,03	0,88	2,65	3,67	0,13	Vamvuka e Zografos (2004)
<b>Casca de Arroz</b>	77,20	2,46	12,59	0,98	0,55	2,71	0,50	1,18	1,79	0,04	Thy <i>et al.</i> (2006)

- Características químicas das cinzas – alcalinidade e poder neutralizante:

As cinzas são consideradas altamente alcalinas, com pH na gama dos 8-13, o que lhes confere grande poder neutralizante, de cerca de 50% do do carbonato de cálcio, o que equivale a dizer que, para equiparar o efeito neutralizante de uma tonelada de  $\text{CaCO}_3$ , se requer a aplicação de 2 toneladas de cinza (Augusto *et al.*, 2008).

A capacidade neutralizante da cinza é influenciada pela temperatura de combustão da biomassa e pelo período de armazenamento (quanto maior for qualquer um destes parâmetros, menor será o poder neutralizante) (Demeyer *et al.*, 2001).

- Características químicas das cinzas – macroelementos:

A composição química das cinzas em macroelementos é muito variável. As cinzas provenientes de combustão direta de madeira geralmente apresentam concentrações superiores dos elementos “maioritários” referidos anteriormente do que cinzas de papel e pasta. Este efeito deve-se às alterações provocadas durante o processo de manufatura dos ditos papel e pasta (Demeyer *et al.*, 2001).

Os elementos mais abundantes nas cinzas de biomassa são (por ordem decrescente de abundância)  $\text{O} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Si} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{P} > \text{Na} > \text{S} > \text{Mn} > \text{Ti}$ , bem como algum Cl, C, H, N, entre outros elementos vestigiais possíveis de encontrar. Cinzas de biomassa natural são geralmente ricas em  $\text{Mn} > \text{K} > \text{P} > \text{Cl} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$  e pobres em  $\text{Al} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Si} > \text{S}$ , quando comparadas com cinzas de combustão de carvão (Vassilev *et al.*, 2013).

Na Tabela 7 estão representados resultados de análises a cinzas de biomassa ao nível das concentrações de macroelementos nessas cinzas (Ingerslev *et al.*, 2011)

**Tabela 7. Concentração (em mg/g, bs) de vários elementos nas cinzas de biomassa**

Elemento	Cinzas de Fundo	Cinzas Volantes	Referência
<b>C</b>	11,1	137	
<b>N</b>	0,01	3,15	
<b>P</b>	22,3	16,8	
<b>K</b>	70,0	43,5	(Ingerslev <i>et al.</i> ,
<b>Ca</b>	178	129	2011)
<b>Mg</b>	31,7	25,0	
<b>S</b>	5,26	13,0	
<b>Na</b>	9,52	5,97	

Fica patente da observação da tabela anterior que os elementos dominantes são o P, K, Ca e o Mg, que são nutrientes essenciais ao crescimento das plantas. Nas cinzas volantes, Ingerslev *et al.* (2011) encontraram curiosamente grandes quantidades de carbono.



Na Tabela 8 estão representados os resultados obtidos por Narodoslawsky e Obernberger (1996) quanto à distribuição dos principais nutrientes nas cinzas (volantes e de fundo).

**Tabela 8. Distribuição (%) dos principais nutrientes para as plantas presentes nas cinzas (Fonte: Narodoslawsky e Obernberger (1996))**

Elemento	Cinzas de Fundo	Cinzas Volantes
<b>Ca</b>	51,5	48,5
<b>Mg</b>	57,8	42,2
<b>K</b>	41,9	58,1
<b>P</b>	48,9	51,1

Verifica-se que os nutrientes estão repartidos em partes sensivelmente iguais entre as duas principais frações de cinza, sendo, contudo, o Mg principalmente encontrado nas cinzas de fundo e o potássio nas volantes.

*- Características químicas das cinzas - microelementos:*

A concentração de microelementos nas cinzas é tão variável como a dos macroelementos. Geralmente, o microelemento mais abundante é o ferro (Demeyer *et al.*, 2001).

Algumas cinzas contêm ainda algum teor de metais pesados, como As, Cd, Zn, Cr, Cu, Pb ou Hg (Khan *et al.*, 2009). Segundo estes autores, estes metais pesados tendem geralmente a concentrar nas cinzas volantes, o que torna necessário um estudo intensivo antes da sua aplicação em solos.

Quando comparadas com outros agentes de calagem convencionais, as cinzas de biomassa apresentam ainda conteúdos em Mn e B geralmente mais elevados (Demeyer *et al.*, 2001).

Na Tabela 9 estão representados resultados de um estudo de concentrações de metais pesados em cinzas de combustão de biomassa (Dahl *et al.*, 2009). Na Tabela 10 estão representados resultados referentes à distribuição de metais pesados nas frações de fundo e volante das cinzas de biomassa (Narodoslawsky e Obernberger, 1996).

**Tabela 9. Concentração de metais pesados (em mg/kg bs) nas cinzas (Fonte: Dahl *et al.*, 2009)**

Elemento	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Al	Zn	Hg	Si
<b>Cinzas de Fundo</b>	<3	330	<0,3	2,5	15	<10	<1	19	<3	9200	160	<0,03	250
<b>Cinzas Volantes</b>	16	2000	3	8	24	60	2	67	49	13500	480	0,3	270

**Tabela 10. Distribuição percentual de alguns metais pesados por fração de cinzas (Fonte: (Narodoslawsky e Obernberger, 1996))**

<b>Elemento</b>	<b>Cinzas de Fundo</b>	<b>Cinzas Volantes</b>
Zn	11,1	88,9
Pb	9,8	90,2
Cd	3,4	96,6
Hg	2,6	97,4
Co	51,9	48,1
Ni	52,2	47,8
Cr	53,8	46,2

Verifica-se que os metais pesados estão presentes majoritariamente nas cinzas volantes, o que é um fator crítico da sua utilização nos solos, apesar da sua também elevada concentração em nutrientes importantes para as plantas, sendo necessário um cuidado estudo sobre o processo de lixiviação destes elementos pelo solo.

## **1.4. Fertilização**

### **1.4.1. O recurso solo**

O solo consiste no material solto e não consolidado, de origem rochosa, que cobre a superfície da Terra, servindo assim de suporte físico para todo o crescimento de espécies vegetais, fornecendo-lhes água e nutrientes para o seu crescimento (Natural Resources Conservation Service). Assim, pode-se considerar o solo como uma componente fundamental para o suporte da vida terrestre, a par da água ou da luz solar.

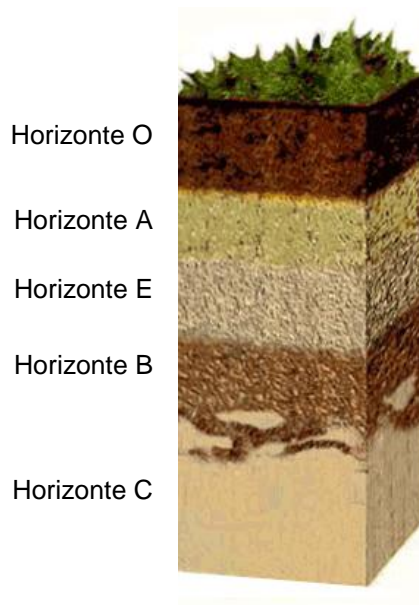
Genericamente, os solos são constituídos por cerca de 48% de matéria inorgânica, 4% matéria orgânica e 48% de espaço aberto (v/v), do qual cerca de metade estará ocupado por água (UNIDO e IFDC, 1996).

O solo é um recurso finito, limitado e não renovável, face às suas taxas de degradação potencialmente rápidas, e que têm vindo a aumentar nas últimas décadas, em relação às suas taxas de formação e regeneração extremamente lentas (Cunha, 2007). A formação de uma camada de solo de 30 cm leva 1000 a 10000 anos a estar completa (Haberli et al, 1991, cit. por Cunha, 2007).

O solo é dividido em camadas horizontais, chamadas horizontes. Normalmente o solo possui três horizontes fáceis de distinguir: o horizonte O, que representa a camada superficial do solo, geralmente constituída essencialmente por matéria orgânica; o horizonte A, que representa uma camada mineral caracterizada pela ocorrência de perda de material no solo da superfície para as camadas mais profundas, sendo geralmente a parte mais fértil do solo; e o horizonte B, camada em que se acumulam os materiais perdidos pelo horizonte A (camada potencialmente enriquecida

em pequenos sedimentos, matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio, *etc.*). Outras camadas importantes para se distinguir um perfil de solo são o horizonte C, e R, caracterizados pela rocha matriz decomposta (C) e não decomposta (R) (Cunha, 2007; University of British Columbia, [s.d.]; (Food and Agriculture Organization, [s.d.]). Outros autores consideram ainda a existência de um horizonte entre o A e o B, um horizonte E, que representaria um estado intermédio entre esses dois horizontes. É então considerada, quando identificada, uma camada de transição, caracterizada pela perda de óxidos de ferro ou alumínio, ou alguma mistura destes, apresentando grandes concentrações de partículas de dimensões reduzidas (silicatos de granulometria inferior à das partículas arenosas). Estas partículas são responsáveis pela cor caracteristicamente mais clara do que a verificada no horizonte B (de notar que grandes concentrações de óxidos de ferro podem mascarar esta cor clara) (Food and Agriculture Organization, [s.d.]).

Na Figura 2 está ilustrado um perfil de solo “ideal”, como descrito teoricamente.



**Figura 2. Representação esquemática de um perfil de solo**

#### **1.4.2. Conceitos de fertilização**

Os nutrientes presentes no solo estão para as plantas como as proteínas ou as vitaminas estão para os animais. As plantas requerem certas quantidades de nutrientes, disponibilizados no solo sob a forma de iões, sendo que cada um desses nutrientes desempenha um papel específico no desenvolvimento das células vegetais, bem como no processo metabólico das plantas. A quantidade de nutrientes requeridos pelas espécies depende da espécie em si e da produção a atingir (ou atingível) (Cunha, 2007).

Com o aumento da população, as necessidades de comida também aumentam, pelo que é natural concluir que, ao longo do passado recente da humanidade, as necessidades de produção agrícola e de exploração dos solos aumentaram. Com isto, também a depleção de nutrientes do

solo atingiu tal proporção que é necessária a adição desses nutrientes a partir de fontes externas (fertilizantes), de forma a prevenir a deterioração dos solos, salvaguardando as condições de crescimento das espécies vegetais. Um solo diz-se fértil quando é capaz de fornecer às plantas os nutrientes em quantidades e proporções adequadas ao seu crescimento e desenvolvimento, a partir das reservas contidas nas suas frações minerais e orgânicas, estando a fertilidade de um solo encontra-se intimamente ligada à textura do solo, à matéria orgânica e ao complexo de troca do solo (Cunha, 2007). Um fertilizante é “um material que fornece ao solo um ou mais elementos químicos necessários ao correto desenvolvimento e crescimento das plantas nesse solo” (UNIDO e IFDC, 1996).

Os nutrientes necessários às plantas em maior quantidade são essencialmente nove, e são geralmente referidos como macronutrientes: carbono, oxigênio, hidrogênio, azoto, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre (UNIDO e IFDC, 1996). Destes, e segundo a obra citada, os três primeiros são obtidos pelas plantas através da água e do dióxido de carbono da atmosfera (fotossíntese), pelo que não têm expressão na atividade de fertilização de solos. Os outros seis macronutrientes dividem-se entre nutrientes primários (azoto, fósforo e potássio) e secundários (cálcio, magnésio e enxofre), sendo transformados no solo em formas solúveis, biodisponíveis, a taxas de formação dependentes das condições do meio para as reações bióticas e abióticas, das quantidades das formas não bio indisponíveis presentes, da remoção de várias formas de nutrientes devido à exploração do solo, *etc.* Além disso, todos os nutrientes têm formas iónicas que são facilmente utilizadas pelas plantas, existindo no solo formas menos biodisponíveis, que se tornam utilizáveis através de reações químicas e biológicas várias.

Na Tabela 11 estão compiladas as principais formas dos nutrientes referidos, bem como os valores médios para as suas concentrações, quer no solo, quer nas plantas. Nela fica patente a natural superioridade de concentração dos macronutrientes face aos micronutrientes. O único micronutriente que se comprara, nestes parâmetros, aos macronutrientes, é o ferro.

Tabela 11. Principais formas dos nutrientes utilizáveis pelas plantas e suas concentrações recomendadas no solo e plantas (retirado de: UNIDO e IFDC, 1996)

Elemento	Símbolo Químico	Principais formas utilizadas pelas plantas	Concentração no solo	Concentração nas plantas
<b>Macronutrientes</b>				<b>(%)</b>
<b>Primários</b>				
<u>Azoto</u>	N	$\text{NH}_4^+$ e $\text{NO}_3^+$	0,3-1 %	1,5
<u>Fósforo</u>	P	$\text{HPO}_4^{2-}$ e $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,02-0,5 %	0,2
<u>Potássio</u>	K	$\text{K}^+$	0,05-3,8 %	1
<b>Secundários</b>				
<u>Cálcio</u>	Ca	$\text{Ca}^{2+}$	$\geq 0,7$ %	0,5
<u>Magnésio</u>	Mg	$\text{Mg}^{2+}$	$\geq 0,6$ %	0,2
<u>Enxofre</u>	S	$\text{HSO}_4^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$	30-500 ppmw	0,1
<b>Micronutrientes</b>				<b>ppmw</b>
<u>Boro</u>	B	$\text{H}_3\text{BO}_3$ e $\text{H}_2\text{BO}_3^-$	4-100 ppmw	20
<u>Cobre</u>	Cu	$\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Cu}(\text{OH})^+$	1-100 ppmw	6
<u>Cloro</u>	Cl	$\text{Cl}^-$	7-50 ppmw	35-2000
<u>Ferro</u>	Fe	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	1-6 %	100
<u>Manganês</u>	Mn	$\text{Mn}^{2+}$	120-6000 ppmw	50
<u>Molibdénio</u>	Mo	$\text{MoO}_4^{2-}$ e $\text{HMoO}_4^-$	0,1-40 ppmw	0,1-1,6
<u>Zinco</u>	Zn	$\text{Zn}^{2+}$	10-130 ppmw	20
<u>Cobalto</u>	Co	$\text{Co}^{2+}$	1-40 ppmw	0,1

#### 1.4.3. Nutrientes primários

O azoto, o fósforo e o potássio são, como referido, os principais nutrientes requeridos pelas plantas, sendo assim os que mais frequentemente limitam o seu crescimento. Seguidamente serão então abordados alguns aspetos importantes sobre estes três elementos.

##### - Azoto:

Componente de aminoácidos, este nutriente é requerido em grandes quantidades pelas plantas. Na ausência de adição de fertilizantes de azoto, este nutriente apresenta-se quase sempre em deficiência para todos os tipos de relva e colheitas (UNIDO e IFDC, 1996).

O ciclo do azoto é muito complexo, pelo que, sob algumas condições, grande parte deste nutriente pode ser perdido do solo para a atmosfera ou para as águas subterrâneas por lixiviação (UNIDO e IFDC, 1996).

A utilização de azoto pelas plantas depende da presença de formas de N na solução de solo, da capacidade do solo se reabastecer das formas efetivamente disponíveis e das condições de crescimento das plantas (UNIDO e IFDC, 1996).

A maior parte do N presente no solo (> 90%) encontra-se na matéria orgânica, incluindo uma vasta gama de compostos, desde material humificado (principalmente), resíduos de colheitas recentes, fertilizantes previamente aplicados, *etc.* O N pode ainda ocorrer no solo sob a forma inorgânica de amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), aprisionado em camadas de material mineral, bem como amónio trocável pelas plantas, ou nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (Sawyer, 2008)

As plantas utilizam os compostos de N inorgânico presentes no solo ( $\text{NO}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), sendo necessário ocorrer a transformação prévia do N orgânico, pela população microbiana, para este se tornar biodisponível. De resto, o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é geralmente apresentado como a forma dominante de N disponível para culturas de sequeiro (Sawyer, 2008). Este ião move-se no solo através das águas, na medida em que os solos têm, geralmente, fracas capacidades de absorção de aniões. Assim, o nitrato é também muito atreito a lixiviação (Sawyer, 2008).

Sendo um nutriente fundamental, a deficiência do solo em N pode causar problemas graves às culturas. A sintomatologia de deficiência em N surge nas folhas mais velhas e na parte mais inferior da planta, ficando estas mais claras, adquirindo uma cor verde pálido que se torna progressivamente em amarelo, incluindo nas nervuras das folhas. Se a deficiência persistir as folhas acabem por cair (Cunha, 2007). No sentido inverso, o excesso de azoto pode também trazer problemas para as plantas, provocando um crescimento exagerado nas plantas, mas com caules finos e tenros, ficando mais suscetíveis a pragas e doenças, ao granizo, a geada, *etc.* (Cunha, 2007).

#### - Fósforo:

O fósforo é um dos constituintes dos ácidos nucleicos, a partir dos quais se produz a informação contida no DNA e RNA. Assim, o desenvolvimento de flores e frutos, bem como o crescimento de sementes, raízes, *etc.* dependem fortemente nas reservas de P (UNIDO e IFDC, 1996). Da disponibilidade de P no solo advêm ainda benefícios como a rápida maturação da planta, fortalecimento do caule, promoção da resistência a doenças causadoras de apodrecimento radicular, bem como resistência ao inverno e outras condições climatéricas desfavoráveis, *etc.* (Wood *et al.*, 2003).

Apesar de a quantidade total de P no solo poder ser bastante grande, este nutriente ocorre muitas vezes sob formas não disponíveis para as plantas, sendo que poucos solos não sujeitos a fertilização são capazes de disponibilizar P a taxas suficientemente rápidas para suportar o adequado crescimento das culturas (Schachtman *et al.*, 1998).

O P ocorre no solo sob diferentes formas, nomeadamente orgânica e mineral. Uma parte bastante considerável (mas também muito variável – 20 a 80%) ocorre na forma orgânica, sendo que o restante ocorre sob cerca de 170 formas minerais diferentes de P (Schachtman *et al.*, 1998; Holford, 1997).

A forma de fósforo predominantemente utilizada pelas plantas é o ortofosfato,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , cuja solubilidade controla largamente a biodisponibilidade de P nos solos (UNIDO e IFDC, 1996).

Com a adição de fontes de P solúveis em água (fertilizantes), as formas de ortofosfato são convertidas a uma variedade de compostos, dependendo do pH do solo, bem como da presença de elementos como Ca, Fe ou Al. Estes compostos formados revertem depois para compostos ainda mais estáveis ou insolúveis com o tempo, através de um conjunto de reações de sorção, relativamente irreversíveis, e que são globalmente conhecidas como fixação do fósforo. Da fixação do fósforo depende a quantidade de P que está efetivamente disponível no solo, controlando assim a eficácia da fertilização de P (UNIDO e IFDC, 1996).

O fósforo é bastante móvel nas plantas, sendo transferido para os tecidos celulares mais novos no caso de deficiência em P. Tal deficiência não é muito imediatamente observável, apesar de poder trazer consequências dramáticas ao crescimento das plantas, levando as folhas a adquirir uma tonalidade verde escura, de aspeto apagado, que com o tempo se transforma em roxo e púrpura, acabando por secar e eventualmente cair. O número de jovens rebentos diminui, formando talos finos e curtos com folhas pequenas (Cunha, 2007).

#### - Potássio:

O potássio incorpora-se nas plantas como ião, nomeadamente nos líquidos celulares. Aí, desempenha um papel que ainda carece de alguma definição. Contudo, a presença adequada de K no solo é associada ao movimento de água, nutrientes e hidratos de carbono no tecido celular (Rehm e Schmitt, 1997), favorecendo o crescimento celular, a síntese proteica (e ativação de algumas enzimas), contribuindo para a resistência da planta a doenças ou insetos, sendo ainda importante no controlo da turgidez das células e nos mecanismos de transporte (Rehm e Schmitt, 1997).

O K corre no solo em 4 formas possíveis: em solução, como K trocável, K não trocável ou mineral (Sparks, 1987). Esta última forma é geralmente a mais abundante, sendo os feldspatos e as micas as espécies minerais que predominam na retenção de K. Nessa forma, o K não é utilizável pelas plantas (Sparks, 1987). O K não trocável (ou dificilmente trocável) encontra-se numa forma utilizável pelas plantas, mas de certa forma “aprisionado” entre camadas de solo, sendo por isso também denominado de “fixo”, dependendo este efeito do tipo de solo em causa (Rehm e Schmitt, 1997). O K solúvel, que se encontra nos pontos de troca catiónica do solo é considerado K trocável, também chamado K facilmente biodisponível. As plantas têm facilidade em absorver esta forma de K, sendo que quando a sua concentração começa a baixar, mais K se liberta das camadas de solo para a solução (passa de não trocável a trocável, daí que se diga por

vezes que o K “fixo” funciona muitas vezes como um reservatório de K trocável) (Rehm e Schmitt, 1997). Finalmente, o K como catião ( $K^+$ ) incorpora-se na solução de solo através dos pontos de troca catiónica da terra, sendo esta a sua forma imediatamente disponível para as plantas, mas também mais sujeita a lixiviação (Sparks, 1987).

A extensão da lixiviação de iões  $K^+$  tem tendência a depender mais da quantidade de água que percola o solo do que da textura e características do solo propriamente ditas. As perdas deste nutriente por lixiviação podem variar entre níveis quase nulos a níveis da ordem dos 100 [ $kg K \cdot ha^{-1} \cdot ano^{-1}$ ]. A neutralização de solos geralmente contribui para a redução da lixiviação de K (UNIDO e IFDC, 1996). Também as perdas de K por erosão da superfície dos solos ou pela colheita podem ser substanciais.

Os primeiros sintomas de carência de K surgem nas folhas mais velhas. Contudo, quando a carência é muito acentuada, são os jovens rebentos que mais atacados são, chegando mesmo a secar. A bordadura das folhas adquire uma tonalidade amarelada, até secarem completamente. O défice neste nutriente provoca ainda redução acentuada do desenvolvimento da planta, bem como da floração e frutificação (Cunha, 2007).

#### 1.4.4. Nutrientes secundários

Como referido, os nutrientes secundários são o cálcio, o magnésio e o enxofre. Estes elementos são também eles importantes para o solo e para o normal crescimento das plantas, apesar de não serem requeridos em quantidades tão significativas como os nutrientes primários.

##### - Cálcio:

O cálcio é relativamente abundante nos solos, pelo que raramente limita a produção *per se*. A diminuição excessiva dos valores de cálcio trocável conduz, no entanto, ao aumento da acidez do solo, limitando a produtividade desse solo (UNIDO e IFDC, 1996).

Uma presença equilibrada de Ca disponível no solo contribui para o fortalecimento da parede celular das células vegetais, bem como contribui para a integridade estrutural do caule/tronco das plantas/árvores e para a qualidade dos frutos produzidos (Easterwood, 2002). O Ca disponível no solo desempenha ainda outras funções, nomeadamente ao nível da regulação da taxa de transporte (ativo) de proteínas nas membranas celulares (solo-raízes), responsável pela quantidade de nutrientes adquiridos e movimentados nas raízes e intracelularmente nas plantas. De resto, ao nível da raiz, o Ca desempenha um papel fundamental na estimulação dos canais proteicos (proteínas transportadoras na membrana celular), responsáveis pela aquisição de nutrientes do solo (não apenas Ca) (Rehm, 1994).

A deficiência de cálcio é menos frequente do que a de outros nutrientes, sendo, por vezes, difícil de distinguir. Os sintomas variam entre espécies, observando-se, geralmente, necroses dos ápices e das pontas das folhas jovens, acompanhadas de deformações das mesmas. As folhas



tendem a adquirir um aspeto velho e seco, com as bordaduras com aparência dentada (Cunha, 2007).

- Magnésio:

O Mg no solo tem origem na decomposição de rochas contendo minerais como dolomite ou olivina, que libertam Mg da sua composição para o solo circundante aquando da sua decomposição. Uma vez na solução de solo, o Mg pode ser absorvido pelos microrganismos e plantas (na forma iónica), adsorvido nas partículas circundantes, ou lixiviado (Schwartzkopf, 1972). O Mg adsorvido nas partículas de solo é considerado Mg não trocável, sendo libertado a taxas demasiado baixas para suprir as necessidades de agricultura de alta-productividade. Esta forma não disponível de Mg pode tornar-se disponível (trocável) mediante o seu “resgate” do solo por troca com outros catiões presentes em solução (Mikkelsen, 2010). Estas reações ocorrem de forma estequiométrica, *i.e.*, é necessário garantir o equilíbrio de carga para que elas ocorram (*e.g.* para trocar um  $Mg^{2+}$ , são necessários dois  $K^+$ ) (Mikkelsen, 2010).

O Mg desempenha um papel vital na fotossíntese, na medida em que é o ião central na molécula de clorofila, estando envolvido em inúmeras reações enzimáticas (Schwartzkopf, 1972).

A deficiência neste nutriente ocorre principalmente em solos ácidos, arenosos, bem como em solos orgânicos contendo bastante carbonato de cálcio. Os sintomas surgem primeiramente em folhas mais velhas, surgindo cloroses entre as nervuras e na borda das folhas, sendo as folhas da base da planta as mais afetadas (Cunha, 2007).

- Enxofre:

O S é encontrado em aminoácidos constituintes de proteínas para as plantas, como a cistina, cisteína ou metionina (Baird, 1991). É essencial para a produção de proteínas na planta, promovendo a atividade e desenvolvimento de enzimas e vitaminas. É também responsável pelo crescimento das raízes e pela produção de sementes, ajudando ainda no crescimento da planta e aumentando a sua resistência ao frio (Cunha, 2007).

À semelhança do N, o S é um elemento bastante móvel, com tendência a ser lixiviado em profundidade no solo (Baird, 1991). A maior parte do enxofre presente na superfície dos solos encontra-se associado à matéria orgânica, tendo que ser mineralizado à forma de sulfato para se tornar disponível para as plantas. Reciprocamente, o sulfato pode ser imobilizado aquando da decomposição bacteriana de resíduos de culturas ricos em carbono. A forma solúvel (sulfato,  $SO_4^-$ ) raramente se acumula na camada mais superficial do solo, sendo lixiviada para o horizonte B (Baird, 1991).

A deficiência de S é pouco frequente de encontrar, apresentando sintomatologia muito semelhante à da carência de N (Cunha, 2007).

#### 1.4.5. Micronutrientes

Devido a uma variedade de razões, deficiências de micronutrientes em solos de todas as partes do mundo têm vindo a ser crescentemente registadas. Na Tabela 12 estão compilados, com base em (UNIDO e IFDC, 1996), os valores recomendados para a aplicação de micronutrientes no solo.

**Tabela 12. Principais micronutrientes e suas taxas de aplicação recomendadas (Fonte: UNIDO e IFDC (1996))**

<b>Micronutriente</b>	<b>Taxa de Aplicação</b>	<b>Observações</b>
<b>Boro</b>	0.5-2.0 [kg/ha]	As necessidades de B são altamente variáveis entre espécies
<b>Cobre</b>	1-10 [kg/ha]	Grande efeito residual (até 8 anos), pelo que dispensa a aplicação anual
<b>Ferro</b>	<i>Spray</i> foliar	A aplicação de Fe nos solos não é, geralmente, eficaz nas culturas, daí a utilização de <i>spray</i> foliar
<b>Manganês</b>	2-20 [kg/ha]	Sem efeito residual, devido à oxidação da forma biodisponível
<b>Molibdénio</b>	60-120 [g/ha]	Baixa necessidade de Mo; tratamento com algumas sementes apenas
<b>Zinco</b>	1-10 [kg/ha]	Efeito residual até 5 anos

#### 1.4.6. Fatores que afetam a disponibilidade dos nutrientes

Seguidamente são compilados os principais fatores que determinam a biodisponibilidade dos nutrientes no solo, segundo a obra de referência UNIDO e IFDC (1996).

##### -pH do solo:

No seu estado natural, os solos têm pH entre os 3.8 e os 9, dependendo do seu material, vegetação, declive, etc.

O pH do solo afeta a disponibilidade de todos os nutrientes, principalmente o P e vários micronutrientes. A maioria dos nutrientes atinge o seu máximo de biodisponibilidade a pH entre 6 - 7.5.

Além do efeito na disponibilidade de nutrientes, o pH influencia também a toxicidade de alguns elementos. Por exemplo, a toxicidade do alumínio e manganês ocorre a baixo pH (abaixo de 4.6), quando a solubilidade destes elementos aumenta dramaticamente.

A correção de pH do solo é, assim, extremamente importante, para elevá-lo a valores mais favoráveis à mobilização de macro e micronutrientes. Contudo, o excesso de neutralização pode resultar em deficiências de micronutrientes.

##### - Capacidade de troca catiónica do solo:

A par da fotossíntese, muitos cientistas consideram a capacidade do solo trocar catiões como o fenómeno mais importante no suporte do crescimento das plantas.

Os materiais orgânicos e minerais estão permanentemente carregados negativamente, o que lhes permite adsorver catiões (carga positiva), por troca. Este fenómeno reduz a possibilidade desses catiões serem lixiviados, aumentando assim a concentração destes elementos no solo, disponibilizando-os às plantas (biodisponibilidade sujeita a restrições, como visto anteriormente). A retenção e libertação adequadas de iões como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , bem como de micronutrientes, permite aos solos com capacidade de troca catiónica equilibrada a possibilidade de reter assim os elementos que são necessários ao crescimento saudável das plantas.

Para valores de pH muito baixos, os protões são “agarrados” com tal força que o potencial para troca com outros catiões quase desaparece. Assim, para pH muito baixo, os solos têm uma capacidade de troca catiónica muito reduzida, não tendo quase capacidade para “segurar” os nutrientes.

##### - Matéria orgânica presente no solo:

Os solos são entidades ativas biologicamente, sendo autênticos repositórios de microfauna e população microbiana, dos quais depende a fertilidade do solo e o crescimento das plantas.

A matéria orgânica provoca a agregação das partículas de solo, o que promove o desenvolvimento de amplos poros no solo, que facilitam a infiltração de água, bem como

movimentos gasosos, penetração radicular e resistência à erosão do solo. A matéria orgânica é ainda responsável por reduzir a toxicidade de Al e Mn em solos ácidos.

## **1.5. A aplicação de cinza no solo**

A aplicação de cinzas nos solos é uma prática ancestral. Contudo, desde sempre careceu de uma rigorosa avaliação da extensão do impacto ambiental que essa prática poderia acarretar. Nos últimos anos, o estudo científico nesta área tem aumentado, existindo já legislação própria para a aplicação de cinzas nos solos em países como a Suécia, a Áustria ou a Dinamarca.

Seguidamente será apresentada uma compilação do estado-da-arte desta aplicação de cinzas, compilando alguns resultados relevantes de inúmeros estudos conduzidos nos últimos anos.

### **1.5.1. Alterações nas propriedades físicas do solo**

Os efeitos da aplicação de cinzas de biomassa nas propriedades físicas do solo ainda estão pobremente descritos na literatura. Contudo, as cinzas parecem poder afetar a textura e granulometria do solo, especialmente se aplicadas em pó (Demeyer *et al.*, 2001).

As partículas de cinza tendem a dilatar quando em contacto com a água, podendo obstruir os poros do solo. Este efeito potenciará um aumento da capacidade de retenção de água por parte desse solo, mas a diminuição do arejamento (Etiegni and Campbell, 1991).

Segundo Clapham e Zibilske (cit.por Demeyer *et al.*, 2001), a condutividade elétrica do solo aumenta linearmente com o aumento da dose de cinza aplicada, podendo causar problemas de salinidade.

### **1.5.2. Alterações nas propriedades químicas do solo – acidez**

Um dos efeitos mais inquestionáveis da cinza nos solos é o aumento de pH destes.

A capacidade neutralizante da cinza advém essencialmente dos hidróxidos e carbonatos (de cálcio, magnésio ou potássio) presentes na composição das cinzas (Vance, 1996). O carácter altamente solúvel de alguns destes compostos, especialmente os de potássio, leva a que estes sejam rapidamente retirados do solo, por lixiviação. Assim, o aumento de pH no solo tem uma duração temporal um pouco limitada (Demeyer *et al.* (2001), cit. por Oliveira, 2012). Contudo, o efeito neutralizante da cinza pode ser superior ao de corretores convencionais como o carbonato de cálcio (Clapham e Zibilske (1992), cit. por Oliveira, 2012).

Saarsalmi *et al.* (2012) registaram aumentos de pH em solos tratados com cinza de biomassa da ordem dos 2.1 e 0.9 para, respetivamente, 9 e 23 “ciclos de crescimento”. Após 30 destes ciclos, correspondentes a 30 anos, o pH continuava a ser superior ao do solo de controlo em 0.5

unidades. Também Park *et al.* (2005) registaram aumentos de pH em solos tratados com cinza de biomassa da ordem dos 0.8 e 1.0 para cargas de cinza de, respetivamente, 10 e 20 [ton/ha]. Augusto *et al.* (2008) registaram, para uma carga aplicada de cinzas superior a 9 [ton/ha], um aumento de pH de 2.1 unidades nos primeiros 5 anos.

O aumento de pH, aliado ao aumento de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (discutido em 1.5.3) e ao aumento da capacidade de troca catiónica (CTC) levam a uma saturação destas bases, o que reduz a quantidade de acidez trocável ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) (Augusto *et al.*, 2008), o que é particularmente interessante no caso do alumínio trocável pelas plantas.

O aumento de pH no solo tratado com cinza será tanto maior quanto menor for o pH inicial desse solo, bem como quanto menor for o teor em matéria orgânica do solo (Ohno, 1992).

### 1.5.3. Alterações nas propriedades químicas do solo – macronutrientes

A cinza de biomassa é uma fonte direta de macronutrientes como o P, Ca, Mg e K (Demeyer *et al.*, 2001). Tendo em conta que a cinza geralmente contém baixíssimos teores de carbono e azoto, a sua aplicação poderá levar à diminuição da concentração destes elementos no solo (Demeyer *et al.*, 2001). Ainda segundo a mesma publicação, a verdadeira disponibilidade destes elementos para as plantas (biodisponibilidade) depende diretamente da forma (química) como eles são disponibilizados pela cinza, bem como da capacidade de adsorção do solo.

Analisando melhor o fornecimento destes nutrientes ao solo, e começando pelo potássio, Park *et al.* (2005) verificaram nas suas experiências com adição de cinza de biomassa a solos que o potássio era o elemento mais alterado com a adição de cinza, sofrendo um aumento para o dobro da sua concentração, face ao controlo, para uma carga de cinzas aplicada de 20 [ton/ha]. Devido à sua elevada mobilidade, o potássio foi ainda encontrado em maior disponibilidade no solo em profundidade (abaixo de 20cm) do que outros nutrientes detetados, como Mg ou Ca.

Nkana *et al.* (1998) também detetaram grandes aumentos de K no solo após aplicação de cinza, ficando esta concentração sempre abaixo do limite de toxicidade. Estes autores referem que o aumento “descontrolado” de algum nutriente, como pode ser o caso do K, pode levar a nutrição desequilibrada e redução na taxa de crescimento/produção da biomassa.

Quanto ao fósforo, Augusto *et al.* (2008) referem que a disponibilidade de P no solo depende fortemente do tipo de solo, pelo que é possível alguma variação de resultados entre vários autores no que a neste nutriente diz respeito. Park *et al.* (2005) encontraram aumentos de concentração de P no solo a variar de forma linear com o aumento de dose de cinza aplicada na camada superficial do solo (até 10 cm), não detetando alterações significativas a profundidades superiores. Estes autores referem, contudo, que, de facto, o fósforo é muito pouco solúvel, logo pouco biodisponível, o que pode levar a alguma falta de resultados nesse elemento.

Nkana *et al.* (1998), por exemplo, não detetaram alterações no nível de fósforo nas plantas, relatando apenas que este é fornecido pelas cinzas ao solo, o que, segundo os autores, se pode

dever exatamente à fraca solubilidade desse nutriente, bem como à sua imobilização no solo (devido a fenômenos de fixação, típicos em solos ácidos, com grande capacidade de adsorção de P), sendo um fator limitante do crescimento das plantas.

Saarsalmi *et al.* (2012) e Gonçalves e Moro (1995) detetaram aumentos de P no solo, relatando o último estudo referido um aumento de concentração de 5 para 17 e 34  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , após 2 e 120 dias de incubação, respetivamente. Os mesmos autores encontraram, para o K, um aumento de concentração, para os mesmos períodos de incubação, de 0.04 para, respetivamente, 0.29 e 0.58  $\text{meq}\cdot 100\text{cm}^{-3}$ .

Em relação ao cálcio, Park *et al.* (2005) encontraram aumentos na sua concentração no solo proporcionais ao aumento na dose de cinza aplicada. Para a camada mais superficial do solo (até aos 10cm), a concentração de cálcio no estudo conduzido por estes autores aumentou de cerca de 1600  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para 2408, 4077 e 4888  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para, respetivamente, 0, 10 e 20 toneladas de cinzas aplicadas por hectare. No estudo de Gonçalves e Moro (1995), o teor de Ca elevou-se de 0.17 para 2.46 e 3.38  $\text{meq}\cdot 100\text{cm}^{-3}$  para 2 e 120 dias de incubação, respetivamente. Outro estudo ainda em que a concentração de cálcio no solo tratado com cinza de biomassa aumentou foi o de Saarsalmi *et al.* (2012), onde a concentração de Ca aumentou com a aplicação de um misto entre cinza e fertilizante azotado ([185 kg N + 2.5/5 ton] cinza por hectare), tendo os valores registados sido o dobro e o triplo dos registados no solo de controlo, para a carga 2.5 [ton Cinza/ha] e 5 [ton Cinza/ha], respetivamente.

No estudo de Park *et al.* (2005), o magnésio revelou alterações semelhantes às do cálcio, apesar de as concentrações deste elemento serem cerca de 10% das de cálcio. Mais, estes aumentos no Ca e Mg em solos tratados com cinza podem provocar, segundo os autores, uma diminuição das concentrações de Al e Fe extraíveis, bem como aumentar o pH (pela redução desta acidez extraível). Também Gonçalves e Moro (1995) encontraram um aumento no teor de Mg no solo de 0.07 para 0.50 e 0.55  $\text{meq}\cdot 100\text{cm}^{-3}$ , para 2 e 120 dias de incubação. Além deste resultado, os autores corroboraram as suposições de Park *et al.* (2005) ao registarem uma redução do teor de Al de 1.40 para níveis equivalentes a 0.20  $\text{meq}\cdot 100\text{cm}^{-3}$ , elevando-se a saturação por bases de 4 para 51 e 80%, para os dois períodos de incubação anteriormente referidos.

Um dos fatores importantes para os ganhos dos solos tratados por cinza, comparativamente aos que são tratados com adubos convencionais, reside na pronta disponibilidade dos nutrientes na cinza. Nos fertilizantes convencionais, a maior parte dos nutrientes encontra-se na forma solúvel e, portanto, mais sujeitos às perdas por lixiviação. Já nas cinzas, parte dos nutrientes encontra-se na forma solúvel, enquanto outra parte é libertada com o passar do tempo, através da decomposição da matéria orgânica contida na cinza ou pela solubilização gradativa dos compostos químicos, o que torna os nutrientes menos sujeitos à lixiviação e favorece o melhor aproveitamento dos mesmos pelas árvores (Gonçalves e Moro, 1995).

Além dos quatro nutrientes abordados, outros elementos podem ser alterados pela adição de cinza no solo. Por exemplo, alguns autores encontraram ligeiros aumentos dos níveis de sódio (e.g. Park *et al.*, 2005).

Na medida em que as cinzas contêm muito pouco carbono e azoto, a sua aplicação no solo pode reduzir os conteúdos desses elementos no solo, pela maior solubilidade do carbono orgânico e pelo aumento da taxa de nitrificação (Demeyer *et al.*, 2001). Contudo, a concentração de azoto pode aumentar devido ao aumento da atividade microbiana. Num estudo realizado na Alemanha, registaram-se aumentos nas concentrações de azoto em toda a profundidade do solo estudada (Ludwig *et al.*, 2002, cit. por Saarsalmi *et al.*, 2012).

#### **1.5.4. Alterações nas propriedades químicas do solo – micronutrientes**

Como visto anteriormente, as cinzas, especialmente as volantes, contêm quantidades assinaláveis de metais pesados. A adição de cinzas ao solo tem, assim, potencial para aumentar a concentração destes elementos.

Saarsalmi *et al.* (2012) registaram aumentos na concentração de Cu, Fe, Mn, Ni e Zn. Já nos casos do Cd e do Pb, os autores não detetaram alterações significativas. Apesar de as concentrações totais dos elementos detetados se terem mantido altas nos 30 anos seguintes à aplicação da cinza, os autores afirmam que esses valores nunca fugiram à variação normal de concentrações para o tipo de solo de estudo.

Apesar deste aumento de concentração, Demeyer *et al.* (2001) afirmaram que a aplicação de cinza nos solos tende a reduzir a solubilidade e disponibilidade do Fe, Mn, Zn e Cu, devido ao aumento de pH. Os mesmos autores referem, contudo, que o efeito corretor de pH das cinzas é temporário, pelo que após algum tempo os elementos referidos vão recuperar mobilidade e tornar-se disponíveis para as plantas.

Também Augusto *et al.* (2008) afirmaram não haver alterações significativas nos metais pesados no solo após tratamento com cinza. De facto, os autores afirmam que esses elementos se tornam menos biodisponíveis em solos tratados com cinza do que em solos de controlo, devido ao efeito corretor de pH das cinzas. Estas conclusões vão ao encontro das de Demeyer *et al.* (2001).

A adição de cinzas aos solos provocará sempre uma acumulação de metais pesados na camada superficial do solo mas, segundo Augusto *et al.* (2008), não parece haver contaminação significativa dos ecossistemas, exceto em algumas espécies de fungos.

Saarsalmi *et al.* (2012) encontraram aumentos significativos na concentração de boro nos primeiros centímetros de solo. Com a aplicação de 5 [ton./ha] de cinza (mais fertilizante de azoto, como referido anteriormente), estes autores encontraram, após 30 anos da aplicação da cinza, uma concentração de B três vezes superior à do solo de controlo.

### 1.5.5. Alterações nas plantas e microrganismos

Segundo Demeyer *et al.* (2001), o fornecimento de nutrientes pelas cinzas favorece o crescimento das plantas. Apesar de ser um conhecimento empírico mais ou menos consensual, o real efeito das cinzas no crescimento das plantas não é um assunto muito documentado à data. Contudo, os autores referidos apontam como razões principais para esse efeito positivo nas plantas o aumento da disponibilidade de potássio, fósforo e boro no solo.

Nkana *et al.* (1998) reportaram respostas positivas de plantas de solos tratados quer com cinza, quer com  $\text{CaCO}_3$ , tendo qualquer um dos produtos estimulado o crescimento das plantas face ao solo de controlo. Além disso, a produção de biomassa foi beneficiada pela aplicação de cinza face à de  $\text{CaCO}_3$ . Park *et al.* (2005) estabeleceram uma diferença baseada nos tipos de solo. Assim, e segundo esses autores, solos com pH baixo são mais propensos a sentir benefícios da aplicação de cinzas. Em solos ricos em N, a aplicação de cinza pode aumentar o crescimento das árvores, bem como a mineralização e lixiviação de N nos solos. Em solos pobres em N, esse elemento pode ser imobilizado pela aplicação de cinza, o que contribuirá para uma redução do crescimento das árvores.

Sendo a cinza quase livre de N, é provável que a sua adição não provoque qualquer feito significativo no crescimento das plantas em solos minerais devido à limitação na produção de biomassa que a deficiência em azoto provoca (Augusto *et al.*, 2008). Em solos orgânicos, ricos em N, contudo, os autores aceitam a possibilidade de a aplicação de cinza favorecer, de facto, o crescimento das plantas.

Quanto à utilização de nutrientes pelas plantas, Demeyer *et al.* (2001) obtiveram resultados muito significativos no que diz respeito aos conteúdos de fósforo, cálcio, potássio e magnésio nas plantas de solos tratados com cinza. No caso do fósforo, como este nutriente se encontra na cinza numa forma muito pouco solúvel, grande parte é imobilizado no solo, não havendo diferenças significativas na quantidade de P nas plantas, sendo aconselhável uma fonte externa desse nutriente. Já no campo do cálcio e do potássio, os conteúdos destes nutrientes nas plantas parecem ter todas as condições para aumentar. Estes resultados corroboram outros estudos na área (Augusto *et al.*, 2008; Gonçalves e Moro, 1995).

Segundo Nkana *et al.* (1997), o cálcio pode ajudar a imobilizar o fósforo, por precipitação. Assim, estes dois nutrientes acabam por provocar efeitos contraditórios. O cálcio, segundo os mesmos autores, contribuirá para aumentar o pH e a neutralização do  $\text{Al}^{3+}$ , contribuindo para o crescimento das plantas.

A concentração de micro-elementos (Fe, Mn, Zn e Cu) nas plantas parece decrescer com a aplicação de cinzas nos solos, devido à reduzida disponibilidade destes elementos a valores de pH mais elevados (Demeyer *et al.*, 2001). Segundo estes autores, as cinzas são particularmente eficientes a “curar” deficiências em B, nomeadamente para solos escandinavos, geralmente pobres em B. Contudo, cargas muito elevadas de cinza podem induzir um aumento de tal ordem



no B que iniba o crescimento de algumas plantas (Kukier *et al.* (1994), cit. por Demeyer *et al.* (2001)).

A aplicação de cinza no solo estimula ainda a atividade microbiana e a mineralização do solo, devido à melhoria provocada nas características físicas e químicas desse solo (Demeyer *et al.*, 2001). Estes autores citam alguns estudos realizados nas décadas de 80 e 90 (e.g. Weber *et al.*, 1985; Baath *et al.*, 1995; Fritze *et al.*, 1994) para reportar o aumento da mineralização e disponibilidade do azoto no solo tratado com cinza, mesmo sendo esta praticamente “*N-free*”, assim como resultados ao nível da diminuição da biomassa microbiana, especialmente a nível de fungos, para cargas de cinza elevadas.

### 1.5.6. Limitações legais

O Decreto-Lei 276/2009, de 2 de Outubro, transpõe para o direito nacional a Diretiva Europeia 86/278/EC, estabelecendo os limites de concentração de metais pesados para as lamas de depuração a ser aplicadas em solos agrícolas ou florestais. Estabelece ainda os valores limite de concentração de metais pesados nos solos recetores dessas lamas, bem como as quantidades que podem ser anualmente introduzidas em solos cultivados.

Este Decreto-Lei é normalmente utilizado como legislação de referência para a aplicação de cinzas no solo, uma vez que em Portugal não existe legislação específica para esta aplicação.

Na Tabela 13 são apresentados os valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação em solo agrícola, bem como os valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos.

Na Tabela 14 apresentam-se os valores limite de concentração de metais pesados nos solos recetores de lama (cinza), em função do seu pH.

**Tabela 13. Valores limite de concentração e quantidade introduzida de metais pesados em solos (Decreto-Lei 276/2009)**

<b>Metal Pesado</b>	<b>Concentração limite na lama [mg/ kg bs]</b>	<b>Quantidade limite introduzida no solo [kg/ha.ano]</b>
<b>Cádmio</b>	20	0.15
<b>Cobre</b>	1000	12
<b>Níquel</b>	300	3
<b>Chumbo</b>	750	15
<b>Zinco</b>	2500	30
<b>Mercúrio</b>	16	0.1
<b>Cromo</b>	1000	4.5

**Tabela 14. Valores limite de concentração [mg/kg bs] de metais pesados nos solos recetores, em função do seu pH (Decreto-Lei nº 276/2009)**

<b>Elemento</b>	<b>pH ≤ 5,5</b>	<b>5,5 ≤ pH ≤ 7</b>	<b>pH ≥ 7</b>
<b>Cádmio</b>	1	3	4
<b>Cobre</b>	50	100	200
<b>Níquel</b>	30	75	110
<b>Chumbo</b>	50	300	450
<b>Zinco</b>	150	300	450
<b>Mercúrio</b>	1	1.5	2
<b>Cromo</b>	50	200	300

Não menos importante é a qualidade dos lixiviados. Para avaliar este parâmetro, recorre-se habitualmente aos valores limite para a concentração de metais pesados nas águas, fixados pelos Decretos-Lei nºs 306/2007, de 27 de Agosto, e 236/98, de 1 de Agosto, respetivamente para águas para consumo humano e para águas de rega. Tais valores limite estão apresentados, respetivamente, na Tabela 15 e na Tabela 16.

**Tabela 15. Valor limite de concentração de elementos de controlo da qualidade das águas para consumo humano (Decreto-Lei nº 306/2007)**

<b>Elemento</b>	<b>Valor limite</b>	<b>Unidades</b>
<b>Cádmio</b>	5	µg/L
<b>Crómio</b>	20	µg/L
<b>Cobre</b>	2	mg/L
<b>Níquel</b>	20	µg/L
<b>Ferro</b>	200	µg/L
<b>Manganês</b>	50	µg/L
<b>Sódio</b>	200	mg/L
<b>Magnésio</b>	50	mg/L
<b>Cálcio</b>	100	mg/L

Tabela 16. Valor limite de concentração para controlo da qualidade das águas de rega (Decreto-Lei nº 236/98)

Elemento	Valor limite	Unidade
<b>Cádmio</b>	0.05	
<b>Crómio</b>	20	
<b>Cobre</b>	5	
<b>Níquel</b>	2	mg/L
<b>Ferro</b>	5	
<b>Manganês</b>	10	
<b>Zinco</b>	10	

## 1.6. Motivações e objetivos do trabalho

Como visto anteriormente, a produção de energia térmica e eletricidade a partir da combustão de biomassa tem sofrido um aumento em Portugal, onde existe atualmente um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia elétrica, estando o número dessas unidades previsto para aumentar nos próximos anos. Como consequência desta aposta, a produção de cinzas de combustão tem aumentado igualmente, tendo ultrapassado, como visto, em Portugal, em 2010, as 90.000 toneladas (Coelho, 2010)

A utilização de cinzas de biomassa nos solos é prática corrente nalguns países. A Suécia e a Finlândia são dois exemplos de boas práticas no que a este assunto diz respeito, tendo criado legislação própria para a reciclagem de cinzas de biomassa nos solos. A legislação sueca estabelece limites máximos de metais pesados nas cinzas, exigindo ainda a verificação de quantidades mínimas de nutrientes. A Finlândia começou a recorrer a este método de aproveitamento das cinzas com o objetivo de aumentar a produtividade dos solos. Nesse país apenas é permitida a reciclagem das cinzas de fundo, sendo considerada a distinção entre as cinzas destinada à agricultura e as destinadas às florestas.

O objetivo principal deste trabalho é estudar rigorosamente o efeito da aplicação de cinzas no perfil de dois solos distintos, determinando assim quais as alterações provocadas nos solos pela aplicação das cinzas, bem como nos lixiviados dos ditos solos, monitorizando ao longo do tempo as alterações provocadas.

As alterações monitorizadas incidirão em todos os campos possíveis de efeito das cinzas, nomeadamente em termos de propriedades físicas e químicas do solo alvo, concentração de nutrientes nesse solo, bem como o controlo dos lixiviados, em termos da sua qualidade e da quantidade de nutrientes que transportam dos solos para as águas subterrâneas.

A utilização apenas de cinza no solo vai ser comparada com a aplicação de um agente de calagem (carbonato/óxido de cálcio) e com a aplicação de uma mistura entre cinza e uma lama orgânica. O objetivo do primeiro procedimento é avaliar qual a extensão dos efeitos que a cinza, efetivamente, produz nos solos, e qual a extensão desses efeitos que advém unicamente do

aumento de pH. O objetivo do segundo procedimento é estudar a adição de cinzas em solos enriquecidos em matéria orgânica.

### **1.7. Organização do texto**

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos.

No primeiro e presente capítulo é apresentada uma compilação de informação teórica, nomeadamente o estado-da-arte da aplicação de cinzas de biomassa em solos, com o intuito de contextualizar o procedimento e os resultados obtidos, que são posteriormente apresentados.

No segundo capítulo, é apresentada uma caracterização dos locais de estudo e amostragem de solos, bem como a metodologia que guiou a realização de todo o trabalho experimental, quer no campo, quer em laboratório.

No terceiro capítulo, são apresentados os resultados obtidos com a colocação em prática da metodologia adotada, acompanhados de discussão própria de todos os resultados.

No quarto capítulo, são apresentadas as principais conclusões obtidas da realização do trabalho e da análise dos resultados experimentais obtidos.

No quinto capítulo são deixadas algumas considerações finais, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

Por último será apresentada uma lista alfabética de todos os documentos e referências bibliográficas consultados no apoio à realização deste trabalho.

## 2. Metodologia

A metodologia adotada assenta em três fases fundamentais: em primeiro lugar, procedeu-se à recolha das amostras de estudo. Foram utilizados dois tipos de solo: um Podzol, recolhido na freguesia de Vilamar, e um Cambissolo, recolhido na vila da Branca. Foi efectuada em laboratório a caracterização dos dois solos, bem como da cinza de biomassa e da lama biológica a aplicar nos solos, como será explicitado à frente.

Aos perfis de solo foram então adicionados os materiais de estudo (cinza, lama biológica e agente de calagem -  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ ), às cargas de 1 e 7,5  $\text{ton}\cdot\text{ha}^{-1}$  no cambissolo, e apenas à carga mais elevada no podzol. Os perfis de solo foram sujeitos a um ensaio de lixiviação em coluna.

A terceira fase consiste na análise do resultado do tratamento, que assenta na caracterização dos solos pós-ensaio de lixiviação, bem como dos lixiviados desses solos, que são recolhidos ao longo de todo o ensaio. Tal caracterização assenta na determinação de um conjunto de parâmetros físico-químicos, bem como da fração de nutrientes e metais presentes e ambas as fases.

De seguida, e ao longo deste capítulo, serão então apresentados os procedimentos laboratoriais e analíticos que foram levados a cabo para a elaboração deste estudo, e dos quais é possível obter os resultados apresentados em secção própria. Serão assim abordadas e explicadas todas as informações relevantes referentes aos locais de estudo (localização e características), aos métodos de recolha de amostras, à montagem laboratorial e aos procedimentos experimentais e analíticos levados a cabo com vista à obtenção de resultados concretos.

### 2.1. Localização dos locais de estudo

Foram testados dois tipos de solo, provenientes de dois locais de amostragem distintos. A primeira amostragem foi realizada em Vilamar, antiga freguesia do concelho de Cantanhede, distrito de Coimbra (atualmente extinta e agregada à freguesia de Corticeiro de Cima). Vilamar tem uma área de 556  $\text{km}^2$  e uma população total de cerca de 780 habitantes (Instituto Nacional de Estatística, 2011). É uma zona de solos essencialmente arenosos, classificados como Podzóis (Agência Portuguesa do Ambiente, 2002). A segunda amostragem foi realizada na vila da Branca, concelho de Albergaria-a-Velha, distrito de Aveiro. Esta tem uma área de cerca de 30,3  $\text{km}^2$  e população total de 5621 habitantes (Instituto Nacional de Estatística, 2011). É uma zona caracterizada por solos do tipo Cambissolos (Agência Portuguesa do Ambiente, 2002). Na Figura 3 está representada uma fotografia aérea da região de estudo, com representação das áreas utilizadas para amostragem de solos. Na Figura 4 e na Figura 5 estão identificados os locais de recolha de solo em Vilamar e na Branca, respetivamente, também em imagens de satélite.



Figura 3. Imagem de satélite dos pontos de amostragem de solo



Figura 4. Imagem de satélite do ponto de amostragem do podzol - Vilamar

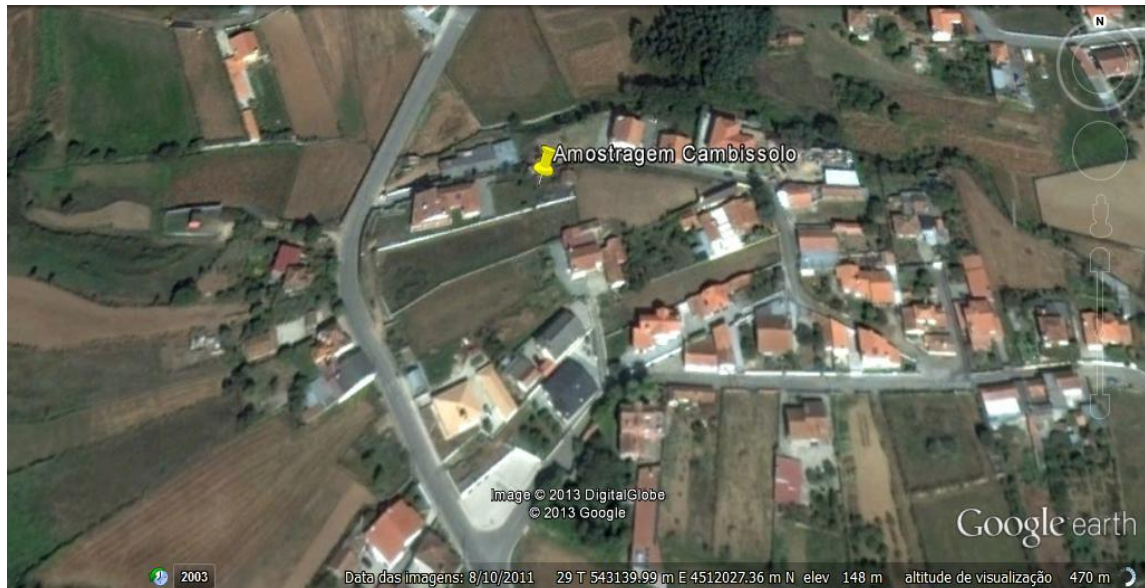


Figura 5. Imagem de satélite do ponto de amostragem do cambissolo - Branca

## 2.2. Caracterização dos locais de estudo

As zonas de Vilamar e da Branca enquadram-se, respetivamente, em zonas caracterizadas por solos do tipo Podzóis e Cambissolos (Agência Portuguesa do Ambiente, 2002).

Os podzóis são solos de textura tipicamente muito ligeira, predominando as frações de areia grossa e fina. Apresentam geralmente elevada razão C/N, ao contrário da capacidade de troca catiónica e capacidade de campo, que costumam ser baixas. São solos de expansibilidade praticamente nula e permeabilidade rápida. São ainda geralmente pobres em matéria orgânica (Cunha, 2007). Estes solos são formados por um processo designado podzolização, que resulta da acidificação acentuada do húmus, com formação de grandes quantidades de compostos orgânicos que se deslocam para a parte inferior do perfil, arrastando consigo óxidos de ferro e alumínio, o que confere aos solos uma coloração geralmente escura (Cunha, 2007)

Os cambissolos, também conhecidos como solos litólicos, são solos que ocorrem numa larga variedade de condições, tendo, geralmente, boa estabilidade estrutural, textura mediana, porosidade e permeabilidade altas, registando capacidade de campo mediana a alta, superior à dos podzóis (International Soil Reference and Information Centre, [s.d.]). Estes solos são caracterizados pela ausência de uma clara distinção de camadas de matéria terrosa, húmus, minerais, *etc*, apresentando coloração geralmente castanha, possivelmente avermelhada.

### **2.3. Metodologia de recolha das amostras**

Em primeiro lugar, escolhido o local de amostragem, procedeu-se à limpeza da parte superior do solo. Tal limpeza consistiu em eliminar toda a vegetação, retirando ainda o máximo de raízes possível (remoção da “manta morta”). Este procedimento foi realizado com o intuito de reproduzir o procedimento que seria levado a cabo no caso de se pretender uma aplicação de cinzas no local. Esta limpeza visaria permitir a penetração das cinzas na camada superficial do solo.

A recolha dos (4) perfis de solo a sujeitar ao teste de lixiviação, o menos perturbados possível, foi efetuada com recurso a um amostrador cilíndrico, aberto nas duas extremidades, de PVC, com uma altura de 25 cm e diâmetro de 13,5 cm. O cilindro de recolha foi introduzido no solo a recolher, com ajuda de um martelo. Seguidamente, com uma pá, foi escavado o solo à volta, de forma a abrir uma frente que permita a introdução, no fundo do cilindro, de uma base plana. Com a introdução dessa base, tornou-se possível retirar depois o cilindro contendo o perfil de solo não perturbado, com vista a transferi-lo para as colunas de teste (lisímetros), a instalar em laboratório.

Importa ainda referir que, juntamente com os perfis de solo a testar, se procedeu ainda à recolha de dois perfis de dimensões inferiores (23,5 cm de altura, 6 cm de diâmetro), para avaliar, num deles, a alteração provocada na capacidade de campo devido à introdução de cinza, e no outro o teor de humidade inicial do solo. Ao primeiro perfil referido foi apenas adicionada cinza e a água de rega diária, sendo determinada a capacidade de campo do solo no início e no fim do período de teste. O segundo perfil foi “destruído” em laboratório, com o intuito de determinar o teor de humidade global dessa amostra, segundo procedimento adiante explicado.

Além destes quatro perfis para teste de lixiviação e dos dois perfis de dimensões mais reduzidas, recolheu-se ainda um quinto perfil de dimensão idêntica à da dos perfis para lixiviação, para ser extensivamente caracterizado em laboratório, assumindo-se que as características dessa amostra se repetem em todas as amostras do mesmo solo, podendo assim servir de base à comparação com os resultados finais dos testes de lixiviação.

### **2.4. Montagem laboratorial dos lisímetros para ensaios de lixiviação**

Os perfis de solo foram transferidos do amostrador cilíndrico para as colunas de teste de forma cuidadosa, para tentar não perturbar o perfil. As colunas em causa são de acrílico e têm uma altura de cerca de 30 cm e diâmetro 14 cm (área de  $\approx 154 \text{ cm}^2$ ). A Figura 6 contém a imagem de uma das colunas de teste utilizadas, devidamente preenchida com amostra, pronta para ser submetida a lixiviação. A Figura 7 ilustra a montagem laboratorial das colunas de teste. Estas foram, como se pode observar, envolvidas em folha de alumínio, de forma a evitar a entrada de luz solar direta, aproximando o mais possível as condições laboratoriais às que ocorrem na realidade a um perfil de solo em profundidade.





Figura 6. Lisímetro com amostra para lixiviação



Figura 7. Montagem laboratorial dos lisímetros

As colunas têm uma rede no fundo e um sistema de recolha do lixiviado, e são abertas no topo, recebendo luz e arejamento na superfície, tal como aconteceria no terreno.

A simulação da precipitação natural foi efetuada em laboratório aplicando, na camada superficial do solo, água destilada (pH controlado, nunca excedendo 5,8, para representar o que aconteceria com a água da chuva). A quantidade de água a aplicar diariamente visa refletir a precipitação média anual da região. Segundo a carta de solos de Aveiro (Agência Portuguesa do Ambiente, 2002) esse valor situa-se na casa dos 900 a 1000mm de água. Assumindo este último valor como base de cálculo e excluindo da contabilização os meses entre Junho e Setembro, por serem de reduzida precipitação média, obtém-se um valor de precipitação diária que é dada pela equação 1.

A equação 2 permite calcular a quantidade de água a receber, por dia, pelos solos.

$$\overline{Pd} = \frac{\overline{Pa}}{DP^*} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde

$\overline{Pd}$  é a precipitação média diária, em [mm.dia<sup>-1</sup>];

$\overline{Pa}$  é a precipitação média anual, em [mm.ano<sup>-1</sup>];

$DP^*$  é o total de dias de precipitação “ativa”, em [dias.ano<sup>-1</sup>].

$$Pd_L' = \overline{Pd} \times A_L \quad \text{Eq. 2}$$

Onde

$Pd_L'$  é a quantidade diária de água a aplicar nos lisímetros, em [m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>];

$\overline{Pd}$  é, como visto, a precipitação média diária calculada na equação 1;

$A_L$  é a área dos lisímetros, em m<sup>2</sup>.

Trabalhando com as devidas unidades as equações anteriores, a quantidade de água a aplicar em cada coluna de teste é então cerca de  $63 \text{ ml.dia}^{-1}$ , valor que foi, por conveniência de medição, arredondado a  $65 \text{ ml.dia}^{-1}$ .

Pelo fundo de cada lisímetro foi recolhido o lixiviado desse solo, em copos de vidro.

Para cada ensaio foi então testado um total de quatro lisímetros. Num deles, controlou-se a evolução natural do solo, apenas sujeita ao processo de lixiviação em si, funcionando este como solo de controlo. Noutra, foi aplicada ao perfil de solo uma carga de cinza equivalente a  $7.5 \text{ [ton.ha}^{-1}\text{]}$ . Noutra lisímetro, foi aplicada ao perfil de solo uma mistura entre cinza e lama biológica, na proporção 50:50 (m/m, em bs). Para esta mistura, a massa de cinza a aplicar mantém-se idêntica à aplicada no lisímetro destinado a aplicação desse material, acrescentando-se apenas quantidade igual de lama biológica. No último lisímetro foi aplicada ao perfil de solo uma certa quantidade de um agente de calagem, a saber: carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para o solo de Vilamar (podzol) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) para o solo da Branca (cambissolo). A determinação das massas a aplicar baseia-se em testes experimentais, seguindo a norma CEN/TS 15084, e de acordo com o explicitado no ANEXO A. Para o cambissolo, além da execução de um ensaio sob estes moldes foi ainda efetuado um segundo, seguindo o mesmo procedimento, mas com aplicação destes materiais a uma carga mais reduzida, de  $1 \text{ ton.ha}^{-1}$ .

Os materiais utilizados no solo foram então:

i) cinza volante (C), proveniente de uma central bioelétrica de caldeira de leito fluidizado, operando com biomassa residual de abate de eucalipto (casca e ramagem). Amostra composta por material recolhido mensalmente entre Janeiro e Novembro de 2011, nos equipamentos de despoeiramento de gases (economizador e precipitador electroestático);

ii) lama biológica (L) espessada proveniente do tratamento biológico de águas residuais da indústria de pasta para papel;

iii) carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) puro (pelo menos 99%), para análises laboratoriais, produzido pela Merck Milipore International (Darmstadt, Alemanha);

iv) óxido de cálcio ( $\text{CaO}$  – cal) industrial, mais concretamente Tudical (Ficha de Produto no Anexo B), contendo um mínimo garantido de 92% de  $\text{CaO}$ .

A Figura 8 representa esquematicamente a montagem de todas as colunas, com a indicação do que foi colocado em cada uma delas, de acordo com o explicitado acima.

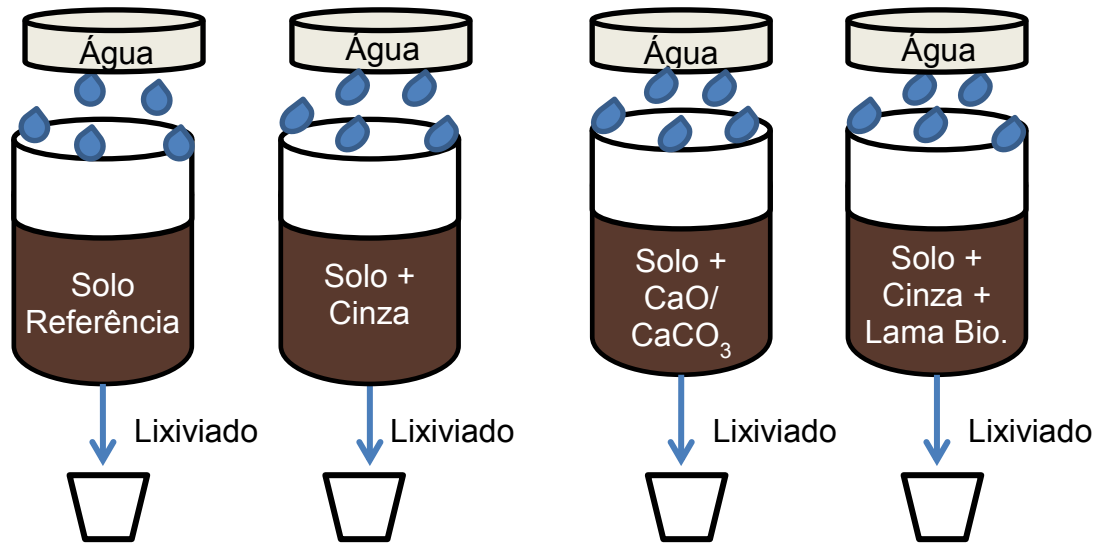


Figura 8. Esquema da montagem das colunas para o ensaio de lixiviação

## 2.5. Testes laboratoriais

Em primeiro lugar, importa ter conhecimento das características do solo, da cinza, e da lama biológica. Assim, foi aplicada uma bateria de testes quer às amostras dos dois solos especificamente recolhidas para este efeito, quer a amostras de cinza e de lama.

Após aplicar os materiais de estudo aos perfis de solo, procedeu-se, como explicitado, à adição diária de água, sendo o lixiviado recolhido diariamente pelo fundo das colunas. O lixiviado foi recolhido, salvo raras exceções, todos os dias úteis, sendo imediatamente determinado o seu pH e condutividade elétrica, sendo depois as amostras conservadas a  $\text{pH} \approx 2$  por adição de ácido nítrico e armazenadas até ao final da semana correspondente. No fim do ensaio, os lixiviados acumulados semanais sofreram análise extensiva, segundo a bateria de testes que será apresentada de seguida. As determinações efetuadas requerem, preferencialmente, pelo menos 100ml de lixiviado, daí a pertinência do armazenamento e acumulação.

A bateria de testes a aplicar aos materiais de estudo (solo, cinza, lama biológica), bem como aos lixiviados resultante dos testes, está compilada na Tabela 17.

Tabela 17. Bateria de testes a submeter ao solo, cinza, lama biológica e lixiviado

Parâmetro a avaliar	Solo	Cinza	Lama Biológica	Lixiviado	Referência protocolar
Humidade	X	X	X	-	ISO 11465:1993
Porosidade (total e eficaz)	X	-	-	-	
Densidade aparente	X	-	-	-	Apontamentos "Hidrologia Geral", UA (s.d.)
Capacidade de campo	X	-	-	-	
Distribuição granulométrica	X	-	-	-	
pH	X	X	X	X	ISO 10390:2005
Condutividade	X	X	X	X	ISO 11265:1994
Fósforo	X	X	X	X	Std. Methods – Protocolo 4500-P E.
Matéria orgânica	X	-	X	-	ASTM D1102-84
Ca, Mg, K, Fe, Na, Mn, Ni, Cu, Cd, Zn, Cr e Pb	X	X	X	X	Soil Sampling and Methods of Analysis (1993); CEN ISO/TS 21268-2:2007
Testes de fitotoxicidade	-	-	-	X	Std. Methods – Protocolo 3111 Apontamentos "Operações de Tratamento de Resíduos", UA (2012)

De notar que as análises ao solo devem ser precedidas de pré-tratamento (v. 2.5.4), no sentido de preencher os critérios de aplicação das normas científicas. Para isso, as amostras de solo foram divididas em três camadas, de altura o mais idêntica possível, e levados à estufa, a  $\approx 35^{\circ}\text{C}$ , até atingirem massa constante. Em alternativa, poder-se-ia ter deixado as amostras a secar ao ar. Contudo, tal procedimento levaria, expectavelmente, cerca de 15 dias, daí se ter optado pela secagem em estufa, que durou apenas cerca de 4 dias.

### 2.5.1. Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi efetuada com base no procedimento descrito pela norma ISO 11465:1993, aplicada a um dos perfis de dimensão reduzida que foram recolhidos no campo.

Para tal determinação, esse perfil foi “destruído” e levado à estufa, a  $105\pm 5$  °C durante duas horas, sendo então retirado, colocado no exsiccador durante, pelo menos, 45 minutos, e pesado. O procedimento foi repetido até se atingir massa constante.

### 2.5.2. Determinação da densidade aparente

A densidade aparente é determinada através do conhecimento da relação entre a massa de solo seco e a massa de igual volume de água, sendo determinada analiticamente a partir da equação 3.

$$D_A = \frac{m_{ss}}{m_{H_2O_v}} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde

$D_A$  é a densidade aparente do solo, em kg solo seco por kg de água, [kg ss/kg H<sub>2</sub>O];

$m_{ss}$  é a massa de solo seco, em kg ss;

$m_{H_2O_v}$  é a massa de água correspondente a um volume igual ao volume de solo de teste, em kg de H<sub>2</sub>O.

A massa de solo seco,  $m_{ss}$ , é determinada a partir da massa de solo tal e qual sujeita ao teste, a partir da equação 4.

$$m_{ss} = m_{sh} \times (1 - w_{wsolo}) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde

$m_{ss}$  é a massa de solo seco, em kg ss;

$m_{sh}$  é a massa de solo tal e qual, kg stq;

$w_{wsolo}$  é a fração de humidade do solo, em [kg H<sub>2</sub>O/kg stq]

### 2.5.3. Determinação da porosidade (total e eficaz), da capacidade de retenção específica e da capacidade de campo

Para a realização destes testes, foi utilizado o segundo perfil de dimensão reduzida.

A coluna de teste em que este se encontrava foi suspensa num suporte com garra, sendo o seu fundo selado de forma a impedir qualquer saída de água. Pelo topo foi então aplicada água,

muito lentamente, deixando-a sempre infiltrar-se completamente no solo antes de aplicar mais algum volume. Quando o solo deixou de “absorver” a água, formando-se uma lâmina superficial no topo da coluna, esta foi destapada, permitindo a escorrência de toda a água que o solo saturado é incapaz de reter.

O mesmo perfil de solo foi exposto à ação da gravidade durante mais algum tempo, para que se tenha podido garantir que toda a água que o solo não é capaz de reter abandonou, de facto, a amostra de teste.

O volume de água adicionado até o solo atingir a saturação,  $H_2O_{ad}$ , juntamente com o volume de água já presente no solo tal e qual, corresponde ao volume total de vazios desse solo,  $V_v$  (expresso em litros de água). A água que o solo não consegue reter, sendo recolhida pelo fundo da coluna, corresponde ao volume de poros disponíveis para a circulação de água no solo,  $V_e$ .

Os cálculos da porosidade total e eficaz vêm descritos nas equações 5 e 7, respetivamente.

$$P_{total} = \frac{V_v}{V_t} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde

$P_{total}$  é a porosidade total, em [L vazios/L totais de amostra];

$V_t$  é o volume total da amostra, em L;

$V_v$  é o volume total de vazios da amostra, em L, calculado segundo a equação 6

$$V_v = \frac{(m_{sh} - m_{ss})}{\rho_{H_2O}} + H_2O_{ad} \quad \text{Eq. 6}$$

$$P_{eficaz} = \frac{V_e}{V_t} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde

$P_{eficaz}$  a porosidade eficaz, expressa em [L vazios de circulação/L totais de amostra];

$V_e$  o volume de poros de circulação de água na amostra, em L;

$V_t$  o volume total de amostra, em L.

A razão entre a água que fica retida no solo, que corresponde ao máximo que esse solo consegue reter,  $V_s$ , e o volume total,  $V_t$ , representa a capacidade de retenção específica do solo, dada pela equação 8.

$$CRE = \frac{V_s}{V_t} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde

CRE é a capacidade de retenção específica do solo, em [L água retida/L solo];

$V_s$  é o volume máximo de água retida no solo, em L, dado pela equação 9;

$V_t$  é o volume total de amostra de solo, em L.

$$V_s = V_v - V_e \quad \text{Eq. 9}$$

A capacidade de campo é a razão entre a massa de água máxima que uma amostra de solo pode reter e a massa total dessa amostra de solo (v. equação 10).

$$CC = \frac{m_{vs}}{m_{ss}} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde

CC é a capacidade de campo, em [kg água/kg ss];

$m_{vs}$  é a massa máxima de água que o solo pode reter, em kg água, calculada pela equação 11;

$m_{ss}$  é a massa de solo seco, em kg ss.

$$m_{vs} = V_s \times \rho_{H2O} \quad \text{Eq. 11}$$

#### 2.5.4. Pré-tratamento das amostras

Previamente à sua sujeição a testes laboratoriais, e segundo as exigências das diversas normas analíticas utilizadas, as amostras de solo sofreram um conjunto de operações de preparação.

Assim, o solo a caracterizar (quer no início do teste de lixiviação, quer após o seu término) foi dividido em três camadas de igual profundidade, designadas doravante como “topo”, “meio” e “fundo”. Cada camada foi seca até massa constante numa estufa (a  $\approx 35^\circ\text{C}$ ). Após este procedimento, o solo foi homogeneizado, moendo-se manualmente (almofariz e pilão) os principais aglomerados, sendo de seguida passado por um crivo de 2mm. A fração retida na malha foi rejeitada, sendo analisada a fração abaixo de 2mm.

#### 2.5.5. Análise granulométrica

Para a caracterização granulométrica dos materiais a utilizar (nomeadamente solos e cinza) foi utilizada uma gama de crivos ASTM, ordenados em série por ordem decrescente de diâmetro, com vista a determinar a fração de solo retida em cada “intervalo”.

A gama de diâmetros utilizada variou entre 0,063 e 2,0mm (0,063; 0,090; 0,125; 0,180; 0,250; 0,355; 0,500; 0,710; 1,00; 1,40; 2,00 mm).

#### 2.5.6. Determinação do pH

A determinação do pH foi efetuada com base no procedimento descrito na norma ISO 10390:2005.

O procedimento em causa consiste fundamentalmente em fazer uma suspensão de sólido em água (proporção 1:5 v/v), agité-la vigorosamente durante  $1\text{h} \pm 10\text{min}$ , deixando depois repousar durante um período de 1 a 3h, sendo então medido o pH do clarificado num medidor Denver Instrument Model 25.

A medição de pH dos lixiviados diários é direta, não necessitando de qualquer procedimento prévio à leitura com sonda.

#### **2.5.7. Determinação da condutividade elétrica**

A determinação da condutividade elétrica foi efetuada com base no procedimento descrito na norma ISO 11265:1994.

O procedimento em causa consiste fundamentalmente em agitar uma suspensão de sólido:líquido (1:5 m/v) durante meia hora, filtrando depois a mistura. A condutividade foi então medida no filtrado, com recurso a um medidor Consort C861 multi-parameter analyser.

Tal como para o pH, a medição da condutividade elétrica dos lixiviados diários é feita diretamente com a sonda de medição, dispensando-se qualquer procedimento de preparação da amostra.

#### **2.5.8. Extração aquosa**

Com vista à realização dos testes de determinação de teor de nutrientes e metais (incluindo o fósforo, apesar de este seguir uma metodologia diferente) foi necessário realizar uma extração do solo em meio líquido, esse sim analisável por espectrofotometria. O podzol foi extraído utilizando duas técnicas: extração aquosa e extração de Mehlich III (v.2.5.9). Devido à natureza desta técnica, os resultados obtidos foram muito baixos, de difícil quantificação, pelo, para os ensaios com cambissolo, apenas foi utilizada a extração de Mehlich III.

A extração aquosa das amostras foi efetuada com base na norma ISO/TS 21268-2:2007. Para realizar esta extração, uma porção de cerca de  $45 \pm 5$  g (em bs) de amostra é colocada em suspensão (1:10, m/v) com água destilada enriquecida em cloreto de cálcio (0,001M), sendo agitada durante 24h. Após este período, a suspensão é filtrada, preservando-se o eluato para submeter aos testes referidos.

#### **2.5.9. Extração de Mehlich III**

A extração de Mehlich III, proposta por A. Mehlich, em 1984, assenta na preparação de uma suspensão de solo numa solução ácida (1:10, m/v) composta por fluoreto de amónio, EDTA, nitrato de amónio, ácido acético e ácido nítrico (em proporções e ordem de adição descritas no protocolo de base referido na Tabela 17) e sua agitação durante 5 minutos. Após este período, a



suspensão deve ser filtrada e o eluato guardado (durante o menor tempo possível) para análises futuras. Ao contrário da extração aquosa, que apenas permite determinar os elementos solúveis (em água), a extração de Mehlich permite quantificar os elementos biodisponíveis no solo, pelo que é de particular interesse neste tipo de experiência.

#### **2.5.10. Determinação do teor em fósforo**

A determinação do teor de fósforo foi efetuada seguindo as instruções do protocolo 4500 – P E. do Standard methods for the examination of water and wastewater (Método do Ácido Ascórbico).

O método assenta na adição de um volume de uma solução mista, contendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), molibdato de amónio  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , tartarato de potássio  $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$  e ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). A reação, em meio ácido (função do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), do molibdato de amónio e do tartarato de potássio com o ortofosfato em solução leva à formação de uma espécie química, ácida, que, quando em reação com ácido ascórbico, promove o desenvolvimento de uma cor azul na amostra.

A amostra assim tratada deve repousar durante cerca de 10 minutos, para permitir o total desenvolvimento da cor. Findo esse período, e em não mais do que 20 minutos, as amostras são então analisadas num espectrofotómetro, com vista à medição da sua absorvância a 880nm. A partir da interpolação desse valor numa reta de calibração (gama de padrões de concentração de fósforo conhecida, até um máximo de  $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), é possível determinar a concentração de fósforo na amostra testada.

#### **2.5.11. Determinação do teor em matéria orgânica (sólidos voláteis)**

O teor de matéria orgânica é um dos parâmetros utilizados na caracterização inicial dos diversos materiais de estudo. Para a determinação deste parâmetro foi levado a cabo o procedimento experimental descrito no protocolo ASTM - D1102-84.

O método aplica-se a amostras de cerca de 2 a 3g, previamente secas em estufa até massa constante (v. ponto 2.5.1), e consiste em levar as amostras a uma mufla, onde são sujeitas a um processo de aquecimento progressivo até um patamar final de  $600^\circ\text{C}$ , no qual permanece durante cerca de 1h, para volatilização da matéria orgânica. Depois de arrefecer num exsiccador, as amostras são pesadas e o ciclo é repetido (períodos de volatilização de 30 minutos) até a massa das amostras ser constante, altura em que toda a matéria orgânica volatilizou e se pode assim fazer a sua determinação com rigor.

### 2.5.12. Determinação do teor de nutrientes e metais

A determinação do teor de nutrientes e metais foi efetuada por espectrofotometria de absorção e emissão atômica, conforme os elementos, e seguindo as indicações do protocolo 3111 do *Standard methods for determination of water and wastewater*. O sódio e o potássio foram analisados por emissão atômica e os restantes elementos (v. Tabela 17) foram analisados por absorção atômica.

A transformação da leitura de absorvância do aparelho para concentrações dos elementos em solução é feita por interpolação, a partir de retas de calibração efetuadas a partir de padrões de concentrações conhecidas. Por uma questão de simplicidade, foram efetuadas três soluções de padrões combinados: uma para Na, K, Ca e Mg; outra para Fe, Mn, Zn, Ni e Pb e outra para Cu, Cd e Cr. De referir que a medição de Cd, Cr e Ni nas amostras de solo apenas foi efetuada nas extraídas pelo método descrito em 2.5.8, visto que o método de Mehlich III não se adequa à extração de tais elementos.

### 2.5.13. Teste de fitotoxicidade de germinação em caixa de Petri

Os testes de fitotoxicidade foram realizados com o intuito de rastrear alguma eventual inibição de crescimento e desenvolvimento de raízes e plantas em solos tratados com cinza (e lama biológica).

O teste de germinação em placa foi realizado em caixas de Petri, onde foi colocado um meio de germinação (filtro de papel), devidamente humedecido com um líquido misto. Esse líquido consistiu numa mistura de água destilada com água de percolação recolhida dos lisímetros, em proporções de lixiviado de 0 (branco), 25 e 50%. Nesse meio humedecido foram então alocadas cerca de 40 sementes de *Lepidium sativum* (agrião de jardim). As caixas de Petri foram colocadas numa estufa de incubação, a 28°C, durante 24h. Após esse período foram retiradas e foi efetuada a contabilização do número de sementes germinadas em cada caixa.

A classificação do lixiviado como fitotóxico ocorre quando se obtém um índice de germinação inferior a 60%, sendo este índice calculado pela equação 12.

$$IG_i[\%] = \frac{n_i}{n_b} \times 100 \quad \text{Eq. 12}$$

Onde

$IG_i$  é o índice de germinação das sementes testadas [%];

$n_i$  é o número de sementes germinadas após a incubação numa amostra  $i$ ;

$n_b$  é o número de sementes germinadas no branco após a incubação.

#### 2.5.14. Teste de fitotoxicidade de crescimento em vaso

O teste de crescimento em vaso foi efetuado a amostras de solo, recolhidas no mesmo local e data que as amostras para o ensaio de lixiviação, devidamente alocadas em vasos. A esses vasos foram adicionados os materiais de estudo, à mesma carga aplicada nos lisímetros. Posteriormente, foi adicionada a cada vaso igual massa (3g) de sementes de *Lolium multifolium* (azevém). Os vasos cultivados foram mantidos em condições de rega e iluminação favoráveis durante 15 dias. Após este período, a biomassa verde foi cortada rente à superfície do solo e seca em caixas de papel, numa estufa a 100-105°C, durante 24h, tendo sido depois feitas as pesagens de biomassa seca (e arrefecida). Os valores obtidos permitem calcular o índice de crescimento, a partir da equação 13.

$$IC = \frac{mb_i}{mb_b} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde

$IC$  é o índice de crescimento de biomassa [-];

$mb_i$  é a massa de biomassa numa amostra  $i$  [g];

$mb_b$  é a massa de biomassa no branco [g]



### 3. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de todo o trabalho laboratorial, relativos à caracterização inicial dos materiais de estudo, aos ensaios de lixiviação e à caracterização do solo tratado sob as várias condições testadas e as diferentes cargas de tratamento, para ambos os solos.

#### 3.1. Caracterização inicial dos materiais de estudo

Nesta secção serão apresentados os principais parâmetros de relevo para a caracterização inicial dos materiais de estudo: o solo (ambos os tipos), a cinza e a lama biológica. Os parâmetros determinados seguem a orientação já anteriormente compilada na Tabela 17.

##### 3.1.1. Solo Vilamar - Podzol

Na Tabela 18 estão compilados os valores de algumas propriedades físicas do podzol, no seu estado inicial, tal como recolhido no campo. Estes parâmetros foram determinados a partir de duas técnicas: utilizando o solo tal e qual foi recolhido no campo, e usando a amostra de solo completamente seca.

A análise da tabela permite verificar que das duas técnicas resultam resultados muito semelhantes, o que justifica que tenha sido realizado apenas um dos métodos aquando da caracterização do cambissolo da Branca. Nesse caso, o método adotado foi a análise do solo tal e qual, por não implicar a alteração da sua condição natural.

Tabela 18. Caracterização física do solo inicial - podzol

	Teor de humidade [%]	D <sub>ap</sub> [kg ss/kg H <sub>2</sub> O]	P <sub>Total</sub> [Lvazios/Lsolo]	P <sub>Eficaz</sub> [Lvazios circulação/Lsolo]	CRE [LH <sub>2</sub> O/Lsolo]	CC [kg H <sub>2</sub> O/kg ss]
<b>Solo TQ</b>	21,9	1,21	0,42	0,04	0,38	0,32
<b>Solo Seco</b>	NA <sup>1</sup>	1,02	0,53	0,22	0,31	0,30

<sup>1</sup>Não Aplicável

Verifica-se pela observação da tabela que os valores de porosidade eficaz são, contudo, bastante distintos entre métodos. Tal facto pode advir da necessária perturbação do perfil para a sua secagem. Assim, ao tentar “reconstruí-lo”, é natural que o solo fique menos compacto, o que poderá aumentar a sua disponibilidade para permitir a circulação de água nos poros. Assumindo então, pela razão explicada acima, os valores obtidos pelo método da análise ao solo tal e qual

como os “válidos”, o solo em estudo apresenta uma CRE de 0,38 [L H<sub>2</sub>O/L solo] e uma CC de 0,32 [kg H<sub>2</sub>O/kg ss].

De seguida, na Tabela 19, estão compilados os valores de pH, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica do solo, quantificados separadamente em cada camada de solo.

Tabela 19. pH, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica do solo inicial - Podzol

Camada Solo	pH	Condutividade [ $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ]	Teor de M.O. [%]
Topo	5,82	75,4	5,8
Meio	5,55	51,2	3,9
Fundo	5,57	44,8	3,3

Como se pode observar na tabela, o solo é um solo ácido, com pH de 5,82 no topo, e pouco superior a 5,50 abaixo dessa camada superficial. A condutividade vai reduzindo em profundidade, acompanhando a redução de matéria orgânica. Os valores deste último parâmetro revelam que o solo é algo pobre no que a matéria orgânica diz respeito.

Na Figura 9 estão representados os resultados da análise de distribuição granulométrica efetuada, camada a camada, ao solo inicial.

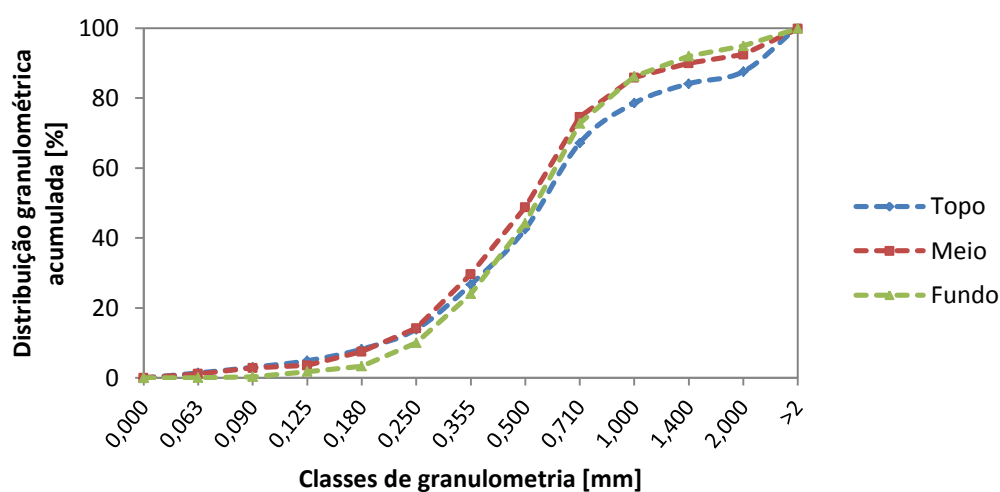


Figura 9. Distribuição granulométrica do solo inicial - Podzol

A análise da Figura 9 permite constatar que o solo é constituído maioritariamente por partículas entre 0,25 e 1mm, sendo a classe dominante a que compreende as partículas entre 0,50 e 0,71mm (podendo ser pouco perceptível na figura). O D<sub>50</sub> da distribuição parece indicar que 50% das partículas de solo se encontram abaixo de 0,710mm. Por outro lado, parece que as partículas abaixo de 2mm (analísáveis de acordo com as normas analíticas utilizadas) compõem cerca de 90% da amostra. A camada do topo é a que maior fração mássica contém acima de

1mm, o que é justificado pela presença de raízes ou pequenas rochas em maior quantidade que as camadas inferiores.

De seguida, na Tabela 20 e na Tabela 21 estão compiladas as frações mássicas (em mg/g solo seco) de nutrientes e metais presentes originalmente no solo de estudo, obtidos, respetivamente, através dos métodos de extração aquosa e de Mehlich III.

**Tabela 20. Fração mássica (mg elemento/g solo, bs) de nutrientes e metais no solo inicial - Podzol (Extração Aquosa)**

Camada Solo	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>Topo</b>	0,05	0,07	0,42	0,05	7,1E-3	1,8E-3	2,8E-3	8,4E-4	NQ <sup>1</sup>
<b>Meio</b>	0,04	0,03	0,49	0,03	1,4E-3	2,1E-3	3,1E-3	9,0E-4	NQ <sup>1</sup>
<b>Fundo</b>	0,03	0,01	0,51	0,02	1,1E-3	1,8E-3	3,3E-3	6,0E-4	NQ <sup>1</sup>

<sup>1</sup>NQ = Não Quantificável

**Tabela 21. Fração mássica (mg elemento/g solo, bs) de nutrientes e metais no solo inicial - Podzol (Extração de Mehlich III)**

Camada Solo	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>Topo</b>	0,45	0,09	1,18	0,10	0,06	0,23	0,02	8,0E-3	0,01
<b>Meio</b>	0,42	0,05	0,77	0,05	0,07	0,31	0,03	4,0E-3	0,01
<b>Fundo</b>	0,35	0,03	1,97	0,03	0,04	0,32	0,01	3,0E-3	0,02

A comparação das duas tabelas revela que a extração de Mehlich III parece ser substancialmente mais eficaz que a aquosa na extração de todos os elementos, por representar a fracção de elemento efectivamente disponível no solo. O único elemento em que tal não se verifica claramente é o potássio, que, por ser muito solúvel em água, apresenta valores semelhantes nos dois métodos. Os valores mais altos de todos os elementos extraídos pelo método da extração aquosa ocorrem no cálcio, o que se deve à presença de CaCl<sub>2</sub> nesse método de extração (v. 2.5.8), o que adultera os valores reais.

A análise das tabelas 20 e 21 permite ainda verificar que os macronutrientes mais abundantes neste solo são o Ca e o Na, sendo o micronutriente mais abundante o Fe.

### 3.1.2. Solo Branca - Cambissolo

Na Tabela 22 estão compilados os resultados das análises às características físicas iniciais do cambissolo, tal e qual foi recolhido no campo. Como referido anteriormente, estas análises

foram efetuadas para este solo utilizando um perfil exatamente como recolhido no campo, com o mínimo de alteração ou perturbação.

Tabela 22. Caracterização física do solo inicial - Cambissolo

	Teor de humidade [%]	D <sub>ap</sub> [kg ss/kg H <sub>2</sub> O]	P <sub>Total</sub> [Lvazios/Lsolo]	P <sub>Eficaz</sub> [Lvazios circulação/Lsolo]	CRE [LH <sub>2</sub> O/Lsolo]	CC [kg H <sub>2</sub> O/kg ss]
<b>Solo</b>	27,9	0,60	0,62	0,24	0,38	0,64

A análise da tabela permite comparar este solo (Cambissolo) com o de Vilamar (Podzol) e perceber algumas diferenças notórias. Em primeiro lugar, este solo apresenta uma densidade aparente bastante inferior (cerca de metade), e porosidade bastante superior. O valor da capacidade de campo é bastante superior e bastante elevado: 0,64 [kg H<sub>2</sub>O/kg ss]. Estes resultados corroboram os dados de literatura, que apontam solos com maior teor de matéria orgânica como mais porosos e mais capazes de transportar e reter água (UNIDO e IFDC, 1996)

Na Tabela 23 estão compilados os valores de pH, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica do solo, quantificados separadamente em cada camada de solo.

Tabela 23. pH, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica do solo inicial - Cambissolo

Camada Solo	pH	Condutividade [μS.cm <sup>-1</sup> ]	Teor de M.O. [%]
<b>Topo</b>	6,07	125,6	13,6
<b>Meio</b>	5,57	105,4	14,5
<b>Fundo</b>	5,53	93,8	16,0

Como se pode observar na tabela, o cambissolo não é um solo ácido, pelo menos à superfície, com pH superior a 6 no topo, sendo em profundidade e pouco superior a 5,50, à semelhança do que acontecia, aí sim, com o primeiro solo. A condutividade vai reduzindo em profundidade, mas apresenta valores mais altos que os verificados no podzol, tal como o teor de matéria orgânica, que revela que este solo é substancialmente mais rico nesse aspeto.

Na Figura 10 estão representados os resultados da análise de distribuição granulométrica efetuada, camada a camada, ao solo inicial. Tendo em conta a natureza do solo em questão, em que a presença de pequenas rochas na superfície do solo provoca que a fração acima de 2mm ronde os 50%, as representações de distribuição granulométrica deste solo apenas compreendem as partículas abaixo de 2mm, para evitar que essa primeira classe “mascare” completamente o resto da distribuição.



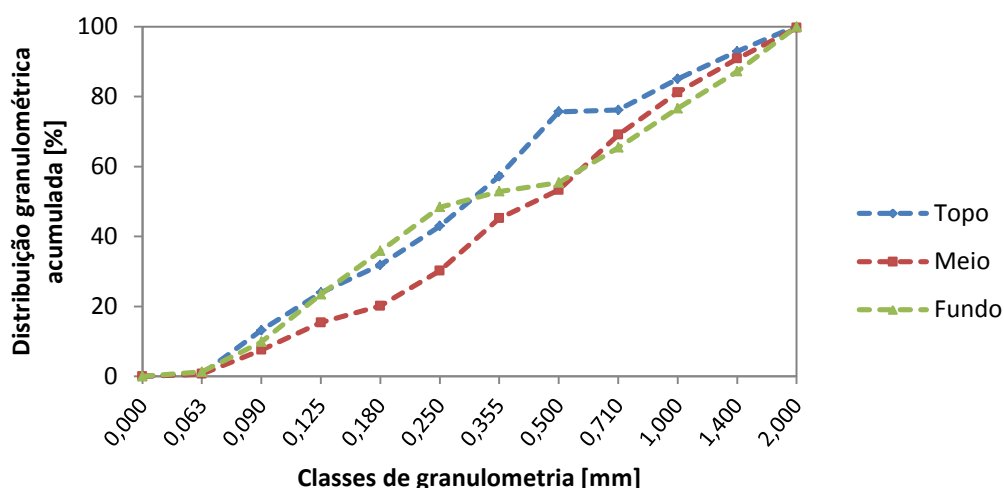


Figura 10. Distribuição granulométrica do solo inicial - Cambissolo

Da fração de solo abaixo de 2mm, na camada de topo predominam então as partículas de dimensão entre 0,25 e 0,50; para a camada intermédia predominam as partículas de dimensão entre 0,5 e 0,71 (bem como entre 0,25 e 0,355); finalmente, na camada de fundo, predominam as partículas de dimensão entre 1,4 e 2, bem como entre 0,090 e 0,125, apesar de estas tendências, observáveis pelo declive dos segmentos (classe a classe) das curvas apresentadas, poderem ser pouco perceptíveis na Figura 10. Observa-se ainda que 50% das partículas das camadas de topo e fundo se encontram abaixo de 0,355. Na camada intermédia, esse parâmetro estatístico ( $D_{50}$ ) localiza-se no limite da classe 0,500mm.

De seguida, na Tabela 24 estão compiladas as frações mássicas (em mg elemento/g solo, bs) de nutrientes e metais presentes originalmente no solo de estudo, obtidos, como já foi referido, através do método de extração de Mehlich III.

Tabela 24. Fração mássica (mg/g solo, bs) de nutrientes e metais no solo inicial - Cambissolo (Extração M. III)

Camada Solo	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
Topo	0,39	0,35	0,80	0,13	0,05	0,08	0,02	8,9E-3	0,01
Meio	0,37	0,31	0,78	0,09	0,04	0,13	0,02	8,4E-3	0,01
Fundo	0,37	0,29	0,75	0,06	0,02	0,11	0,02	9,2E-3	0,01

Pela análise da tabela, verifica-se que este solo é rico essencialmente em cálcio, apresentando ainda quantidades significativas de sódio e potássio. Quando comparados estes resultados com os apresentados na Tabela 21, verifica-se que o cambissolo tem uma composição bastante semelhante ao podzol, sendo, contudo, bastante mais rico em K e ligeiramente mais pobre em Ca e Fe.

### 3.1.3. Cinza e Lama Biológica

Na Tabela 25 estão compilados os resultados das análises de pH, condutividade elétrica e teores de humidade e matéria orgânica da cinza e lama biológica utilizadas nos ensaios.

Tabela 25. pH, condutividade elétrica e teores de humidade e matéria orgânica da cinza e lama

	Teor de Humidade [%]	pH	Condutividade [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	Teor de M.O. [%]
<b>Cinza</b>	1,7	12,05	7983	NA <sup>1</sup>
<b>Lama Biológica</b>	82,3	7,67	1745	68,2

<sup>1</sup>NA = Não Quantificável

A cinza apresenta valores de pH e condutividade elétrica bastante elevados e bastante superiores ao da lama biológica. Quanto à matéria orgânica, é um parâmetro não quantificável na cinza, que é um produto inorgânico, sendo de quase 70% na lama.

Seguidamente, estão compilados na Tabela 26 e na Tabela 27 os valores das frações mássicas (mg elemento/g amostra, bs) de nutrientes e metais na cinza e na lama, e, respetivamente, através dos métodos de extração aquosa e de Mehlich III (o primeiro conjunto de resultados apenas é comparável com os resultados do podzol).

Tabela 26. Fração mássica (mg/g amostra, bs) de nutrientes e metais na cinza e na lama biológica (Extração Aquosa)

Material	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>Cinza</b>	0,61	3,63	NA <sup>1</sup>	0,01	NQ	NQ	2,1E-3	3,0E-4	NQ <sup>2</sup>
<b>Lama Biológica</b>	2,0	0,12	NA <sup>1</sup>	0,13	0,11	0,04	6,6E-3	0,04	NQ <sup>2</sup>

<sup>1</sup>NA – Não Aplicável; <sup>2</sup>NQ – Não Quantificável

Tabela 27. Fração mássica (mg/g amostra, bs) de nutrientes e metais na cinza e na lama biológica (Extração Mehlich III)

Material	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>Cinza</b>	2,11	3,74	8,92	0,30	1,5E-3	NQ <sup>1</sup>	0,01	5,3E-3	6E-3
<b>Lama Biológica</b>	6,91	0,59	1,02	0,20	2,73	1,02	0,07	0,39	0,01

<sup>1</sup>NQ – Não Quantificável

Verifica-se, mais uma vez, que a extração de Mehlich III permite obter resultados sistematicamente mais elevados do que a aquosa. O único elemento em que tal não se verifica é o potássio, pela sua elevada solubilidade.

Olhando para o valor numérico dos resultados, percebe-se que ambos os materiais são bastante ricos em nutrientes benéficos para o solo, especialmente Ca e K no caso da cinza, e Na no caso da lama biológica. Estes resultados revelam que a cinza em questão apresenta uma composição (em termos de elementos dominantes) semelhante à apontada por Vassilev *et al.* (2013), sendo particularmente enriquecida em Na, face ao apontado pelos autores. Comparando com os valores da Tabela 9, verifica-se que a cinza utilizada apresenta concentrações inferiores de Cu e, especialmente de Zn, face a esses valores de literatura. A lama biológica apresenta ainda uma quantidade bastante apreciável de fósforo que, face à pobreza dos solos testados nesse nutriente, se assume como um dos potenciais benefícios da sua aplicação.

Contudo, a lama biológica apresenta valores de Zn algo preocupantes, face aos iniciais registados nos solos, tendo potencial de contaminação acentuado, o mesmo acontecendo com o Fe. Para este último elemento, o podzol requer especial atenção, por já ser originalmente mais rico nesse micronutriente que o cambissolo.

Quando se observa os valores de Zn, Mn e Cu dos materiais testados, percebe-se que, mesmo à carga de  $7,5 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$ , a carga desses metais adicionada ao solo não excede os valores recomendados na literatura, representados na Tabela 12 (UNIDO e IFDC, 1996).

Na Figura 11 está representado um histograma da distribuição granulométrica das cinzas volantes utilizadas, determinada utilizando um equipamento Coulter Laser LS 230, capaz de medir dimensões de partículas até  $0,04 \mu\text{m}$ , e cedido para o âmbito desta dissertação.

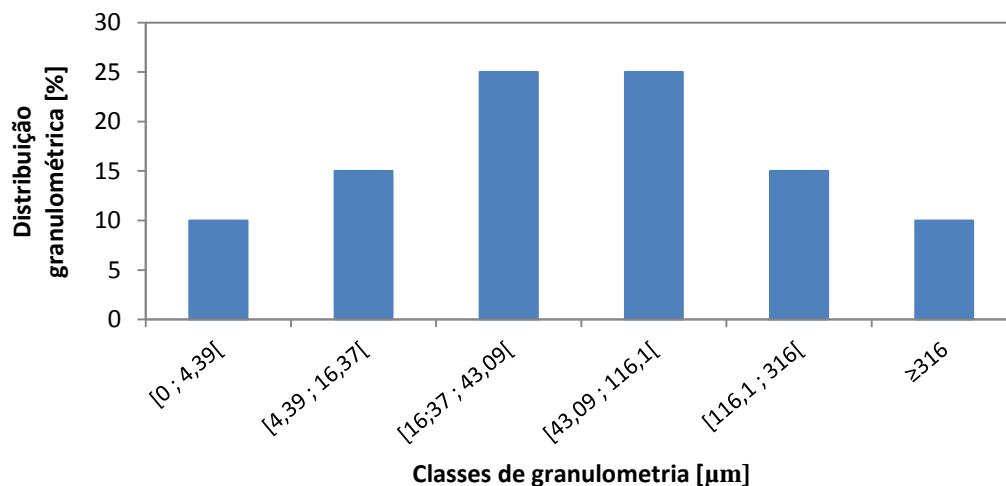


Figura 11. Distribuição granulométrica da cinza volante utilizada

## 3.2. Ensaio de lixiviação

Nesta secção, serão apresentados os resultados obtidos diariamente para a análise de pH e condutividade elétrica dos lixiviados, bem como os resultados da quantificação de nutrientes e metais mobilizados semanalmente nos mesmos, para todas as condições testadas, em ambos os solos.

### 3.2.1. Podzol – carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>

Na Figura 12 estão representados os resultados da análise de pH dos lixiviados do podzol, tratado com a carga de 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>. Paralelamente, na Figura 13, estão representados os resultados da análise de condutividade elétrica dos mesmos lixiviados.

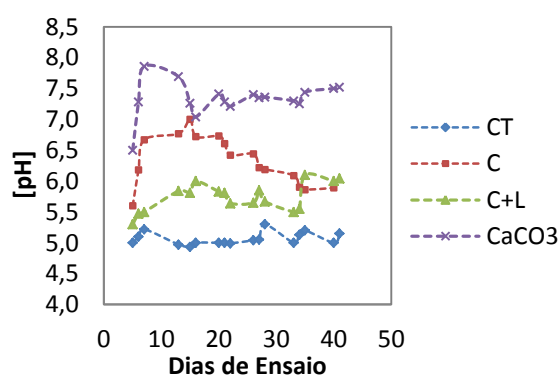


Figura 12. Evolução do pH dos lixiviados do podzol ao longo do ensaio

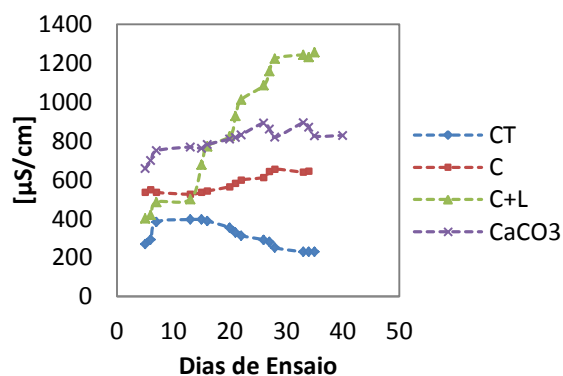


Figura 13. Evolução da condutividade dos lixiviados do podzol ao longo do ensaio

Como se observa nas figuras acima, quer o pH quer a condutividade aumentam com o tratamento do solo. O solo de controlo, sem aplicação de qualquer material, mantém um pH sensivelmente constante ao longo do tempo. A sua condutividade reduz-se muito ligeiramente, devido à lixiviação de elementos que vai ocorrendo com as regas diárias a um solo “estagnado”. Quanto aos solos tratados, verifica-se que todos os materiais provocaram alterações em ambas as propriedades, sendo a tendência no pH de um aumento pronunciado no início do teste, tendendo para um valor mais estável a partir dos 15 dias (estabilização conseguida ao cabo de 35 dias, sensivelmente), ao passo que na condutividade o aumento é contínuo ao longo do tempo, até se atingir a estabilização.

O CaCO<sub>3</sub> foi o mais eficiente no aumento do pH, atingindo valores máximos na ordem dos 8, uma unidade superior ao efeito provocado pela cinza. Também na condutividade o efeito da cinza, apesar de pronunciado, fica aquém do provocado pelo CaCO<sub>3</sub>.

A aplicação de lama biológica conjuntamente com a cinza não parece favorecer o efeito de calagem da cinza, apesar de ser o tratamento que mais provoca o aumento da condutividade

(aumento de salinização do solo, provocada pela grande quantidade de elementos que a lama transporta).

Seguidamente, na sequência entre a Figura 14 e a Figura 18 estão representados os valores de concentração de macronutrientes nos lixiviados (mg elemento/l de lixiviado recolhido) ao longo das (4) semanas de duração da aplicação dos materiais de estudo (Controlo – CT; Cinza – C; Cinza+Lama biológica – C+L; Agente de calagem – CaCO<sub>3</sub>) acompanhada de recolha e armazenamento de lixiviado semanal (S1, S2, S3 e S4).

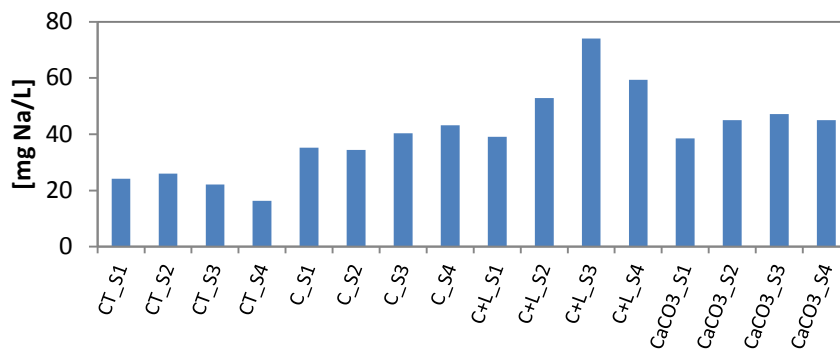


Figura 14. Concentração de Na nos lixiviados (Podzol)

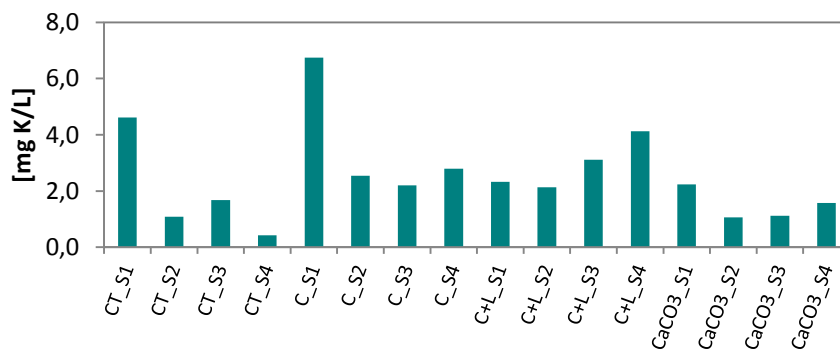


Figura 15. Concentração de K nos lixiviados (Podzol)

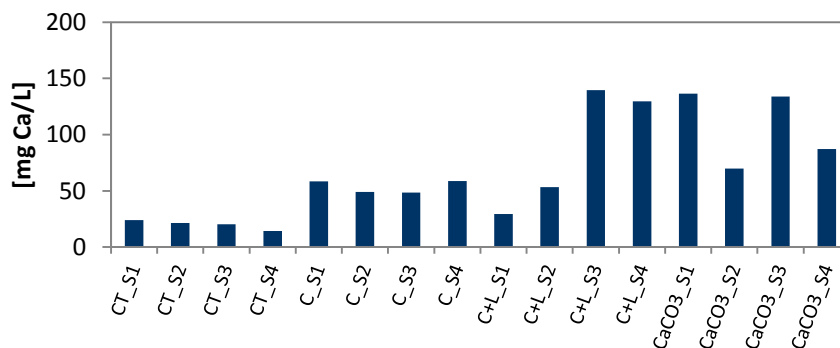


Figura 16. Concentração de Ca nos lixiviados (Podzol)

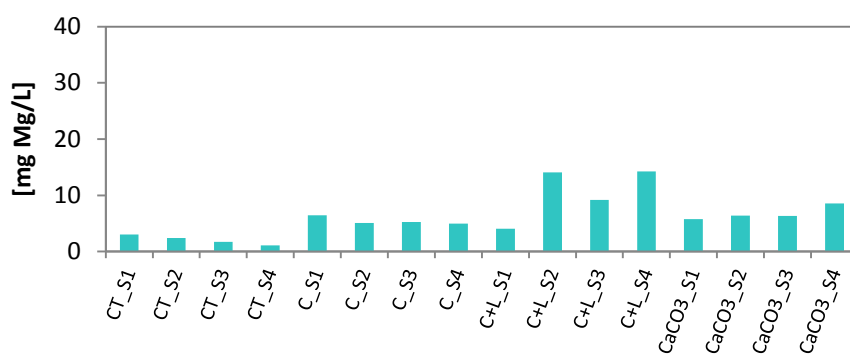


Figura 17. Concentração de Mg nos lixiviados (Podzol)

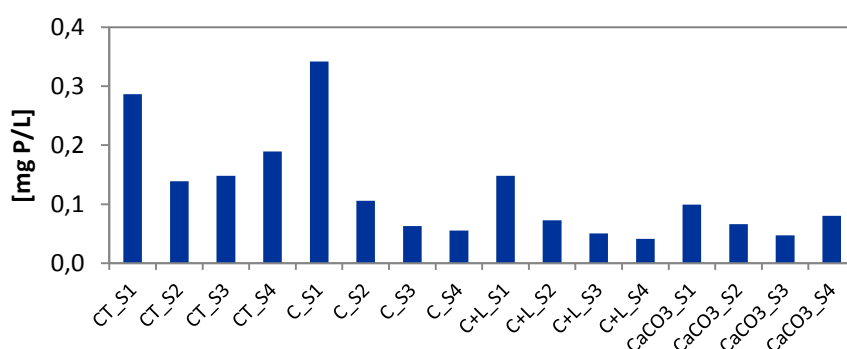


Figura 18. Concentração de P nos lixiviados (Podzol)

Como se pode observar nas figuras anteriores, a aplicação de cinza (isoladamente ou conjuntamente com lama biológica) no solo provocou um aumento na concentração de todos os macronutrientes nos lixiviados desse solo, à exceção do fósforo.

A aplicação de cinza e lama biológica produziu os melhores resultados em todos os macronutrientes, parecendo aumentar bastante a eficácia do tratamento apenas com cinza, que é sensivelmente idêntica à do tratamento com o agente de calagem (à exceção do cálcio, onde os valores são muito elevados para o  $\text{CaCO}_3$ , mas por razões que não têm a ver exclusivamente com comportamento do solo, mas também com a composição do próprio agente de calagem).

O caso do fósforo é o único em que a concentração de nutriente diminui com o tratamento do solo. O tratamento com cinza provoca um aumento considerável na primeira semana, mas o efeito “esgota-se” aí. Este resultado pode indicar retenção de P no solo tratado, algo que se pode analisar em secção própria.

A lixiviação dos macronutrientes não ocorre, como se pode perceber, de forma contínua ao longo das semanas. A distribuição de quantidade (em massa) de cada macronutriente mobilizado por semana, para cada amostra, pode ser observada na sequência da Figura 19 à Figura 23.

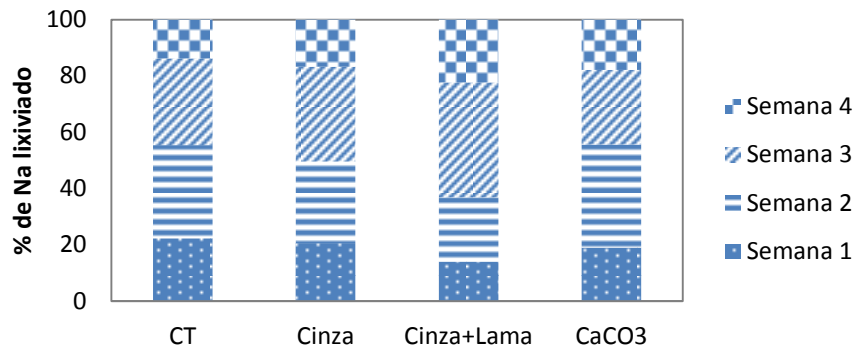


Figura 19. Distribuição da massa de Na lixiviada por semana (Podzol)

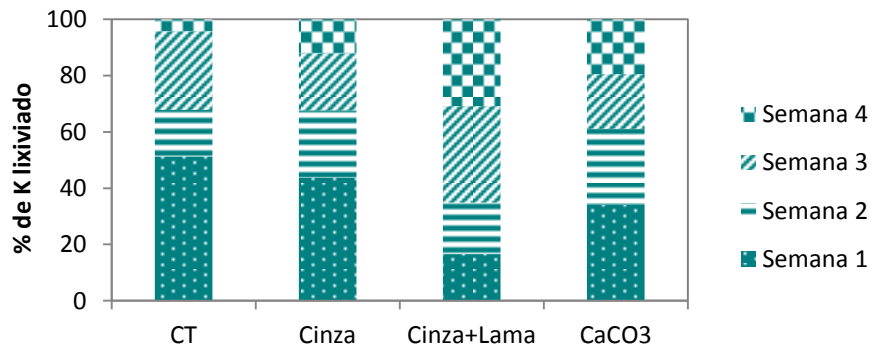


Figura 20. Distribuição da massa de K lixiviada por semana (Podzol)

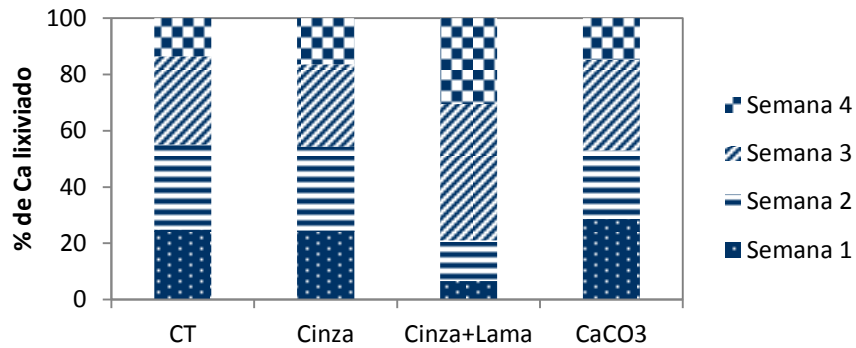


Figura 21. Distribuição da massa de Ca lixiviada por semana (Podzol)

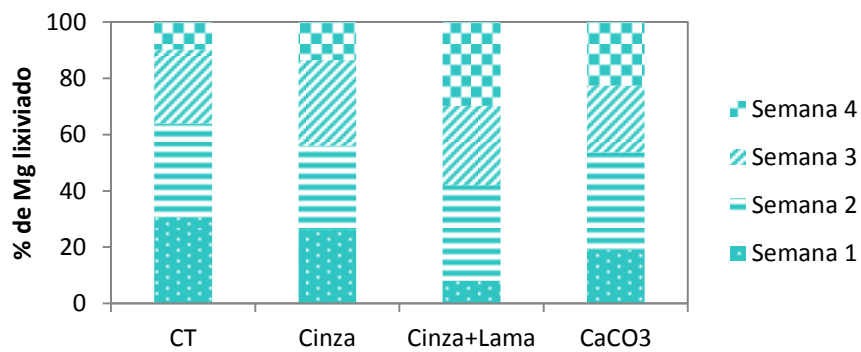


Figura 22. Distribuição da massa de Mg lixiviada por semana (Podzol)

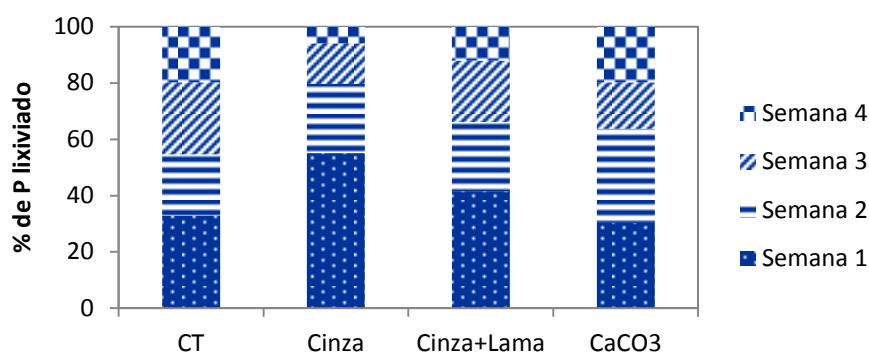


Figura 23. Distribuição da massa de P lixiviada por semana (Podzol)

Como referido, observa-se uma variabilidade na mobilização dos diferentes nutrientes nas diferentes amostras.

O solo tratado com cinza parece apresentar, globalmente, comportamento parecido com o solo de controlo, com lixiviação mais ou menos constante nas 3 primeiras semanas e já pouca quantidade de nutrientes detetadas na última semana, à exceção do potássio, que se perde maioritariamente na primeira semana de ensaio. A adição de lama biológica ao tratamento parece reter os nutrientes, notando-se menos quantidade mobilizada na primeira semana, predominando nas últimas duas, inclusivamente. O P é exceção, observando-se o efeito contrário: a aplicação de cinza (com ou sem lama) aumentou a quantidade de P lixiviado logo na primeira semana de ensaio. O CaCO<sub>3</sub> promove comportamento semelhante ao do controlo no P, e ao do controlo e do solo tratado com cinza no que ao Ca e Mg diz respeito. Para o Na e o K, parece potenciar uma lixiviação desses nutrientes mais prolongada no tempo.

Na sequência da Figura 24 à Figura 26 pode-se observar os valores de concentração de metais nos mesmos lixiviados.

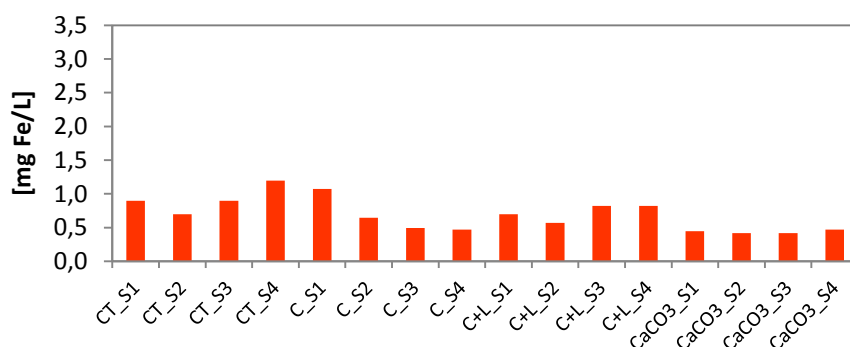


Figura 24. Concentração de Fe nos lixiviados (Podzol)



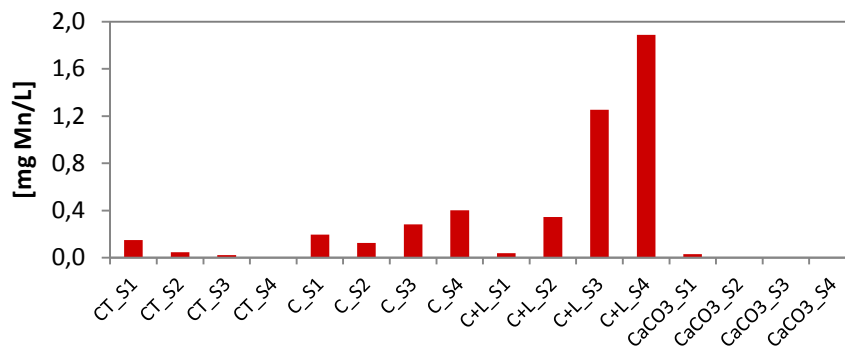


Figura 25. Concentração de Mn nos lixiviados (Podzol)

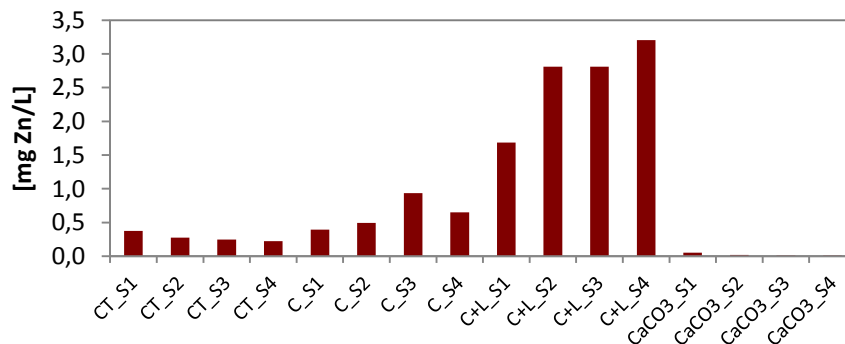


Figura 26. Concentração de Zn nos lixiviados (Podzol)

Observa-se um efeito de ligeira redução da concentração de Fe no lixiviado do solo tratado com cinza+lama (quase impercetível) e com  $\text{CaCO}_3$ . O tratamento com cinza provoca o aumento de Fe lixiviado na primeira semana, diminuindo depois a níveis abaixo dos do controlo. Para o Zn e o Mn observa-se um efeito claro de aumento das suas concentrações (mais de 10 vezes superiores) no lixiviado do solo tratado com cinza e lama biológica. A aplicação de cinza isoladamente não parece exercer um efeito de incremento tão elevado, apesar de apresentar valores superiores aos obtidos com tratamento com agente de calagem convencional.

Para os outros metais testados não foi possível detetar, com a técnica utilizada, qualquer vestígio, em nenhuma das amostras.

Da Figura 27 à Figura 29 estão ilustradas as distribuições percentuais mássicas de metais lixiviados nas diferentes semanas de ensaio.

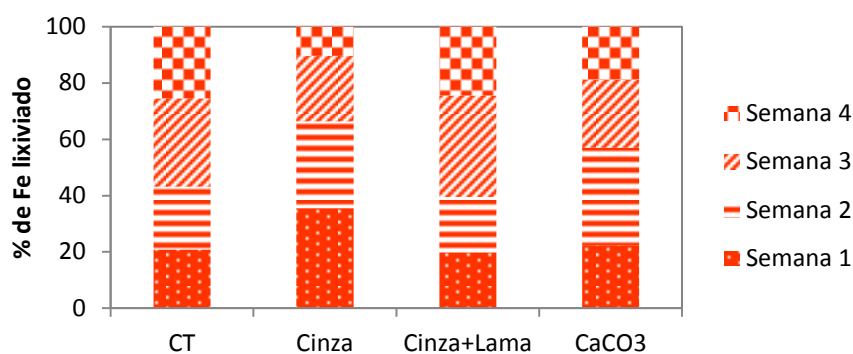


Figura 27. Distribuição da massa de Fe lixiviada por semana (Podzol)

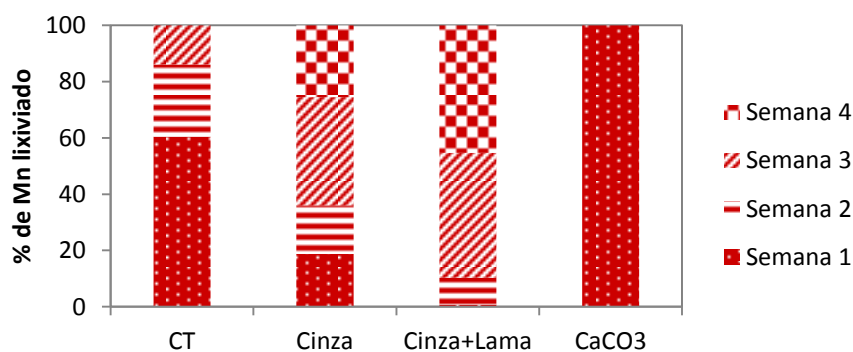


Figura 28. Distribuição da massa de Mn lixiviada por semana (Podzol)

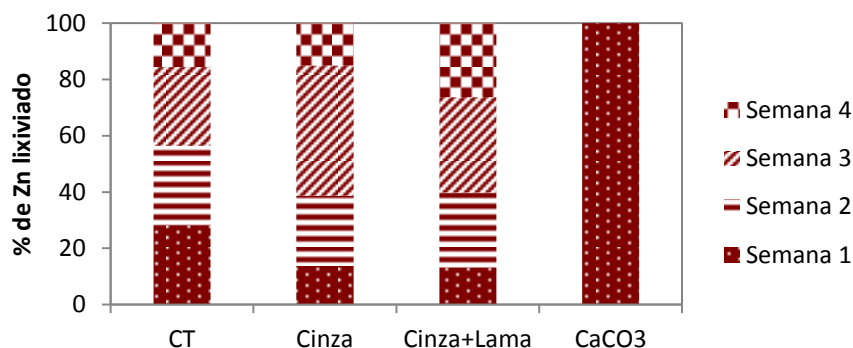


Figura 29. Distribuição da massa de Zn lixiviada por semana (Podzol)

No que ao Fe diz respeito, o tratamento com cinza parece ter acelerado um pouco a mobilização desse elemento do solo para o lixiviado, aumentando a fração que lixivia na primeira semana. Os outros dois tratamentos testados não parecem influenciar muito o ritmo de lixiviação.

Para o Mn e o Zn observa-se um efeito de retenção desses elementos, que apenas lixiviam mais fortemente na terceira (ou mesmo quarta) semana. O tratamento com  $\text{CaCO}_3$ , como tinha sido visto, praticamente não promove libertação de Zn e Mn para as águas e, como se pode observar nas figuras anteriores, qualquer quantidade desses metais é libertada imediatamente nos primeiros dias de ensaio.

### 3.2.2. Cambissolo – carga 1 ton.ha<sup>-1</sup>

Na Figura 30 estão representados os resultados da análise de pH dos lixiviados do cambissolo, tratado com a carga de 1 ton.ha<sup>-1</sup>. Paralelamente, na Figura 31, estão representados os resultados da análise de condutividade dos mesmos lixiviados.

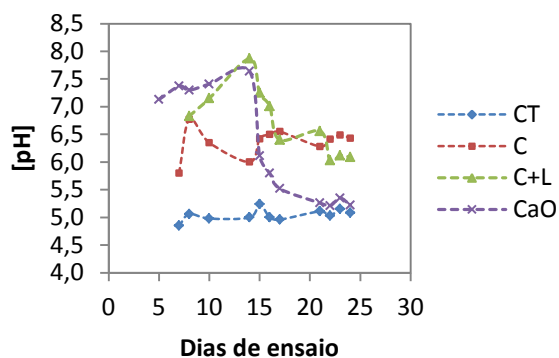


Figura 30. Evolução do pH dos lixiviados do cambissolo (1 ton.ha<sup>-1</sup>) ao longo do ensaio

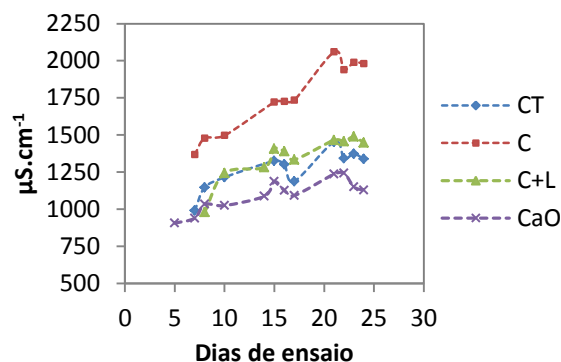


Figura 31. Evolução da condutividade elétrica dos lixiviados do cambissolo (1 ton.ha<sup>-1</sup>) ao longo do ensaio

As figuras supracitadas permitem identificar um efeito notório nas duas propriedades testadas. Começando pelo pH, verifica-se que os primeiros 15 dias marcam o período de aumento pronunciado do pH em todas as colunas de solo tratado, sendo esse efeito especialmente pronunciado nos solos que levaram CaO e C+L, onde o pH atinge um máximo da ordem dos 8. Após esse marco, o pH tende a reduzir progressivamente até um valor estável. No tratamento com C ou C+L, esse valor cifra-se nos 6-6,5, enquanto para o tratamento com CaO, o efeito de lixiviação é intenso o suficiente para reduzir o pH final a valores próximos do controlo.

Quanto à condutividade, o efeito do tratamento com esta carga mais reduzida não se fez notar com grande intensidade senão no tratamento com cinza. Devido às propriedades do solo, o controlo vai apresentando um aumento ligeiro e progressivo de condutividade quando sujeito a lixiviação, o que não permite observar grande mudança nesta propriedade aquando do tratamento com C+L ou CaO. A aplicação de cinza isoladamente permitiu observar um aumento mais acentuado na condutividade, estabilizando apenas na casa dos 2000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Seguidamente, na sequência entre a Figura 32 e a Figura 36 estão representados os valores de concentração de macronutrientes nos lixiviados (mg elemento/l de lixiviado recolhido) ao longo das (3) semanas de duração da aplicação dos materiais de estudo (Controlo – CT; Cinza – C; Cinza+Lama biológica – C+L; Agente de calagem – CaO) acompanhada de recolha e armazenamento de lixiviado semanal (S1, S2 e S3)

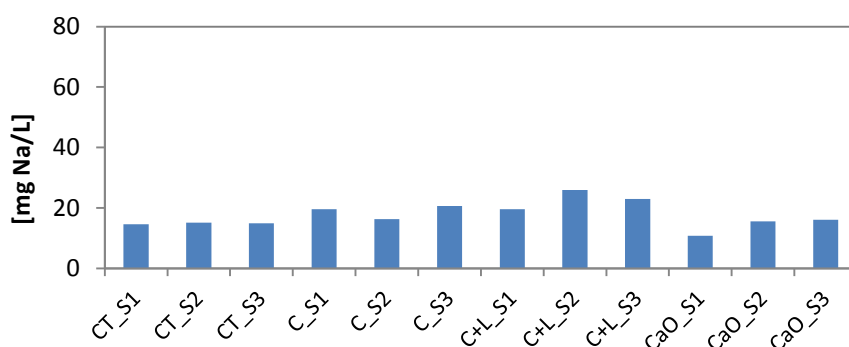


Figura 32. Concentração de Na nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

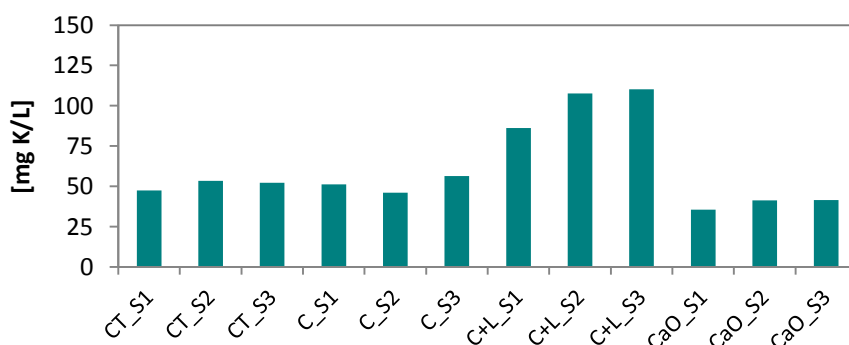


Figura 33. Concentração de K nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

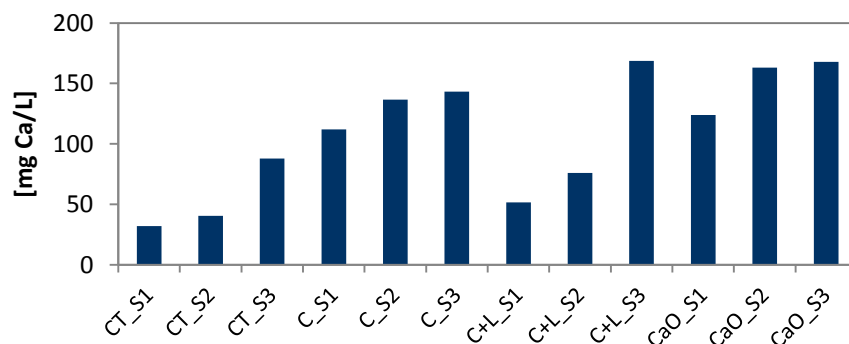


Figura 34. Concentração de Ca nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

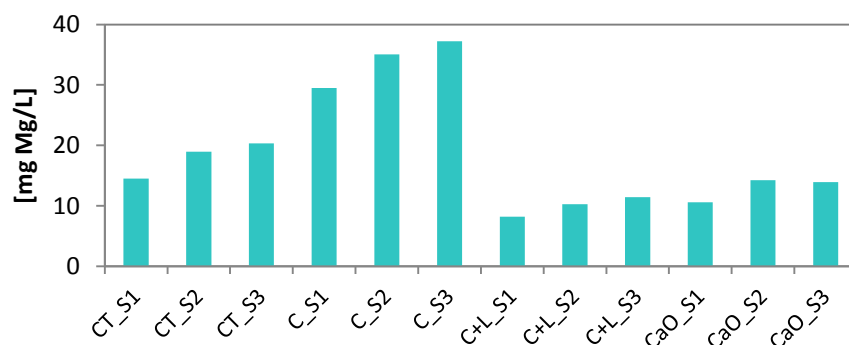


Figura 35. Concentração de Mg nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

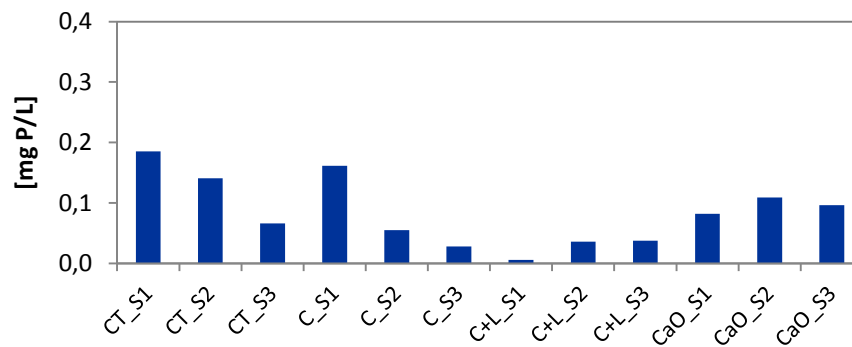


Figura 36. Concentração de P nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Da observação das figuras percebe-se que o elemento em que é menos perceptível o efeito dos tratamentos é o sódio, que aparece em concentrações ligeiramente superiores nos lixiviados dos solos tratados com C e C+L. O tratamento convencional com CaO não produz alterações visíveis. No K, a aplicação de cinza não produziu resultados visíveis. A combinação com lama biológica aumentou substancialmente a concentração de K, enquanto a aplicação de CaO produziu o efeito contrário, apesar de em menor escala. No Ca e Mg, o efeito da aplicação de cinza é especialmente notório, produzindo aumentos consideráveis nas suas concentrações face ao controlo. Para o Ca, os tratamentos com C+L e CaO são igualmente eficientes, favorecendo a lixiviação desse elemento, efeito que não se verifica no Mg, em que esses tratamentos reduziram a concentração no lixiviado desse elemento face ao CT. Finalmente, a concentração de P no lixiviado é reduzida para todas as colunas face ao controlo. Os tratamentos C e C+L são os mais eficientes na retenção desse elemento no solo.

A lixiviação dos macronutrientes não ocorre, mais uma vez, de forma contínua ao longo das semanas. A distribuição de quantidade (em massa) de cada macronutriente mobilizado por semana, para cada uma das colunas, pode ser observada na sequência da Figura 37 à Figura 41.

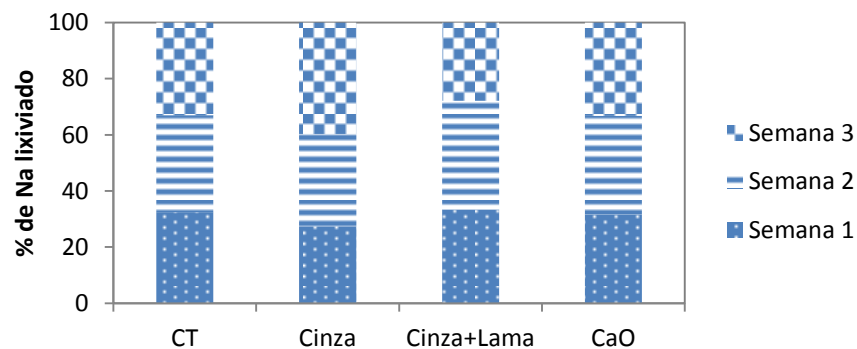


Figura 37. Distribuição da massa de Na lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

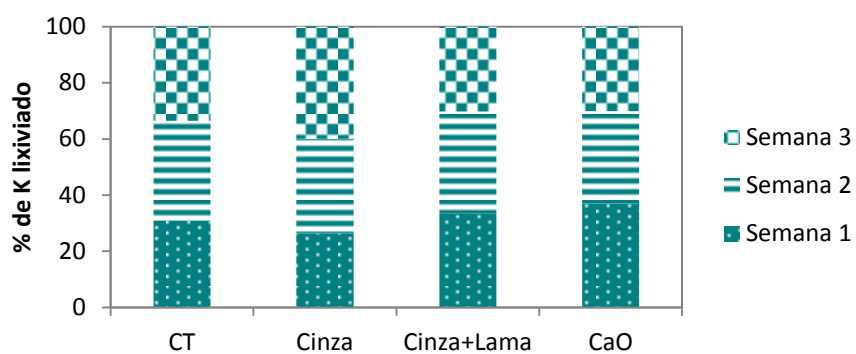


Figura 38. Distribuição da massa de K lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

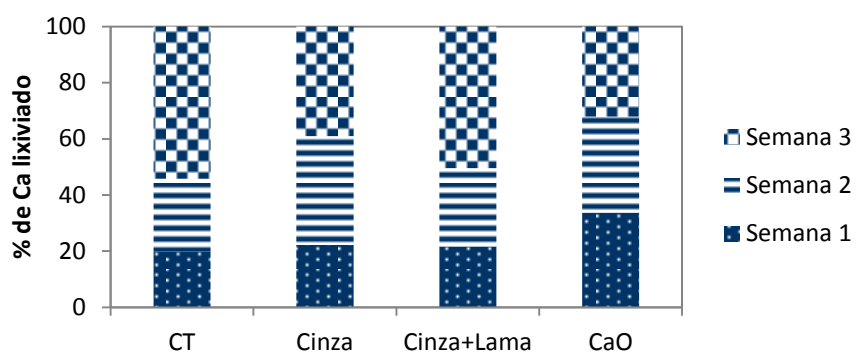


Figura 39. Distribuição da massa de Ca lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

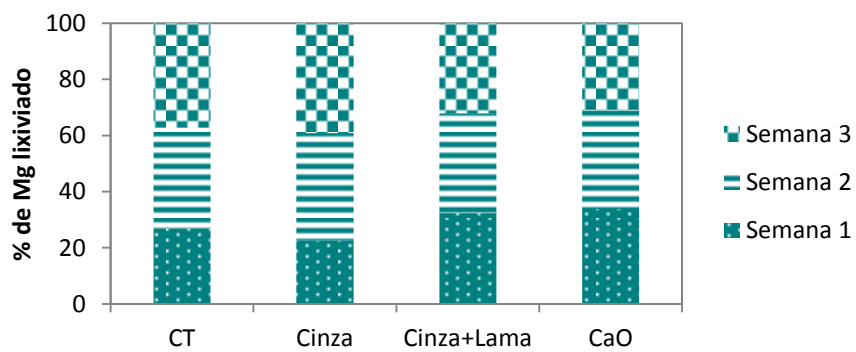


Figura 40. Distribuição da massa de Mg lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

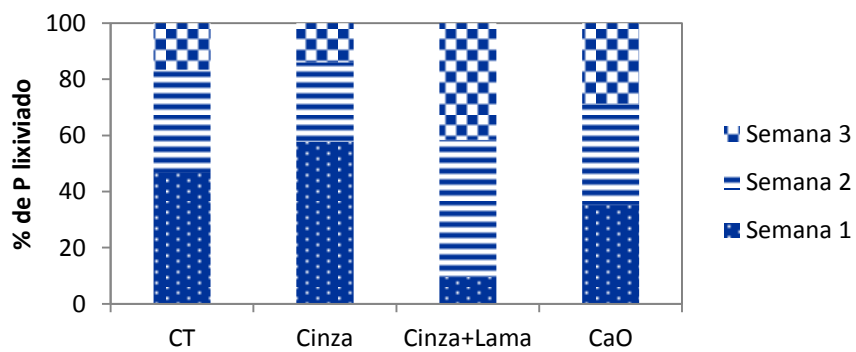


Figura 41. Distribuição da massa de P lixiviada por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

O elemento em que o tratamento parece afetar mais o seu processo de lixiviação é o fósforo. O tratamento com cinza parece aumentar ligeiramente a velocidade de lixiviação, verificando-se efeito claramente contrário quando se adiciona lama biológica. Nesse caso, a lixiviação de fósforo é retardada, concentrando-se a sua mobilização nas duas últimas semanas de ensaio. Nos outros quatro nutrientes, não parece haver um efeito muito notório dos tratamentos testados na prontidão de mobilização dos elementos para o lixiviado.

De seguida, na Figura 42 e na Figura 43 estão representados os resultados para os metais detetados, que são apenas Mn e Zn, pois não foi possível quantificar qualquer Fe ou Cu, ao contrário do que tinha acontecido no ensaio com o podzol. Mais uma vez, não foi ainda possível detetar qualquer quantidade de Ni, Cd, Cr ou Pb.

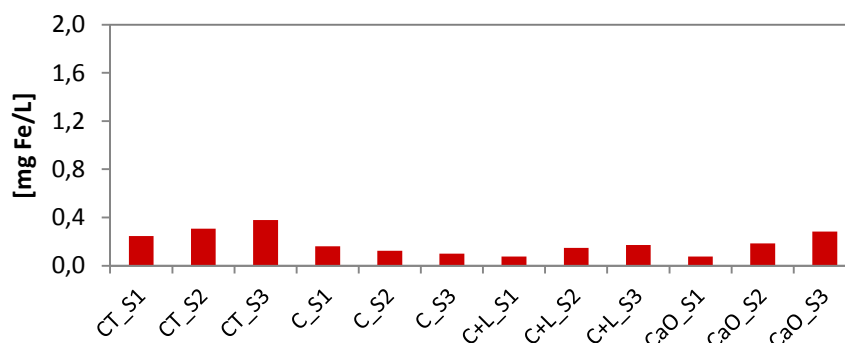


Figura 42. Concentração de Mn nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

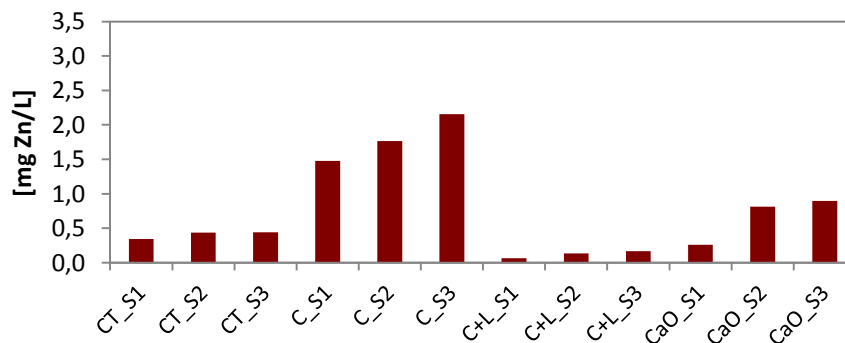


Figura 43. Concentração de Zn nos lixiviados (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Verifica-se que a aplicação de cinza reduz consideravelmente a concentração de Mn no lixiviado. Quando combinada com lama biológica, a sua aplicação parece perder alguma capacidade de retenção de Mn (resultado semelhante ao obtido no tratamento convencional), apesar de os valores de concentração serem, contudo, inferiores aos registados no controlo.

No caso do Zn, verifica-se tendência contrária, *i.e.*, a aplicação de cinza potencia um aumento drástico na concentração deste metal no lixiviado do solo. O mesmo efeito ocorre com a aplicação de CaO, apesar de em extensão completamente diferente. A aplicação de C+L parece ser o único método de tratamento que aprisiona o Zn no solo, reduzindo a sua concentração face ao lixiviado

do controlo. Na Figura 44 e na Figura 45 são ilustradas as distribuições percentuais de massa lixiviada ao longo das semanas de, respetivamente, Mn e Zn.

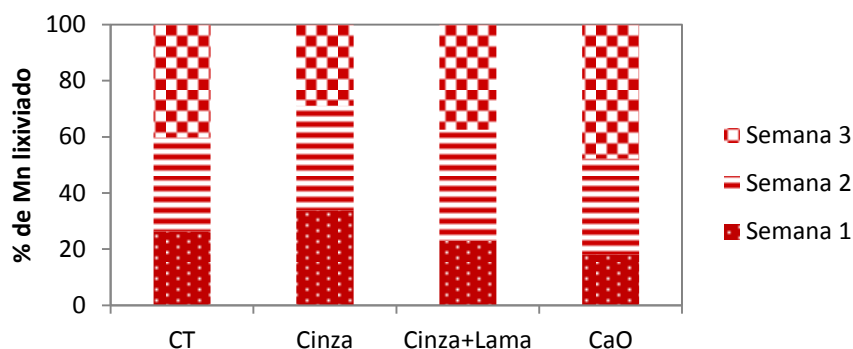


Figura 44. Distribuição da massa de Mn lixiviado por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

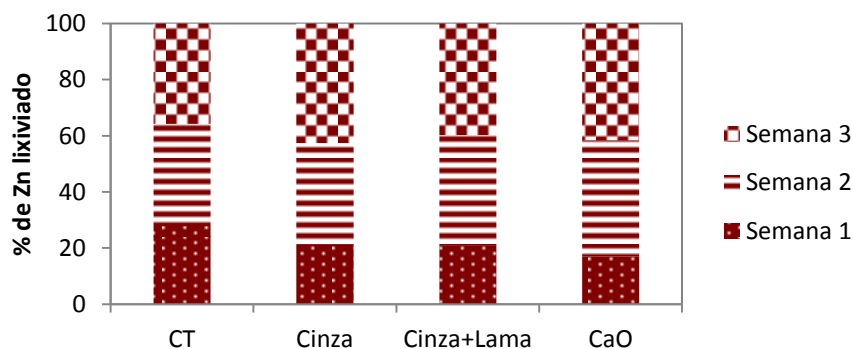


Figura 45. Distribuição da massa de Zn lixiviado por semana (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

A aplicação de cinza parece provocar um aumento (apesar de muito ligeiro) na velocidade de lixiviação de Mn, provocando o inverso no Zn. De resto, neste último metal todos os tratamentos retiveram um pouco o Zn nos primeiros dias de ensaio face ao verificado no controlo. No Mn, não se verifica um efeito muito perceptível nas colunas de solo que receberam aplicação de C+L e CaO.

### 3.2.3. Cambissolo – carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>

Na Figura 46 e na Figura 47 são representados, respetivamente, os resultados da análise de pH e condutividade elétrica dos lixiviados do cambissolo, tratado com a carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>.



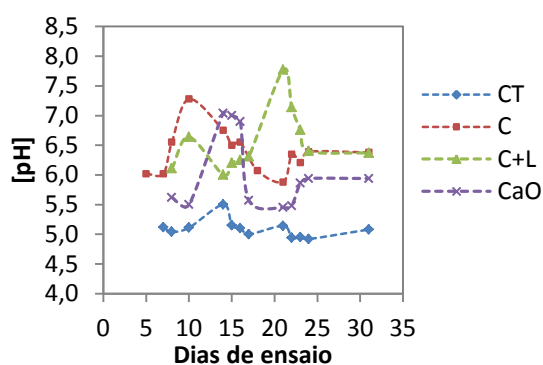


Figura 46. Evolução do pH dos lixiviados do cambissolo ( $7,5 \text{ ton.ha}^{-1}$ ) ao longo do ensaio

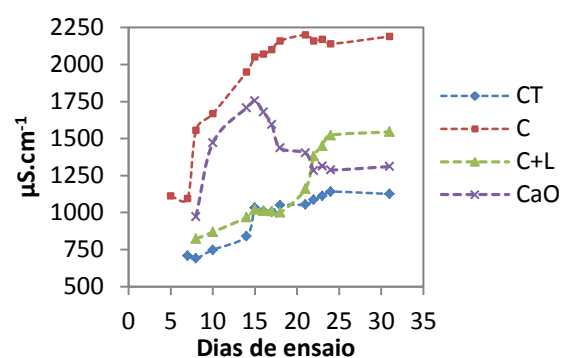


Figura 47. Evolução da condutividade elétrica dos lixiviados do cambissolo ( $7,5 \text{ ton.ha}^{-1}$ ) ao longo do ensaio

A análise das figuras permite observar, mais uma vez, que ambas as propriedades são alteradas com os tratamentos dados, tendo ambos tendência a aumentar. O aumento do pH dá-se de forma bastante pronunciada nos primeiros 10-15 dias de ensaio, tendo depois tendência a baixar ligeiramente, até encontrar um valor final estável. Quer os valores máximos quer os finais são bastante semelhantes entre tratamentos para esta carga mais elevada, sendo o mais elevado o do tratamento C+L.

Quanto à condutividade, verifica-se mais uma vez que todas as amostras, incluindo o controlo, revelam tendência de aumento nessa propriedade com o tempo, o que prova que essa é uma reação característica deste tipo de solo à lixiviação. Ao contrário do que acontecia na carga mais reduzida, neste ensaio consegue-se perceber uma clara diferença entre os diferentes tratamentos testados, com o de C+L a ser o que provoca comportamento menos alterado face ao CT. O tratamento convencional com cal provoca um aumento muito acentuado na primeira metade do ensaio, tendendo depois esse valor a reduzir-se até um valor constante entre o do CT e do C+L. O tratamento com cinza revela-se assim o que mais alteração provoca, levando a condutividade do solo a aumentar para mais do dobro da do CT.

Seguidamente, são apresentados, entre a Figura 48 e a Figura 52 os valores de concentração de macronutrientes nos lixiviados (mg elemento/l de lixiviado recolhido) ao longo das (3) semanas de duração da aplicação dos materiais de estudo (Controlo – CT; Cinza – C; Cinza+Lama biológica – C+L; Agente de calagem – CaO) acompanhada de recolha e armazenamento de lixiviado semanal (S1, S2 e S3).

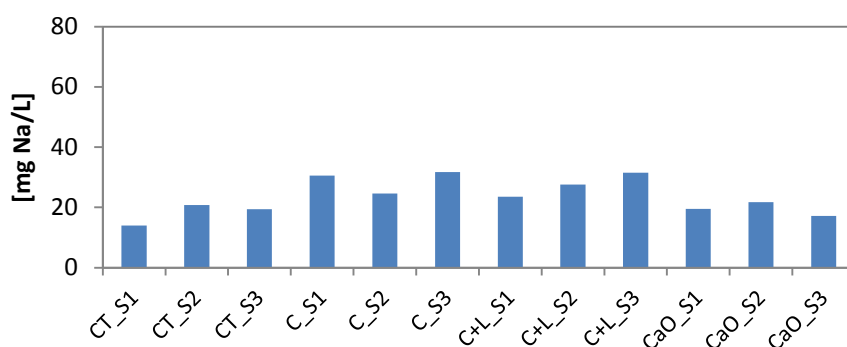


Figura 48. Concentração de Na nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

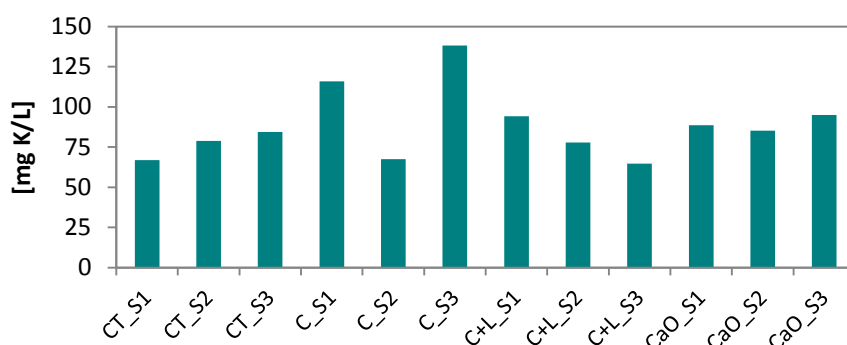


Figura 49. Concentração de K nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

No que ao Na diz respeito, a aplicação de cinza (quer isoladamente quer combinada com lama biológica) provocou o aumento da concentração deste nutriente no lixiviado, efeito que não se verifica com a aplicação de cal. Ao analisar os resultados do K, percebe-se que, mais uma vez, o tratamento com cinza é o que mais faz aumentar a concentração de elemento no lixiviado. Perante a concentração já elevada no lixiviado do controlo, os tratamentos com C+L e com CaO não provocam efeito tão notórios.

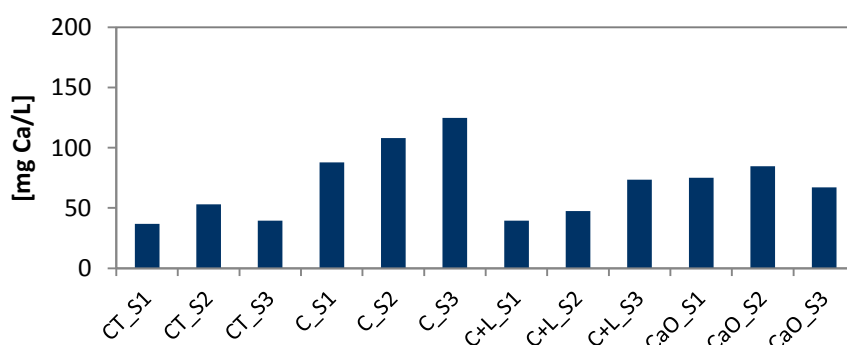


Figura 50. Concentração de Ca nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

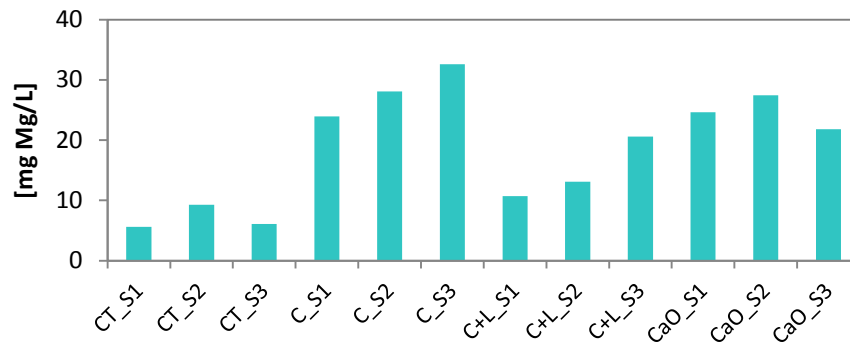


Figura 51. Concentração de Mg nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

No Ca e Mg observam-se tendências de certa forma semelhantes: a cinza provoca um aumento bastante considerável das suas concentrações, cada vez maiores com o avançar da lixiviação; tratamento C+L aumenta apenas ligeiramente, sendo o tratamento que menos efeito provoca deste ponto de vista, inferior ao de CaO.

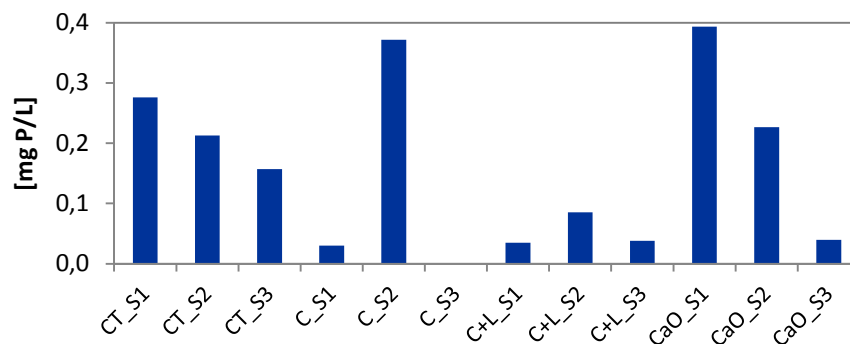


Figura 52. Concentração de P nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Finalmente, os dados de fósforo revelam um efeito muito pronunciado do CaO, o que, face à inexistência de P na cal, revela, à semelhança de outros resultados já ilustrados, que a mobilização de elementos para o lixiviado é afetada não só pelo aumento desses elementos provocado pela sua adição através do produto de tratamento (particularmente a cinza e a lama biológica), mas também pela alteração de pH do solo, que o torna mais propício a mobilizar certos elementos. A cinza também provocou aumento significativo de concentração de P no lixiviado, mas mais localizado no tempo, na segunda semana. A adição de cinza e lama combinadas é o único método que não faz aumentar o P no lixiviado.

Seguidamente, entre a Figura 53 e a Figura 57 é possível observar a tendência de lixiviação dos nutrientes analisados, analogamente ao que já foi apresentado para os dois ensaios anteriores.

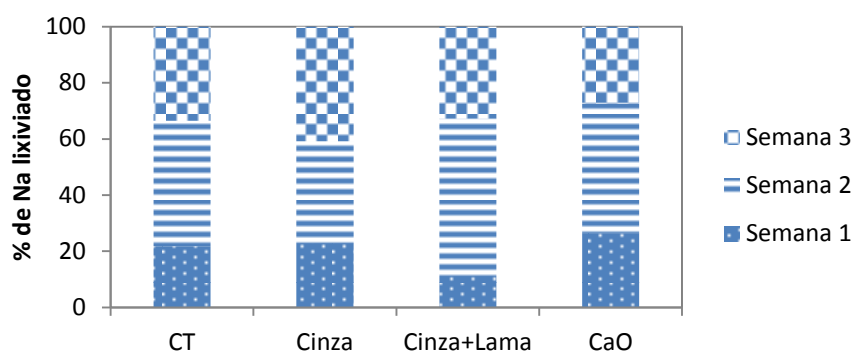


Figura 53. Distribuição de massa de Na lixiviado por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

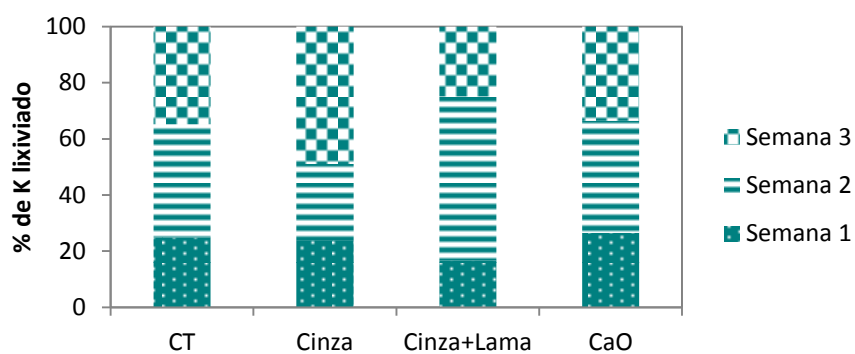


Figura 54. Distribuição de massa de K lixiviado por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Para o Na e K, verifica-se que a cinza não parece ter grande efeito no “ritmo” de lixiviação. O CaO acelera muito ligeiramente a mobilização destes elementos, enquanto o tratamento com C+L é o único que retém Na e K durante os primeiros dias, ocorrendo a sua lixiviação preferencialmente na segunda semana de ensaio.

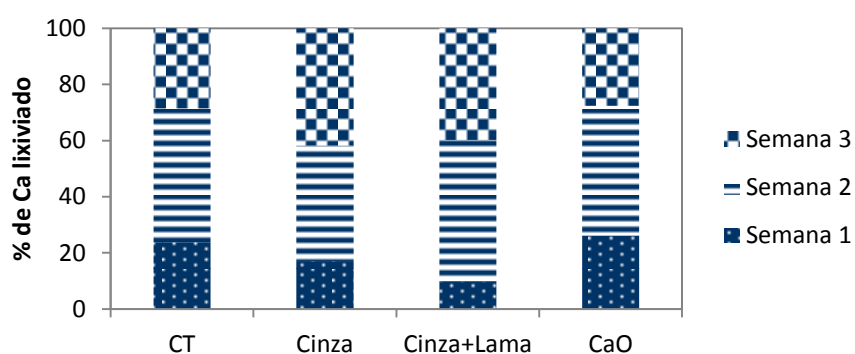


Figura 55. Distribuição de massa de Ca lixiviado por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

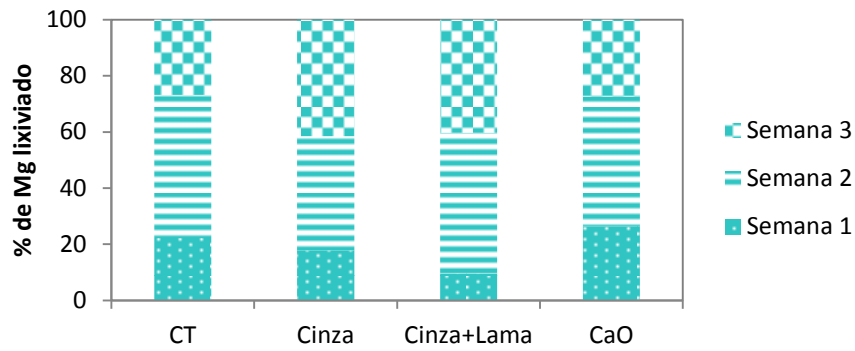


Figura 56. Distribuição de massa de Mg lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Para o Ca e Mg, é o tratamento convencional que parece não influenciar este parâmetro, enquanto os tratamentos com C e C+L “atrasam” o processo de lixiviação.

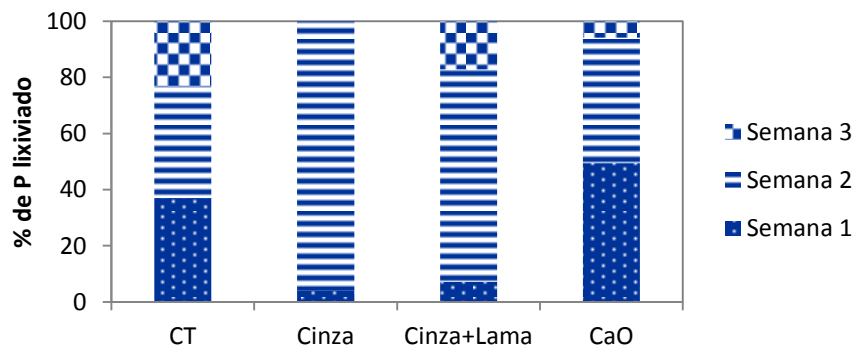


Figura 57. Distribuição de massa de P lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Finalmente, quanto ao comportamento do P, a Figura 57 permite observar um efeito muito pronunciado da aplicação, com ou sem adição de lama biológica, ocorrendo toda a lixiviação praticamente na segunda semana. O tratamento com CaO parece fazer o contrário, mobilizando mais P logo no início do processo de lixiviação relativamente ao que ocorre no solo de controlo.

De seguida, estão representados os valores de concentração dos metais nos lixiviados entre a Figura 58 e a Figura 60.

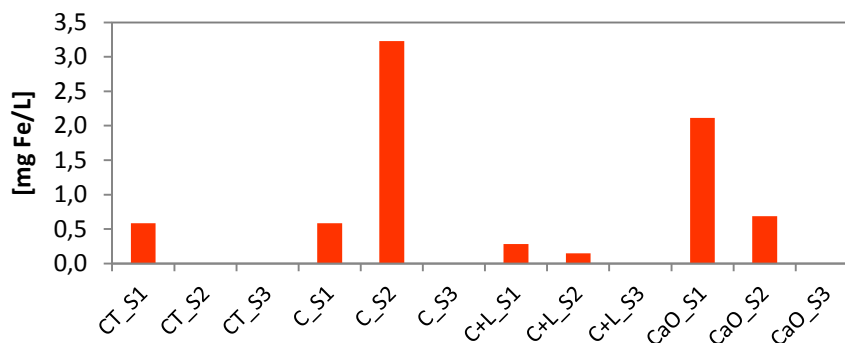


Figura 58. Concentração de Fe nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

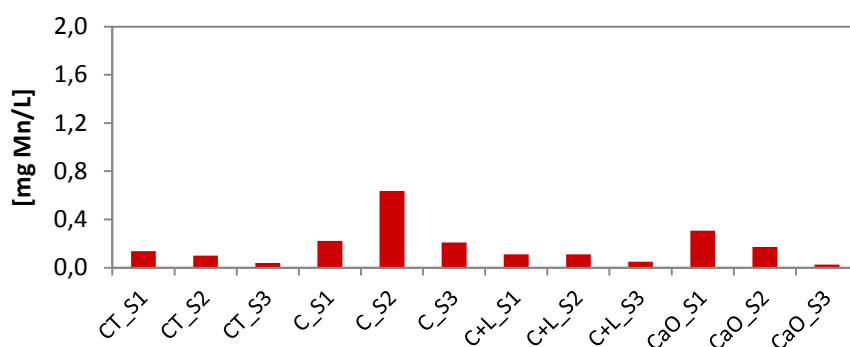


Figura 59. Concentração de Mn nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

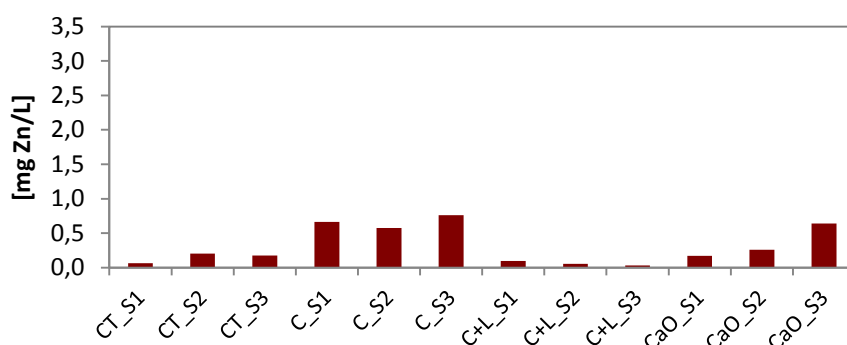


Figura 60. Concentração de Zn nos lixiviados (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Verifica-se que a aplicação de cinza provoca o aumento de todos os metais testados (e detetados). No caso particular do Fe, que não aparecia no ensaio com a carga mais reduzida, é agora quantificável em pelo menos uma semana de lixiviado em cada coluna de solo. Com esses resultados, observa-se que a cinza aumenta a sua concentração mais do que o CaO, enquanto o tratamento combinado C+L parece “dosear” a libertação deste metal, levando a que cada semana apresente um valor sempre inferior ao registado no controlo. A tendência geral repete-se para o Mn e o Zn, com aumento considerável das concentrações nos lixiviados das colunas de solo tratadas com cinza, superior ao aumento registado nas colunas tratadas com CaO, e pouca alteração provocada pelo tratamento combinado C+L neste parâmetro.

Convém ter em conta que as reduzidas concentrações dos elementos em questão representam dados obtidos por leituras de absorvância próximas do limite de deteção do método utilizado, pelo que estas tendências podem não representar nenhum facto, sendo afectadas pelo erro inerente à medição nessas condições.

Entre a Figura 61 e a Figura 63 estão ilustrados os comportamentos do processo de lixiviação de metais neste ensaio.

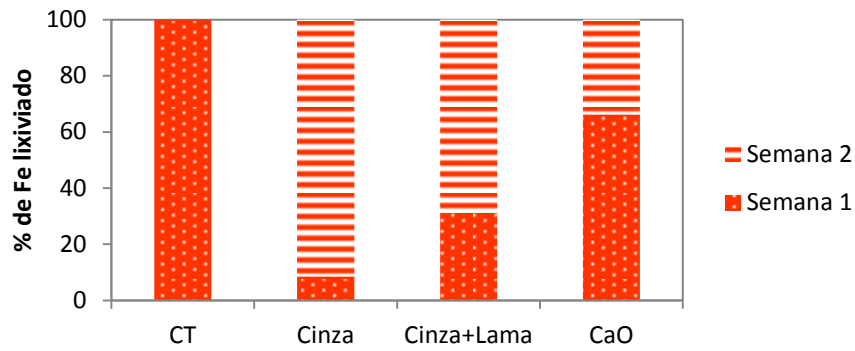


Figura 61. Distribuição de massa de Fe lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

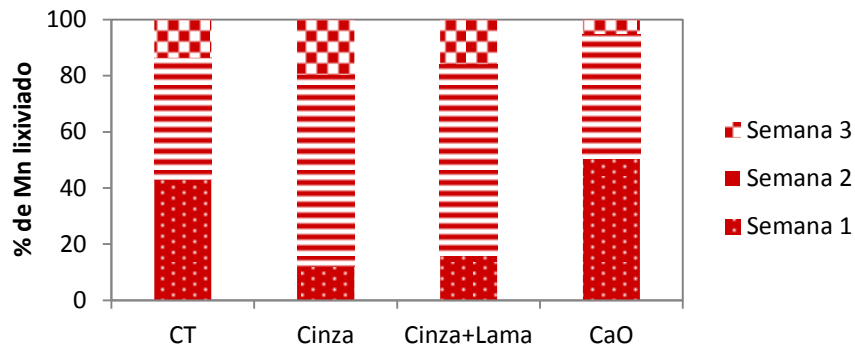


Figura 62. Distribuição de massa de Mn lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

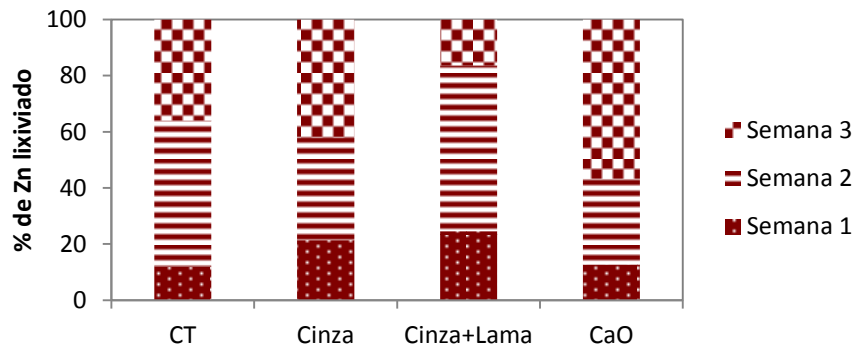


Figura 63. Distribuição de massa de Zn lixiviada por semana (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

No seguimento do que tinha sido já reportado, todo o Fe lixiviado pelo solo de controlo é registado logo à primeira semana de ensaio. Nos solos tratados, existe algum efeito de retenção dessa lixiviação, particularmente eficiente no tratamento com CaO. Para o Mn, os tratamentos que envolveram cinza provocaram a acumulação desse elemento no lixiviado da segunda semana de tratamento. Quanto ao Zn, ocorre um aumento na quantidade deste metal nos lixiviados iniciais, algo que não ocorre, antes pelo contrário, no tratamento com CaO.

### 3.3. Caracterização final do solo tratado

Nesta secção serão apresentados os resultados das análises efetuadas aos perfis de solo tratados, depois de retirados dos lisímetros, separados em três camadas e sujeitos ao processo de pré-tratamento explicitado em 2.5.4. Tais análises envolvem pH, condutividade elétrica, distribuição granulométrica, quantificação de nutrientes e metais disponíveis, e ainda a avaliação de alterações à capacidade de campo do solo tratado com cinza.

#### 3.3.1. Podzol – carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>

Na Figura 64 estão representados os resultados de pH das colunas de solo tratado, nas três camadas de profundidade estudadas. Estão ainda representados os valores de pH do solo inicial, tal como recolhido no campo, em Vilamar. Tais resultados tinham já sido reportados em 3.1.1 (v. Tabela 19). Mais uma vez se recupera a nomenclatura adotada, em que, doravante, “In” designa o solo inicial, tal como recolhido no campo (depois de ser submetido ao processo descrito em 2.5.4); “CT” designa o solo de controlo, apenas sujeito ao processo de lixiviação em coluna; “C” designa o solo tratado com cinza; “C+L” designa o solo tratado com a mistura de cinza e lama biológica e “CaCO<sub>3</sub>” designa o solo tratado com o referido agente de calagem.

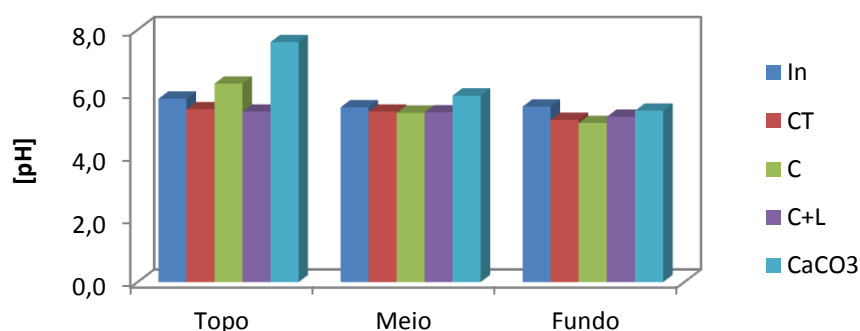


Figura 64. pH do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Pela análise da Figura 64, verifica-se um aumento de pH nas colunas de solo tratado com cinza e com CaCO<sub>3</sub> para o topo dos ditos perfis. O tratamento com C+L não surtiu efeito positivo no solo, sendo o pH ligeiramente mais baixo que o inicial. O facto de que o pH do controlo ser mais baixo que o do solo inicial revela que o próprio processo de lixiviação tende a provocar esse efeito, o que ajudará a explicar alguma ineficiência dos tratamentos neste parâmetro, apesar de surpreendente. Além disto, observando os resultados em profundidade, verifica-se que o CaCO<sub>3</sub> é o único material que provoca alteração positiva em todo o perfil de solo, resistindo ao efeito de lixiviação.

Na Figura 65 estão representados os resultados da determinação da condutividade elétrica das mesmas amostras de solo tratado, bem como os valores iniciais.



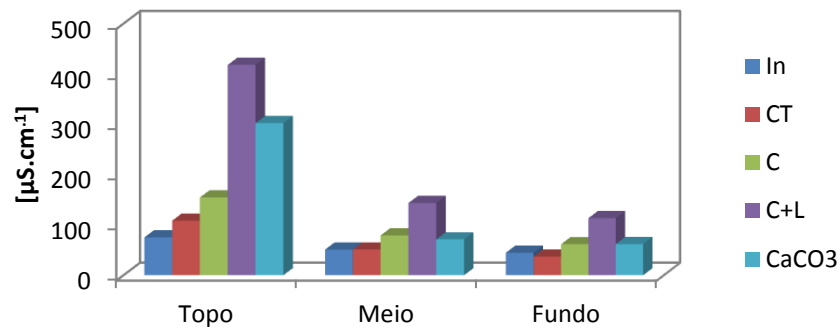


Figura 65. Condutividade elétrica do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

A Figura 65 ilustra claramente o aumento dessa propriedade em todas as camadas de todos os perfis de solo tratados. Esse efeito é particularmente acentuado no topo, onde os materiais são aplicados, sendo o tratamento com C+L o que maior alteração provoca, seguido do tratamento com CaCO<sub>3</sub>. Nas camadas subseqüentes, o efeito da aplicação de cinza equipara-se ao da aplicação de CaCO<sub>3</sub>.

Na sequência entre a Figura 66 e a Figura 69 estão ilustrados os resultados da análise de granulometria dos solos pós-tratamento, efetuadas com vista a tentar perceber alguma alteração nessa característica intrínseca do solo pela aplicação destes materiais, nomeadamente a cinza, bem como o efeito do processo de lixiviação em si.

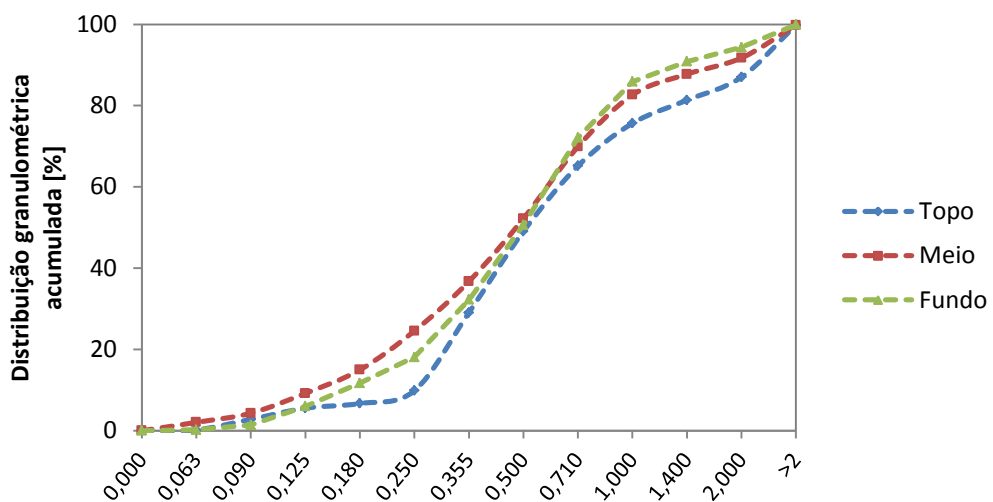


Figura 66. Distribuição granulométrica do solo de controlo pós-lixiviação - Podzol

Pela análise da figura, verifica-se que o processo de lixiviação em si não provocou alterações de grande escala no solo de controlo face ao inicial (v. Figura 9). Verifica-se que as classes de granulometria dominante se mantêm as mesmas (entre 0,250 e 0,710mm, para todas as camadas). Verifica-se que 50% das partículas apresentam granulometria inferior a 0,500mm, para

todas as camadas. O  $D_{90}$  encontra-se sensivelmente no limite dos 2mm, significando que cerca de 90% das partículas se encontram abaixo desse valor de granulometria.

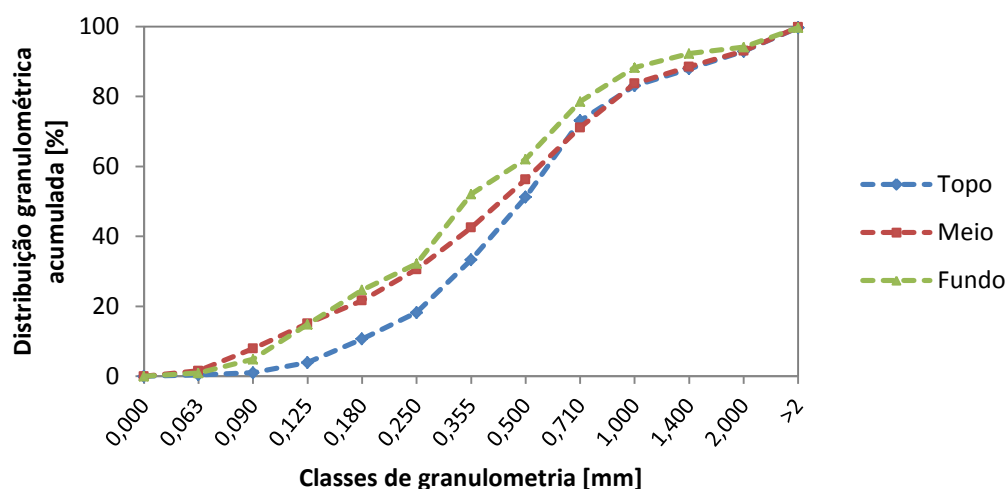


Figura 67. Distribuição granulométrica do solo tratado com cinza (Podzol – 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

A comparação entre a Figura 67 e a Figura 9 não permite observar diferenças consideráveis no “aspecto geral” da distribuição granulométrica do solo. As classes dominantes, independente da camada, continuam a ser as que compreendem as partículas entre 0,250 e 0,710mm. Contudo, para as classes incluídas entre esses limites, parece ter havido uma ligeira deslocação de fração de partículas entre [0,50;0,710[ para as classes entre 0,250 e 0,500, no que ao topo diz respeito, como se verifica pela acentuação do declive da curva representada. Nas camadas mais profundas, as frações dessas classes dominantes são agora mais pequenas, havendo um incremento na fração de partículas que compõem as classes de granulometria mais fina. Assim, a distribuição granulométrica respeita a mesma tendência, não apresentando alterações óbvias, apesar de haver algum deslocamento da “curva” para as zonas de granulometria mais fina. De resto, o  $D_{50}$  parece indicar que metade das partículas das camadas de topo e meio têm granulometria inferior a 0,500mm, ao passo que na camada de fundo, esse valor é atingido abaixo dos 0,355mm. Com o objetivo de perceber se essa alteração influenciou ou não a capacidade de retenção de água do solo tratado, são apresentados nesta fase os resultados desse teste, a observar na Tabela 28.

Tabela 28. Caracterização física do solo tratado com cinza (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

	$P_{Total}$ [Lvazios/Lsolo]	$P_{Eficaz}$ [Lvazios circulação/Lsolo]	CRE [LH <sub>2</sub> O/Lsolo]	CC [kg H <sub>2</sub> O/kg ss]
<b>Solo tratado</b>	0,28	0,05	0,23	0,19

Comparando os resultados acima com os da Tabela 18 verifica-se que as propriedades físicas do solo sofreram alterações consideráveis, tendo a porosidade (total) reduzido bastante, o

que acabou por refletir também alterações na CRE e CC, com reduções bastante acentuadas. Assim, a ligeira alteração na granulometria talvez tenha mesmo afetado as principais propriedades físicas do solo, no que à sua capacidade de circulação e retenção de água diz respeito, apesar de o mais provável ser dever-se esta alteração ao processo de lixiviação propriamente dito, e não tanto a alguma ligeira alteração que este tenha provocado na granulometria do solo. Convém considerar ainda que essa alteração na granulometria não advém exclusivamente da lixiviação, podendo resultar de alguma alteração involuntária de desagregação de partículas devido à permanência do solo no lisímetro, saturado, durante mais de um mês ou devido à preparação das amostras para o teste, ou mesmo devido a alguma má homogeneização da amostra, levando potencialmente a perda de garantia de que a amostra de teste é perfeitamente representativa do total.

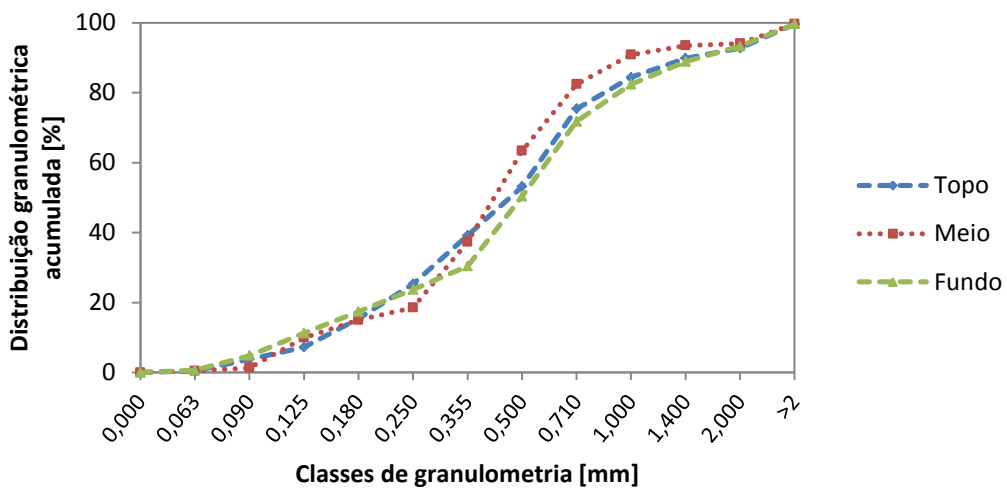


Figura 68. Distribuição granulométrica do solo tratado com C+L (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

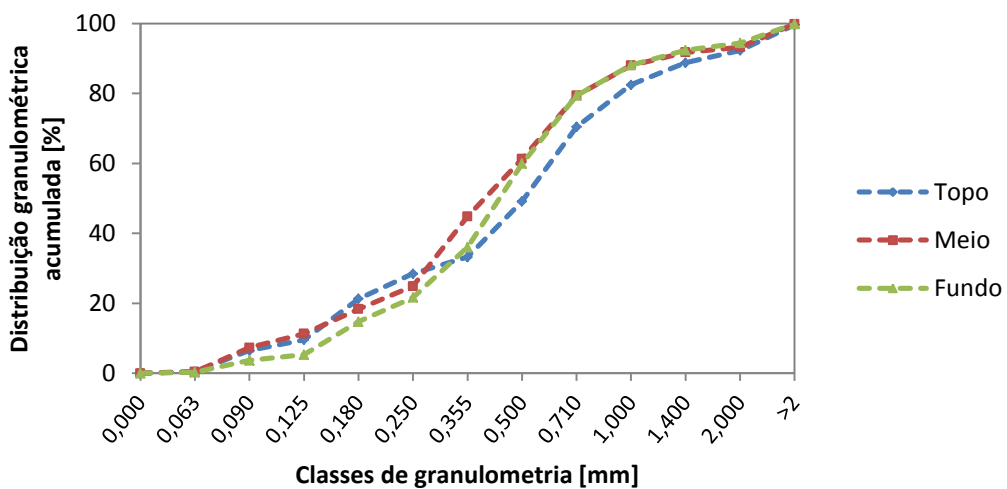


Figura 69. Distribuição granulométrica do solo tratado com CaCO<sub>3</sub> (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

A observação da Figura 68 não permite observar nenhuma alteração de maior na tendência da distribuição granulométrica do solo tratado face à do solo inicial. Verifica-se no entanto, e mais uma vez, uma certa nivelção das classes (declives menos acentuados), com menor predominância das classes de granulometria entre 0,250 e 0,710, havendo maiores frações de solo nas camadas de granulometria inferior a 0,180. Na Figura 69 é possível observar (tenuemente) que também para o tratamento com  $\text{CaCO}_3$  se verifica uma atenuação da predominância de partículas com granulometria entre 0,250 e 0,710, verificando-se novamente um aumento nas frações de granulometria abaixo de 0,180 (maior declive nessa zona, face ao observado na distribuição granulométrica do solo original). Para ambos os tratamentos, e para todas as camadas, 50% das partículas encontra-se nos intervalos de granulometria até 0,500mm.

Na sequência da Figura 70 à Figura 78 estão ilustrados os resultados da determinação da fração de nutrientes no solo tratado, obtidos por ambas as técnicas de extração utilizadas.

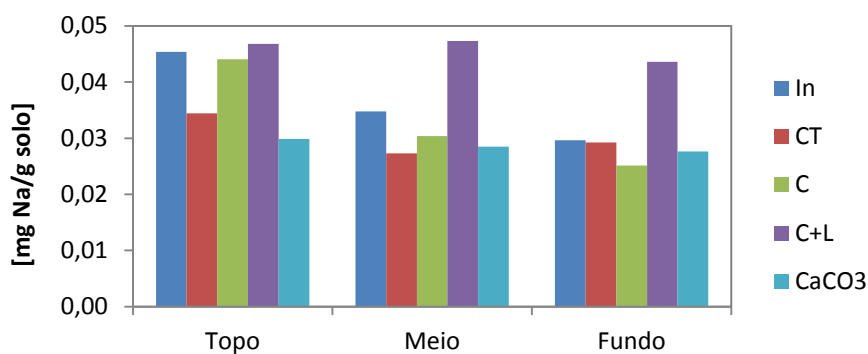


Figura 70. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>) – E. Aq.

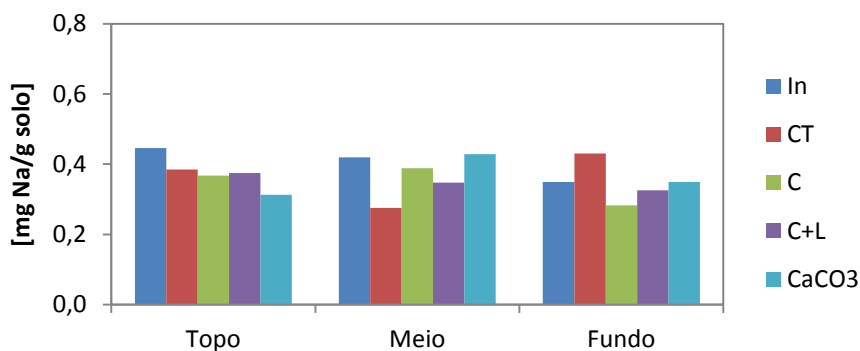


Figura 71. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

As figuras revelam tendências ligeiramente distintas. Os resultados obtidos pela extração aquosa indicam que a fração de Na solúvel aumentou em todas as camadas do solo tratado com C+L, tendo os outros tratamentos produzido um efeito de ligeiro decréscimo da fração desse nutriente. O solo de controlo revela uma fração inferior ao inicial nas camadas de topo e meio, pelo esse decréscimo se explicará, em parte, pela lixiviação.

A extração de Mehlich III revela que todos os tratamentos provocaram uma contração ligeira na fração de Na disponível no solo. Mais uma vez, a lixiviação provoca uma diminuição por si própria nas primeiras camadas, sendo o valor registado no solo tratado semelhante (topo) ou superior (meio) ao registado no controlo (tratamento a sobrepor-se ao efeito de lixiviação, algo que não acontece em maior profundidade).

A redução registada no solo ajuda a entender o aumento de concentração deste nutriente nos lixiviados de todos os solos tratados, foi aí que o aumento esperado de Na se revelou (v. Figura 14, pág. 57).

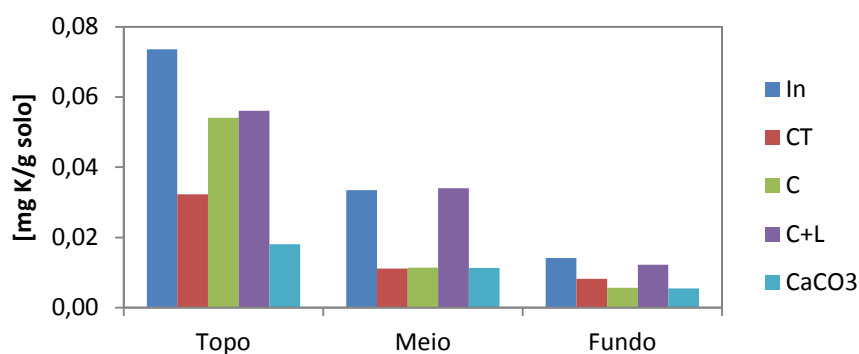


Figura 72. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. Aq.)

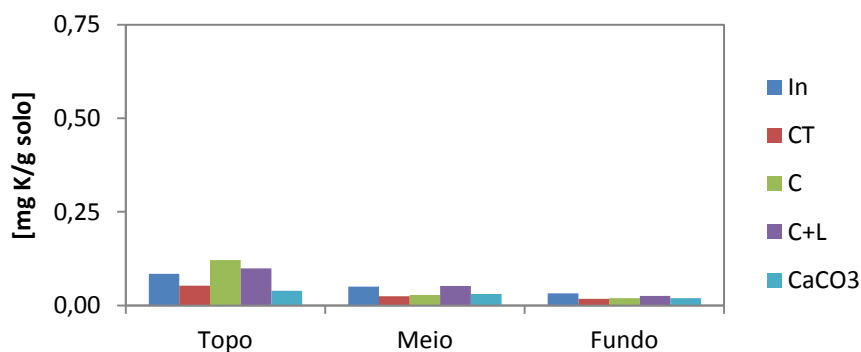


Figura 73. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

Mais uma vez, os dois métodos de extração induzem a análises diferentes. Nos solos extraídos pela extração aquosa, verifica-se que a fração de K diminui em todos os solos tratados, especialmente no tratado com CaCO<sub>3</sub>. O tratamento com C+L, em profundidade, é o que mais minimiza esse efeito. O CT revela valores bastante inferiores ao inicial, o que permite ter noção da influência do processo de lixiviação nestes resultados.

Os solos extraídos pela técnica de Mehlich revelam uma tendência de resultado positivo no que à fração de K disponível diz respeito, com os tratamentos com C e C+L a provocarem aumento na fração desse elemento, face ao topo do solo inicial, sendo o aumento ainda mais elevado quando comparado com o CT. Em profundidade esse efeito desaparece, sendo a fração de K na camada intermédia semelhante no solo tratado com C+L e no inicial, e inferior em todos

os outros solos. Na camada a maior profundidade, a fração de K reduziu com o tratamento face ao estado inicial do solo. Estes resultados suportam o aumento da concentração de K nos lixiviados deste solo quando sujeito a tratamento com C ou C+L (v. Figura 15, pág. 57), de forma análoga ao registado no Na.

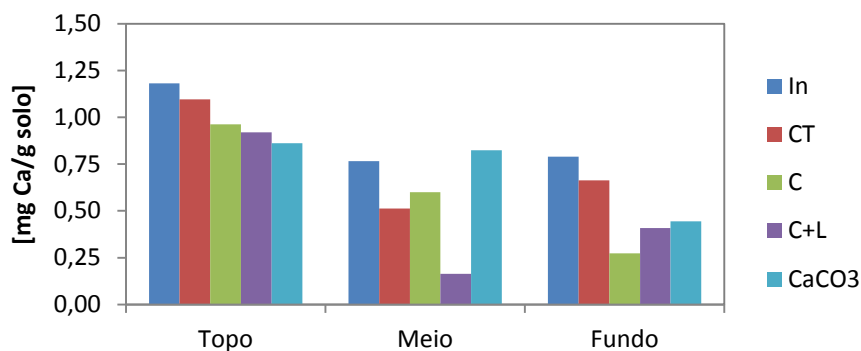


Figura 74. Fração mássica de Ca no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

A aplicação dos materiais estudados promoveu alguma redução do Ca no solo, sendo o efeito especialmente pronunciado em profundidade. O próprio processo de lixiviação contribui para esse efeito, tal como já reportado. A aplicação de cinza isoladamente parece, ainda assim, produzir efeitos mais positivos do que a aplicação combinada com lama biológica, quando observado o panorama geral das três camadas. O CaCO<sub>3</sub> provoca, na camada intermédia, um ligeiro aumento, algo que terá mais a ver com a natural presença do elemento Ca nesse produto do que com alterações do solo propriamente dito. A maior riqueza natural deste solo neste elemento ajuda a justificar que não se verifiquem alterações de maior, ocorrendo aumento de cálcio, sim, mas apenas nos lixiviados (v. Figura 16, pág. 57). A análise de Ca apenas é feita considerando a extração de Mehlich III devido à natural contaminação das extrações aquosas nesse elemento, devido à presença de CaCl<sub>2</sub> na água de extração (v. 2.5.8).

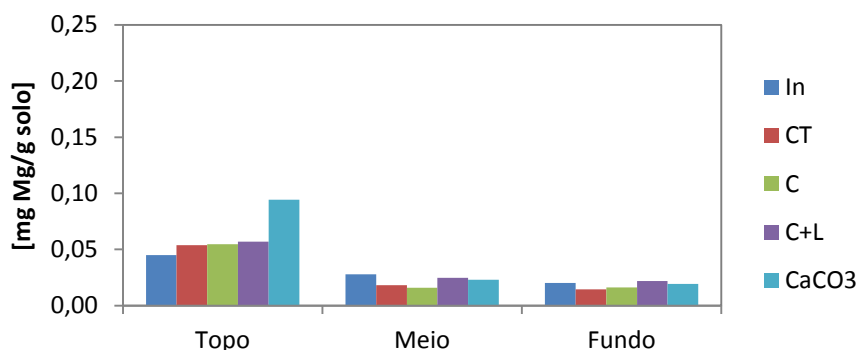


Figura 75. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. Aq.)

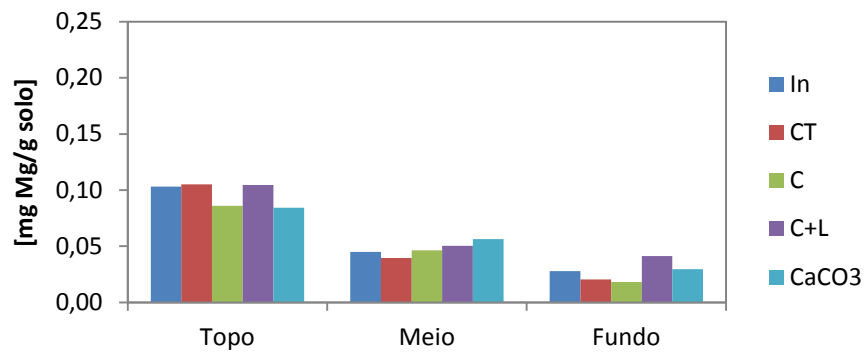


Figura 76. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

O tratamento com C+L parece ter sido o mais eficiente no aumento de Mg biodisponível no solo, mantendo, ou até aumentando ligeiramente, a fração deste nutriente em todas as camadas de solo (independentemente da técnica de extração utilizada). O tratamento com cinza parece provocar uma ligeira redução do teor deste nutriente nos solos abaixo da camada mais superficial. Nessa camada, dos dois métodos de extração resultam resultados contraditórios, pelo que é difícil tirar uma conclusão absoluta, o mesmo acontecendo com os resultados do tratamento com CaCO<sub>3</sub>, que apresenta tendências algo contraditórias entre os métodos. O Mg parece ser um elemento menos sujeito a alterações provocadas exclusivamente pelo processo de lixiviação, não havendo diferenças de maior entre o solo inicial e o controlo, apesar de se ter já verificado já anteriormente que os tratamentos aplicados aumentam a concentração de Mg nos lixiviados (v. Figura 22, pág. 59).

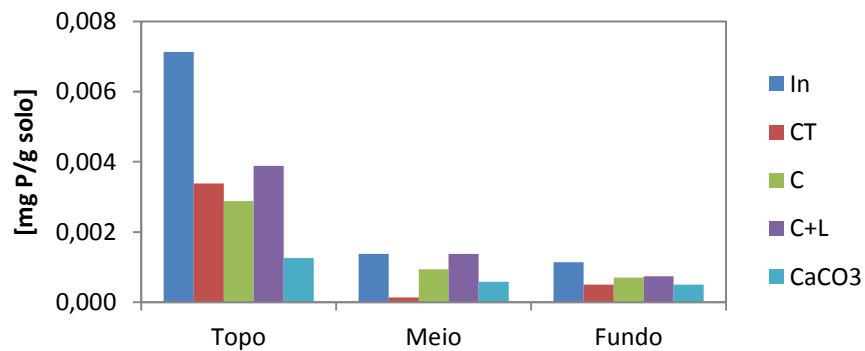


Figura 77. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. Aq.)

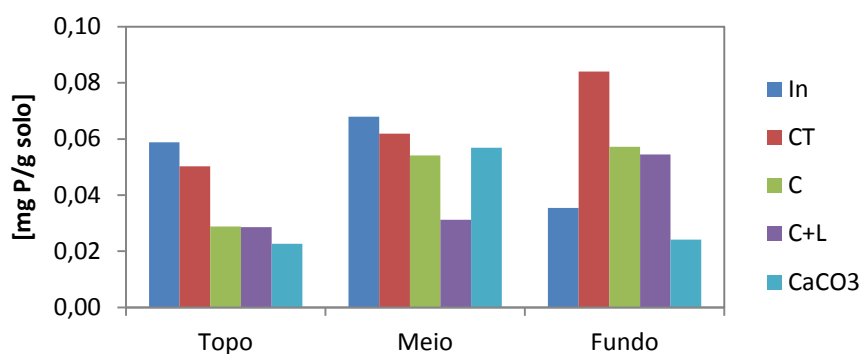


Figura 78. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

A fração de P no topo da coluna de solo reduziu ligeiramente com o processo de lixiviação, tendo reduzido consideravelmente nos solos tratados (para cerca de metade do valor inicial), sendo essa tendência particularmente visível na extração aquosa. Convém notar, contudo, que o valor numérico dos resultados obtidos pela extração aquosa (elementos solúveis em água) é sensivelmente 10 vezes inferior ao da extração de Mehlich III, pelo que, perante valores tão reduzidos, se corre o risco de ver aumentado o erro associado à leitura. Com a profundidade, este efeito não é tão notório, apresentando a camada de maior profundidade do solo (extraído pela solução de Mehlich) tendência inversa, *i.e.*, registou-se um aumento na fração de P no solo para o solo tratado com C e C+L (bem como no CT). Como foi visto anteriormente (v. Figura 18, pág. 58), apenas o tratamento com cinza aumentou um pouco a concentração de P nos lixiviados dos solos de estudo neste ensaio, pelo que se esperava que esse incremento de P ocorresse no solo. Os resultados da Figura 77 e da Figura 78 são, assim, indicadores de efeito ligeiramente negativo neste nutriente. Contudo, convém notar que a eficácia da fertilização em fósforo depende do processo de fixação do fósforo, que é altamente complexo e variável com o tipo de solo (UNIDO e IFDC, 1996), o que pode ajudar a explicar estas tendências. Além disso, para os perfis tratados com cinza, o P parece ser mais reduzido nas camadas onde o Ca sofre maior incremento fruto do tratamento, o que pode sugerir que se verifica a hipótese levantada por Nkana *et al.* (1997), de que o Ca ajudaria a reduzir a fracção disponível de P.

Seguidamente, entre a Figura 79 e a Figura 85 estão representados os resultados da determinação de fração de metais presentes nos solos finais, após-lixiviação.



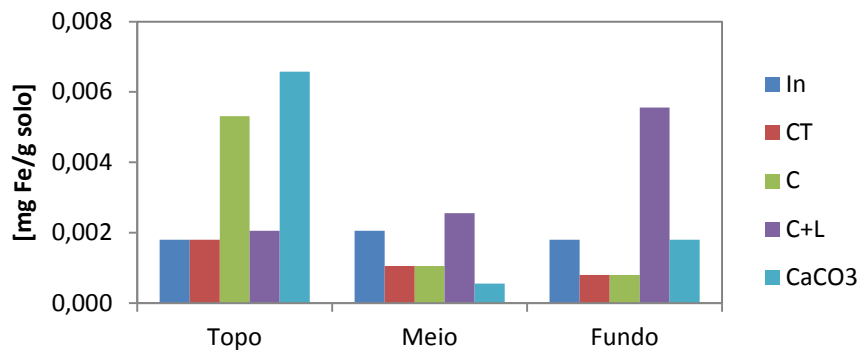


Figura 79. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. Aq.)

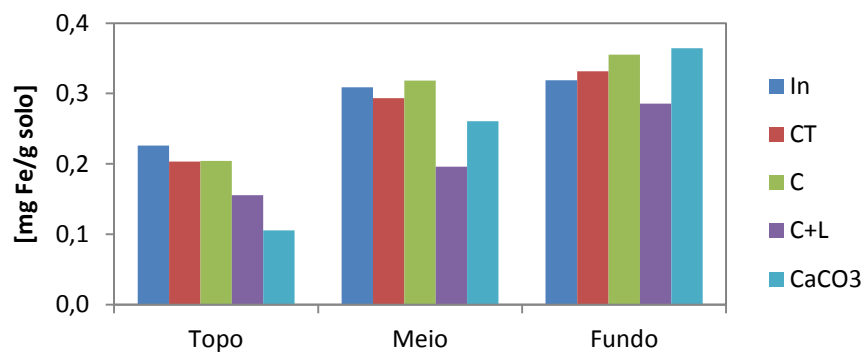


Figura 80. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

Se se observar a Figura 79, os materiais aplicados ao solo parecem ter provocado um aumento de Fe no solo tratado com C+L em todas as camadas. Os tratamentos com C ou CaCO<sub>3</sub> provocaram aumentos consideráveis, mas apenas na camada superficial, onde o efeito do tratamento combinado C+L é menor. À exceção desse tratamento, de resto, todos produzem efeitos mais reduzidos com o aumento de profundidade, facto a que não será alheia a redução do CT também em profundidade.

A Figura 80 revela uma tendência contraditória, o efeito potenciador de Fe torna-se progressivamente superior em profundidade, independentemente do tratamento. A camada de topo é mesmo a única em que o efeito do tratamento com cinza é de redução de Fe. Com a profundidade e o “avançar” do processo de lixiviação, o aumento de Fe torna-se notório, sendo que a aplicação de lama parece impedir o aumento de Fe no solo. Quando observados estes resultados à luz do que já tinha sido verificado na Figura 24 (v. pág.60), percebe-se que não só a redução na concentração de Fe nos lixiviados é contrabalançada por este aumento no solo, como essa redução nos lixiviados do solo tratado com C+L, aliada aos resultados acima discutidos, levam a concluir que a lama é altamente eficiente em imobilizar o Fe, não permitindo a sua disponibilização em grandes quantidades o que, para solos por natureza ricos em Fe, pode ser um efeito de controlo positivo, podendo tornar-se negativo quando se trata de solos com carência de Fe.

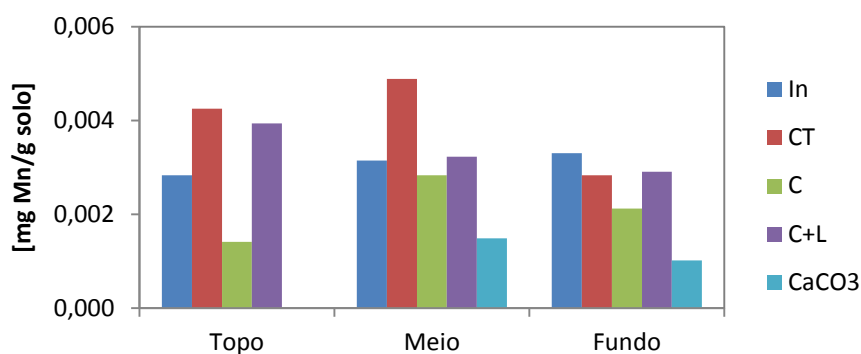


Figura 81. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. Aq.)

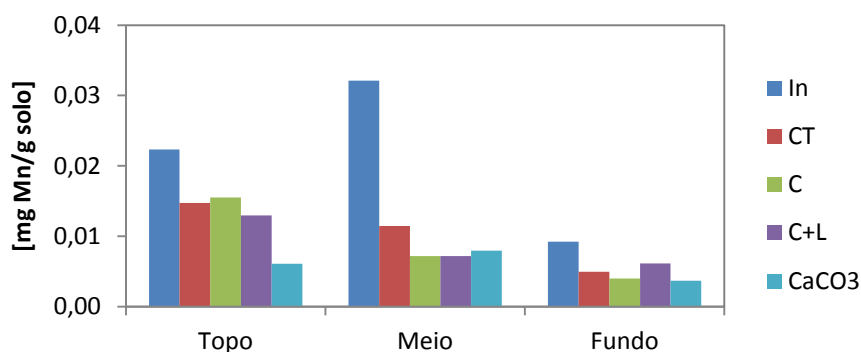


Figura 82. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

Mais uma vez, e como seria de esperar, das duas extrações resultam resultados bastante diferentes. A Figura 81 ilustra um forte efeito de aumento no Mn presente no solo (e solúvel em água) devido ao processo de lixiviação nas duas primeiras camadas, onde o tratamento C+L parece também provocar efeito de aumento desse elemento disponível, ao contrário dos tratamentos C e CaCO<sub>3</sub>. Em profundidade, esse efeito parece esgotar-se.

Pela análise da Figura 82, dir-se-ia que o processo de lixiviação tende a reduzir a fração de Mn disponível no solo (abaixo do recomendado pela literatura – v. Tabela 11), particularmente onde o solo é por natureza mais rico. Face a esse resultado, os tratamentos com C e C+L produzem resultados muito semelhantes, reduzindo o Mn face ao CT (e, naturalmente, face ao solo original) progressivamente em profundidade. O CaCO<sub>3</sub> é o material que mais provoca a inibição de disponibilidade do Mn no solo, especialmente no topo do solo, onde é aplicado diretamente. Quando analisados estes resultados a par dos ilustrados na Figura 25 (v. pág 61), percebe-se que a aplicação de CaCO<sub>3</sub> reduz de facto a disponibilidade e mobilização de Mn no solo, enquanto a cinza (particularmente quando combinada com lama biológica), tem tendência a não alterar o solo (quando alvo de processo semelhante, no caso lixiviação), alterando consideravelmente, sim, o seu lixiviado, onde o aumento de concentração provocado pela aplicação de C+L é muito grande.

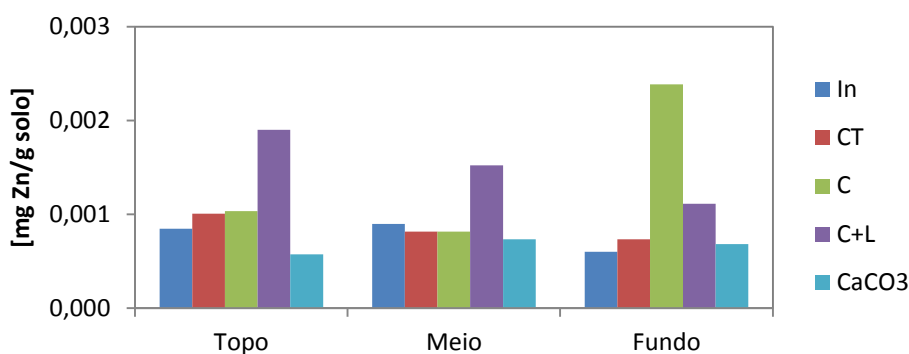


Figura 83. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. Aq.)

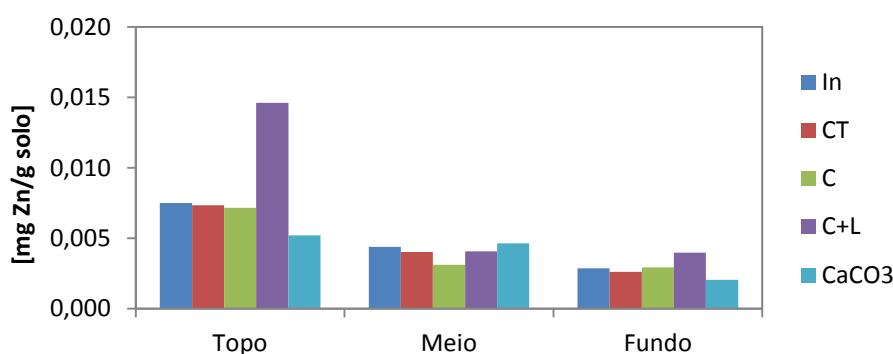


Figura 84. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

Pela Figura 83, constata-se que a aplicação de cinza e lama combinadas provoca um forte aumento de Zn presente no solo (e solúvel em água), em todas as camadas, e em especial à superfície, onde a mistura é aplicada. Na camada do fundo, nota-se um efeito muito considerável provocado pela aplicação de cinza, muito superior ao verificado em qualquer outra camada ou tratamento.

Observando a Figura 84, parece mais uma vez que a aplicação de C+L provoca um efeito acentuado, particularmente no topo, no aumento de Zn disponível no solo. Apesar de ser um elemento crítico, este valor não parece exceder os valores máximos de Zn recomendados na literatura (UNIDO e IFDC, 1996) para um solo na sua máxima fertilidade. Para os outros tratamentos, não se notam alterações muito notórias, tendo o CaCO<sub>3</sub> o melhor efeito de redução deste metal pesado, à exceção da camada intermédia, onde a cinza reduziu ainda mais a fração de Zn. Observando novamente os resultados da Figura 26 (v. pág 61), verifica-se que os resultados do tratamento C+L, nomeadamente no topo, são preocupantes, face ao aumento de concentração de Zn que já tinha sido verificada nos lixiviados. A aparente ausência de contribuição para a incremento de Zn no solo pela cinza explica-se pelo aumento verificado nos lixiviados do perfil de solo assim tratado (o aumento de Zn ocorre então na fase líquida).

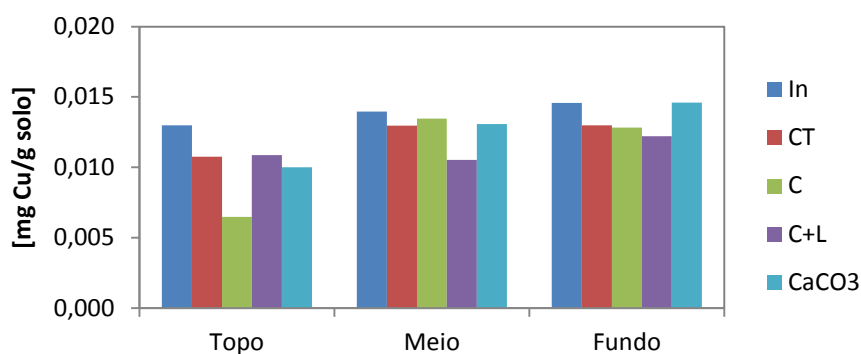


Figura 85. Fração mássica de Cu no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Podzol - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> - E. M. III)

O Cu apenas foi detetado nas amostras extraídas pela solução de Mehlich, revelando uma tendência de redução da sua fração mássica disponível no solo tratado face ao solo original, para todos os tratamentos e todas as camadas. O próprio CT apresenta valores inferiores aos do solo inicial, refletindo a o efeito da lixiviação do solo no que ao Cu diz respeito. Dos vários tratamentos testados, a cinza é o que apresenta melhores resultados na camada de topo, com uma inibição da fração de Cu para cerca de metade do registado no solo original. Em profundidade, a aplicação de lama parece aumentar a eficácia do tratamento, sendo que, de uma forma global, estes tratamentos parecem produzir efeitos melhorados face ao do agente de calagem, CaCO<sub>3</sub>.

Verifica-se para este tipo de solo o efeito encontrado na literatura (e.g. Demeyer *et al.*, 2001; Augusto *et al.*, 2008) de que a adição de cinza ao solo e o seu efeito de calagem podem ter tenha potencial para reduzir a fracção de metais disponíveis no solo, apesar da presença desses elementos na composição química da cinza.

De uma forma geral, os resultados obtidos através da técnica de extração aquosa foram muito baixos, muitas vezes no limite de deteção (ou abaixo dele), pelo que não foi possível retirar conclusões seguras sobre esses resultados. Assim, recorda-se que a análise de resultados do cambissolo assentou na execução apenas da técnica de extração de Mehlich III.

### 3.3.2. Cambissolo – carga 1 ton.ha<sup>-1</sup>

Na Figura 86 estão representados os resultados de pH das colunas de solo tratado, nas três camadas de profundidade estudadas. Estão ainda representados os valores de pH inicial do solo, tal como recolhido no campo, na Branca. Tais resultados tinham já sido reportados em 3.1.2 (v. Tabela 23). Mais uma vez se recupera a nomenclatura adotada, em que “In” designa o solo inicial, tal como recolhido no campo (depois de ser submetido ao processo descrito em 2.5.4); “CT” designa o solo de controlo, apenas sujeito ao processo de lixiviação em coluna; “C” designa o solo tratado com cinza; “C+L” designa o solo tratado com a mistura de cinza e lama biológica e “CaO” designa o solo tratado com o referido agente de calagem.

A análise da figura permite verificar que, perante o pH já elevado do solo inicial, a aplicação desta carga reduzida não surtiu grande efeito no pH do solo.

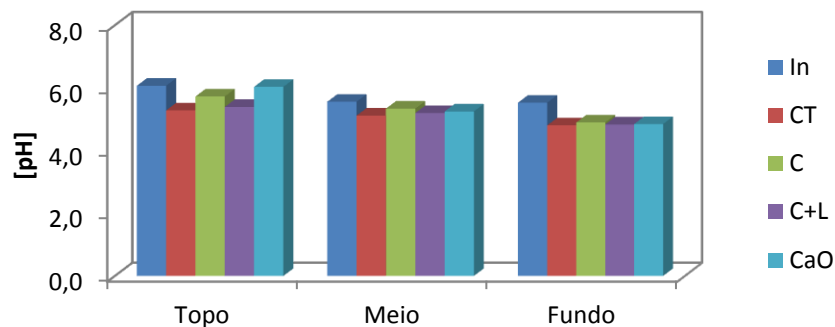


Figura 86. pH do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Para a camada de topo, verifica-se que todos os tratamentos elevaram o pH final (apesar de pouco) face ao CT do teste de lixiviação. Quando comparados estes valores com os do solo inicial sem qualquer tratamento, verifica-se que os valores baixaram em todas as amostras. Assim, percebe-se que o processo de lixiviação, que ocorre de facto na natureza, tende a baixar o pH, sendo que a aplicação desta carga reduzida tem algum potencial (apesar de pouco) de correção desse efeito, sendo a cinza e o CaCO<sub>3</sub> os mais eficientes. Em profundidade esse efeito torna-se praticamente impercetível.

Na Figura 87 estão representados os resultados de condutividade elétrica dos perfis de solo tratado, face ao inicial.

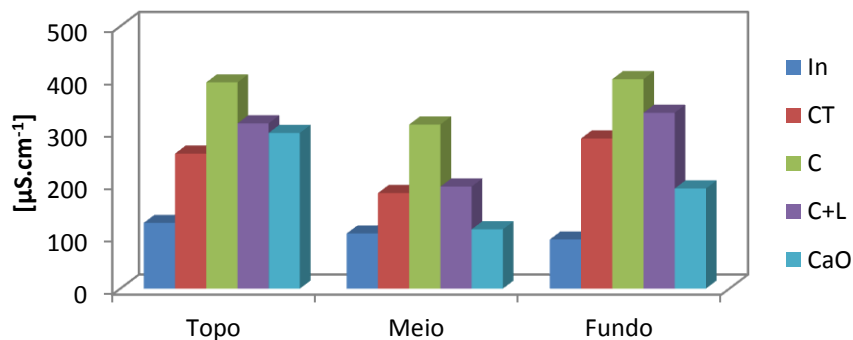


Figura 87. Condutividade elétrica do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo – 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

A condutividade elétrica aumentou em todos os tratamentos face ao valor registado no início do ensaio. Independentemente da camada, verifica-se que o tratamento com cinza é o que maior aumento provoca nesta propriedade do solo, seguido pelo tratamento combinado com lama. Em profundidade, o efeito do CaO reduz-se fortemente, sendo o valor de condutividade inferior ao registado no controlo, que apenas sofreu o processo de lixiviação, que só por si provoca aumento de condutividade face ao solo inicial tal e qual. Tal efeito dever-se-á à permanência do solo

durante cerca de um mês à capacidade de campo, ocorrendo solubilização de vários elementos, alguns deles responsáveis fortemente pela condutividade eléctrica (como o Na).

Entre a Figura 88 e a Figura 91 estão ilustrados os resultados da análise à distribuição granulométrica dos perfis de solo tratados. Mais uma vez se refere que, devido à natureza do solo em questão, em que a fração acima de 2mm ronda os 50%, as representações de distribuição granulométrica deste solo apenas compreendem as partículas abaixo de 2mm, para evitar que essa primeira classe “mascare” completamente o resto da distribuição.

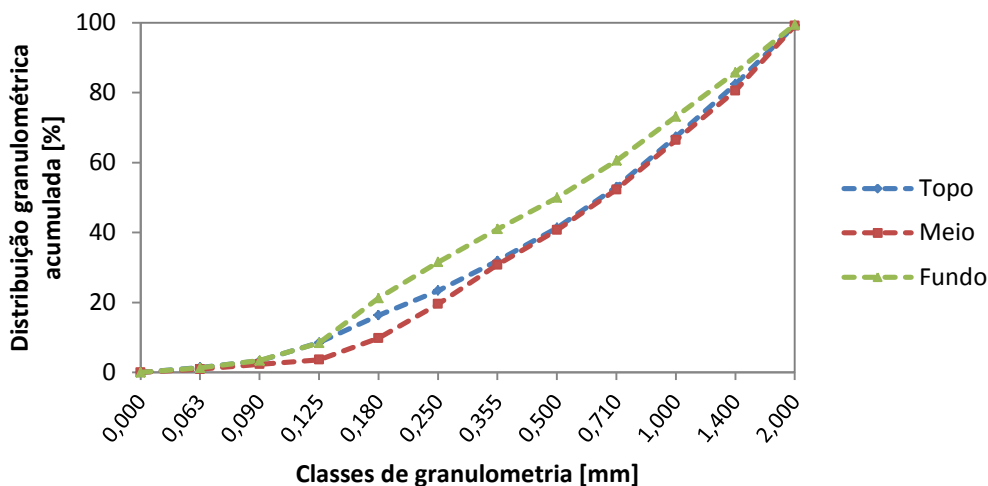


Figura 88. Distribuição granulométrica do solo de controlo pós-lixiviação (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Apesar de ser difícil estabelecer uma comparação da Figura 88 com a Figura 10, verificou-se que o processo de lixiviação de certa forma “regularizou” a distribuição granulométrica. Provavelmente, este efeito deve-se à natureza heterogénea do solo que, com a lixiviação, sofrerá arraste das partículas mais finas, tornando a camada do fundo a que contém maior fração dessas partículas. O D<sub>50</sub> localiza-se, na camada de fundo, nos 0,500mm e, no topo e meio, nos 0,710mm.

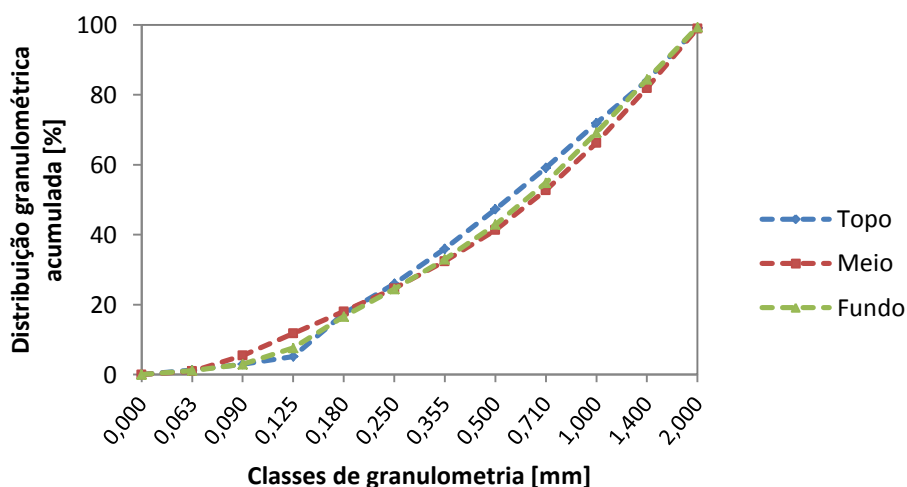


Figura 89. Distribuição granulométrica do solo tratado com cinza (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Verifica-se, analogamente ao registado no controlo, que o comportamento das distribuições granulométricas das três camadas é bastante semelhante entre si. Para todas as camadas, parece que 50% das partículas se encontra abaixo de 0,710mm, ficando o  $D_{90}$  no intervalo entre 1,4 e 2mm.

O teste às capacidades de retenção de água por parte do solo tratado com cinza foram efetuados apenas para a carga de aplicação mais elevada, pelo que serão apresentados mais à frente.

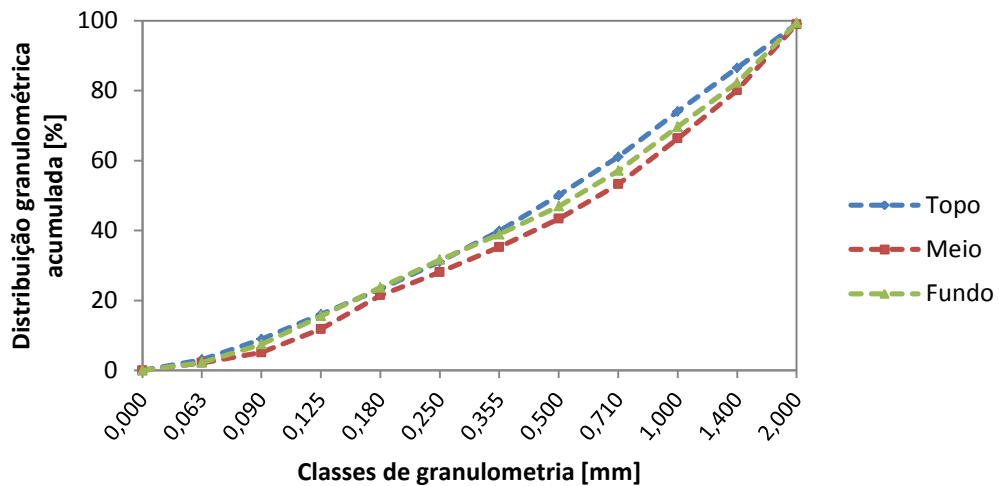


Figura 90. Distribuição granulométrica do solo tratado com C+L (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

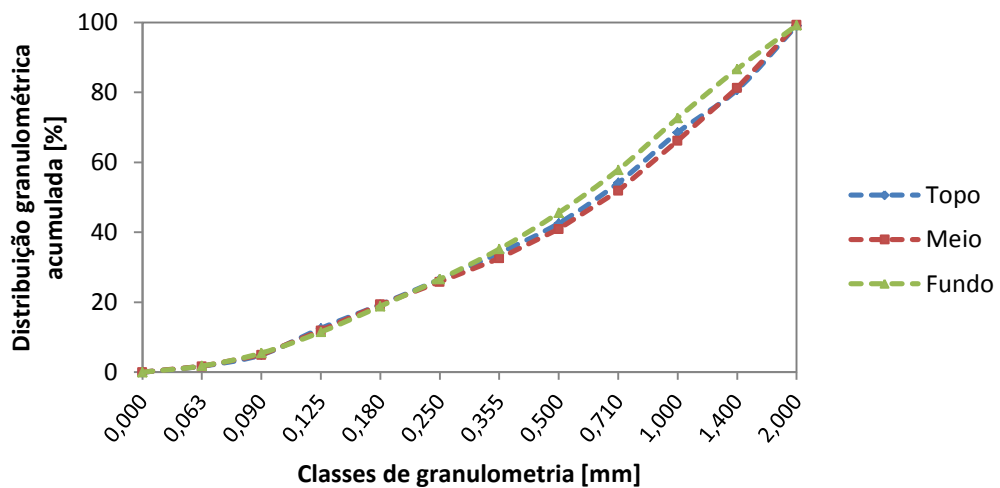


Figura 91. Distribuição granulométrica do solo tratado com CaO (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

As distribuições granulométricas dos solos tratados com C+L e com CaO confirmam as tendências descritas acima. Contudo, verificou-se (pouco perceptível na figura) uma maior preponderância das classes de granulometria mais reduzida nas camadas de topo destes dois

perfis de solo tratado, algo que não ocorria no perfil de solo tratado com cinza. Talvez a cinza, em contacto com a água, funcione como um agente de ligação das partículas de solo, aglomerando-as e não as deixando tão expostas ao arraste pela água. O  $D_{50}$  encontra-se, para ambos os perfis, e para todas as camadas, nos 0,710mm. O  $D_{90}$  encontra-se no intervalo entre 1,4 e 2mm.

De seguida, na sequência entre a Figura 92 e a Figura 96 estão representados os resultados das frações mássicas de nutrientes disponíveis no cambissolo tratado com esta carga (mais uma vez se recorda, apenas extração de Mehlich III).

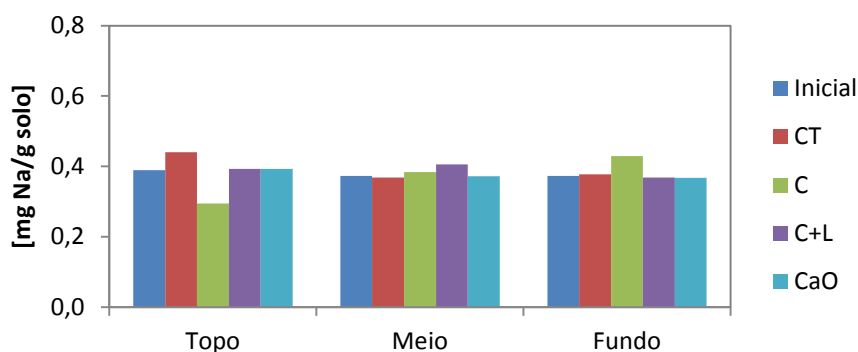


Figura 92. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Pela observação da figura, verifica-se que a cinza promove uma contração da fração de Na disponível na camada superficial do solo, promovendo um efeito de melhoria nesse nutriente primário com o aumento de profundidade, sendo o único material aplicado que, de facto, promove alguma alteração de registo no que ao Na diz respeito. Analisando estes resultados à luz do que já tinha sido discutido em relação à concentração de sódio nos lixiviado (v. Figura 32, pág. 64), verifica-se que a cinza é sem dúvida mais eficaz que o CaO a enriquecer o solo com Na, sendo que a sua combinação com lama biológica se revela mais eficaz neste parâmetro nos lixiviados.

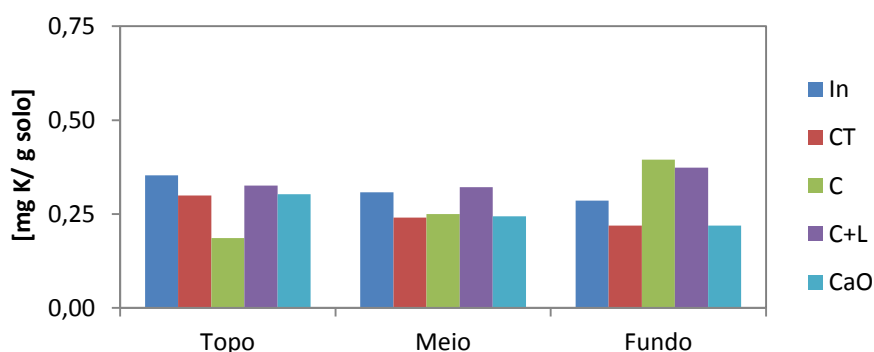


Figura 93. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

O K sofreu alterações bem mais visíveis que o Na, verificando-se que o efeito de redução deste nutriente no solo pelo processo de lixiviação se sobrepõe ao efeito enriquecedor dos materiais de estudo no topo do solo, onde todos os tratamentos se revelaram insuficientes para



umentar o teor de K disponível face ao solo original. Com a profundidade, os tratamentos começam a dar sinais de maior eficácia, nomeadamente a aplicação de C+L, que parece ser o tratamento mais eficiente, seguido da aplicação de C, que se torna tanto mais eficaz quanto maior a profundidade a que foi efetuada a quantificação de K. Tendo em conta os resultados da Figura 33 (v. pág. 64), verifica-se que o tratamento C+L é o único que promove melhorias quer no solo quer no lixiviado, sendo que a aplicação de cinza, a esta carga mais reduzida, promove alterações ligeiras no solo e praticamente impercetíveis no lixiviado, apesar de parecer mais eficiente do que o CaO (excetuando a superfície do solo, onde os materiais são aplicados diretamente).

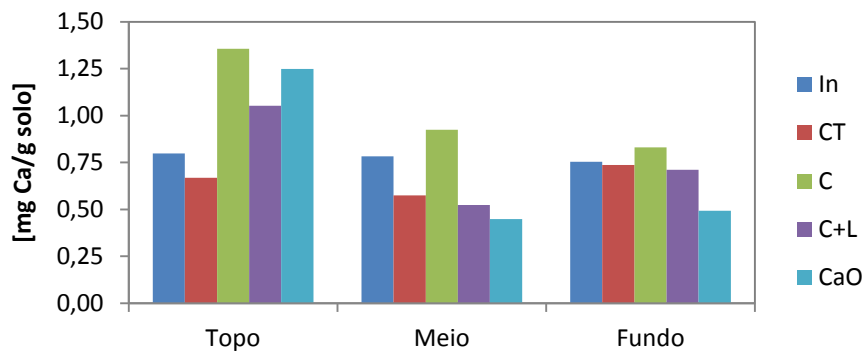


Figura 94. Fração mássica de Ca no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Como visto na Tabela 27 (v. pág. 54), o Ca é o elemento dominante na cinza utilizada, resultado que corrobora o que seria de esperar teoricamente da composição mineralógica de uma cinza (volante) de combustão de biomassa (v. Tabela 7 - Pág. 12 e Tabela 8 - Pág. 13). Assim, é natural que a aplicação de cinza, mesmo nesta carga mais reduzida, provoque o efeito registado na Figura 94, com aumento da fração de Ca ao longo de todo o perfil de solo, sendo este aumento particularmente acentuado na camada de topo, onde a cinza é aplicada. Tal efeito não se verificou no podzol, por este ser por natureza mais rico em Ca. O resultado observado corrobora alguns resultados encontrados na literatura, que apontavam para aumentos de Ca potencialmente para o dobro da fração mássica de Ca disponível (Park *et al.*, 2005; Saarsalmi *et al.*, 2012). A aplicação de C+L revela-se consideravelmente menos eficiente, apenas aumentando a fração de Ca na camada superficial do solo, sendo a magnitude da sua alteração progressivamente inferior em profundidade. Também nos lixiviados, como tinha sido discutido com a Figura 34 (v. pág. 64), o aumento é, de forma global, mais acentuado no perfil de solo tratado apenas com cinza, apesar de o valor mais alto até ser registado numa das semanas de lixiviação do perfil tratado com C+L.

As alterações provocadas pelo agente de calagem, além de serem inferiores às provocadas por C ou C+L, são influenciadas pela composição química da cal (CaO), que é, naturalmente, riquíssima em Ca.

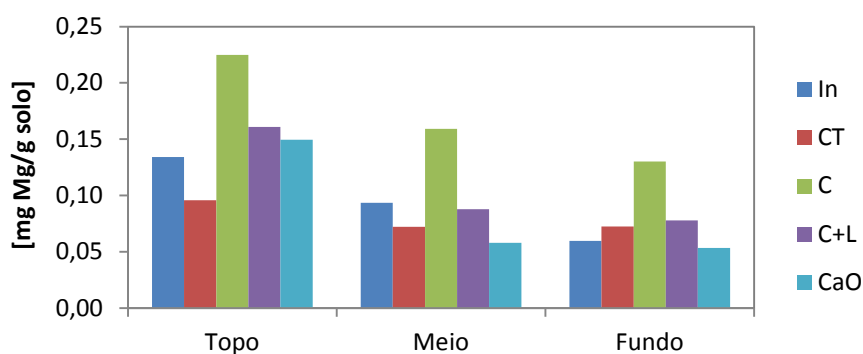


Figura 95. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Também na fração de Mg disponível no solo a cinza provocou um aumento muito considerável, em todas as camadas, sendo indiscutivelmente o material mais eficaz no enriquecimento do solo neste nutriente primário. Estes resultados vão ao encontro dos obtidos por Park *et al.* (2005), que reportaram aumentos de fracção deste nutriente disponível para o dobro do valor original no solo. Na camada de topo, os outros tratamentos testados também aumentaram a fração de Mg no solo, face ao original, sendo este efeito um pouco menos pronunciado em profundidade, tornando-se inclusivamente negativo no tratamento convencional com CaO. Também nos lixiviados se verificava que a cinza era o material que mais fazia aumentar o Mg, sendo este efeito reduzido pela sua combinação com lama biológica (v. Figura 35, pág. 64).

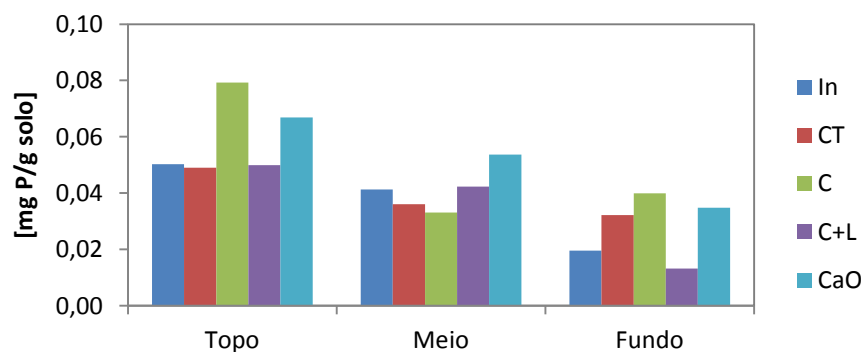


Figura 96. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

A fração de fósforo no solo aumenta com a aplicação quer de cinza quer de cal, sendo o primeiro método de tratamento mais eficiente que o mais convencional nas camadas de topo e fundo, ocorrendo o contrário no meio. De forma geral, parece que a combinação de cinza com lama biológica reduziu eficácia do tratamento no que ao P diz respeito. Ao contrário do que foi discutido para o podzol, neste solo não parece haver qualquer correlação entre a tendência do Ca e do P, não havendo corroboração, para este tipo de solo, da hipótese levantada por Nkana *et al.* (1997), de que o Ca ajudaria a reduzir a fracção disponível de P.

Estes resultados ajudam a justificar a redução de concentração de P nos lixiviados, concluindo-se que o tratamento ajudou a fixar o fósforo no solo (v. Figura 36, pág. 65).

De seguida, na sequência da Figura 97 à Figura 100 estão ilustrados os resultados de quantificação de fração mássica de metais no solo tratado com esta carga de aplicação mais reduzida.

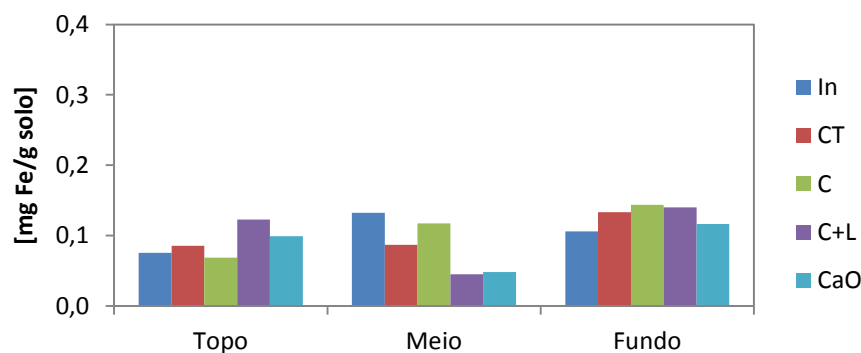


Figura 97. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Como fica patente da observação da figura, a fração mássica de Fe apresentou alterações com os tratamentos testados, mas de uma forma algo heterogénea ao longo dos perfis de solo. Na camada de topo, a aplicação de cinza parece ter reduzido de forma (muito) ligeira a fração deste micronutriente, efeito que não se verifica no tratamento com C+L ou com CaO, que provocaram aumentos no Fe. A fração de Fe no solo tratado com cinza vai, contudo, aumentando em profundidade, sendo já superior à registada no solo original na última camada (e superior à de qualquer outro perfil testado). Na camada intermédia, os resultados são algo discordantes desta tendência, tendo o solo original uma fração de Fe “natural” bastante superior à verificada nas outras camadas, sendo que todos os tratamentos reduziram esse valor.

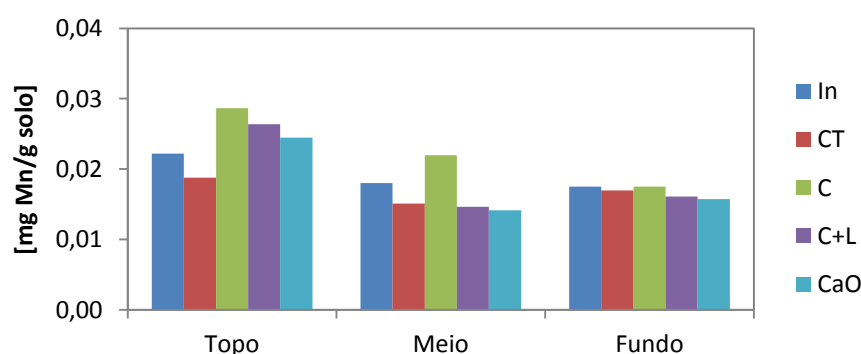


Figura 98. Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

A aplicação de cinza provocou um aumento na fração de Mn do solo, sendo esse efeito progressivamente menos notório com a profundidade (na camada de fundo, praticamente não se distinguem diferenças entre as várias amostras). Esse aumento é particularmente notório face ao

CT, o que revela que, sujeitando o solo a um processo de lixiviação como o que foi levado a cabo, a fração de Mn reduz-se só por esse processo, sendo que a aplicação de cinza tem um potencial considerável de compensação, aumentando notoriamente o teor deste micronutriente. Na camada de topo, os tratamentos C+L e CaCO<sub>3</sub> também provocaram alterações consideráveis face ao solo inicial e, particularmente, face ao CT, sendo esse efeito apenas observável nessa camada.

Estes aumentos no solo justificam a tendência de redução da concentração de Mn nos lixiviados verificada na Figura 42 (v. pág. 67), percebendo-se que o Mn aumenta com a adição destes produtos, mas fica retido essencialmente no solo.

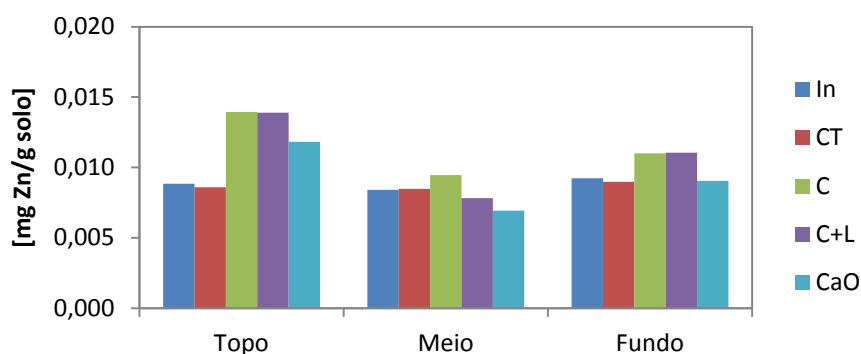


Figura 99. Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

A fração mássica de Zn no solo tratado aumentou notoriamente na camada de topo, sendo esse efeito menos pronunciado em profundidade. O efeito da aplicação de cinza isoladamente ou combinada com lama biológica parece não diferir muito. Na superfície do solo, onde o efeito é mais pronunciado, nota-se igualmente uma alteração bastante considerável provocada pela adição de CaO, supostamente livre de Zn, o que revela que estes aumentos nos solos tratados se devem, em grande parte, ao aumento do pH do solo, e não somente à composição dos produtos adicionados.

Estes aumentos somam-se aos já verificados nos lixiviados (v. Figura 43, pág. 67), o que é um resultado algo preocupante. Deste ponto de vista, a aplicação de C+L, apesar de provocar este aumento no solo, não provoca aumento da concentração de Zn nos lixiviados, antes pelo contrário, retém o Zn, pelo que talvez seja o método de tratamento mais eficaz.

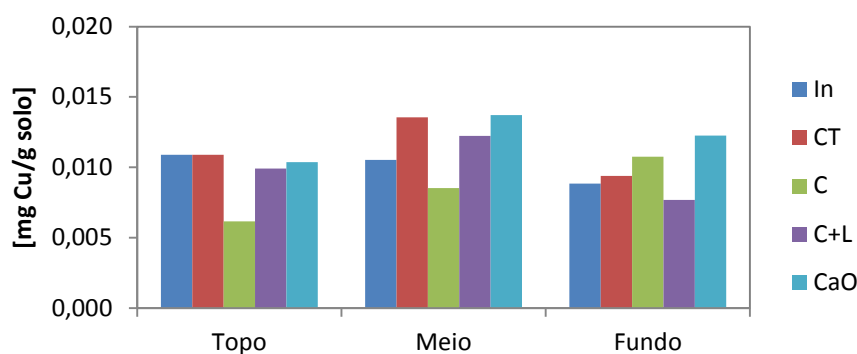


Figura 100. Fração mássica de Cu no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

No que ao Cu, outro metal pesado, diz respeito, verifica-se que a aplicação de cinza reduziu a fração de Cu disponível no solo, diminuindo assim a sua toxicidade. Apenas em profundidade o efeito é ligeiramente inverso. A sua combinação com lama parece provocar no solo um efeito algo heterogéneo, com ligeiro aumento na camada intermédia (note-se que é essa a camada em que se verifica maior aumento também no CT, pelo que este resultado pode resultar do processo de lixiviação em si) e ligeira redução no topo e fundo. O tratamento mais convencional com CaO provocou também um aumento na fração de Cu a partir da camada intermédia, o que deixa antever que o aumento de pH do solo aumenta a disponibilidade do Cu presente, ao contrário do proposto por alguns autores (e.g. Demeyer *et al.* (2001)).

### 3.3.3. Cambissolo – carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>

Na Figura 101 estão representados os resultados de pH das colunas de solo tratado, nas três camadas de profundidade estudadas. Estão ainda representados os valores de pH inicial do solo, tal como recolhido no campo, na Branca.

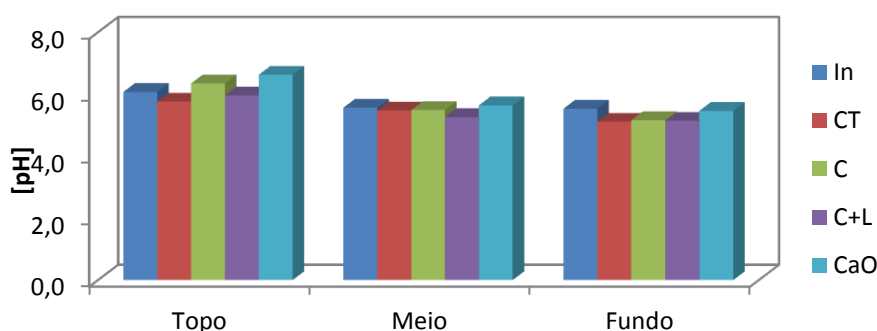


Figura 101. pH do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

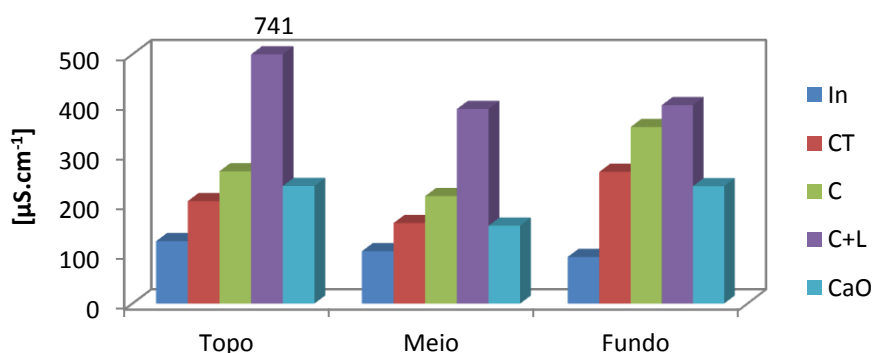
Tal como tinha sido verificado no ensaio com aplicação da carga 1 ton.ha<sup>-1</sup>, verifica-se mais uma vez que o tratamento testado não produz alterações muito pronunciadas no pH do solo. Tal

efeito justifica-se pelo pH já naturalmente próximo da neutralidade do solo, não ficando tão sujeito ao efeito de correção que um agente de calagem produz. No topo, onde os materiais são aplicados, verifica-se um ligeiro aumento de pH no solo tratado com quer cinza quer com CaO, sendo este último particularmente eficiente. Na camada intermédia, só mesmo a cal produz efeito, e é ainda menos notório, sendo que em maior profundidade esse efeito tende a dissipar-se.

Se comparado com o solo de controlo, que sofreu lixiviação idêntica aos perfis de solo tratado, verifica-se que todos os tratamentos produziram, de facto, aumento de pH na camada de topo, perdendo-se esse efeito em profundidade.

Assim, mesmo sendo o efeito bastante ligeiro, pode-se considerar esta carga um pouco mais eficaz no aumento de pH que a mais reduzida, equiparando-se estes resultados aos obtidos para o podzol (v. Figura 86 e Figura 64).

Na Figura 102 estão representados os valores de condutividade elétrica medida, para cada camada, após o ensaio de lixiviação dos perfis de solo.



**Figura 102. Condutividade elétrica do solo inicial e dos perfis de solo tratado, por camada (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)**

A alteração na condutividade elétrica é bastante mais pronunciada que a no pH. Todos os perfis de solo tratados apresentaram condutividade (bastante) superior ao solo inicial, sendo o efeito mais alto registado no ensaio com adição de cinza e lama combinadas. De resto, esse aumento é muito elevado, podendo mesmo ser elevado demais, *i.e.*, podendo representar um excesso de salinização do solo (que se reflecte em perda de produtividade agrícola desse solo).

Verifica-se ainda que o tratamento com cinza provoca um aumento de condutividade superior ao com CaO, sendo mais pronunciado em profundidade. O próprio processo de lixiviação tende a potenciar um aumento de condutividade, como se pode observar comparando os valores do solo inicial com os do solo de controlo do processo. Tal como já foi referido anteriormente, esta alteração poderá ser provocada pela permanência do solo durante quase um mês à capacidade de campo, ocorrendo solubilização de vários elementos, alguns deles responsáveis pela condutividade eléctrica (como o Na).

Entre a Figura 103 e a Figura 106 estão ilustrados os resultados da análise à distribuição granulométrica das colunas de solo tratado.

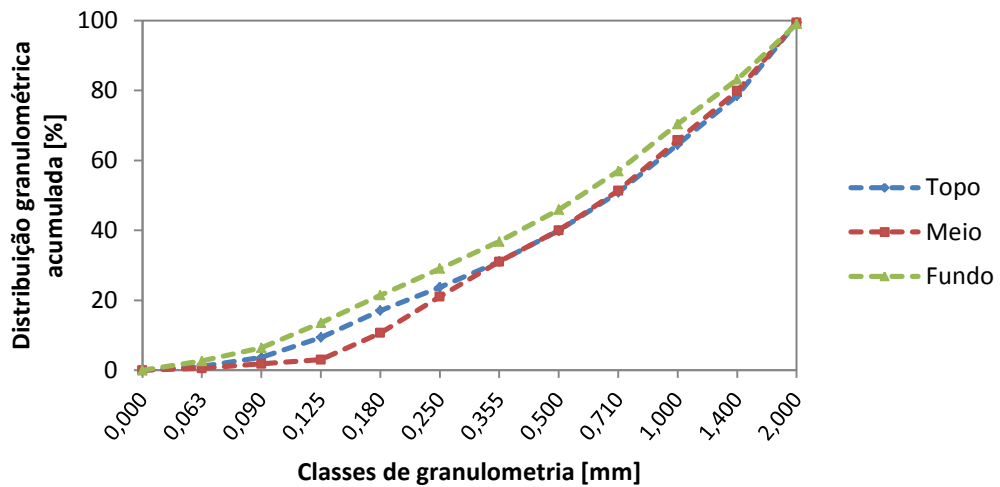


Figura 103. Distribuição granulométrica do solo de controlo pós-lixiviação (Cambissolo – 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Analogamente ao que tinha sido já reportado no tratamento com a carga 1 ton.ha<sup>-1</sup>, o processo de lixiviação assume um papel importante no que à alteração da distribuição granulométrica do solo (este tipo de solo, pelo menos) diz respeito. As partículas de maiores dimensões são dominantes no topo, sendo que em profundidade as partículas de menores dimensões ganham preponderância, onde o declive da curva correspondente à camada de “Fundo” é superior. O gráfico indicia que 50% das partículas (independentemente da camada) se encontra abaixo de 0,710mm.

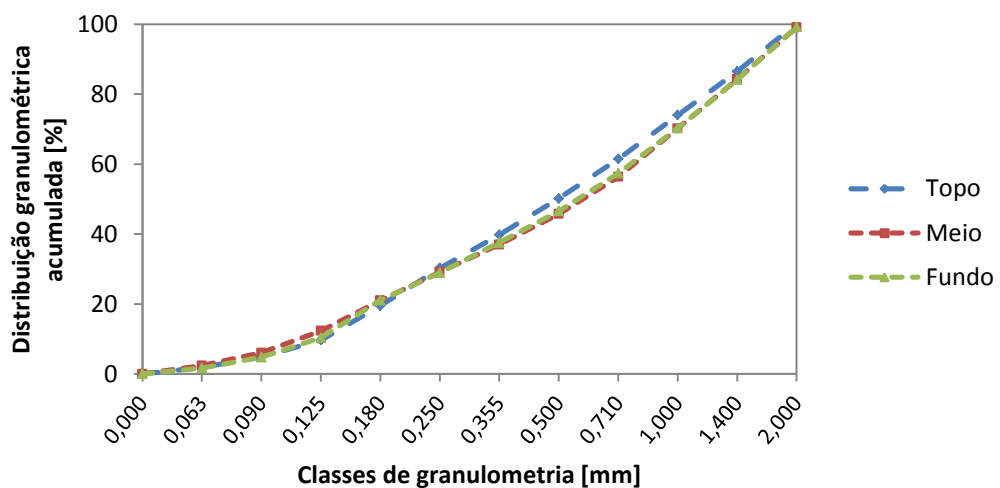


Figura 104. Distribuição granulométrica do solo tratado com cinza (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

A tendência para o perfil de solo tratado com cinza é igualmente de “deslocação” dos picos de fração mássica para as classes de granulometria mais elevada, onde o declive das curvas é mais acentuado, e independentemente da camada, provando que o processo de lixiviação potencia esta aglomeração de partículas, raízes, etc. O comportamento entre as várias camadas é bastante semelhante, sendo que 50% das partículas apresenta granulometria inferior a 0,710mm.

Na Tabela 29 estão compilados os resultados da determinação das propriedades físicas de circulação e retenção de água deste solo, quando sujeito à aplicação de cinza à carga de 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>.

Tabela 29. Caracterização física do solo tratado com cinza (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

	<b>P<sub>Total</sub></b> [Lvazios/Lsolo]	<b>P<sub>Eficaz</sub></b> [Lvazios circulação/Lsolo]	<b>CRE</b> [LH <sub>2</sub> O/Lsolo]	<b>CC [kg H<sub>2</sub>O/kg ss]</b>
<b>Solo tratado</b>	0,28	0,01	0,27	0,45

Comparando os dados reportados na Tabela 29 com os valores da Tabela 22, verifica-se, analogamente ao verificado com o podzol, uma redução muito acentuada na porosidade (quer total, quer eficaz) do solo. Tal facto decorre provavelmente da alteração bastante acentuada também na granulometria dos solos devido ao processo de lixiviação, como tem vindo a ser apresentado e discutido nesta secção. Assim, também a CRE e a CC diminuíram visivelmente com a sujeição do perfil de solo a este ensaio, provavelmente devido ao processo de lixiviação em si e não tanto devido à adição de cinza.

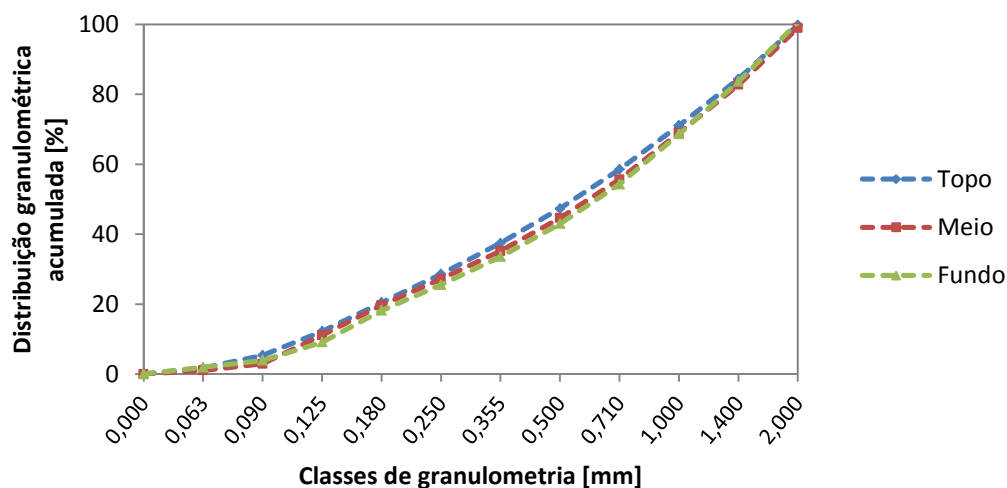


Figura 105. Distribuição granulométrica do solo tratado com C+L (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)



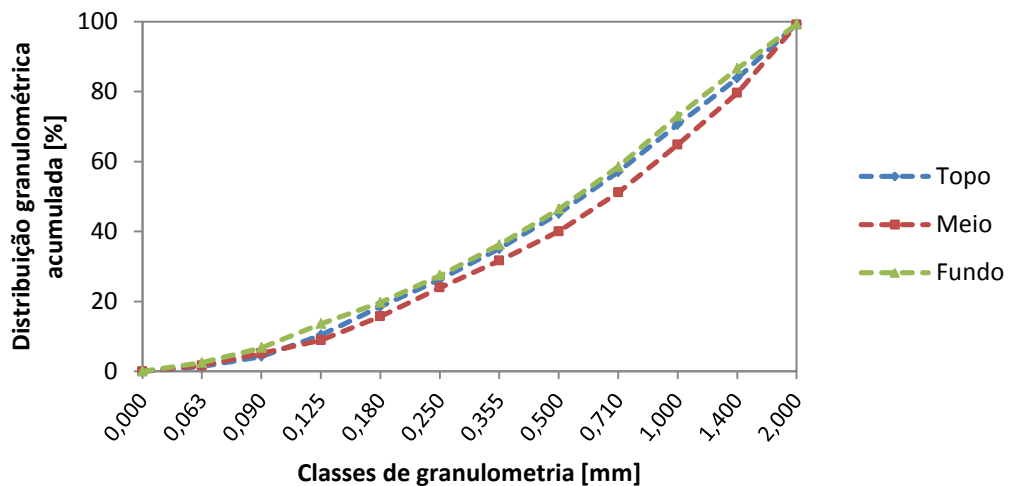


Figura 106. Distribuição granulométrica do solo tratado com CaO (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Como seria de esperar, os resultados ilustrados na Figura 105 e na Figura 106 corroboram os resultados já anteriormente expostos e discutidos, apresentando tendências perfeitamente concordantes com as observadas para o solo de controlo e o solo tratado com cinza. Independentemente da camada, 50% das partículas apresenta dimensão inferior a 0,710mm, não aparentando, assim, ocorrer alterações significativas na distribuição granulométrica das partículas de solo (ambos os solos) perante as condições experimentais testadas.

De seguida, na sequência entre a Figura 107 e a Figura 111 são apresentados os resultados da quantificação das frações mássicas de nutrientes disponíveis nos perfis de solo, após sofrerem o processo de lixiviação em coluna.

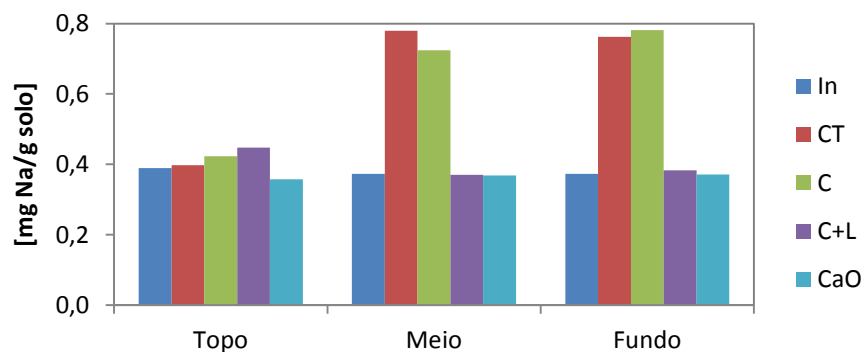


Figura 107. Fração mássica de Na no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

As alterações registadas no teor de Na disponível no solo apenas ocorreram de forma mais notória a partir da camada intermédia, e apenas em dois perfis de solo: o CT e o C. Assim, fica evidente que o processo de lixiviação em si provocou aumento de Na no solo de controlo para cerca do dobro face ao original. A aplicação de cinza parece potenciar esse efeito, aumentando na mesma ordem de grandeza a fração de Na. A aplicação de C+L, bem como do agente de

calagem, CaO, parece não produzir efeitos notórios no solo. Tais resultados corroboram os apresentados na Figura 48 (v. pág. 70), onde se observa que a concentração deste nutriente aumenta de forma mais visível nos lixiviados do perfil de solo tratado com cinza, face ao CT. Comparando com os resultados análogos do ensaio à carga  $1 \text{ ton.ha}^{-1}$ , verifica-se que da aplicação desta carga mais elevada resultou um efeito substancialmente superior no tratamento com cinza, não se tornando mais eficiente na aplicação de C+L ou CaO (v. Figura 92, pág. 92).

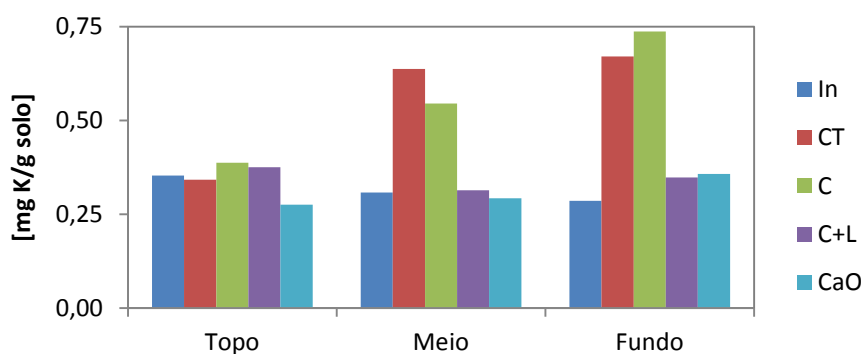


Figura 108. Fração mássica de K no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo -  $7,5 \text{ ton.ha}^{-1}$ )

Tal como acontecia para o Na, é o tratamento com cinza o que maior aumento de K produz, sendo esse efeito especialmente visível nas camadas de meio e fundo, com aumentos da fração mássica de K para o dobro e triplo, respetivamente. O CT também apresenta valores bastante mais elevados, o que mostra que o próprio processo de lixiviação leva ao aumento da fração de K disponível no solo. Os tratamentos com C+L e CaO revelam eficácia mais reduzida. Estas alterações na aplicação de cinza (bem como no CT) são também registadas em maior extensão neste ensaio do que no ensaio à carga de  $1 \text{ ton.ha}^{-1}$  (v. Figura 93, pág. 92). De resto, este ensaio é o único que verdadeiramente vai ao encontro dos resultados da literatura, que apontavam o aumento no K como especialmente elevado em solos tratados com cinza, com aumentos a levarem a fracção de K disponível ao dobro do valor original do solo (Park *et al.*, 2005). Como tinha já sido verificado (v. Figura 49, pág. 70), também nos lixiviados foi a aplicação de cinza o tratamento que maior aumento de concentração de K provocou, o que corrobora estes resultados, comprovando a cinza como material altamente capaz de disponibilizar K.

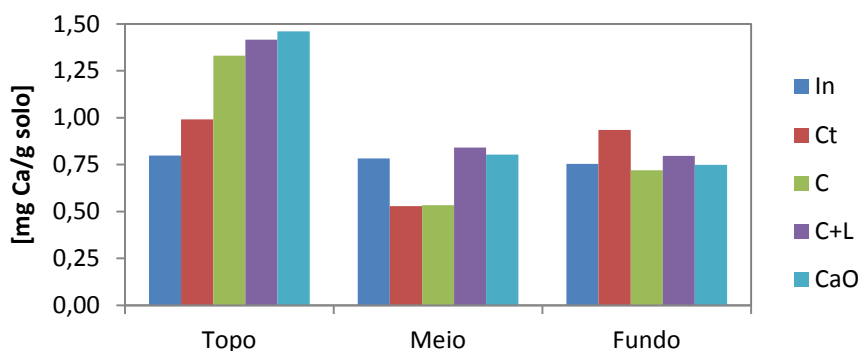


Figura 109. Fração mássica de Ca no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo -  $7,5 \text{ ton.ha}^{-1}$ )

O Ca foi, mais uma vez, um elemento em que o solo ficou bastante enriquecido com o processo de tratamento a que foi sujeito. As alterações são registadas em maior escala na camada de topo, onde os materiais são aplicados, e onde todos provocam um forte aumento de Ca disponível. O tratamento mais eficiente é o com CaO, o que resulta da sua composição química. Tal como já tinha sido verificado no ensaio à carga mais baixa, o aumento (essencialmente à superfície) de Ca neste tipo de solo corrobora os resultados de literatura. Contudo, e ao contrário do reportado por Park *et al.* (2005), o aumento de carga não potenciou um aumento ainda maior na fracção de Ca disponível no perfil tratado com cinza, sendo os resultados bastante similares entre as duas cargas testadas no cambissolo.

A aplicação de C+L revelou-se mais eficiente do que a aplicação apenas de C, ao contrário do que se tinha verificado no ensaio à carga de 1 ton.ha<sup>-1</sup> (v. Figura 94, pág. 93). Tais resultados “compensam” os resultados dos lixiviados, em que a aplicação de C foi substancialmente mais eficaz do que a de C+L (v. Figura 50, pág. 70).

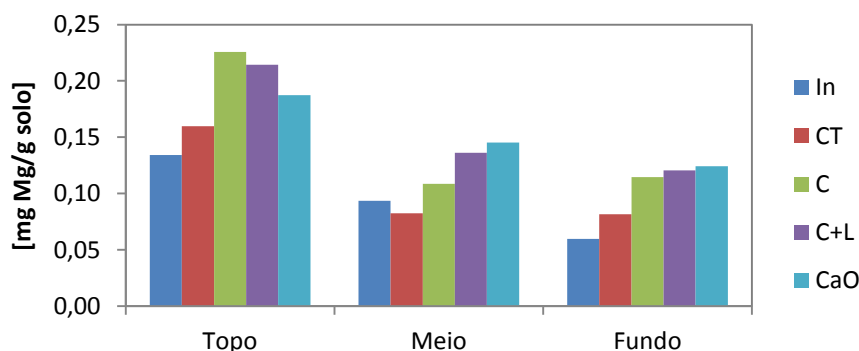


Figura 110. Fração mássica de Mg no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Também na fracção de Mg disponível o efeito da aplicação dos materiais de estudo foi bastante pronunciado. Na camada de topo, foi a cinza o material que maior aumento produziu (para quase o dobro do valor inicial), seguido da aplicação de C+L e de CaO (forte efeito do aumento de pH neste aumento de Mg disponível). Em profundidade, o efeito destes dois últimos tratamentos torna-se mais eficaz do que a aplicação de cinza isoladamente (a lama biológica “prolongou” o efeito ao longo do perfil). Tal como tinha sido referido para a carga mais reduzida, e ao contrário do verificado no podzol, a aplicação de cinza provoca um aumento na fracção de Mg disponível semelhante ao registado por alguns autores (e.g. Park *et al.* (2005))

Como visto na Figura 51 (pág. 71), a aplicação de cinza, bem como de CaO, provocam aumentos consideráveis na concentração de Mg nos lixiviados do solo, o que, em conjunto com estes resultados, faz afigurar a cinza como tratamento mais eficiente do que a convencional aplicação de cal, no que à disponibilização de Mg diz respeito.

O aumento de carga provocou melhoria no efeito das aplicações de C+L e CaO, não revelando grande influência no comportamento de um solo tratado apenas com cinza (v. Figura 95, pág. 94).

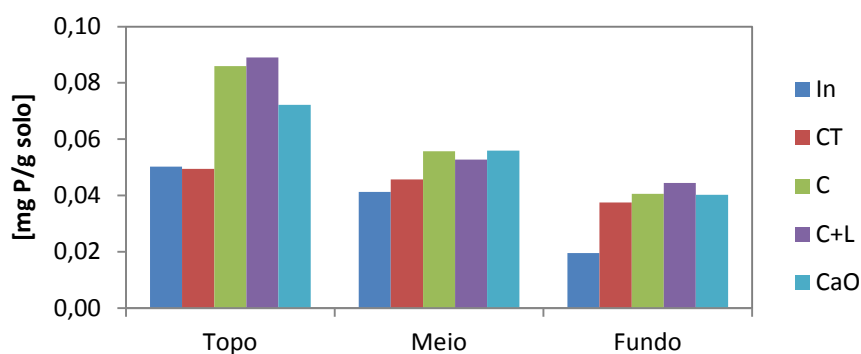


Figura 111. Fração mássica de P no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

O efeito no fósforo disponível no solo é também positivo, sendo a aplicação de C+L ligeiramente mais eficaz que a aplicação de cinza isoladamente, exceto na camada intermédia do solo. Com o aumento da profundidade, o efeito provocado pelo agente de calagem assemelha-se muito ao provocado pelos tratamentos C ou C+L, revelando a importância que o aumento de pH tem no aumento do teor de P disponível. De resto, e como tinha sido observado na Figura 36 (v. pág. 65), o CaO provoca igualmente o aumento da concentração de P no lixiviado, ao contrário do que se verifica especialmente na aplicação de C+L.

Comparando a Figura 111 com a Figura 96 (v. pág. 94), verifica-se que, mais uma vez, o aumento de carga não se traduziu num aumento de eficácia do tratamento com cinza, tendo sim potenciado o efeito da aplicação de C+L e CaO.

De seguida, entre a Figura 112 e a Figura 115, são apresentados os resultados da quantificação da fração de metais disponíveis no solo, após o processo de lixiviação.

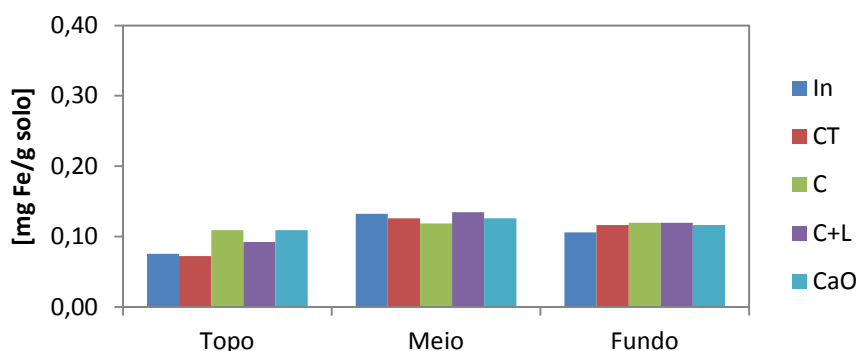
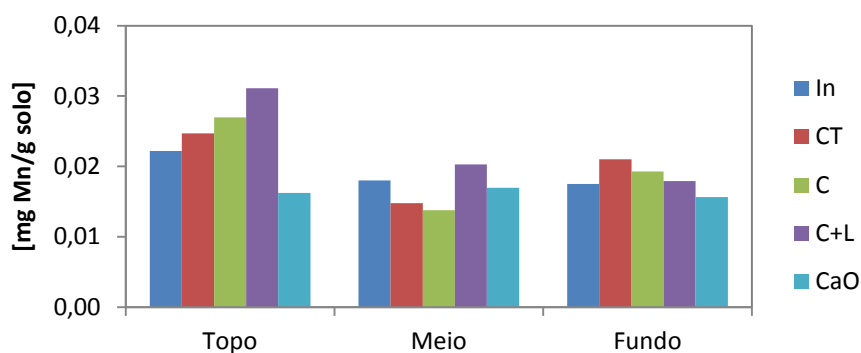


Figura 112. Fração mássica de Fe no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Não sendo tão rico em Fe como o podzol de Vilamar, este solo apresentava mais potencial para sofrer um aumento na fração deste elemento. No topo e no fundo, onde o solo inicial é mais pobre em Fe, verificou-se um efeito de aumento para todos os tratamentos testados, da mesma ordem de grandeza entre tratamentos. Na sua camada intermédia, o solo é ligeiramente mais rico em Fe, não havendo grande alteração neste metal nessa camada (a cinza parece até apresentar o

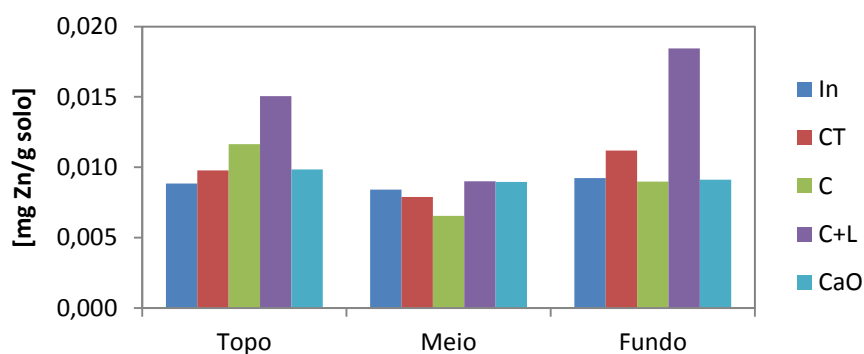
resultado mais perceptível, diminuição). O aumento de carga parece ter homogeneizado um pouco o efeito de cada material ao longo das camadas, sendo os valores, para cada tratamento, mais próximos entre cada camada, o que significa que o efeito foi mais constante em profundidade do que havia sido registado para o ensaio realizado à carga  $1 \text{ ton}\cdot\text{ha}^{-1}$  (v. Figura 97, pág. 95).



**Figura 113.** Fração mássica de Mn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo -  $7,5 \text{ ton}\cdot\text{ha}^{-1}$ )

Como seria de esperar, a fração mássica de Mn aumenta com a aplicação de cinza (com ou sem lama biológica) face ao solo inicial, bem como face ao CT. A lama biológica parece aumentar o efeito de enriquecimento em Mn nas primeiras duas camadas de solo. Na camada do meio, a aplicação de cinza é menos eficiente, concomitantemente com o que ocorre no CT, que sofreu apenas lixiviação, o que deixa a entender que este tratamento é mais vulnerável às condições de lixiviação do solo. O tratamento com CaO não produz enriquecimento de Mn, independentemente da alteração de pH que possa provocar.

Mais uma vez, o aumento de carga refletiu-se essencialmente num aumento do enriquecimento do solo em Mn pelo perfil tratado com C+L, não influenciando muito os resultados dos perfis tratados com C ou CaO, ao contrário do que aconteceu com o lixiviado do solo tratado com cinza, em que a concentração de Mn é bastante mais alta que a registada no CT (v. Figura 59, pág. 74 e Figura 98, pág. 95).



**Figura 114.** Fração mássica de Zn no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo -  $7,5 \text{ ton}\cdot\text{ha}^{-1}$ )

A aplicação de C+L fez subir a fração de Zn disponível no solo face ao original e ao controlo, de forma particularmente notória no topo e no fundo do solo. A aplicação de cinza isoladamente apenas aumentou a fração de Zn no topo do solo, onde foi aplicada, e o efeito do agente de calagem é praticamente nulo neste aspeto, ao contrário do que acontecia com os lixiviados, onde eram estes dois materiais que maiores aumentos na concentração de Zn provocavam (v. Figura 60, pág. 74). A aplicação desta carga elevada quer de cinza quer de CaO provocou aumentos de Zn no solo inferiores ao produzido pela sua aplicação à carga mais reduzida, o que reflete o maior efeito de aumento de pH na inibição de Zn no solo. A aplicação de C+L a esta carga mais elevada não revelou esse efeito positivo, antes pelo contrário (v. Figura 60, pág. 74).

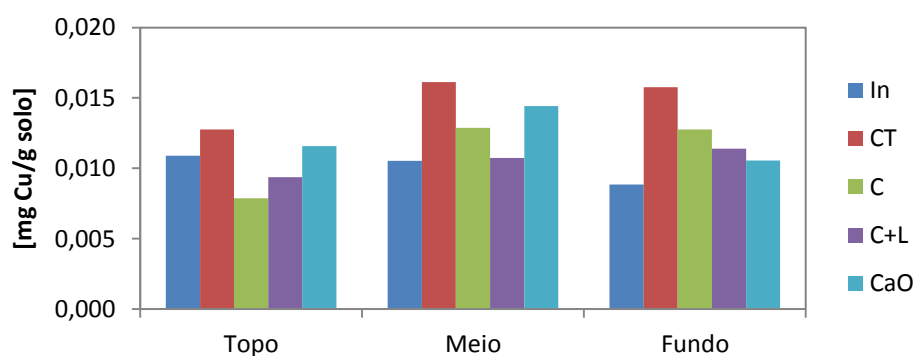


Figura 115. Fração mássica de Cu no solo inicial e nos perfis de solo tratado (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

O processo de lixiviação só por si acabou por ser o principal responsável pelo aumento de Cu disponível no solo, como se pode ver pelos resultados do CT. Face a esses resultados, a aplicação de cinza e de CaO parecem igualmente aumentar essa fração mássica, tanto mais quanto maior a profundidade. A aplicação de lama biológica juntamente com cinza parece produzir um efeito mais moderado do que a cinza, em profundidade, apesar de ocorrer o contrário na superfície do solo. Comparando o efeito do CaO com o da cinza, ocorre precisamente a tendência inversa. Quer o tratamento com cinza quer com C+L promoveram valores de Cu no solo superiores aos registados no tratamento à carga 1 ton.ha<sup>-1</sup>.

À semelhança do que se verificava à carga mais reduzida, para este tipo de solo, e tendo em conta a reduzida correção de pH, não se verifica o efeito encontrado na literatura (e.g. Demeyer *et al.*, 2001; Augusto *et al.*, 2008) de que esse efeito de calagem da cinza tenha potencial para contrariar a presença de metais na sua composição, levando a que a fracção de metais disponíveis no solo tratado diminua.

### 3.4. Balanço mássico

Nesta secção, será apresentado um breve balanço mássico a cada elemento que “entra” no sistema, face ao que sai, nomeadamente a proporção de massa de elemento que permanece no solo tratado, e a fração de elemento que é mobilizado no lixiviado final.

Assim, serão comparadas as massas de nutriente no início do processo de lixiviação e no final do mesmo. A avaliação foi conduzida a cada perfil, camada a camada, mas será apresentado apenas o total por perfil, na medida em que cada perfil tem massa total diferente entre si e as camadas não são absolutamente idênticas. Assim, não teria utilidade comparar a massa de elemento entre camadas de perfis diferentes, sabendo de antemão que essas camadas têm massas totais diferentes, sendo o importante comparar a massa inicial e final para cada sistema (perfil de solo), como um todo.

A determinação da massa total inicial de cada elemento  $j$  em cada perfil  $p$ , doravante designada  $m\_in_{j,p}$ , é efetuada com base na equação 14.

$$m\_in_{j,p} (mg) = m\_in_{j,S} + m\_in_{j,C} + m\_in_{j,L} + m\_in_{j,CaO} \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo

$m\_in_{j,S}$  a massa inicial de elemento  $j$  presente no solo  $S$ , dado pelo somatório da massa de elemento nas três camadas de solo: T (topo), M (meio) e F (fundo), de acordo com o procedimento da equação 15.

$m\_in_{j,C}$  a massa de elemento  $j$  introduzido no perfil  $p$  pela cinza  $C$ , calculado pela equação 16;

$m\_in_{j,L}$  a massa de elemento  $j$  introduzido no perfil  $p$  pela lama biológica  $L$ , calculado de forma análoga pela equação 16;

$m\_in_{j,CaO}$  a massa de elemento  $j$  introduzido no perfil  $p$  pelo  $CaO$  (ou  $CaCO_3$ ), calculado também de forma análoga ao apresentado na equação 16;

$$m\_in_{j,S} (mg) = \sum m\_in_{j,T/M/F} \quad \text{Eq. 15}$$

$$m\_in_{j,C} (mg) = W_{j,C} \times m_{C,ad.S} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde

$W_{j,C}$  é a fração de elemento  $j$  na cinza  $C$ , em [mg /g C];

$m_{C,ad.S}$  é a massa de cinza  $C$  adicionada ao solo  $S$ , em [g C].

A determinação da massa total final de cada elemento  $j$  em cada perfil  $p$  ( $m\_fin_{j,S}$ ) é efetuada com base na equação 17, representando o somatório das massas de cada elemento  $j$  em cada camada T (topo), M (meio) e F (fundo) dos perfis de solo tratado. A este valor soma-se a massa de elemento  $j$  que “abandona” o sistema pelo lixiviado total,  $Lx_T$ , determinada pela equação 18.

$$m_{-fin_{j,S}} (mg) = \sum m_{-fin_{j,T/M/F}} \quad \text{Eq. 17}$$

$$m_{j,LxT} = \sum Conc_{j,Lx} \times V_{Lx} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde

$m_{j,LxT}$  é a massa de elemento  $j$  no lixiviado total das 3/4 semanas de lixiviação, em [mg  $j$ ];

$Conc_{j,Lx}$  é a concentração de elemento  $j$  em cada lixiviado semanal  $Lx$ , em [mg  $j/L$   $Lx$ ];

$V_{Lx}$  é o volume de lixiviado recolhido, para cada semana de lixiviação, em [L], compilado no ANEXO D.

Os resultados de massa inicial e final (solo e lixiviado) de cada elemento testado (e detetado), para cada perfil  $p$  do podzol estão compilados na Tabela 30 e Tabela 31 para, respetivamente, os métodos de extração aquosa e Mehlich III.

**Tabela 30. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Podzol - E. Aquosa)**

	Solo Inicial				Solo Final + Lixiviado							
	CT	Solo +C	Solo+ (C+L)	Solo +CaCO <sub>3</sub>	CT	%Δ	Solo +C	%Δ	Solo+ (C+L)	%Δ	Solo +CaCO <sub>3</sub>	%Δ
<b>Na</b>	1,37E2	1,60E2	1,80E2	1,48E2	1,34E2	2,5	1,60E2	0,3	2,26E2	-26	1,46E2	1,2
<b>K</b>	1,31E2	2,02E2	2,03E2	1,51E2	5,76E1	56	9,27E1	54	1,39E2	32	4,58E1	70
<b>Ca</b>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>	NA <sup>1</sup>
<b>Mg</b>	1,11E2	1,27E2	1,27E2	1,22E2	9,62E1	13	1,19E2	6,3	1,45E2	-14	1,70E2	-40
<b>P</b>	9,69E0	1,25E1	1,37E1	1,15E1	3,93E0	59	6,06E0	52	7,96E0	42	3,06E0	73
<b>Fe</b>	7,52E0	8,08E0	8,27E0	7,90E0	5,01E0	33	9,66E0	-20	1,49E1	-80	1,10E1	-40
<b>Mn</b>	1,25E1	1,34E1	1,29E1	1,30E1	1,53E1	-22	9,32E0	31	1,43E1	-11	3,86E0	70
<b>Zn</b>	3,00E0	3,27E0	3,64E0	3,21E0	3,46E0	-15	6,88E0	-110	7,87E0	-116	2,81E0	12
<b>Cu</b>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>	ND <sup>2</sup>

NA= Não aplicável; <sup>2</sup>ND= Não detetado; %Δ - % de desvio entre o valor final (solo+lixiviado) e o inicial (solo)

**Tabela 31. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Podzol - E. Mehlich III)**

	Solo Inicial				Solo Final + Lixiviado							
	CT	Solo +C	Solo+ (C+L)	Solo +CaCO <sub>3</sub>	CT	%Δ	Solo +C	%Δ	Solo+ (C+L)	%Δ	Solo +CaCO <sub>3</sub>	%Δ
<b>Na</b>	1,56E3	1,74E3	1,77E3	1,66E3	1,47E3	6,0	1,48E3	15	1,47E3	17	1,56E3	6,1
<b>K</b>	1,96E2	2,71E2	2,76E2	2,17E2	1,11E2	43	2,21E2	18	2,38E2	14	1,20E2	45
<b>Ca</b>	3,42E3	3,94E3	3,83E3	3,68E3	3,09E3	9,4	3,16E3	20	1,96E3	49	3,11E3	15
<b>Mg</b>	1,96E2	2,38E2	2,40E2	2,22E2	2,42E2	-23	2,24E2	6,0	2,52E2	-5,0	2,65E2	-19
<b>P</b>	2,05E2	2,24E2	2,55E2	2,21E2	2,75E2	-34	2,07E2	7,5	1,59E2	38	1,48E2	33
<b>Fe</b>	1,18E3	1,24E3	1,20E3	1,22E3	1,16E3	1,4	1,29E3	-4,1	8,87E2	26	1,10E3	10
<b>Mn</b>	7,95E1	8,61E1	8,83E1	8,65E1	3,68E1	54	3,55E1	59	3,60E1	59	2,43E1	72
<b>Zn</b>	1,73E1	2,01E1	2,46E1	1,92E1	1,64E1	5,2	1,84E1	8,4	3,16E1	-29	1,58E1	18
<b>Cu</b>	5,57E1	5,99E1	5,84E1	5,82E1	4,97E1	11	4,82E1	20	4,62E1	21	5,37E1	7,6



Pela observação das tabelas, percebe-se que os valores da extração de Mehlich III são, na generalidade dos elementos, bastante mais elevados, o que se prende com a natureza da técnica em causa, que permite quantificar os elementos disponíveis no solo, face apenas aos solúveis na extracção aquosa. A relação entre as massas iniciais e finais nem sempre permite fechar o balanço, como se pode observar pelos desvios apresentados nas tabelas, o que já seria de esperar, visto que o tratamento altera a quantidade de nutrientes e metais disponível no solo, devido a uma série de reacções químicas e processos de sorção, pelo que é natural que os valores não sejam exatamente iguais. Tais processos são de elevada complexidade, não tendo sido alvo de estudo neste trabalho. O maior desvio ocorre no Mn, devido a ser um elemento que aparece em pequenas quantidades, o que faz o desvio ressentir-se de qualquer pequena alteração.

Perante os resultados obtidos pela extração aquosa, e tendo em conta que os lixiviados do solo já tinham sido analisados (para avaliação de parâmetros de qualidade), esta técnica não acrescentou nada de muito relevante à análise, daí que a sua execução não tenha sido repetida para o segundo tipo de solo testado.

Útil será também quantificar a fração de elemento, na massa final, que é mobilizada para o lixiviado,  $W_{j,Mob}$ . Essa fração é determinada com base na equação 19 e está representada, para cada perfil, e para cada metodologia de extração, na Tabela 32 e na Tabela 33.

$$W_{j,Mob} = \frac{m_{j,LxT}}{m_{j,LxT} + m_{-fin_{j,S}}} \quad \text{Eq. 19}$$

Com todas as variáveis definidas anteriormente.

**Tabela 32. Fração mássica de cada elemento  $j$  mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil  $p$  (Podzol – E. Aquosa)**

Perfil	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
CT	0,124	0,024	0,009	0,016	0,034	0,132	0,002	0,059	ND <sup>1</sup>
Solo+C	0,141	0,021	0,012	0,026	0,013	0,066	0,004	0,030	
Solo+C+L	0,165	0,014	0,030	0,046	0,006	0,043	0,004	0,036	
Solo+CaCO <sub>3</sub>	0,186	0,019	0,013	0,024	0,014	0,046	0,025	0,109	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

**Tabela 33. Fração mássica de cada elemento  $j$  mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil  $p$  (Podzol – E. Mehlich III)**

Perfil	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>CT</b>	0,011	0,012	0,005	0,006	4,9E-4	6,0E-4	0,001	0,013	
<b>Solo+C</b>	0,015	0,009	0,010	0,014	3,8E-4	3,0E-4	0,004	0,020	ND <sup>1</sup>
<b>Solo+C+L</b>	0,025	0,008	0,030	0,027	3,0E-4	5,0E-4	0,016	0,054	
<b>Solo+CaCO<sub>3</sub></b>	0,017	0,007	0,020	0,015	3,0E-4	2,0E-4	1,7E-4	0,001	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

As tabelas apresentam valores discordantes, sendo os da Tabela 33 tendencialmente inferiores. Tal resultado advém da natureza de cada tipo de extração. Como referido anteriormente, a extração de Mehlich III, por permitir quantificar os elementos disponíveis e não apenas os solúveis, extrai massas superiores de todos os elementos que o método da extração aquosa. Assim, aplicando esses valores à equação 18, onde o parâmetro  $m_{j,LxT}$  é constante para cada coluna independentemente do tipo de extração que as camadas de solo dessa coluna sofreram, o valor de  $w_{j,Mob}$  é mascarado por um valor de  $m_{finj,S}$  demasiado baixo no caso da extração aquosa, o que leva a que  $w_{j,Mob}$  assumia valores erroneamente grandes na análise da extração aquosa. Devido a este facto, os resultados da Tabela 32 não permitem retirar nenhuma conclusão válida, reforçando a ideia de que a extração de Mehlich é o método mais adequado e recomendado para este tipo de análise.

Assim, e observando os resultados da Tabela 33, verifica-se que, para o Na, Ca e Mg, os tratamentos testados aumentam a fração destes nutrientes que é mobilizada no lixiviado, face ao que acontecia no controlo, sendo a aplicação de C+L o método que maiores diferenças provoca. No K e no P, a aplicação dos materiais de estudo diminui (muito ligeiramente) a sua mobilização.

Quanto aos metais, a aplicação dos materiais diminuiu a fração de Fe mobilizado. No Mn e no Zn as extrações apresentam resultados contraditórios, especialmente no que ao perfil tratado com CaCO<sub>3</sub> diz respeito, pelo que é difícil perceber qual é exatamente o efeito na mobilização destes metais.

Na Tabela 34 e na Tabela 35 estão compilados os resultados do balanço mássico aos ensaios com cambissolo à carga de, respetivamente, 1 e 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>.

**Tabela 34. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Cambissolo – 1 ton.ha<sup>-1</sup>)**

	Solo Inicial				Solo Final + Lixiviado							
	CT	Solo +C	Solo+ (C+L)	Solo +CaO	CT	%Δ	Solo +C	%Δ	Solo+ (C+L)	%Δ	Solo +CaO	%Δ
<b>Na</b>	1,26E3	1,32E3	1,25E3	1,30E3	1,33E3	-5,0	9,80E2	26	1,15E3	7,7	1,25E3	4,2
<b>K</b>	1,06E3	8,57E2	9,60E2	1,16E3	8,72E2	18	7,64E2	11	1,06E3	-10	8,57E2	26
<b>Ca</b>	2,60E3	2,05E3	2,29E3	2,55E3	2,23E3	14	2,77E3	-35	2,27E3	0,8	2,40E3	5,7
<b>Mg</b>	3,20E2	2,49E2	2,80E2	3,11E2	2,77E2	14	4,63E2	-86	3,22E2	-15	2,84E2	8,7
<b>P</b>	1,24E2	9,47E1	1,12E2	1,21E2	1,31E2	-5,5	1,35E2	-42	1,03E2	8,7	1,69E2	-40
<b>Fe</b>	3,50E2	2,70E2	3,10E2	3,50E2	3,40E2	2,8	2,90E2	-7,4	2,97E2	3,9	2,82E2	19
<b>Mn</b>	6,43E1	5,05E1	5,63E1	6,27E1	5,68E1	12	5,92E1	-17	5,54E1	1,6	5,84E1	6,8
<b>Zn</b>	2,95E1	2,33E1	2,64E1	2,89E1	2,92E1	0,9	3,12E1	-34	3,18E1	-20	3,02E1	-4,7
<b>Cu</b>	3,37E1	2,63E1	2,95E1	3,31E1	3,78E1	-12	2,25E1	15	2,92E1	1,2	4,01E1	-21

**Tabela 35. Balanço mássico – massa (mg) de cada elemento em cada perfil, nas condições inicial e final (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)**

	Solo Inicial				Solo Final + Lixiviado							
	CT	Solo +C	Solo+ (C+L)	Solo +CaO	CT	%Δ	Solo +C	%Δ	Solo+ (C+L)	%Δ	Solo +CaO	%Δ
<b>Na</b>	1,36E3	1,30E3	1,18E3	1,30E3	2,34E3	-72	2,17E3	-67	1,25E3	-5,3	1,27E3	2,3
<b>K</b>	1,13E3	1,09E3	9,76E2	1,07E3	2,02E3	-79	1,91E3	-75	1,11E3	-14	1,12E3	-4,6
<b>Ca</b>	2,79E3	2,68E3	2,42E3	2,66E3	2,93E3	-4,8	3,07E3	-15	3,10E3	-28	3,39E3	-28
<b>Mg</b>	3,44E2	3,36E2	2,88E2	3,17E2	3,89E2	-13	5,39E2	-60	4,82E2	-67	5,27E2	-66
<b>P</b>	1,34E2	1,30E2	1,15E2	1,22E2	1,59E2	-19	2,13E2	-64	1,86E2	-61	1,88E2	-54
<b>Fe</b>	3,78E2	3,54E2	3,31E2	3,61E2	3,78E2	-0,1	3,95E2	-12	3,62E2	-9,5	4,03E2	-11
<b>Mn</b>	6,89E1	6,63E1	5,91E1	6,54E1	7,18E1	-4,1	6,93E1	-4,7	6,98E1	-18	5,58E1	15
<b>Zn</b>	3,16E1	3,01E1	2,80E1	3,04E1	3,44E1	-8,8	3,16E1	-4,8	4,40E1	-57	3,21E1	-5,5
<b>Cu</b>	3,63E1	3,47E1	3,10E1	3,43E1	5,35E1	-48	3,76E1	-8,2	3,28E1	-5,5	4,15E1	-21

Como seria de esperar, e analogamente ao que foi já discutido aquando da apresentação do balanço mássico aos perfis de podzol, o valor inicial não corresponde ao valor final (+ lixiviado), sendo que a os desvios calculados e apresentados refletem as alterações provocadas pelas reacções que ocorrem no solo fruto da aplicação dos materiais testados (bem como do próprio processo de lixiviação). Entre os solos iniciais de ambos os ensaios, verifica-se uma grande semelhança de valores em todos os elementos, o que significa que a composição química dos solos utilizados era aproximadamente idêntica, o que garante a homogeneidade das amostras entre perfis. Analisando os desvios obtidos, destacam-se os resultados obtidos no ensaio com a carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup> para o Na e o K, com grandes aumentos desses elementos no perfil final de CT, o que pode ajudar a explicar o aumento de condutividade elétrica do CT face ao solo inicial tal e qual recolhido no campo.

Na Tabela 36 e na Tabela 37 estão representados os valores de fração de cada elemento mobilizada no lixiviado, para os dois ensaios com o cambissolo.

**Tabela 36. Fração mássica de cada elemento *j* mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil *p* (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)**

Perfil	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>CT</b>	0,006	0,030	0,012	0,034	5,2E-4		0,003	0,007	
<b>Solo+C</b>	0,009	0,030	0,021	0,033	2,4E-4	ND <sup>1</sup>	0,001	0,026	ND <sup>1</sup>
<b>Solo+C+L</b>	0,013	0,061	0,026	0,020	1,6E-4		0,001	0,002	
<b>Solo+CaO</b>	0,007	0,029	0,039	0,028	3,5E-4		0,002	0,013	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

**Tabela 37. Fração mássica de cada elemento *j* mobilizado no lixiviado, relativamente ao total contabilizado no final do ensaio [mg elemento no lixiviado/mg elemento total] de cada perfil *p* (Cambissolo – 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)**

Perfil	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Mn	Zn	Cu
<b>CT</b>	0,005	0,022	0,009	0,011	7,9E-4	2,6E-4	0,001	0,003	
<b>Solo+C</b>	0,007	0,028	0,018	0,027	3,9E-4	19E-4	0,003	0,011	ND <sup>1</sup>
<b>Solo+C+L</b>	0,014	0,041	0,011	0,019	2,1E-4	2,0E-4	0,001	0,001	
<b>Solo+CaO</b>	0,009	0,045	0,013	0,027	6,4E-4	12E-4	0,002	0,006	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

Analisando as tabelas, verificam-se algumas diferenças entre os dois ensaios.

As frações de Na e Ca que são mobilizadas no lixiviado aumentam nos solos tratados, face ao CT, para ambas as cargas (resultados sensivelmente semelhantes entre cargas para o Na, maior efeito mais pronunciado no Ca para a carga de 1 ton.ha<sup>-1</sup>). Para o K, apenas a aplicação C+L produziu aumento notório quando aplicada a carga mais baixa. À carga mais elevada, todos os materiais aumentaram a mobilização de K, sendo a cinza o menos eficaz nesse efeito. No Mg verificam-se tendências contraditórias nos dois ensaios: a carga mais reduzida levou a uma diminuição de fração de Mg lixiviado, enquanto a carga mais elevada aumentou a mobilidade deste nutriente. No que ao P diz respeito, a aplicação dos materiais de estudo levou a uma diminuição da fração deste elemento no lixiviado, sendo a combinação C+L o que maior efeito provoca.

Quanto aos metais, a cinza e o CaO provocam um aumento (cerca de 10 vezes) da fração de Fe lixiviado (apenas detetado na carga 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>), alteração que não se verificou no perfil onde foi aplicada C+L. No Mn não se verificaram alterações notórias, enquanto no Zn se verifica que a cinza provoca um aumento de fração mobilizada, ao contrário do verificado aquando da sua aplicação conjunta com lama biológica.

### 3.5. Avaliação de toxicidade

Nesta secção serão apresentados os resultados dos testes de fitotoxicidade realizados aos lixiviados dos solos tratados (teste de germinação) e aos próprios solos tratados (teste de crescimento), segundo descritos em 2.5.13 e 2.5.14.

Serão ainda comparados nesta secção os resultados de fração mássica dos vários elementos nos perfis de solo e da concentração desses elementos nos lixiviados, com os valores limite inscritos nos DL, e representados entre a Tabela 13 e a Tabela 16.

#### 3.5.1. Testes de fitotoxicidade

Na Tabela 38 estão compilados os resultados do teste de fitotoxicidade realizado aos primeiros lixiviados de cada coluna de podzol (teste de germinação), nomeadamente no que ao índice de germinação (IG) diz respeito. Seguidamente, na Tabela 39, estão compilados os resultados do teste de fitotoxicidade realizado aos ditos perfis de solo (teste de crescimento), com vista à determinação e comparação dos índices de crescimento (IC) da biomassa nesses solos.

Tabela 38. Resultados do teste de germinação em caixa de Petri - Podzol (7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Perfil Solo	Condição de Teste	IG [%]
CT	25% Lixiviado	105,3
	50% Lixiviado	104,3
Cinza	25% Lixiviado	103,5
	50% Lixiviado	103,5
Cinza+Lama	25% Lixiviado	NA <sup>1</sup>
	50% Lixiviado	
CaCO <sub>3</sub>	25% Lixiviado	111,5
	50% Lixiviado	87,3

<sup>1</sup>NA - Não aplicável, não houve lixiviado suficiente para realizar o teste

Os resultados deste teste permitem verificar que não houve qualquer efeito de limitação na germinação das sementes testadas, sendo os resultados do perfil tratado com cinza semelhantes aos do CT, e bastante positivos. De facto, se se observar os resultados perfil a perfil, verifica-se que todos os testes conduzidos com um meio líquido composto por 25% de lixiviado produzem constantemente melhores resultados do que os do branco (IG sempre superior a 100%). Além disso, o aumentar da fração de lixiviado no meio líquido não diminui esse efeito. Nos testes aos lixiviados dos perfis CT e C, o IG mantém-se sensivelmente no mesmo valor com o aumento de

lixiviado no líquido de cultura, sendo que no teste ao lixiviado do perfil de solo tratado com  $\text{CaCO}_3$  se verifica uma redução drástica de IG para a “carga” de lixiviado mais alta, deixando de se observar um efeito positivo notório face ao branco.

Tabela 39. Resultados do teste de crescimento em vaso - Podzol ( $7,5 \text{ ton.ha}^{-1}$ )

Perfil Solo	$m_{\text{sementes}}$ [g]	$m_{\text{biomassa seca}}$ [g]	$\text{IC}_{\text{médio}}$ [-]	Comprimento Raízes [cm]
CT	3,0012	0,2738	NA <sup>1</sup>	11,1
	3,0059	0,3457		
	3,0008	0,3581		
Cinza	3,0075	0,3543	1,24	11,3
	3,0018	0,4543		
	3,0048	0,4015		
Cinza+Lama	3,0063	0,5963	1,76	13,6
	3,0062	0,5508		
	3,0054	0,2097 <sup>2</sup>		
$\text{CaCO}_3$	3,0036	0,3828	1,15	13,7
	3,0092	0,3747		
	3,0068	0,3665		

<sup>1</sup>NA – Não aplicável, por ser o controlo; <sup>2</sup> – Não contabilizado no cálculo

Para este teste, o ponto de referência (branco) do teste é o solo CT. Assim, os valores de IC dos solos tratados permitem determinar se a aplicação dos produtos testados inibe ou potencia o crescimento de biomassa nesses solos. Analisando os resultados da tabela, verifica-se que todos os solos tratados apresentam  $\text{IC}_{\text{médio}}$  superior a 1, o que significa que a taxa de crescimento de biomassa foi superior em todos esses solos do que a registada no CT. O valor mais alto foi registado nos vasos onde foi aplicada a mistura C+L, seguido dos vasos onde foi aplicada a cinza.

Outro parâmetro analisado foi o comprimento das raízes (destruição da coluna de solo instalada nos vasos e medição de comprimento). Nesse parâmetro, verifica-se que a aplicação de C+L ou de  $\text{CaCO}_3$  potencia o desenvolvimento de raízes maiores, efeito que já não se verificou no solo tratado com cinza, cujas raízes são bastante semelhantes às do solo de controlo.

Na Tabela 40 estão compilados os resultados do teste de germinação em caixa de Petri realizado com o primeiro lixiviado de cada lisímetro do cambissolo trabalhado com a carga de 1 ton.ha<sup>-1</sup>. Perante os resultados obtidos para o podzol, não seria de esperar inibição do desenvolvimento de biomassa, pelo que o teste de crescimento em vaso foi apenas realizado para a carga de 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>.

**Tabela 40. Resultados do teste de germinação em caixa de Petri - Cambissolo (1 ton.ha<sup>-1</sup>)**

<b>Perfil Solo</b>	<b>Condição de Teste</b>	<b>IG [%]</b>
CT	25% Lixiviado	106,9
	50% Lixiviado	109,5
Cinza	25% Lixiviado	107,1
	50% Lixiviado	98,3
Cinza+Lama	25% Lixiviado	110,7
	50% Lixiviado	108,7
CaO	25% Lixiviado	89,0
	50% Lixiviado	85,3

Como se pode observar na tabela, a combinação de lixiviado com água destilada provocou um efeito positivo na germinação de sementes, para todos os perfis de solo tratados, à exceção do que levou CaO. Os resultados mais elevados de IG foram obtidos no perfil que sofreu aplicação de C+L, sendo os resultados apenas ligeiramente superiores aos dos perfis C e CT.

Aumentando a proporção de lixiviado, o IC apresenta um aumento no CT e redução nos perfis tratados, mas de magnitude pouco considerável, podendo dever-se apenas às flutuações de qualidade da semente ou do processo de inoculação.

Na Tabela 41 estão compilados os resultados do teste de germinação em caixa de Petri realizado com o primeiro lixiviado de cada lisímetro do cambissolo, mas agora trabalhado com a carga de 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>. Seguidamente, na Tabela 42, estão compilados os resultados do teste de fitotoxicidade realizado aos ditos perfis de solo (teste de crescimento em vaso).

**Tabela 41. Resultados do teste de germinação em caixa de Petri - Cambissolo (7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)**

<b>Perfil Solo</b>	<b>Condição de Teste</b>	<b>IG [%]</b>
CT	25% Lixiviado	96,1
	50% Lixiviado	102,5
Cinza	25% Lixiviado	96,3
	50% Lixiviado	95,1
Cinza+Lama	25% Lixiviado	98,3
	50% Lixiviado	97,9
CaO	25% Lixiviado	98,3
	50% Lixiviado	95,1

Para este ensaio, os resultados merecem atenção especial, pois não se verifica a ocorrência sistemática de IG>100%, ao contrário do verificado nos ensaios anteriores.

O aumento de carga, neste tipo de solo, terá influenciado ligeiramente (de forma negativa) a qualidade dos lixiviados no que ao suporte ao desenvolvimento de sementes diz respeito. Contudo, os valores registados são muito próximos de 100%, e portanto próximos dos registados no ensaio com os perfis tratados à carga mais reduzida. Estas alterações não são, assim, necessariamente significativas.

Entre perfis, não é possível distinguir nenhum efeito especialmente notório do material aplicado, nem do aumento de proporção de lixiviado no meio líquido.



Tabela 42. Resultados do teste de crescimento em vaso - Cambissolo (7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Perfil Solo	m <sub>sementes</sub> [g]	m <sub>biomassa seca</sub> [g]	IC <sub>médio</sub> [-]	Comprimento Raízes [cm]
CT	3,0222	0,1792	NA <sup>1</sup>	9,9
	3,0079	0,4165		
	3,0105	0,3091		
Cinza	3,0195	0,3420	1,03	10,3
	3,0114	0,3379		
	3,0084	0,2526		
Cinza+Lama	3,0136	0,2412	0,98	11,2
	3,0812	0,3668		
	3,0850	0,2966		
CaO	3,0666	0,2873	0,72	11,4
	3,0990	0,1507		
	3,0476	0,2285		

<sup>1</sup>NA – Não aplicável, por ser o controlo

Os resultados deste ensaio revelam-se menos positivos que os do podzol. O tipo de solo e a sua diferente reação ao tratamento levou a estas diferenças. Verifica-se então que a aplicação de cinza produz um IC<sub>médio</sub> muito próximo de 1 (1,03), o que significa que não exerce qualquer fitotoxicidade. O mesmo se pode dizer da aplicação de cinza e lama combinadas, cujo lixiviado proporciona condições de crescimento de biomassa relativamente semelhantes às do controlo e às do tratamento com cinza (IC=0,98≈1). O único resultado que se afasta de 1 é o do lixiviado da amostra tratada com CaO, na qual se verifica um IC inferior a 1 (0,72), o que significa que houve alguma inibição de crescimento de biomassa (algum efeito de fitotoxicidade).

Os resultados da medição do comprimento de raízes corroboram os obtidos com podzol: a aplicação de cinza não provoca alterações de maior, ao contrário da C+L e do CaO, que favorecem o desenvolvimento de raízes maiores do que as medidas no solo de controlo.

### 3.5.2. Cumprimento dos limites legais

Os valores limite inscritos no DL 276/2009, e compilados na Tabela 14, referem-se a valores totais de elemento no solo, obtidos após a digestão do mesmo em água-régia. Por não corresponder ao procedimento levado a cabo neste trabalho (extração de Mehlich III, para quantificar elementos disponíveis), a comparação dos valores obtidos com os inscritos no DL não é válida.

Entre a Tabela 45 e a Tabela 47 estão compilados os resultados, já representados anteriormente em gráfico, da concentração de elemento (mg/l) em cada amostra de lixiviado recolhido, para que se possa verificar o cumprimento, ou não, dos valores limites inscritos nos DL 306/2007 e 236/98, representados na Tabela 43 e na Tabela 44 sob a forma de resumo dos valores já apresentados previamente (e, respetivamente, na Tabela 15 e Tabela 16 (v. pág. 30)), apenas para os elementos analisados.

**Tabela 43. Quadro resumo - valores paramétricos para o controlo da qualidade da água para consumo humano (Excerto do Decreto-Lei nº 306/2007)**

Elemento	Concentração [mg/l]
Na	200
Ca	100
Mg	50
Fe	0,2
Mn	0,05
Cu	2

**Tabela 44. Quadro resumo - valores máximos admissíveis para água de rega (Excerto do Decreto-Lei nº 236/98)**

Elemento	Concentração [mg/l]
Fe	5
Mn	10
Zn	10
Cu	5

Tabela 45. Quadro resumo - concentração de elementos (mg/l) em cada lixiviado – Podzol

Amostra	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
CT_Sem1	24,10	24,06	3,04	0,90	0,15	0,38	
CT_Sem2	26,03	21,30	2,41	0,70	0,05	0,28	
CT_Sem3	22,13	20,23	1,73	0,90	0,02	0,25	
CT_Sem4	16,28	14,28	1,07	1,20	0,00	0,23	
C_Sem1	35,21	58,34	6,42	1,07	0,20	0,40	
C_Sem2	34,40	48,98	5,08	0,65	0,13	0,50	
C_Sem3	40,32	48,55	5,23	0,50	0,28	0,93	
C_Sem4	43,15	58,77	4,99	0,47	0,40	0,65	ND <sup>1</sup>
C+L_Sem1	39,09	29,40	4,07	0,70	0,04	1,69	
C+L_Sem2	52,85	53,23	14,06	0,57	0,35	2,81	
C+L_Sem3	73,99	139,66	9,18	0,82	1,25	2,81	
C+L_Sem4	59,35	129,45	14,24	0,82	1,89	3,20	
CaCO <sub>3</sub> _Sem1	38,56	136,26	5,77	0,45	0,03	0,05	
CaCO <sub>3</sub> _Sem2	45,02	69,83	6,38	0,42	0,00	0,02	
CaCO <sub>3</sub> _Sem3	47,18	133,70	6,31	0,42	0,00	0,01	
CaCO <sub>3</sub> _Sem4	45,00	87,28	8,55	0,47	0,00	0,01	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

A observação dos dados da tabela permite verificar que nenhum dos valores registados se encontra acima dos valores limite permitidos para água de rega, pelo que, neste aspeto, a perturbação das águas subterrâneas com estes lixiviados é inofensiva.

Quanto à água para consumo humano, verificam-se alguns incumprimentos, nos elementos Ca, Fe e Mn. Quanto ao Ca, a aplicação de cinza não potenciou qualquer incumprimento legal, ao contrário da sua aplicação em conjunto com lama biológica, que nas últimas semanas de lixiviação ultrapassa, de facto, o limite permitido. A aplicação de CaCO<sub>3</sub> provoca o mesmo efeito. Quanto ao Fe, todas as amostras, incluindo as de CT ultrapassam os valores limite, pelo que esse é um fator natural no solo, que inabilita essas águas de escorrência a serem utilizadas sem qualquer tratamento. O Mn ocorre em maiores quantidades (acima do permitido) aquando da aplicação de C ou C+L, efeito que não ocorre com a aplicação de CaCO<sub>3</sub>.

Tabela 46. Quadro resumo - concentração de elementos (mg/l) em cada lixiviado – Cambissolo (1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Amostra	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
CT_Sem1	14,61	31,98	14,53		0,25	0,34	
CT_Sem2	15,18	40,58	18,97		0,31	0,43	
CT_Sem3	15,01	87,96	20,35		0,38	0,44	
C_Sem1	19,62	111,92	29,49		0,16	1,48	
C_Sem2	16,37	136,72	35,07		0,12	1,76	
C_Sem3	20,68	143,12	37,21	ND <sup>1</sup>	0,10	2,15	ND <sup>1</sup>
C+L_Sem1	19,61	51,56	8,22		0,08	0,06	
C+L_Sem2	26,02	75,96	10,30		0,15	0,13	
C+L_Sem3	22,98	168,72	11,47		0,17	0,17	
CaO_Sem1	10,80	123,92	10,61		0,08	0,26	
CaO_Sem2	15,59	163,12	14,26		0,19	0,81	
CaO_Sem3	16,15	167,92	13,95		0,28	0,90	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

Já tinha sido visto que o cambissolo é mais pobre em Fe e que os seus lixiviados não contêm uma quantidade detetável desse elemento (nem de Cu).

Os valores de Na e Mn cumprem perfeitamente os normativos legais. No Ca, mais uma vez se verifica o ultrapassar do limite legal (100mg/l) nos solos tratados (em todos eles, pelo menos numa das amostras), até níveis perto dos 170mg/l, o que é digno de consideração.

No Mn verifica-se que os resultados cumprem perfeitamente o normativo referente a águas de rega, ultrapassando, sim, os níveis estabelecidos para águas para consumo humano. Contudo, verifica-se que esse limite já é largamente ultrapassado pelo solo de controlo, tendo até os tratamentos potencial para reduzir essa toxicidade.

Tabela 47. Quadro resumo - concentração de elementos (mg/l) em cada lixiviado – Cambissolo (7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Amostra	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
CT_Sem1	14,01	36,78	5,61	0,59	0,14	0,07	
CT_Sem2	20,78	53,16	9,30	0,00	0,10	0,21	
CT_Sem3	19,39	39,56	6,11	0,00	0,04	0,18	
C_Sem1	30,60	87,92	23,92	0,59	0,22	0,66	
C_Sem2	24,66	107,92	28,08	3,23	0,64	0,57	
C_Sem3	31,77	124,72	32,62	0,00	0,21	0,76	ND <sup>1</sup>
C+L_Sem1	23,59	39,56	10,73	0,28	0,11	0,10	
C+L_Sem2	27,64	47,56	13,09	0,15	0,11	0,05	
C+L_Sem3	31,55	73,52	20,61	0,00	0,05	0,03	
CaO_Sem1	19,54	75,12	24,65	2,11	0,31	0,17	
CaO_Sem2	21,72	84,72	27,47	0,69	0,17	0,26	
CaO_Sem3	17,24	67,12	21,83	0,00	0,03	0,64	

<sup>1</sup>ND=Não detetado

Mais uma vez, verifica-se o cumprimento dos pressupostos legais para a utilização de água em rega.

Quanto aos limites para água para consumo humano, verifica-se um ligeiro incumprimento nos níveis de Ca em alguns lixiviados do solo tratado com cinza. Estes resultados são, contudo, inferiores aos registados com a carga mais reduzida, estando todos os outros valores abaixo do limite, pelo que o aumento de carga acabou por ser benéfico neste aspeto.

Quanto ao Fe e ao Mn, os valores tendem a estar acima do permitido por lei, logo a partir do controlo, tendo a aplicação dos materiais testados potenciado ainda mais esse incumprimento, principalmente a cinza e o CaO, e especialmente no que ao Fe diz respeito.



## 4. Conclusões

A aplicação de cinza, isoladamente ou combinada com lama biológica, aumentou apenas ligeiramente o pH dos solos tratados, ocorrendo esse aumento essencialmente na camada mais superficial do solo, onde os materiais são aplicados. Esse aumento foi sempre inferior ao provocado pelo CaO ou CaCO<sub>3</sub>. Em profundidade, o efeito virtualmente desaparece, incluindo para o agente de calagem. A tal facto não será alheio o resultado do solo de controlo do processo de lixiviação, cujo pH após o teste é sempre inferior ao do solo inicial, o que indica que o próprio processo de lixiviação reduz o pH. Ainda assim, convém referir que o valor de pH final dos solos tratados (nomeadamente a camada superficial) se situa dentro do intervalo [6 – 7,5], apontado na literatura (UNIDO e IFDC, 1996) como aquele no qual a maioria dos nutrientes atinge o seu máximo de disponibilidade. De acordo com resultados da literatura (Ohno, 1992), o pH aumentou mais no podzol, por ser o solo mais ácido e com menor teor de matéria orgânica.

O aumento de pH foi mais pronunciado nos lixiviados. O valor mais alto foi registado no perfil de podzol tratado com CaCO<sub>3</sub>, que se cifrou nos 7,5 (face aos 6 provocados pela cinza). Para o cambissolo, e para a carga mais reduzida, o CaO provocou um aumento rápido de pH, mas parece não resistir à lixiviação, estabilizando num valor final muito próximo do registado no controlo. Tal efeito não se verifica na aplicação de cinza, que provoca aumentos até valores finais da ordem dos 6-6.5, independentemente da carga aplicada (com ou sem lama biológica), em ambos os tipos de solo testados.

Todos os materiais testados provocam aumento de condutividade elétrica no solo, sendo o efeito diferente nos dois tipos de solo testado. O podzol apresenta aumentos superiores no perfil tratado com C+L ou com CaCO<sub>3</sub> face ao tratado com C. No cambissolo verifica-se que os valores são sistematicamente superiores aos verificados no podzol, mesmo utilizando a carga mais reduzida. Verificaram-se ainda diferenças entre as duas cargas aplicadas ao cambissolo, concluindo-se que, à carga mais baixa, a cinza provoca um efeito superior ao da combinação C+L, algo que não se verifica com o aumento de carga. Quanto aos lixiviados, a aplicação de C+L foi o tratamento que maior aumento de condutividade provocou, face ao CT, no podzol (5 vezes superior, na fase de estabilização), não havendo grande diferença entre o resultado provocado pela cinza e pelo CaCO<sub>3</sub>. No cambissolo, independentemente da carga, a aplicação de C+L ou de CaO não provocam aumentos muito distintos, destacando-se, sim, os resultados da aplicação de cinza, que produz os maiores aumentos, independentemente da carga utilizada.

Quanto às características físicas do solo, verificaram-se algumas alterações, em ambos os solos. A granulometria do podzol sofreu alteração substancialmente mais ligeira que o cambissolo, onde se verifica uma homogeneização do perfil, ficando todas as camadas com granulometria idêntica. Estas alterações, comparando os valores iniciais com os dos controlos e dos solos tratados, ocorrem essencialmente devido à lixiviação, e não tanto devido ao efeito da cinza nos solos. Assim, tal alteração levou a que se verificasse, em ambos os solos, alterações (diminuição)

na porosidade dos solos, bem como diminuição das suas capacidades de campo e de retenção específica.

A aplicação de cinza, independentemente da sua combinação com lama biológica ou não, apresentou resultados satisfatórios nos testes de fitotoxicidade, não revelando qualquer inibição de germinação das sementes ou de crescimento de biomassa. De resto, este último parâmetro até parece sair consideravelmente favorecido pelo tratamento.

Do ponto de vista legal, e no que aos lixiviados diz respeito, não se verificou nenhuma ocorrência acima do limite permitido para águas de rega, ocorrendo apenas alguns incumprimentos quando comparados com os limites para águas de consumo humano. O Ca é um dos elementos em que se verifica incumprimento em todos os ensaios. No ensaio com o podzol, a cinza produz o impacto menos negativo, ocorrendo o contrário com o cambissolo. O aumento de carga nesse tipo de solo praticamente eliminou esses incumprimentos. Os outros elementos em que correm incumprimentos são o Fe e o Mn. Contudo, no que ao cambissolo diz respeito, estes são elementos cuja concentração no controlo já ultrapassa o limite legal, é algo natural no solo, tendo até a aplicação dos materiais testados potencial para, na carga mais reduzida, baixar esse nível de toxicidade. No podzol, o Fe já incumpria o limite legal no controlo, sendo o Mn o único elemento cuja concentração aumenta até exceder o limite permitido devido à aplicação de C ou C+L. Convém não esquecer, contudo, que estes lixiviados são escorrências que se vão misturar com as águas subterrâneas, sendo qualquer água captada (independentemente do destino pretendido) substancialmente mais diluída do que estes lixiviados, ficando por provar a contaminação da água subterrânea.

A fração de elemento (nutriente/metal) disponível que é mobilizada para o lixiviado, independente do elemento em causa e do tipo de solo tratado, é bastante reduzida (geralmente inferior a 5-10% nos nutrientes, sendo mesmo inferior a 1% no caso de alguns metais). Ao nível do solo, ocorre o aumento da fracção de metais disponíveis, particularmente no cambissolo (o aumento de carga potenciou este efeito negativo na aplicação de C+L). Ainda assim, a magnitude dos aumentos não é suficiente para ultrapassar os valores recomendados na literatura citada ao longo do trabalho, pelo que se pode considerar que, do ponto de vista da preocupante potencial contaminação de solos e lixiviados por metais, os resultados obtidos são bastante positivos.

Quanto ao enriquecimento em nutrientes, os resultados do cambissolo são globalmente melhores do que os do podzol, algo que, perante a igualdade de carga, se justificará com o tipo e as características naturais do solo, e a sua apetência para tratamento. De resto, o tratamento com CaCO<sub>3</sub>, teoricamente mais “seguro”, não se provou muito mais benéfico do que a aplicação de cinza, combinada, ou não, com lama biológica. O aumento de carga tornou os resultados, nomeadamente os efeitos positivos no enriquecimento em nutrientes, mais notórios.



## 5. Considerações finais e sugestões

Perante os resultados obtidos e apresentados, a aplicação no solo parece ser, de facto, um destino com bastante potencial para as cinzas. A sua combinação com lamas biológicas parece ser um ponto de particular interesse, pois aumenta substancialmente o efeito de incremento de fracção mássica provocado pelo tratamento com cinza em vários nutrientes, mas também proporciona alguns aumentos preocupantes, quer de outros elementos, quer da própria condutividade (salinização do solo), sendo esta modalidade de tratamento especialmente atreita a alterações comportamentais consideráveis devido ao aumento de carga de aplicação.

Assim, parece urgente que se considere seriamente a elaboração de legislação específica para esta área, no sentido de incentivar e regular verdadeiramente esta prática. A comunidade académica e científica deve, assim, esforçar-se por dar um contributo de conhecimento que possa servir de base a tal quadro legal, enquadrando-o perfeitamente na realidade dos solos portugueses.

Neste sentido, e como sugestão, talvez o caminho a seguir passe por testar a combinação de cinza e lama biológica a diferentes proporções, tentando perceber qual a proporção máxima de lama (especialmente enriquecedora em nutrientes) possível de utilizar sem ultrapassar limites aceitáveis de alguns metais, bem como salvaguardando o efeito de correção de pH, obtido essencialmente pela componente em cinza de tal mistura. Além disso, seria ainda útil testar diferentes tipos de lama biológica, com diferentes proveniências, teores de matéria orgânica, *etc.*



## Referências Bibliográficas

### Bibliografia

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE - Carta de solos da região de aveiro na escala 1/100 000 (2002).

ARVELAKIS, S.; GEHRMANN, H.; BECKMANN, M.; KOUKIOS, E.G. - Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification. **Biomass and Bioenergy**. 22 (2002) 55–69.

AUGUSTO, L.; BAKKER, M. R.; MEREDIEU, C. - Wood ash applications to temperate forest ecosystems—potential benefits and drawbacks. **Plant and Soil**. . ISSN 0032-079X. 306:1-2 (2008) 181–198. doi: 10.1007/s11104-008-9570-z.

BAIRD, Jack - **Sulfur as a plant nutrient** [Em linha]. North Carolina. (1991) Disponível em WWW:<URL:http://www.soil.ncsu.edu/publications/Soilfacts/AG-439-15\_Archived/AG-439-15.pdf>.

BAXTER, L.L.; MILES, T.R.; MILES JR, T.R.; JENKINS, B.M.; MILNE, T.; DAYTON, D.; BRYERS, R. W.; ODEN, L. L. - The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Processing Technology**. 54 (1998) 47–78.

BRÁS, Alda Maria; MIRANDA, Fernando; HIPÓLITO, Luísa; SOBRAL DIAS, Luís - O Minho a terra e o homem - Biomassa e produção de energia. **Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho**. (2006) 23–30.

CLARHOLM, M. - Granulated wood ash and an “N-free” fertilizer to a forest soil—effects on P availability. **Forest Ecology and Management**. 66. (1994) 127–136.

COELHO, Ana Margarida - **Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa**. Tese de Mestrado : Universidade de Aveiro, 2010

CUNHA, João - **Manual de Solos e Fertilização**. Lisboa (2007)

DAHL, O.; NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R.; WATKINS, G. - Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. **Fuel Processing Technology**. 90 (2009) 871–878.

DEMEYER, A.; VOUNDI NKANA, J.C.; VERLOO, M.G. - Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource technology**. . ISSN 0960-8524. 77:3 (2001) 287–295.

DEMIRBAS, Ayhan - Combustion characteristics of different biomass fuel. **Progress in energy and combustion science**. 30 (2004) 219–230.

DEMIRBAS, Ayhan - Combustion of biomass. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**. 29:6 (2007) 549–561.

DEMIRBAS, Ayhan - **Green energy technology. Biofuels: Security the Planet’s future energy needs**. [S.I.] : Springer, 2008. ISBN 978-1-84882-011-1.

DIRECÇÃO NACIONAL DE GESTÃO FLORESTAL - 5.º **Inventário Florestal Nacional** (2010)  
Disponível em WWW: <URL:  
<http://www.icnf.pt/portal/florestas/ifn/resource/ficheiros/ifn/Apresenta-IFN5-AFN-DNGF-JP.pdf>

EASTERWOOD, G.W. - Calcium 's Role In Plant Nutrition. **Fluid Journal**. (2002) 1–3.

EEA - European Environment Agency Website. Disponível em WWW:  
<URL:<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/total-primary-energy-consumption-by-2>>

ETIEGNI, L.; CAMPBELL, A.G. - Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource technology**. 37 (1991) 173–178.

FAO - Food And Agriculture Organization of the United Nations website. Disponível em WWW:  
<URL: <http://www.fao.org/forestry/fra/41256/en/>>

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - Soil Horizons Designations. Disponível em WWW:  
<URL: <http://www.fao.org/docrep/w8594e/w8594e0g.htm>>

GONÇALVES, José; MORO, Luiz - Uso da Cinza de Biomassa Florestal Como Fonte de Nutrientes em Povoamentos Puros de Eucalyptus grandis. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**. 48/49 (1995) 28–37.

HOLFORD, I.C.R - Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants. **Australian Journal of Soil Research**. 35 (1997) 227–239.

INGERSLEV, M.; Skov, S.; Sevel, L.; Pedersen, L.B. - Element budgets of forest biomass combustion and ash fertilisation – A Danish case-study. **Biomass and Bioenergy**. ISSN: 09619534. 35:7 (2011) 2697–2704. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.03.018.

INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA - CENSOS 2011 (2011).

ISRIC - INTERNATIONAL SOIL REFERENCE AND INFORMATION CENTRE - ISRIC - Soils. Disponível em WWW:  
<URL:[http://www.isric.org/isric/webdocs/docs/major\\_soils\\_of\\_the\\_world/set5/cm/cambisol.pdf](http://www.isric.org/isric/webdocs/docs/major_soils_of_the_world/set5/cm/cambisol.pdf)>

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.H.; MILES, T.R. JR; MILES, T.R. - Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**. 54 (1998) 17–46.

KHAN, A.A.; DE JONG, W.; JANSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H. - Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**. . ISSN 03783820. 90:1 (2009) 21–50. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012.

LIND, T.; VALMARI, T.; KAUPPINEN, E.; NILSSON, K.; SFIRIS, G.; MAENHAUT, W. - Ash Formation Mechanisms During Combustion Of Wood in Circulating Fluidized Beds. **Proceedings of the Combustion Institute**. 28 (2000) 2287–2295.

LOO, Sjaak VAN; KOPPEJAN, Jaap (EDS.) - **The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. London : Earthscan, 2008. ISBN 9781844072491.

MATSI, T.; KERAMIDAS, V.Z. - Fly ash application on two acid soils and its effect on soil salinity , pH , B , P and on ryegrass growth and composition. **Environmental Pollution**. 104 (1999)107-112

MCKENDRY, P. - Energy production from biomass (part 1): overview of Biomass. **Bioresource technology**. 83 (2002) 37–46.

MIKKELSEN, Robert - Soil and Fertilizer Magnesium. **Better Crops**. 94 (2010) 26–28.

NARODOSLAWSKY, M.; OBERNBERGER, I. - From waste to raw material—the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 03043894. 50:2-3 (1996) 157–168. doi: 10.1016/0304-3894(96)01785-2.

NATURAL RESOURCES CONSERVATION SERVICE - United States Department of Agriculture. Disponível em WWW: <URL: <http://soils.usda.gov/education/facts/soil.html>>

NKANA, J.C. Voundi; DEMEYER, Ayhan; VERLOO, M.G. - Chemical Effects Of Wood Ash on Plant Growth in Tropical Acid Soils. **Bioresource technology**. 63 (1998) 251–260.

OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F.; WIDMANN, W.; RIEDL, R. - Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. **Biomass and Bioenergy**. 12 (1997) 211–224.

OHNO, T. - Neutralization of soil acidity and release of phosphorus and K by wood ash. **Journal of Environmental Quality**. 21 (1992) 433–438.

OLIVEIRA, Helena - **Estudo da aplicação de cinza de biomassa sobre o perfil de um solo**. Tese de Mestrado: Universidade de Aveiro, 2012

PARK, B. B.; YANAI, R. D.; SAHM, J.M.; LEE, D.K.; ABRAHAMSON, L.P. - Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation. **Biomass and Bioenergy**. . ISSN 09619534. 28:4 (2005) 355–365. doi: 10.1016/j.biombioe.2004.09.001.

PINHO, José - **Lixiviação de biomassa e seu efeito nos produtos de combustão**. Tese de Mestrado: Universidade de Aveiro, 2010

PINTO, João - **Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado**. Tese de Mestrado: Universidade de Aveiro, 2011

REHM, George - Soil cation ratios for crop production. Minnesota (1994).

REHM, George; SCHMITT, Michael - Potassium for Crop Production. Minnesota (1997).

SAARSALMI, A.; SMOLANDER, A.; KUKKOLA, M.; MOILANEN, M.; SARAMÄKI, J. - 30-Year effects of wood ash and nitrogen fertilization on soil chemical properties, soil microbial processes and stand growth in a Scots pine stand. **Forest Ecology and Management**. . ISSN 03781127. 278 (2012) 63–70. doi: 10.1016/j.foreco.2012.05.006.

SAWYER, John - Importance of Nitrogen in Soils. **Iowa State University Newsletter**. Iowa (2008) 1–5.

SCHACHTMAN, D.P.; REID, R.J.; AYLING, S.M. - Update on Phosphorus Uptake Phosphorus Uptake by Plants : From Soil to Cell. **Plant Physiology**. 116 (1998) 447–453.

SCHWARTZKOPF, Carl - Potassium, Calcium, Magnesium- How They Relate to Plant Growth (1972).

SPARKS, Donald L. - Potassium dynamics in soils. In B.A. STEWART (Ed.) - **Advances in Soil Science**, vol. 6. New York : [s.n.]. ISBN 978-1-4612-9112-1. p. 1–63.

STANKOWSKI, S.; MACIOROWSKI, R.; GIBCZYŃSKA, M. - The biomass ash. Waste or useful by-product? In **Proceedings of the IV scientific and practical workshop “Ashes from TPPs: removal, transport, processing, landfilling.”** Moscow : M.: MPEI-Publishers, 2012

UNIDO; IFDC - **Fertilizer Manual**. 3rd ed. Dordrecht, Holanda : Kluwer Academic Publishers, 1996. 1–69 p. ISBN 0-7923-5032-4.

UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA - Soil Web - Faculty of Land and Food Systems. Disponível WWW: >URL: [http://www.landfood.ubc.ca/soil200/classification/soil\\_horizon.htm#3.1hoizon](http://www.landfood.ubc.ca/soil200/classification/soil_horizon.htm#3.1hoizon)>

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

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. - An overview of the composition and application of biomass ash Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**. . ISSN 00162361. 105 (2013) 40–76. doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.041.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. - Combustion of agricultural residues. **Progress in energy and combustion science**. 26 (2000) 1–27.

WOOD, C. W.; MULLINS, G. L.; HAJEK, B. F. - Phosphorous in Agriculture. **Soil Quality Institute Technical Pamphlet No. 2**. Auburn. (2003).

YIN, C.; ROSENDAHL, L. A.; KAER, K. - Grate-firing of Biomass for Heat and Power Production. **Progress in energy and combustion science**. 34 (2008) 725–754.

## Documentos legais

Decreto-Lei nº236/1998, de 1 de Agosto. Diário da República nº176/1998 – I Série-A. Ministério do Ambiente. Lisboa.

Decreto-Lei nº178/2006, de 5 de Setembro. Diário da República nº 171/2006 – I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa

Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de Junho. Diário da República nº 116/2011 – I Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa

Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto. Diário de República nº 164/2007 – I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento, do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa

Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro. Diário da República nº192/2009 – I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento, do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa

Directiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE. Jornal Oficial da União Europeia.

Portaria nº209/2004 de 3 de Março. Diário da República nº53 I Série -B. Ministérios da Economia, da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. Lisboa

## **Normas analíticas e referências protocolares**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) – Standard D1102 – 84 – *Standard test method for ash in wood.*

MARQUES DA SILVA, Manuel A. – Apontamentos “Hidrologia Geral” [s.d.]. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

CLESCERL, Lenore S.; GREENBERG, Arnold E.; EATON, Andrew D. (EDS.) - 3111 Metals By Flame Atomic Absorption Spectrometry. In **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. [S.I.] : American Public Health Association, 1999. ISBN 0875530478

CLESCERL, Lenore S.; GREENBERG, Arnold E.; EATON, Andrew D. (EDS.) – 4500-P E. Phosphorous - Ascorbic Acid Method. In **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. [S.I.] : American Public Health Association, 1999. ISBN 0875530478

GOMES, ANA .P.; NUNES, Isabel – Operações de Tratamento de Resíduos: protocolos experimentais (2012). Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro

International Standard ISO 10390:2005, *Soil Quality – Determination of pH.*

International Standard ISO 11265:1994, *Soil Quality – Determination of specific electrical conductivity.*

International Standard ISO 11465:1993, *Soil Quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method.*

Technical Specification CEN-ISO/TS 21268-2, de Novembro de 2009. *Soil quality – Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter (ISO/TS 21268-2:2007)*





## Anexo A – Determinação da quantidade de cinza a aplicar

A determinação da quantidade de cinza a aplicar nos perfis de solo foi efetuada com base nas indicações da Especificação Técnica CEN/TS 15084, “Liming materials – Guide to the determination of the lime requirement”, e levada a cabo previamente por Oliveira (2012), no decorrer do projeto.

A determinação de tal valor baseia-se no conhecimento do teor de matéria orgânica presente no solo e do pH do mesmo. A partir destes parâmetros, e consultando as tabelas 7 e 8 da Especificação Técnica supracitada, é possível atribuir uma classificação ao solo e determinar a quantidade de óxido de cálcio a adicionar à classe de solo em questão. É ainda necessário conhecer o poder neutralizante da cinza utilizada. Assim, e recorrendo ao método descrito na norma Europeia EN 12945, “Liming materials – Determination of neutralizing value – Titrimetric methods, verificou-se que, para produzir o mesmo efeito neutralizante de 1g de CaO, é necessário aplicar 2,4g da cinza a estudar.

Tendo conhecimento de todos estes parâmetros, e seguindo então a metodologia adotada e descrita por Oliveira (2012), é possível determinar a massa a aplicar, por coluna, dos vários produtos testados, estando esses resultados compilados na Tabela 48A.

**Tabela 48A. Determinação da massa de material a aplicar em cada perfil de solo**

<b>Material</b>	<b>Massa a aplicar p/ coluna (g bs) – 1 ton.ha<sup>-1</sup></b>	<b>Massa a aplicar p/ coluna (g bs) – 7,5 ton.ha<sup>-1</sup></b>
CaO	0,69	5,18
CaCO <sub>3</sub>	1,20	9,00
Cinza/Lama	1,60	12,00

## Anexo B – Ficha de Produto Tudical

Tabela 49A. Ficha de produto - Tudical

<b>Tudical – Características</b>	
Substâncias	CaO
Granulometria	2-5 mm
Teor CaO	92%
Teor MgO	0%
Solubilidade carbónica	100
Solubilidade em água	1,31 g/l

<http://www.aasm-cua.com.pt/AduboTudiCal.as>

## Anexo C – Resultados de suporte ao balanço de massa aos nutrientes e metais

Tabela 50A. Resultados de suporte ao balanço mássico (Podzol)

Extracção	Fase	Massa de Elemento [mg]											
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Cr	Cd	P
<b>Aguosa</b>	<i>Solo Inicial</i>	1,36E+02	1,50E+02	1,75E+03	1,15E+02	6,96E+00	1,15E+01	2,86E+00	ND	ND	ND	ND	1,22E+01
	<i>Controlo</i>	1,17E+02	5,62E+01	1,68E+03	9,47E+01	4,34E+00	1,53E+01	3,25E+00	ND	ND	ND	ND	3,80E+00
	<i>Solo + Cinza</i>	1,38E+02	9,07E+01	2,50E+03	1,16E+02	9,27E+00	9,19E+00	6,51E+00	ND	ND	ND	ND	5,98E+00
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,89E+02	1,37E+02	1,90E+03	1,38E+02	1,42E+01	1,37E+01	6,16E+00	ND	ND	ND	ND	7,91E+00
	<i>Solo + CaCO<sub>3</sub></i>	1,19E+02	4,49E+01	4,66E+03	1,66E+02	1,08E+01	3,86E+00	2,81E+00	ND	ND	ND	ND	3,02E+00
	<i>Cinza</i>	7,15E+00	4,29E+01	0,00E+00	1,42E-01	ND	2,48E-02	ND	-	-	-	-	ND
	<i>Lama</i>	ND	1,44E+00	1,69E+01	1,47E+00	4,66E-01	7,76E-02	ND	-	-	-	-	1,20E+00
<b>Mehlich III</b>	<i>Solo Inicial</i>	1,50E+03	2,07E+02	2,29E+03	1,71E+02	1,05E+03	7,56E+01	1,83E+01	-	5,13E+01	-	-	1,96E+02
	<i>Controlo</i>	1,45E+03	1,09E+02	3,08E+03	2,40E+02	1,16E+03	3,68E+01	1,62E+01	-	4,97E+01	-	-	2,75E+02
	<i>Solo + Cinza</i>	1,46E+03	2,19E+02	3,13E+03	2,20E+02	1,29E+03	3,54E+01	1,80E+01	-	4,82E+01	-	-	2,07E+02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,43E+03	2,36E+02	1,90E+03	2,45E+02	8,86E+02	3,54E+01	2,99E+01	-	4,62E+01	-	-	1,59E+02
	<i>Solo + CaCO<sub>3</sub></i>	1,54E+03	1,19E+02	3,05E+03	2,61E+02	1,09E+03	2,43E+01	1,58E+01	-	5,37E+01	-	-	1,48E+02
	<i>Cinza</i>	2,49E+01	4,42E+01	1,05E+02	3,49E+00	ND	7,03E-02	ND	0	0,07E+01	-	-	1,84E-02
	<i>Lama</i>	8,29E+01	7,04E+00	1,23E+01	2,41E+00	1,23E+01	8,44E-01	4,66E+00	1,29E+01	0,13E+00	-	-	3,28E+01
<b>Lixiviados</b>	<i>Controlo</i>	1,66E+01	1,38E+00	1,49E+01	1,53E+00	6,61E-01	3,80E-02	2,05E-01	ND	ND	ND	ND	1,34E-01
	<i>Solo + Cinza</i>	2,19E+01	1,97E+00	3,03E+01	3,13E+00	3,87E-01	1,34E-01	3,68E-01	ND	ND	ND	ND	7,95E-02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	3,73E+01	1,87E+00	5,94E+01	6,69E+00	6,87E-01	5,84E-01	1,71E+00	ND	ND	ND	ND	4,78E-02
	<i>Solo + CaCO<sub>3</sub></i>	2,72E+01	8,74E-01	6,36E+01	4,07E+00	2,68E-01	4,12E-03	7,17E-03	ND	ND	ND	ND	4,40E-02
<b>Solos Iniciais pré-ensaio Ext. Aguosa</b>	<i>Controlo</i>	1,37E+02	1,31E+02	1,92E+03	1,11E+02	7,52E+00	1,25E+01	3,00E+00	ND	ND	ND	ND	9,69E+00
	<i>Solo + Cinza</i>	1,53E+02	1,59E+02	2,05E+03	1,27E+02	8,08E+00	1,34E+01	3,27E+00	ND	ND	ND	ND	1,25E+01
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,49E+02	1,61E+02	1,95E+03	1,25E+02	7,80E+00	1,28E+01	3,21E+00	ND	ND	ND	ND	1,26E+01
	<i>Solo + CaCO<sub>3</sub></i>	1,48E+02	1,51E+02	2,00E+03	1,22E+02	7,90E+00	1,30E+01	3,21E+00	ND	ND	ND	ND	1,15E+01
<b>Solos Iniciais pré-ensaio Ext. Mehlich III</b>	<i>Controlo</i>	1,56E+03	1,96E+02	3,42E+03	1,96E+02	1,18E+03	7,95E+01	1,73E+01	ND	5,57E+01	ND	ND	2,05E+02
	<i>Solo + Cinza</i>	1,71E+03	2,26E+02	3,83E+03	2,34E+02	1,24E+03	8,60E+01	2,00E+01	ND	5,98E+01	ND	ND	2,24E+02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,66E+03	2,25E+02	3,71E+03	2,34E+02	1,18E+03	8,74E+01	1,98E+01	ND	5,72E+01	ND	ND	2,22E+02
	<i>Solo + CaCO<sub>3</sub></i>	1,67E+03	2,17E+02	3,68E+03	2,22E+02	1,22E+03	8,65E+01	1,92E+01	ND	5,82E+01	ND	ND	2,21E+02

Tabela 51A. Resultados de suporte ao balanço mássico (Cambissolo - 1 ton.ha<sup>-1</sup>)

Extracção	Fase	Massa de Elemento [mg, bs]								
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	P
<b>Mehlich III</b>	<i>Solo Inicial</i>	1,28E+03	1,06E+03	2,63E+03	3,19E+02	3,54E+02	6,49E+01	2,99E+01	3,40E+01	1,23E+02
	<i>Controlo</i>	1,32E+03	8,45E+02	2,20E+03	2,68E+02	3,40E+02	5,66E+01	2,90E+01	3,78E+01	1,31E+02
	<i>Solo + Cinza</i>	9,72E+02	7,41E+02	2,71E+03	4,47E+02	2,90E+02	5,91E+01	3,03E+01	2,25E+01	1,35E+02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,14E+03	9,95E+02	2,21E+03	3,16E+02	2,97E+02	5,53E+01	3,17E+01	2,92E+01	1,03E+02
	<i>Solo + CaO</i>	1,24E+03	8,32E+02	2,31E+03	2,76E+02	2,82E+02	5,83E+01	2,99E+01	4,01E+01	1,69E+02
	<i>Cinza</i>	3,32E+00	5,89E+00	1,40E+01	4,65E-01	ND	9,37E-03	8,42E-03	8,80E-03	2,39E-03
	<i>Lama</i>	1,11E+01	9,38E-01	1,63E+00	3,21E-01	1,64E+00	1,13E-01	6,21E-01	1,72E-02	4,37E+00
<b>Lixiviados</b>	<i>Controlo</i>	7,78E+00	2,66E+01	2,78E+01	9,35E+00	ND	1,62E-01	2,11E-01	ND	6,85E-02
	<i>Solo + Cinza</i>	8,36E+00	2,28E+01	5,90E+01	1,53E+01	ND	5,56E-02	8,14E-01	ND	3,28E-02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,48E+01	6,52E+01	5,99E+01	6,39E+00	ND	8,27E-02	7,47E-02	ND	1,64E-02
	<i>Solo + CaO</i>	8,66E+00	2,45E+01	9,32E+01	7,96E+00	ND	1,06E-01	3,84E-01	ND	5,95E-02
<b>Solos Iniciais pré-ensaio</b>	<i>Controlo</i>	1,26E+03	1,06E+03	2,60E+03	3,20E+02	3,50E+02	6,43E+01	2,95E+01	3,37E+01	1,24E+02
	<i>Solo + Cinza</i>	1,32E+03	8,51E+02	2,04E+03	2,48E+02	2,70E+02	5,05E+01	2,32E+01	2,63E+01	9,47E+01
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,23E+03	9,54E+02	2,28E+03	2,79E+02	3,08E+02	5,62E+01	2,58E+01	2,95E+01	1,08E+02
	<i>Solo + CaO</i>	1,30E+03	1,16E+03	2,55E+03	3,11E+02	3,50E+02	6,27E+01	2,89E+01	3,31E+01	1,21E+02

Tabela 52A. Resultados de suporte ao balanço mássico (Cambissolo - 7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)

Extracção	Fase	Massa de Elemento [mg, bs]								
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	P
<b>Mehlich III</b>	<i>Solo Inicial</i>	1,28E+03	1,06E+03	2,63E+03	3,19E+02	3,54E+02	6,49E+01	2,99E+01	3,40E+01	1,23E+02
	<i>Controlo</i>	2,33E+03	1,98E+03	2,90E+03	3,85E+02	3,78E+02	7,17E+01	3,43E+01	5,35E+01	1,59E+02
	<i>Solo + Cinza</i>	2,15E+03	1,86E+03	3,01E+03	5,24E+02	3,94E+02	6,91E+01	3,12E+01	3,76E+01	2,13E+02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,23E+03	1,06E+03	3,06E+03	4,73E+02	3,62E+02	6,98E+01	4,39E+01	3,28E+01	1,86E+02
	<i>Solo + CaO</i>	1,26E+03	1,07E+03	3,35E+03	5,13E+02	4,02E+02	5,57E+01	3,19E+01	4,15E+01	1,88E+02
	<i>Cinza</i>	3,32E+00	5,89E+00	1,40E+01	4,65E-01	ND	9,37E-03	8,42E-03	8,80E-03	2,45E-03
	<i>Lama</i>	1,11E+01	9,38E-01	1,63E+00	3,21E-01	1,64E+00	1,13E-01	6,21E-01	1,72E-02	4,37E+00
<b>Lixiviados</b>	<i>Controlo</i>	1,08E+01	4,54E+01	2,59E+01	4,25E+00	9,85E-02	5,34E-02	9,17E-02	ND	1,25E-01
	<i>Solo + Cinza</i>	1,46E+01	5,31E+01	5,62E+01	1,48E+01	7,56E-01	2,00E-01	3,38E-01	ND	8,28E-02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,71E+01	4,60E+01	3,27E+01	9,05E+00	7,32E-02	5,69E-02	3,21E-02	ND	3,91E-02
	<i>Solo + CaO</i>	1,11E+01	5,01E+01	4,31E+01	1,40E+01	4,78E-01	9,14E-02	1,99E-01	ND	1,19E-01
<b>Solos Iniciais pré-ensaio</b>	<i>Controlo</i>	1,36E+03	1,13E+03	2,79E+03	3,44E+02	3,78E+02	6,89E+01	3,16E+01	3,63E+01	1,34E+02
	<i>Solo + Cinza</i>	1,29E+03	1,09E+03	2,66E+03	3,36E+02	3,54E+02	6,62E+01	3,01E+01	3,47E+01	1,30E+02
	<i>Solo + (Cinza+Lama)</i>	1,17E+03	9,69E+02	2,40E+03	2,87E+02	3,29E+02	5,89E+01	2,73E+01	3,10E+01	1,11E+02
	<i>Solo + CaO</i>	1,30E+03	1,07E+03	2,66E+03	3,17E+02	3,61E+02	6,54E+01	3,04E+01	3,43E+01	1,22E+02

**Tabela 53A. Massas totais de solo por coluna (Podzol)**

<i>Dado Auxiliar - massa total de solo por coluna e por camada</i>	
<b>Camada</b>	<b>Massa [g,bs]</b>
In_topo	1294
In_meio	1066
In_Fundo	1347
CT_topo	807
CT_Meio	1408
CT_Fundo	1754
Cinza_Topo	1217
Cinza_Meio	1328
Cinza_Fundo	1748
C+L_Topo	1254
C+L_Meio	1438
C+L_Fundo	1430
CaCO3_Topo	1068
CaCO3_Meio	1484
CaCO3_fundo	1619
Cinza	11,80
Lama	12,00

**Tabela 54A. Massas totais de solo por coluna (Cambissolo - 1)**

<i>Dado Auxiliar - massa total de solo por coluna e por camada</i>	
<b>Camada</b>	<b>Massa [g, bs]</b>
In_topo	1087
In_meio	1072
In_Fundo	1224
CT_topo	1111
CT_Meio	1130
CT_Fundo	1102
Cinza_Topo	892
Cinza_Meio	743
Cinza_Fundo	986
C+L_Topo	944
C+L_Meio	1010
C+L_Fundo	971
CaO_Topo	992
CaO_Meio	1222
CaO_fundo	1065
Cinza	1,57
Lama	1,60

**Tabela 55A. Massas totais de solo por coluna (Cambissolo - 7,5)**

<i>Dado Auxiliar - massa total de solo por coluna e por camada</i>	
<b>Camada</b>	<b>Massa [g, bs]</b>
In_topo	1087
In_meio	1072
In_Fundo	1224
CT_topo	1168
CT_Meio	1273
CT_Fundo	1145
Cinza_Topo	1254
Cinza_Meio	1139
Cinza_Fundo	1020
C+L_Topo	889
C+L_Meio	1075
C+L_Fundo	1131
CaO_Topo	1016
CaO_Meio	1091
CaO_fundo	1325
Cinza	1,57
Lama	1,60

## Anexo D – Volumes totais de lixiviado recolhido por coluna de solo

Tabela 56A. Volumes (ml) de lixiviado adicionado e recolhido acumulados diariamente, ao longo do ensaio de lixiviação - Podzol

Dias Ensaio	Volume Adicionado [ml]	Volume recolhido [ml] - Podzol (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )			
		CT	Solo + Cinza	Solo + (Cinza+Lama)	Solo + CaCO <sub>3</sub>
0	60	0	0	0	0
5	360	30	25	40	45
6	420	101	104	89	86
7	485	137	128	134	134
13	550	154	130	172	155
15	745	242	196	172	215
16	810	309	267	228	273
20	940	365	270	265	311
21	1005	419	313	295	355
22	1070	470	365	342	401
26	1135	506	408	388	424
27	1135	552	456	443	461
28	1200	596	495	501	508
33	1330	609	538	517	517
34	1395	653	555	563	548
35	1460	699	559	606	585
40	1525	700	580	608	590
41	1590	737	580	641	617

**Tabela 57A. Volumes (ml) de lixiviado adicionado e recolhido acumulados diariamente, ao longo do ensaio de lixiviação - Cambissolo (1 ton.ha<sup>-1</sup>)**

Dias Ensaio	Volume Adicionado [ml]	Volume recolhido [ml] - Cambissolo (1 ton.ha <sup>-1</sup> )			
		CT	Solo + Cinza	Solo + (Cinza+Lama)	Solo + CaO
0	65	0	0	0	0
1	195	0	0	0	0
2	195	0	0	0	0
3	260	0	0	0	0
4	390	0	0	0	0
5	520	0	0	0	49
7	650	51	21	0	134
8	780	131	83	170	203
10	845	173	117	252	254
14	910	173	117	302	293
15	975	230	158	349	327
16	1040	280	218	399	387
17	1105	350	284	472	449
18	1170	350	284	472	449
21	1235	379	303	506	479
22	1300	428	363	562	545
23	1365	471	412	607	575
24	1430	521	445	651	627

**Tabela 58A. Volumes (ml) de lixiviado adicionado e recolhido acumulados diariamente, ao longo do ensaio de lixiviação - Cambissolo (7,5 ton.ha<sup>-1</sup>)**

Dias Ensaio	Volume Adicionado [ml]	Volume recolhido [ml] - Cambissolo (7,5 ton.ha <sup>-1</sup> )			
		CT	Solo + Cinza	Solo + (Cinza+Lama)	Solo + CaO
0	65	0	0	0	0
1	195	0	0	0	0
2	195	0	0	0	0
3	260	0	0	0	0
4	390	0	0	0	0
5	520	0	18	0	0
7	650	36	32	0	0
8	780	97	59	46	69
10	845	135	99	71	113
14	910	168	109	81	150
15	975	190	160	171	182
16	1040	210	179	181	192
17	1105	281	217	267	266
18	1170	336	267	357	340
21	1235	401	323	427	385
22	1300	467	38	484	440
23	1365	514	428	539	488
24	1430	558	476	589	534
31	1495	588	512	604	562



## Anexo E – Documentação fotográfica variada



**Figura 116A.** Coluna com solo para ensaio de lixiviação



**Figura 117A.** Instalação laboratorial das colunas de teste



**Figura 118A.** Perfil de solo tratado com cinza



**Figura 119A.** Lisímetro de menores dimensões, para testes de CRE e CC



**Figura 120A.** Abertura de um lisímetro, para recolha diária de lixiviado



**Figura 121A.** Lixiviados semanais recolhidos

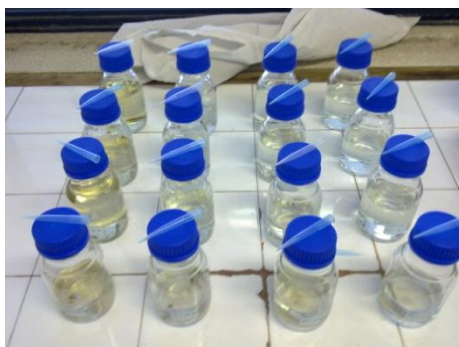


Figura 122A. Lixiviados semanais recolhidos (II)



Figura 123A. Medição de fósforo- aparato experimental



Figura 124A. Amostras preparadas para determinação de fósforo (I)



Figura 125A. Amostras preparadas para determinação de fósforo (II)



Figura 126A. Caixa de Petri e filtro humedecido para ensaio de fitotoxicidade



Figura 127A. Sementes de *Lepidium sativum* no meio de cultura



Figura 128A. Sementes de *Lepidium sativum* germinadas após 24h na estufa de incubação



Figura 129A. Sementes de *Lepidium sativum* germinadas após 24h na estufa de incubação (II)



Figura 130A. Sementes de *Lepidium sativum* germinadas após 24h na estufa de incubação (III)



Figura 131A. Vaso com perfil de solo (aplicação de cinza) sujeito a teste de fitotoxicidade



Figura 132A. Perfis de solo em teste de fitotoxicidade (em vaso)



Figura 133A. Perfis de solo em teste de fitotoxicidade (em vaso) (II)