



Anik de Souza Kodra **Avaliação da fitotoxicidade de solos degradados após tratamento com resíduos provenientes da indústria de pasta e do papel**



Anik de Souza Kodra

Avaliação da fitotoxicidade de solos degradados após tratamento com resíduos provenientes da indústria de pasta e do papel

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Estudos Ambientais, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito das atividades do projeto “No Waste – Management of biomass ash and organic waste in the recovery of degraded soils: A pilot project set in Portugal” LIFE14 ENV/PT/000369. This Project received funding from European Union.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Djabir e Marjorie Kodra pelo apoio na realização dos meus maiores sonhos e ensinamento constante na formação da pessoa que sou hoje.

In memoriam Adelaide e Akif Kodra e Dirce Souza, pelo exemplo de amor que transcende

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues
equiparada a investigadora auxiliar, Universidade de Aveiro

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

agradecimentos

Começar por agradecer a minha orientadora, Prof. Doutora Ana Paula Gomes. Presente ao meu lado durante esta jornada, entendendo as minhas limitações e ensinando-me a superá-las. Muito grata pela confiança, oportunidade e experiências compartilhadas.

A Prof. Doutora Isabel Nunes, sem a qual este mestrado, literalmente, não teria sido possível. Desde o início, abriu-me portas e ajudou-me a vir para terras lusitanas.

Impossível chegar até aqui sem o apoio incondicional da minha família. A eles, não tenho palavras que possam descrever a minha gratidão e os amos mais do que sou capaz de dizer.

A Sandra Dias, Sandrita, amiga que o MEA me deu. Obrigada por estar sempre ao meu lado quando precisei, por acreditar em mim quando eu não fui capaz. Conseguimos!!!

Aos meus amigos de Laboratório: João e Catarina, é difícil imaginar este último ano sem a presença de vocês, quantas risadas e momentos compartilhados. Ao Flávio e Nuno, pela valia nos experimentos e trocas de informações e aprendizado, muito obrigada. Obrigada por atenuarem este longo caminho de experimentos laboratoriais.

Ao Sidónio, foste um mar de calma quando eu era ansiedade.

Aos meus amigos de longa data, que nem a distância foi capaz de diminuir essa amizade. As minhas amadas Flávia e Bárbara, Proglotes <>, “Meninas do Colégio” e aos “Das baladas”. Vocês são parte da minha história.

As Eng^a Manuela Marques e Dra. Diana Patoilo, pelo auxílio prestado nos procedimentos em laboratório.

A todos que direta ou indiretamente, ajudaram-me a concluir mais esta etapa. Minha sincera gratidão.

palavras-chave

Valorização de resíduos, cinzas de biomassa florestal residual, lamas biológicas, testes de fitotoxicidade, solos degradados, atividade mineira

resumo

A indústria da pasta e do papel (IPP) é responsável por uma enorme quantidade de resíduos oriundos do seu processo produtivo, nomeadamente lamas secundárias provenientes do tratamento de águas residuais e cinzas resultantes da combustão de biomassa para produção de energia. Uma vez que a deposição em aterros não é uma alternativa económica e ambientalmente sustentável, a valorização destes resíduos é imprescindível. Quer as lamas secundárias quer as cinzas de combustão de biomassa, apresentam características físico-químicas (alcalina e nutricional) que possibilitam a sua valorização, através da preparação de um produto e sua aplicação em solos. A potencial aplicação destes resíduos nos solos de áreas degradadas seria um duplo benefício ambiental, sendo os solos de minas desativadas um caso de estudo interessante para a sua valorização. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito, sob o ponto de vista da fitotoxicologia, da aplicação de lamas secundárias e de cinzas de biomassa, em dois solos de duas minas desativadas, São Domingos e Lousal, no sul de Portugal.

O estudo consistiu na avaliação dos resultados de dois ensaios de incubação dos solos de São Domingos (14 meses em colunas) e de Lousal (9 meses em vaso), com adição de materiais preparados na forma de grânulos e lamas secundárias compostadas, fazendo variar as suas doses de aplicação. Após a incubação foram determinados os parâmetros: pH, CE e testes de germinação (IG) com agrião de jardim, no extrato aquoso e na solução do solo nos ensaios de São Domingo e de Lousal, respetivamente. Em ambos os ensaios foi realizado o teste de crescimento (IC) com azevém nos solos. Os nutrientes foram determinados nos extratos dos solos obtidos com solução de Mehlich III (P, K, Ca, Mg) e pelo método de Kjeldahl para o azoto.

Nos ensaios do solo de São Domingos e Lousal verificou-se aumento do pH em todos os tratamentos e incremento da CE na maioria dos tratamentos. O IG em ambos os ensaios revelou toxicidade moderada. A adição dos tratamentos não revelou toxicidade para o crescimento do azevém, em ambos os ensaios, aumentando a massa de planta edificada relativamente ao controlo sem qualquer aditivo. O incremento de azoto Kjeldahl não foi significativo em ambos ensaios, porém para os demais nutrientes avaliados houve o aumento da quantidade biodisponível no solo e potencialmente incorporável pelas plantas, após o tratamento com os resíduos da IPP. Os tratamentos de ambos os ensaios melhoraram a qualidade dos solos das minas, neutralizando o pH, aumentando a concentração de nutrientes e promovendo o crescimento de azevém. Contudo, sob o ponto de vista da germinação do agrião de jardim, apesar de ocorrer uma diminuição da fitotoxicidade dos solos tratados ainda revelam toxicidade moderada.

key words

Valorization of residues, residual forest biomass ashes, biological sludge, phytotoxicity tests, degraded soils, mining activity

abstract

The pulp and paper industry (IPP) is responsible for a huge amount of waste from its production process, namely secondary sludge from the treatment of waste water and ash resulting from the combustion of biomass for energy production. Since landfilling is not an economically and environmentally sustainable alternative, the recovery of this waste is essential. Both the secondary sludge and biomass combustion ash present physical and chemical characteristics (alkaline and nutritional) that allow their recovery through the preparation of a product and its application in soils. The potential application of these residues in degraded area soils would be a double environmental benefit, with demined soils being an interesting case study for their recovery. The objective of this work was to evaluate the phytotoxic effect of the application of secondary sludge and biomass ash in two soils of two deactivated mines, São Domingos and Lousal, in southern Portugal.

The study consisted in evaluating the results of two incubation trials of the soils of São Domingos (14 months in columns) and Lousal (9 months in pot), with the addition of materials prepared in the form of granules and secondary composite sludge, their application rates. After incubation, the following parameters were determined: pH, EC and germination (IG) tests with garden watercress, in the aqueous extract and in the soil solution in the San Domingo and Lousal trials, respectively. In both trials the growth test (IC) with ryegrass in the soils was carried out. The nutrients were determined in soil extracts obtained with Mehlich III solution (P, K, Ca, Mg) and by the Kjeldahl method for nitrogen.

In the soil trials of São Domingos and Lousal, it was observed an increase of pH in all treatments and increase of EC for most treatments. The IG for both trials revealed moderate toxicity. Addition of the treatments did not reveal ryegrass toxicity for both assays by increasing the mass of the edible plant relative to the control without any additive. The increase of Kjeldahl nitrogen was not significant in both trials, however, for the other nutrients evaluated, there was an increase in the amount of bioavailable in the soil and potentially incorporable by the plants, after the treatment with the IPP residues. The treatments of both trials improved the quality of the soils of the mines, neutralizing the pH, increasing the concentration of nutrients and promoting the growth of ryegrass. However, from the standpoint of germination of garden cress, although there is a decrease in the phytotoxicity of the treated soils still show moderate toxicity.

Índice

Índice	xv
1. Introdução	1
1.1 <i>Motivação e objetivos do trabalho</i>	3
1.2 <i>Estrutura da dissertação</i>	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1 <i>Atividade mineira e os seus impactos ambientais</i>	5
2.2 <i>Indústria da Pasta e do Papel e a geração de resíduos no ambiente.....</i>	7
2.2.1 <i>Lamas biológicas</i>	8
2.2.2 <i>Cinzas da queima de biomassa</i>	9
2.2.3 <i>Gestão dos resíduos das IPP</i>	10
2.3 <i>Propriedades do solo.....</i>	11
2.4 <i>Nutrientes e nutrição vegetal.....</i>	12
2.4.1 <i>Macronutrientes principais</i>	13
2.4.2 <i>Macronutrientes secundários.....</i>	13
2.5 <i>Biodisponibilidade para plantas.....</i>	14
3. Estado da arte.....	17
3.1 <i>Ecotoxicologia</i>	17
3.1.1 <i>Bioensaios fitotoxicológicos com microrganismos e métodos bioquímicos</i>	19
3.1.2 <i>Bioensaios ecotoxicológicos com animais edáficos.....</i>	19
3.1.3 <i>Bioensaios ecotoxicológicos com plantas.....</i>	20
3.2 <i>Escolha dos testes fitotoxicológicos utilizados nesta dissertação.....</i>	20
3.2.2 <i>Teste de Germinação com o agrião de jardim (<i>Lepidium sativum</i>)</i>	20
3.2.3 <i>Teste de Crescimento com o azevém (<i>Lolium perenne</i>).....</i>	21
4. Metodologia	23
4.1 <i>Proveniência dos solos e resíduos</i>	24
4.2 <i>Agentes de tratamento</i>	24
4.3 <i>Ensaio laboratoriais.....</i>	25
4.3.1 <i>Período de incubação em colunas – solo da mina de São Domingos.....</i>	25
4.3.2 <i>Período de incubação em vasos – solo da mina Lousal</i>	27
4.4 <i>Procedimentos de análise laboratorial</i>	29
4.4.1 <i>Análises químicas – métodos analíticos</i>	29
4.4.2 <i>Testes de fitotoxicidade.....</i>	31
4.4.3 <i>Análise estatística</i>	36
5. Resultados e discussão	37
5.1 <i>Ensaio com o solo de São Domingos.....</i>	37
5.1.1 <i>Caraterização inicial físico-química do solo e agentes de tratamento</i>	37
5.1.2 <i>Caraterização físico-química do solo pós tratamento</i>	38
5.1.3 <i>Teste de germinação com agrião de jardim</i>	39

5.1.4	Teste crescimento com azevém	40
5.1.5	Disponibilidade de nutrientes	45
5.1.6	Abundância de nutrientes <i>versus</i> IG e IC.....	54
5.2	<i>Ensaio com solo de Lousal</i>	54
5.2.1	Caraterização físico-química inicial do solo e agentes de tratamento	54
5.2.2	Caraterização físico-química do solo pós tratamento	55
5.2.3	Teste de germinação com agrião de jardim	56
5.2.4	Teste de crescimento com azevém	58
5.2.5	Biodisponibilidade de nutrientes.....	61
5.2.6	<i>Abundância de nutrientes versus IG e IC</i>	67
5.3	<i>Discussão integrada São Domingos versus Lousal</i>	67
6.	Conclusões	69
	Sugestões para trabalhos futuros	71
	Referências bibliográficas.....	72
	Anexo A.....	81
	Anexo B.....	84

Índice de Figuras

Figura 1. Quantidade de resíduos produzidos no setor da IPP em Portugal. Fonte: Adaptado de CELPA Associação da Indústria Papeleira, (2017)	2
Figura 2. Destino dos resíduos sólidos produzidos em IPP em Portugal. Fonte: Adaptado de CELPA Associação da Indústria Papeleira, (2017)	10
Figura 3. Esquema ilustrativo da metodologia utilizada.....	23
Figura 4. Esquerda esquema ilustrativo da montagem das colunas dividido em perfis, e à direita as colunas após montagem. Fonte: Pereira, (2017).	26
Figura 5. Vista superior de um vaso com amostrador para recolha da solução do solo no ensaio com solo da mina de Lousal	28
Figura 6. Semente de agrião utilizada no teste de germinação.....	31
Figura 7. Disposição dos vasos no teste de crescimento do ensaio da Mina de São Domingos	35
Figura 8. Disposição dos vasos no teste de crescimento do ensaio da Mina de Lousal...36	
Figura 9. Valores médios da condutividade elétrica e pH do solo após período de incubação com aditivos, ensaio São Domingos. pH representado pelas barras com padrão horizontal; CE barras com padrão diagonal	38
Figura 10. Índice de Germinação para o agrião de jardim e desvio médio em cada tratamento e suas respectivas diluições – Ensaio com solo de São Domingos. Diluição 100% é representada pelo padrão de barras horizontais grossas; diluição 50% pelo padrão de barras diagonais; diluição 25% pelo padrão de barras horizontais finas	39
Figura 11. Índice de Crescimento (IC) da biomassa total (parte aérea e raízes) de azevém para todos os tratamentos - Ensaio com solo de São Domingos. Barras cores sólidas, IC relativo ao controlo positivo (substrato universal fertilizado). Barras padrão horizontal, IC relativo ao controlo negativo (Branco).....	41
Figura 12. Comparação entre Branco e tratamentos com grânulos após finalização do teste de crescimento, ensaio no solo incubado de São Domingos. Vista aérea e frontal, respectivamente	42
Figura 13. Comparação entre Branco e tratamentos com corretivo alcalino após finalização do teste de crescimento, ensaio no solo incubado São Domingos. Vista aérea e frontal, respectivamente	42
Figura 14. Comparação entre as réplicas do tratamento C.A 10%, evidenciando os diferentes vasos utilizados	42
Figura 15. Peso seco da parte aérea e subterrânea do azevém, por tratamento, após teste de crescimento - Ensaio com solo de São Domingos. Biomassa parte aérea representada pelo padrão de barras horizontais; Biomassa parte subterrânea pelo padrão ondulado ..	44
Figura 16. Concentração média de potássio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos.....	46
Figura 17. Concentração média de cálcio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos.....	48

Figura 18. Concentração média de magnésio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos.....	50
Figura 19. Concentração média de fósforo (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos.....	51
Figura 20. Percentagem média de azoto Kjeldahl para todos os tratamentos - Ensaio São Domingos	52
Figura 21. Valores médios da condutividade elétrica e pH do solo nas condições do teste de germinação – Ensaio solo de Lousal. pH representado pelo padrão de barras horizontais; CE pelo padrão de barras diagonais.....	56
Figura 22. Índice de Germinação para o agrião de jardim e desvio médio para cada tratamento e suas respectivas diluições - Ensaio solo de Lousal. Diluição 100% é representada pelas barras horizontais grossas; diluição 50% barras diagonais; diluição 25% barras horizontais finas.....	57
Figura 23. Índice de Crescimento (IC) da biomassa total (parte aérea e raízes) de azevém para todos os tratamentos - Ensaio solo de Lousal. Barras cores sólidas, IC relativo ao controlo positivo (substrato universal fertilizado). Barras padrão horizontal, IC relativo ao controlo negativo (0% cinza 0% composto)	59
Figura 24. Peso seco da parte aérea e subterrânea do azevém, por tratamento, após teste de crescimento - Ensaio solo de Lousal. Biomassa parte aérea representada pelas barras horizontais; Biomassa parte subterrânea padrão ondulado.....	60
Figura 25. Concentração média de potássio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal	62
Figura 26. Concentração média de cálcio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal	63
Figura 27. Concentração média de magnésio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal	64
Figura 28. Concentração média de fósforo (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal	66
Figura 29. Percentagem média de azoto Kjeldahl para todos os tratamentos - Ensaio Lousal	67
Figura A 1. Concentração de K na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.	81
Figura A 2. Concentração de Ca na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.	82
Figura A 3. Concentração de Mg na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.	82
Figura A 4. Concentração de P na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.	83
Figura A 5. Percentagem de $N_{Kjeldahl}$ na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.	83

Figura B 1. Plantas após o período do teste de crescimento – Tratamento 0% cinza e suas respectivas doses de composto.	84
Figura B 2. Plantas após o período do teste de crescimento – Tratamento 2.5% cinza e suas respectivas doses de composto.	85
Figura B 3. Plantas após o período do teste de crescimento – Tratamento 5% cinza e suas respectivas doses de composto.	86

Índice de Tabelas

Tabela 1. Caracterização físico-química das lamas primárias e secundárias da IPP Celtejo Ltda. Adaptado de Ribeiro et al., (2010).....	8
Tabela 2. Concentrações percentuais dos elementos em cinzas de fundo e volante, em biomassa florestal. Adaptado de Cruz et al. (2017).....	9
Tabela 3. Origem dos solos e seus respectivos agentes de tratamento	25
Tabela 4. Tratamentos e respectivas nomenclaturas. Dose = dose de aplicação	26
Tabela 5. Tratamentos do teste de incubação em vasos. Dose de aplicação em base seca	28
Tabela 6. Condições do método usado no teste de germinação de sementes.....	32
Tabela 7. Avaliação qualitativa da toxicidade para a germinação do agrião de jardim. Adaptado de Benavente et al.,(2018).....	33
Tabela 8. Parâmetros dos procedimentos experimentais para o teste de crescimento – Ensaio Lousal e São Domingos. C.R.A - Capacidade de retenção de água	35
Tabela 9. Parâmetros físico-químicos de caracterização do solo <i>in natura</i> - São Domingos	37
Tabela 10. Parâmetros físico-químicos dos grânulos de cinzas e lamas biológica. CE = Condutividade elétrica; LOI = Loss of Ignition; NC = Capacidade Neutralizante. Fonte: Pereira, (2017).....	38
Tabela 11. Razão entre biomassa da raiz/parte aérea para cada tratamento. Valores médios por tratamento	43
Tabela 12. Percentagem média de sobrevivência do azevém após o teste de crescimento - ensaio com solo de São Domingos.....	45
Tabela 13. Matriz de relação entre os tratamentos. H0= Não há diferença na concentração de nutrientes no solo com a aplicação dos resíduos de IPP; H1= Há diferença na concentração de nutrientes no solo com a aplicação dos resíduos de IPP; Sim= $P < 0,05$ – rejeita H0 e aceita H1; Não= $P > 0,05$ aceita H0. (Não se apresenta relação para $N_{Kjeldahl}$ uma vez que não houve diferenças estatísticas entre os tratamentos)	53
Tabela 14. Caracterização físico-química solo Lousal pré ensaio laboratorial - Análise externa a UA.....	54
Tabela 15. Caracterização físico-química dos resíduos da IPP – Grânulos de cinza e lama compostada; Ensaio Lousal.....	55
Tabela 16. Razão entre biomassa da raiz/parte aérea para cada tratamento. Valores médios por tratamento. Ensaio Lousal.....	59
Tabela 17. Percentagem média de sobrevivência do azevém por tratamento, após o teste de crescimento - Ensaio Lousal	61
Tabela 18. Resumo dos parâmetros dos solos, São Domingos e Lousal, após o período de incubação. Branco São Domingos = Tratamento Branco; Branco Lousal = Tratamento 0% cinza 0% composto. Nos tratamentos são indicadas as variações máximas e mínimas para cada parâmetro analisado.....	68

Nomenclatura química

Ag	Prata
B	Boro
C	Carbono
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
F	Flúor
Fe	Ferro
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
N	Azoto
Na	Sódio
Ni	Níquel
P	Fósforo
PAH	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
S	Enxofre
Zn	Zinco

Siglas e acrónimos

ANOVA	Análise de variância – teste estatístico
C.A	Corretivo Alcalino - tratamento do ensaio de São Domingos
CELPA	Associação da Indústria Papeleira
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
DPMS	De-inked paper mill sludge
FPI	Faixa Piritosa Ibérica
G.I	Grânulo Inteiro - tratamento do ensaio de São Domingos
GEE	Gases de Efeito Estufa
IPP	Indústria da Pasta e do Papel
ISO	International Organization for Standardization
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
PAH	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PIB	Produto Interno Bruto
SST	Sólidos Suspensos Totais

Nomenclatura

CE	Condutividade elétrica	mS/cm = dS/m
IC	Índice de crescimento	Razão entre biomassa média da parte aérea e raízes no tratamento e controle
IG	Índice de germinação	Produto das médias das sementes germinadas pelo comprimento das radículas no tratamento, relativamente ao produto das médias das sementes germinadas pelo comprimento das radículas no controle, multiplicado por 100 - %
LOI	Loss of Ignition	Percentagem de matéria orgânica em base seca - %
NC	Capacidade neutralizante	Capacidade de neutralizar um ácido - %
ppm	Partes por milhão	mg.kg ⁻¹



1. Introdução

Na atual sociedade tecnológica são várias as atividades responsáveis por distúrbios ambientais. No presente trabalho é abordado a relação entre a Indústria da Pasta e Papel (IPP) e a atividade mineira, sob o ponto de vista dos resíduos produzidos pela indústria papelreira e a recuperação de áreas degradadas pela atividade de extração de minérios.

O sul de Portugal faz parte da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), uma importante região geográfica na qual há aproximadamente 90 jazigos minerais que foram explorados economicamente devido a seus depósitos minerais (Martins & Carvalho, 2007). Quando não há meios ambientais legais a atividade mineira é fonte de inúmeros impactos ambientais negativos, e tanto os recursos hídricos quanto os solos são directamente afectados. Este é o caso de muitas minas da FPI que foram desativadas sem preocupação com os requisitos ambientais e consequentemente acarretaram inúmeros danos *in loco* e nas áreas adjacentes. De acordo com Laneiro (2012) todas as antigas explorações mineiras do setor português da FPI, exceto a Mina Neves Corvo, causam até os dias atuais impactos ambientais significativos.

Os efeitos da atividade mineira no solo, de uma forma geral, são torná-los ácidos (Jung, 2001; Laneiro, 2012; Pinho, Fonseca, Martins, & Dias, 2014), alterar a quantidade e mobilidade da matéria orgânica e nutrientes (Jing *et al.* 2018), e apresentar elevados teores de metais potencialmente tóxicos (Jung, 2001) dificultando assim a fixação de plantas e animais edáficos. Os corpos hídricos são afetados de forma similar, pelo que as águas também se tornam ácidas a jusante das minas (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010), e com alta condutividade elétrica (CE), por muitos quilómetros.

O setor da IPP também é fonte de inúmeros passivos ambientais, contribuindo com a emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE), consumo e poluição das águas e geração de resíduos oriundos do processo produtivo (CELPA Associação da Indústria Papeleira, 2016). A produção de resíduos sólidos é resultante do processo industrial e está directamente relacionada com o padrão de produção de pasta e papéis sendo ilustrada na Figura 1.

As lamas primárias e secundárias, resultantes do tratamento das águas residuais industriais (doravante designadas simplesmente por lamas), são os resíduos produzidos em maior quantidade pela IPP, sendo que em 2017 foram geradas aproximadamente 300 mil toneladas, de um total de 500 mil toneladas de resíduos (CELPA Associação da Indústria Papeleira, 2017). Destes, outros resíduos abundantes, são as cinzas e escórias provenientes das caldeiras de combustão de biomassa florestal residual, para a produção interna de calor e energia, atingindo cerca de 70 mil toneladas. A gestão dos resíduos gerados neste setor industrial é uma tarefa complicada devido à intensidade de produção e aos diferentes resíduos com características físico-químicas distintas. A deposição destes resíduos em aterro, em 2017, ainda absorveu 21% dos resíduos produzidos (CELPA Associação da Indústria Papeleira, 2017), no entanto o setor tem procurado evitar esta prática uma vez que envolve altos custos, além de não ser sustentável, pois muitos destes resíduos têm potencial de valorização podendo gerar benefícios económicos e ambientais.

Uma das formas de valorização das cinzas e das lamas primárias e secundárias é a sua aplicação nos solos. A utilização de ambos os resíduos é uma prática que gera benefícios ambientais comprovados. As cinzas provenientes da queima de biomassa para a produção de energia, apresentam características alcalinas, por isso a sua aplicação em solos ácidos



é ideal. Além de estimular a atividade microbiana melhorando as características químicas e físicas do solo (Demeyer, Voundi Nkana, & Verloo, 2001). A lama, devido à sua composição química, quando aplicada ao solo tem a tendência de aumentar a quantidade de nutrientes e matéria orgânica (Ribeiro, Albuquerque, Quinta-Nova, & Cavaleiro, 2010).



Figura 1. Quantidade de resíduos produzidos no setor da IPP em Portugal. Fonte: Adaptado de CELPA Associação da Indústria Papeleira, (2017)

A utilização destes resíduos em solos cultiváveis e florestais é uma prática bastante estudada (Aitken, Evans, & Lewis, 1998; Alvarenga et al., 2015; Antonio F.J Bellote, Ferreira, Silva, & Andrade, 1995; Feldkirchner, Wang, Gower, Kruger, & Ferris, 2003; He, Lange, & Dougherty, 2009; Ziadi, Gagnon, & Nyiraneza, 2013). Contudo, são mais escassos os estudos sobre os efeitos ambientais resultantes da aplicação de cinzas no solo (Ribeiro, Tarelho & Gomes, 2018).

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas acerca das melhores formas de valorização dos resíduos da IPP (cinzas e lamas) por aplicação no solo, ou seja, sua aplicação na forma original ou processados previamente. Como exemplos de processamento prévio destes resíduos surge a granulação da cinza (Soares, 2013), a granulação da cinza misturada com lama (Pereira, 2014), a compostagem da lama misturada com cinza e/ou com agente de porosidade e granulação de cinza com composto (Teles, 2015).

Tirando partido da característica fortemente alcalina das cinzas provenientes da combustão de biomassa e da natureza orgânica das lamas secundárias, Pereira, (2017) pesquisou (à escala laboratorial) sobre a sua valorização em solos degradados e acidificados pela atividade mineira. Avaliando as doses e a forma de aplicação destes resíduos no solo. Sendo testada a aplicação dos resíduos na forma de grânulos inteiros (mistos de cinza e lama), na forma de grânulos desfeitos (mistos de cinza e lama) ou na forma de pré-mistura. Shipitalo & Bonta, (2008) utilizaram os resíduos da IPP (nomeadamente as lamas), no solo de uma mina de carvão para avaliar os efeitos desta prática na quantidade e qualidade do escoamento superficial do solo, na qualidade do solo e crescimento de plantas.

Portanto, a valorização dos resíduos da IPP por meio da sua aplicação em solos degradados pela atividade mineira, além de poder ser uma prática sustentável, poderá ser uma alternativa face a deposição em aterros.



1.1 Motivação e objetivos do trabalho

Perante a possibilidade de valorização das lamas e cinzas da IPP por meio da sua aplicação em solos degradados pela atividade mineira, surge a necessidade de avaliar a redução da toxicidade e consequente recuperação destes solos, após tratamento. Os ensaios fitotoxicológicos são uma ferramenta auxiliar à avaliação dos diversos tratamentos aplicados ao solo, afim de garantir que a utilização das cinzas e lamas biológicas são benéficas e em consequência eficiente em reduzir a toxicidade do meio.

O trabalho que se apresenta foi realizado no âmbito do projeto Life No_Waste, que “tem como objetivo avaliar, demonstrar e disseminar o uso sustentável de cinzas (provenientes da combustão de biomassa florestal residual) combinadas com resíduos orgânicos (lamas biológicas e/ou composto orgânico) para regenerar os solos degradados das áreas de minas, em conformidade com a estratégia temática da EU para a proteção do solo” (“LIFE No_Waste - Management of biomass ash and organic waste. In recovery of degraded soils: a pilot project set in Portugal,” n.d.). O projeto pretende também contribuir para a redução dos impactos dos resíduos da IPP no ambiente ao mesmo tempo que contribui para a mitigação das emissões de GEE. O projeto LIFE No_Waste inclui uma componente à escala laboratorial e outra à escala piloto na mina de São Domingos (Faixa Piritosa Ibérica, Portugal).

Este trabalho foi realizado a nível laboratorial, com solos provenientes da mina de São Domingos e da mina de Lousal. Os quais foram transportados diretamente das minas para laboratório e tratados com os resíduos oriundos da IPP (cinzas provenientes da combustão de biomassa florestal e lamas biológicas resultantes do tratamento das águas residuais industriais) e sujeitos a um período de incubação com os agentes de tratamento.

O objetivo geral desta dissertação é a avaliação destes solos, pós tratamento, por meio de testes de fitotoxicidade e quantificação de nutrientes biodisponíveis.

Tendo em vista este objetivo geral, pode-se estabelecer os seguintes objetivos específicos:

- Verificar a existência de uma relação entre a fitotoxicidade dos solos degradados e os tratamentos neles aplicados, após período de incubação.
- Verificar a existência de uma relação entre os nutrientes potencialmente biodisponíveis nos solos degradados e os tratamentos neles aplicados, após período de incubação.
- Verificar a existência de uma relação entre os nutrientes potencialmente biodisponíveis para as plantas e o índice de crescimento do azevém, após período de incubação.

1.2 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos. No primeiro e presente capítulo é apresentado o enquadramento do tema e a motivação para realização desta tese assim como, os objetivos geral e específicos.

No segundo capítulo é realizada a revisão bibliográfica onde são abordados mais profundamente as temáticas relativas à atividade mineira, a produção de resíduos pelas



IPP. Em seguida apresentam-se as principais propriedades do solo, os nutrientes e a nutrição vegetal e o conceito de biodisponibilidade.

No terceiro capítulo, é apresentado um estado da arte sobre ecotoxicologia e a sua importância para avaliação de ambientes contaminados.

O quarto capítulo, é uma caracterização da metodologia que guiou a realização de todo o trabalho experimental no laboratório.

No quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos por meio dos procedimentos experimentais, acompanhados de discussão própria de todos os resultados. No sexto, e último, capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas da realização do trabalho e da análise dos resultados experimentais obtidos e 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. Revisão bibliográfica

Será realizada uma breve revisão bibliográfica a respeito dos principais temas desta tese. Abordando os efeitos da atividade mineira nos compartimentos ambientais principalmente no solo, foco do presente trabalho. Assim como, a valorização dos resíduos da IPP (cinzas e lama) por aplicação em solos degradados pela atividade mineira. Explicar as principais propriedades do solo, o papel de alguns elementos químicos na nutrição das plantas, o conceito de biodisponibilidade de nutrientes e a importância de uma cobertura vegetal na recuperação de áreas degradadas.

2.1 Atividade mineira e os seus impactos ambientais

A atividade mineira juntamente com a agricultura é considerada a atividade económica básica da economia mundial (Silva, 2007). A importância da mineração remonta milhares de anos, desde a era pré-histórica onde os recursos minerais eram utilizados para confecção de utensílios, principalmente para a caça e pesca. Atualmente este cenário não difere tanto uma vez que a matéria prima de muito dos objetos que nos cercam também têm origem em jazidas minerais (Reid, 2012).

As práticas relativas ao funcionamento de uma mina extrativista e as etapas para a extração de minérios possuem muitas particularidades, consoantes ao tipo de minério e a forma de sua extração (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). De acordo com Kadenic, (2015) a atividade mineira pode ser enquadrada no conceito ambiental de ciclo de vida (*Life Cycle*), o qual apresenta 5 fases distintas e ordenadas: exploração e planeamento, construção e operação, e por fim o encerramento.

Na fase de **exploração** é onde são recolhidas as informações geológicas sobre o local de interesse. Principalmente a extensão da jazida mineral e a quantidade de minério presente. Inclui diversos levantamentos de dados, estudos de campo e escavações exploratórias (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010; Kadenic, 2015). A fase seguinte é reconhecida como a fase de **planeamento**, onde o foco é voltado para estudos de viabilidade e para os processos de aprovação da atividade. Inclui estudos técnicos e análise de custo/benefício para comprovar a viabilidade económica da exploração do minério, as avaliações de impactos ambientais e sociais para o cumprimento da legislação, e audiências públicas (Kadenic, 2015).

Após essas etapas primordiais, inicia-se a fase de **construção** onde são realizadas as obras de infraestrutura, instalação e acampamentos (Kadenic, 2015). Construções de vias de acesso e escoamento do minério e a preparação da área, pois, muitas vezes são escolhidos locais de acesso restrito (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). Ao longo da fase de **operação**, o funcionamento da mina em si, ocorrem os mais diversos processamentos de materiais que incluem a moagem, separação, fundição, refinamento e armazenamento. Depois de anos de operação, quando a extração não é mais viável, o projeto de mineração chega a sua fase final, o **encerramento**. Para o encerramento da mina é necessário que haja um projeto que inclua medidas de remediação, recuperação de terras e restauração da área, fornecendo os detalhes do custo de redução de pessoal, e destacando implicações sociais e comunitárias (Kadenic, 2015).

Assim como a maioria das formas de exploração de recursos naturais, a atividade mineira provoca profundas alterações no meio ambiente devido ao próprio processo de remoção



dos minérios e ao tratamento destinado a eles (Gonçalves, 2014). Muitas vezes para cada fase do ciclo de vida da atividade de mineração é necessário incluir e realizar um processo de avaliação de impacto ambiental distinto da avaliação de impacto ambiental para a instalação e funcionamento da mesma (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). A mineração é responsável pela adição de 1,16 milhões de toneladas de metais pesados aos ecossistemas a nível mundial (Pinho et al., 2014). Os impactos da mineração estão presentes tanto na área onde localiza-se a mina de extração como nas áreas adjacentes (Silva, 2007) e até mesmo após sua desativação (Jung, 2001). Tem como efeito a alteração dos mais diversos compartimentos ambientais sendo eles: o solo, meio aquático, atmosférico e o biológico. A poluição do solo e de sistemas aquáticos por metais pesados é um dos factores que mais contribui para a degradação da qualidade do meio ambiente, constituindo um risco eminente de intoxicação dos seres vivos (Pinho et al., 2014).

A **degradação do solo** face a atividade mineira é principalmente relacionada a contaminação por elementos potencialmente tóxicos (Gonçalves, 2014; Jung, 2001), remoção da vegetação, a perda da fração fértil e superficial do solo (Mechi & Sanchez, 2010). A eliminação da vegetação contribui para a erosão do solo o qual pode influenciar diretamente na qualidade do corpo hídrico a jusante, pois, pode levar ao transporte de metais pesados e conseqüentemente a degradação do corpo hídrico (Gonçalves, 2014).

Jung, (2001) realizou uma pesquisa numa mina abandonada de extração de ouro e prata na Coreia. Observou valores do parâmetro pH muito ácidos (<2) nos efluentes provenientes dos resíduos (escombreyras) da mina e elevados níveis de Sólidos Suspensos Totais (SST) e CE dos mesmos. Em adição, as águas circunvizinhas apresentavam elevados teores de cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn) e flúor (F), para qual as concentrações destes metais diminuíam exponencialmente conforme o aumento da distância à mina.

Em estudo realizado por Pinho et al., (2014) na mina de São Domingos (um dos objetos de estudo do presente trabalho) uma mina desativada da Faixa Piritosa Ibérica em Portugal, foi possível observar nos solos altos valores de teores totais de metais como o chumbo (4149 mg.kg^{-1}), zinco (220 mg.kg^{-1}) e cobre (356 mg.kg^{-1}), assim como pH ácido (média 3,1). Resultados semelhantes foram observados por Laneiro (2012), cujo intuito da sua pesquisa foi a avaliação da biodisponibilidade de metais em solos contaminados também na Mina de São Domingos. Os resultados comprovaram que o pH dos solos é ácido (<6) e pobre em matéria orgânica ($<3\%$). As concentrações totais de prata (Ag), Pb, Cu e Zn medidas no solo apresentaram valores superiores ao valor limite da Norma Canadense de qualidade do solo e saúde humana (CCME, 2006) para solos de uso industrial (categoria a qual o solo da mina se enquadra na norma citada).

As alterações físico-químicas nos solos refletem negativamente, e de forma direta, no meio biológico edáfico. A acidez do solo, conforme pode ser observado acima, é uma característica comum em solos mineiros que acaba por reduzir a atividade biológica no mesmo, situação que pode perdurar por anos até mesmo após o encerramento das atividades da mina (Alvarenga, 2009). Esta atividade biológica é essencial para que haja decomposição de detritos orgânicos no solo, à qual está associada a liberação de nutrientes essenciais ao crescimento de plantas que são assim reciclados no ambiente (Laneiro, 2012).

A **poluição do meio aquático** decorrente da atividade mineira é outro fator de grande relevância ambiental, alterando parâmetros físico-químicos dos corpos hídricos tanto ao



nível superficial quanto ao subterrâneo (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). A poluição da água por metais dissolvidos nas áreas de mineração têm sido principalmente associada à oxidação de minerais sulfurosos expostos a condições climáticas (Navarro et al., 2008). Este fenómeno é conhecido como drenagem ácida, que ocorre quando o sulfeto presente nas rochas é exposto ao oxigénio e água, durante a mineração formando ácido sulfúrico. Há maior propensão para formação de drenagem ácida em rochas abundantes em sulfetos de ferro (especialmente pirite). Esta solução acidificada pode dissolver outros metais nocivos nas rochas circundantes (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). Resultando em efluentes com pH ácido, contendo um alto nível de materiais suspensos e metais dissolvidos, como cádmio, cobre e zinco, e ânions, como sulfatos e carbonatos (Navarro et al., 2008). Estes mesmos autores avaliaram a dispersão e influência dos metais particulados e solúveis presentes nos materiais da mina abandonada de Cabezo Rajao na Espanha. Os metais pesados nos rejeitos são encontrados a jusante da mina possivelmente por causa da ação do escoamento superficial. Os padrões de dispersão dos metais analisados dependem da sua solubilidade e mobilidade no meio aquático. A drenagem ácida e a lixiviação de contaminantes são as fontes mais importantes de impactos na qualidade da água, relacionadas com a mineração de minérios metálicos (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010)

A ação do pH ácido e do aporte de metais pesados nos corpos hídricos desequilibram o funcionamento deste ecossistema causando muitas vezes a morte da fauna e flora presente. Os metais pesados uma vez nos corpos hídricos podem ser transportados por longas distâncias e até contaminar as águas subterrâneas (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010).

Apesar de não ser o foco deste trabalho, é importante citar que a atividade mineira é fonte de poluição atmosférica e causa de grandes impactos sociais. As fontes de poluição atmosféricas são principalmente materiais particulados que são facilmente dispersados pela ação dos ventos e a emissão de gases pela combustão de combustíveis de fontes estacionárias e móveis, explosões e processamento dos minerais. O realojamento da população local, a migração para a área da mineração, a perda do acesso a água para consumo humano e os impactos da saúde humana são alguns exemplos de impactos sociais causados pela atividade mineira (Environmental Law Alliance Worldwide, 2010).

Fica evidente com esta breve revisão da literatura que mesmo as minas encerradas são passíveis de causar danos ambientais profundos, extensos e prolongados. Com vista a esse cenário, surge em 2001 o Decreto-Lei nº 198-A/2001 (Ministério da Economia, 2001) cujos objetivos, entre outros, assentam justamente na eliminação dos factores de risco para a saúde humana, e na reabilitação da envolvente paisagística e das condições naturais de desenvolvimento da fauna e da flora locais, tendo como referência os habitats anteriores às explorações. Esta legislação é de profundo interesse ambiental, pois traz o reconhecimento da gravidade da situação e da urgência em encontrar meios adequados de reposição do equilíbrio ambiental de áreas sujeitas à actividade mineira, designadamente aquelas que hoje se encontram em estado de degradação e abandono.

2.2 Indústria da Pasta e do Papel e a geração de resíduos no ambiente

A indústria da pasta e do papel tem um importante papel na economia portuguesa. O volume de vendas, em 2016, das empresas associadas da CELPA (Associação da



Indústria Papeleira) fixou-se nos 2,54 bilhões de euros, que corresponde a 1,37% do PIB português de 2016 (CELPA Associação da Indústria Papeleira, 2016).

A IPP é um ramo industrial com enorme potencial para provocar impactos ambientais negativos, principalmente no que se refere à geração de resíduos do processo de produção industrial. De acordo com Bellote, Silva, Ferreira, & Andrade, (1998), para cada 100 toneladas de celulose produzida há geração de 48 toneladas de resíduos. Somente na União Europeia 11 milhões de toneladas de resíduos das indústrias papeleiras foram produzidos em 2005 (Monte, Fuente, Blanco, & Negro, 2009). Estes resíduos consistem em materiais de diferentes composições gerados ao longo do processo de produção (ver Figura 1) e que não foram incorporados no produto final.

No âmbito do presente trabalho, as lamas e as cinzas volantes geradas na atividade industrial têm especial interesse, portanto serão detalhadas as características destes resíduos nas secções a seguir.

2.2.1 Lamas biológicas

A composição das lamas de IPP pode variar de acordo com o processo de fabricação da pasta e do papel, o produto final e etapa de produção. As lamas primárias e secundárias são oriundas do sistema de tratamento dos efluentes industriais. Onde as lamas primárias se caracterizam principalmente pela sedimentação dos sólidos suspensos, baixos teores de azoto (N) e fósforo (P) e elevados teores de matéria orgânica e cálcio (Ca) (Santos, 2015). As lamas secundárias são constituídas principalmente pela matéria orgânica na forma de biomassa celular, na qual há incorporação de nutrientes (N e P) pela ação de microrganismos. O pH, geralmente, varia entre 7 e 8 (Teles, 2015). Ribeiro et al., (2010) fizeram a caracterização das lamas primárias e secundárias provenientes da IPP Celtejo Ltda. resultando nos valores presentes na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química das lamas primárias e secundárias da IPP Celtejo Ltda. Adaptado de Ribeiro et al., (2010)

Parâmetros	Lama Primária	Lama Secundária
pH	7,2	7,8
Matéria Orgânica (%)	47	11
Azoto total (NT - mg/kg)	38	2560
Azoto amoniacal (N-NH ₄ ⁺ mg/kg)	4	1090
Fósforo (mg P/kg)	167	370
Cádmio (mg Cd/kg)	1,4	0,34
Cobre (mg Cu/kg)	13	2,8
Níquel (mg Ni/kg)	10,5	1,44
Chumbo (mg Pb/kg)	13,2	1,1
Zinco (mg Zn/kg)	83	12,9
Cromo (mg Cr/kg)	19	1,9

O conteúdo de matéria orgânica é maior nas lamas primárias uma vez que são menos mineralizadas, e conforme comentado anteriormente, nas lamas secundárias é possível



observar uma quantidade muito superior das formas azotadas e de fósforo, entretanto estes valores foram atípicos. De regra geral, a quantidade de matéria orgânica nas lamias primárias varia de 80-87% e nas secundárias de 49-89%. Há pouca variação do pH e em geral nota-se menor quantidade de metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Cr) nas lamias secundárias, porque estas ficam adsorvidas nos sólidos sedimentados (Ribeiro et al., 2010).

2.2.2 Cinzas da queima de biomassa

A desvantagem da utilização da biomassa florestal residual como fonte de energia na IPP é a geração de cinzas, as quais representam 23% dos resíduos produzidos (Zambrano, Parodi, Gallardo, & Vidal, 2003). No processo de combustão a maior parte da matéria orgânica é volatizada em CO₂ e H₂O enquanto a fração inorgânica, não volátil, é a cinza propriamente dita (Pereira, 2014). As cinzas produzidas através da combustão de biomassa em leito fluidizado podem ser classificadas como cinzas de fundo, ficando acumuladas no fundo do reator, e em cinzas volantes, que são transportadas juntamente com os gases de exaustão sendo recolhidas no sistema de tratamento de gases (Teles, 2015). Uma das principais características das cinzas são o facto de serem alcalinas, com o pH que varia de 8 a 13, isto confere uma grande capacidade neutralizadora (Augusto, Bakker, & Meredieu, 2008).

A capacidade neutralizante (NC) dos carbonatos de Ca, magnésio (Mg) e K nas cinzas é a característica mais relevantes para a correção do pH de solos ácidos (Vance 1996). As características físicas e químicas da cinza variam imenso de acordo com a biomassa vegetal utilizada, assim como a capacidade neutralizadora é influenciada pela temperatura da combustão e pelo tempo de armazenamento da biomassa (Demeyer et al., 2001). Importante ressaltar que algumas cinzas podem conter algum teor de metais pesados, e estes estão presentes principalmente nas cinzas volantes (Khan, De Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009).

Cruz et al. (2017) analisaram as cinzas volantes e de fundo provenientes da queima de biomassa florestal de uma instalação de co-geração de energia em Portugal, ver Tabela 2. Verifica-se que as cinzas volantes apresentam as maiores abundâncias relativamente aos elementos destacados na Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações percentuais dos elementos em cinzas de fundo e volante, em biomassa florestal. Adaptado de Cruz et al. (2017)

Elementos (wt.%)	Cinza de fundo	Cinza volante
CaO	13	27
MgO	1,9	2,7
P ₂ O ₅	0,84	1,7
K ₂ O	3,1	8,9
Na ₂ O	0,55	4,7
Fe ₂ O ₃	1,6	4,1

Geralmente os teores de N e carbono (C) nas cinzas de biomassa florestal estão ausentes pois são oxidados e volatizados no processo de combustão, porém em cinzas de IPP pode

haver algum vestígio desses elementos uma vez que a combustão pode ser incompleta (Muse & Mitchell, 1995; Someshwar, 1996).

O efeito das cinzas na alcalinização e nutrição dos solos vai depender da dosagem e solubilidade das mesmas. Cinzas tratadas com intuito de diminuir a solubilidade tendem a mostrar efeitos menos imediatos, porém mais profundos nas camadas do solo, devido a penetração mais lenta (Pereira, 2014).

O manuseamento das cinzas volantes, no sentido da sua aplicação no solo, é uma tarefa difícil, pois facilmente se espalham e dispersam com o vento. Torna-se necessário preparar as cinzas antes do seu transporte e aplicação, através duma estabilização física e química, de modo a controlar o poder alcalino e a lixiviação de elementos solúveis (nutrientes e outros). Uma forma de preparação das cinzas é através da sua granulação na presença de humidade, desta forma a cinza endurece através do processo de carbonatação.

2.2.3 Gestão dos resíduos das IPP

A gestão dos resíduos produzidos na IPP é uma tarefa delicada devido ao montante produzido, a diversidade e as características físicas e químicas dos mesmos. A deposição em aterros atualmente é evitada, justamente pela enorme quantidade produzida destes resíduos e pelo risco que representam quando depositados nestes sítios (Monte et al., 2009), mas principalmente pelo potencial de valorização que existe para os mesmos. O destino das lamas e cinzas resultantes da queima de biomassa na produção de composto e na aplicação na agricultura abrangeu 12% do total de resíduos (CELPA Associação da Indústria Papeleira, 2017), ver Figura 2. Enquanto, a valorização por outras indústrias representou 12% do total dos resíduos e a valorização energética representou 26%, por sua vez a deposição em aterro absorveu 21% dos resíduos produzidos (CELPA Associação da Indústria Papeleira, 2017). De 2013 para 2014 verifica-se uma grande diferença nos quantitativos sujeitos a valorização energética, porque houve uma alteração na forma de contabilização da biomassa residual interna, que passou a ser considerada um subproduto valorizado internamente (CELPA, 2017).

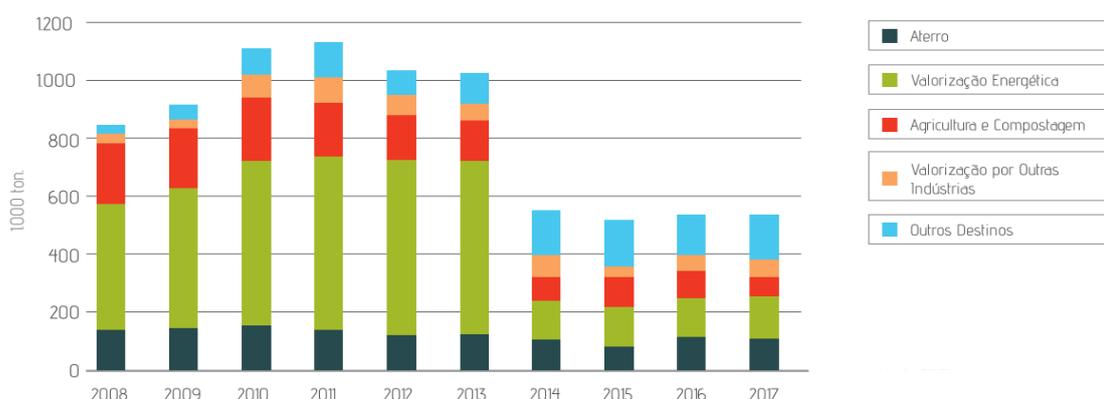


Figura 2. Destino dos resíduos sólidos produzidos em IPP em Portugal. Fonte: Adaptado de CELPA Associação da Indústria Papeleira, (2017)

A valorização dos resíduos gerados na IPP surge como uma alternativa à deposição final em aterros sanitários e incineração, gerando novos meios de aproveitamento dos resíduos,



trazendo benefícios ambientais e económicos. A aplicação de cinzas e lamas biológicas provenientes de processos produtivos da IPP no solo florestal é uma prática bastante estudada que traz benefícios ao crescimento das plantas e ao solo, devido ao aporte de nutrientes e estabilização do pH (Bellote et al., 1998; Fernandes, 2012).

Apesar do grande conhecimento científico que assenta na aplicação destes resíduos na sua forma tal e qual, pouco se sabe sobre a utilização, para o mesmo fim, na forma de grânulos constituídos por misturas de cinzas e lamas biológicas. Assim como pouco se sabe da aplicação destes resíduos em solos degradados pela atividade de mineração. Em estudo recente Pereira, (2017) observou que a utilização de grânulos de cinzas e lamas biológicas provou ser eficiente na melhoria da qualidade do solo degradado pela atividade mineira, aumentando o pH e disponibilidade de nutrientes.

2.3 Propriedades do solo

O solo é a parte superficial da crosta terrestre, material de origem rochosa que fornece o suporte, nutrientes e água para sobrevivências das plantas. De uma forma genérica a composição do solo é dividida na fração mineral (48%), fração orgânica (4%) e em espaços vazios (48%), que eventualmente serão preenchidos por água (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998). É constituído por fases sólida, líquida e gasosa que estão intrinsicamente conectadas (Santos, 2015).

A fase sólida é constituída por elementos, substâncias orgânicas e compostos minerais. Os elementos químicos mais abundantes nos solos comuns são o oxigénio e silício que representam respectivamente 46 e 28% dos elementos presentes. Os compostos minerais e orgânicos são os grandes responsáveis pela fertilidade do solo, principalmente quando estão envolvidos no processo de retenção ou liberação de nutrientes ao solo. Uma característica importante a ser considerada na fase sólida do solo se refere à textura, uma vez que vai ter influência direta na fertilidade. As partículas minerais são categorizadas em areia grossa, areia fina, argila e limo (Santos, 2015).

A matéria orgânica pode ser classificada em viva e morta, a parte viva são os microrganismos, fungos, anelídeos, macro, meso e microfauna edáficos e raízes. Por outro lado, a matéria orgânica considerada morta consiste no húmus, matéria orgânica completamente estabilizada (Heimbach & Donker, 1993). No campo, com vegetação predominante de gramíneas, a composição do solo divide-se em 94% de fração mineral e 6% de matéria orgânica, na qual 85% é a porção considerada morta e os 15% é a fração viva. Desta 8,5% são as raízes, os 6,5% seres vivos edáficos (Heimbach & Donker, 1993).

A fase líquida é também conhecida como solução do solo, como será referido na secção de nutrientes e nutrição vegetal, que além de água também contém inúmeros nutrientes dissolvidos (Santos, 2015). De extrema importância para o crescimento e manutenção do metabolismo vegetal, pois é da solução do solo que as plantas absorvem grande parte dos nutrientes. Importante ressaltar um conceito que será abordado adiante, conhecido como capacidade de retenção do solo, no qual é a capacidade natural do solo de reter água.

Outra classificação do solo pode ser relativa à sua estratificação horizontal, onde cada camada é denominada de horizonte. O horizonte O, é a camada mais superficial a qual é constituída essencialmente por matéria orgânica; horizonte A é geralmente a camada mais



fértil, é de origem mineral onde há escoamento de minerais para as camadas mais profundas; horizonte B camada sobre a qual os sedimentos da camada A se alocam; ainda de interesse os horizontes C e R, que são a rocha matriz decomposta (C) e não decomposta (R) (Food and Agriculture Organization of United Nations, n.d.-b)

De uma forma geral os solos são bastante heterogéneos, há variabilidade das condições físico-químicas (pH, % de matéria orgânica e capacidade troca catiónica) e da composição dos elementos entre amostras espaçadas de pelo menos um metro (Heimbach & Donker, 1993).

2.4 Nutrientes e nutrição vegetal

A nutrição vegetal pode ser entendida como os fenómenos pelos quais as plantas retiram do meio que a circunda os nutrientes necessários para o seu metabolismo, de forma a crescer e se estabelecer (Santos, 2015). Estes nutrientes são denominados de nutrientes essenciais, pois a sua presença é indispensável para que a planta complete seu ciclo vegetativo, não podem ser substituídos por outros elementos pois têm um papel específico no metabolismo da planta (Santos, 2015).

Relativamente às necessidades e quantidades absorvidas pelas plantas, os nutrientes podem ser classificados como macro e micronutrientes. Os macronutrientes são absorvidos pela planta em maiores quantidades e são ainda, divididos em principais (N, K, P) e secundários (Ca, Mg e S - enxofre). Por sua vez os micronutrientes são absorvidos em menores quantidades, podendo tornarem-se fitotóxicos se houver um o excesso destes na planta, e segundo Santos, (2015) ainda podem ser divididos em catiões (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni) e aniões (B - boro, Mo - molibdênio e Cl - cloro).

Praticamente todas as plantas necessitam dos mesmos nutrientes para a sua sobrevivência, o que difere é a quantidade necessária de cada um para o crescimento e a habilidade de cada planta para retirar do solo a fração disponível. (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998). Geralmente a concentração de formas assimiláveis de nutrientes pelas plantas no solo são baixas, entretanto os solos têm a capacidade de armazenar estes nutrientes em moléculas orgânicas e inorgânicas (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998).

A nutrição, juntamente com outros fatores, permite o desenvolvimento adequado da vegetação trazendo em consequência, inúmeros benefícios para o solo e corpos hídricos. Em solos degradados pela atividade mineira, a fixação de plantas torna-se essencial para a proteção da cobertura do solo e aumento da evapotranspiração, com isso diminuindo o efeito da erosão do solo pelo vento e água, consequentemente diminuindo a contaminação dos corpos hídricos com a drenagem ácida (Varenes, Cunha-Queda, & Qu, 2010).



2.4.1 Macronutrientes principais

Azoto

O azoto é o principal e mais importante macronutriente, pois é o elemento limitante para a produção vegetal. É um dos constituintes de moléculas complexas e de extrema importância para metabolismo celular e vegetativo como por exemplo, aminoácidos e em consequência proteínas, nucleoproteínas e a clorofila (Santos, 2015).

Nas plantas é absorvido pelas raízes nas formas nítrica (NO_3^-) e amoniacal (NH_4^+), a preferência por essas formas azotadas além de condições genéticas depende de características do solo nomeadamente arejamento, proporção destas formas químicas no solo, entre outros (Santos, 2015). Em solos com condições normais e para a maioria das plantas a absorção de N-NO_3^- é mais acentuada, possivelmente porque esta forma encontra-se na solução do solo, enquanto N-NH_4^+ está adsorvido nos coloides (Santos, 2015).

Fósforo

Elemento de extrema importância para o metabolismo das plantas jovens e funções metabólicas dos indivíduos adultos. Presente na estrutura de compostos bioquímicos como ácidos nucleicos, fosfoproteínas, fosfolípidios, e na fitina que é a principal forma em que o fósforo se acumula nas sementes e que vai ser usada na germinação e alimentação das plantas jovens (Santos, 2015).

Encontra-se no solo nas formas orgânicas e inorgânicas, porém, de forma diferente do azoto, as formas minerais são mais comuns e representativas que as orgânicas. As plantas não conseguem fazer a absorção das formas orgânicas de P presentes no solo, estas precisam ser mineralizadas para serem utilizadas no metabolismo vegetal. (Santos, 2015).

Potássio

O K não faz parte de compostos orgânicos essenciais para o metabolismo da planta, mas auxilia o processo de formação desses compostos. Exerce função na relação hídrica, metabolismo do azoto e síntese de proteínas, resistência da planta a predação por insetos doenças, metabolismo de glicídios, entre outros. O potássio não sofre metabolização na planta, é mantido na forma mineral (Santos, 2015).

2.4.2 Macronutrientes secundários

Cálcio

Desempenha papel fundamental na estabilidade das membranas celulares, no controle da absorção de outros elementos (nomeadamente azoto). A nível radicular o cálcio estimula os canais proteicos que são responsáveis pela absorção dos nutrientes (Costa, Souza, Anghinoni, Flores, & Andriguetti, 2009). Como o cálcio é suscetível a formação de compostos pouco solúveis como carbonatos, fosfatos e sulfatos, porém caso haja intensa lavagem do solo estes compostos tendem a se tornar solúveis e serem transportados pela água. O cálcio adsorvido principalmente depois de passar para solução do solo é a principal forma absorvida pelas plantas (Santos, 2015).



Magnésio

É indispensável as plantas por ser o único constituinte mineral da clorofila ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$). Além disso ainda está envolvido em diversos fenómenos bioquímicos e fisiológicos, participando da síntese de proteínas e de glicídios, e em diversas reações enzimáticas, etc. O magnésio adsorvido no complexo coloidal e o magnésio livre na solução do solo, são as formas absorvidas pelas plantas, este último sofre mais influência da lixiviação no solo. As deficiências geralmente ocorrem em solos ácidos, arenosos e em regiões húmidas (Santos, 2015).

2.5 Biodisponibilidade para plantas

O termo biodisponibilidade segundo a ISO 11074, (2015) é a quantidade de um determinado elemento presente no solo que pode ser absorvido/metabolizado por diferentes recetores ecológicos (Homem, plantas, animais), ou que se encontra disponível para interagir com os sistemas biológicos. Geralmente os teores totais de muitos compostos químicos não podem ser utilizados para avaliação da toxicidade, uma vez que só a fração biodisponível é capaz de provocar estresse e alterações fisiológicas nos organismos (Alvarenga, 2009).

Existem inúmeros fatores físicos e químicos que afetam a biodisponibilidade nutrientes no solo. Principalmente o pH, a temperatura, a composição e estrutura química dos compostos, condições de oxidação e redução do solo e interações com espécies iónicas (Alvarenga et al. 1998). O pH é um dos mais importantes fatores químicos, pois está intimamente relacionado aos fenómenos de quelação (formação de componentes extremamente estáveis) e adsorção superficiais (em argilas e hidróxidos, por exemplo) tornando os nutrientes indisponíveis para a planta (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998). O pH tem papel importante no crescimento das plantas devido ao efeito na forma iónica de compostos no solo e na solubilização de minerais. Afeta diretamente a disponibilidade de muitos nutrientes, principalmente o fósforo e alguns micronutrientes, o qual a maioria dos nutrientes atinge o seu máximo de biodisponibilidade a pH entre 6 - 7.5 (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998).

A capacidade de troca iónica do solo aumenta a biodisponibilidade de nutrientes, sendo este parâmetro considerado, o fenómeno mais importante para o crescimento vegetativo, à exceção da fotossíntese. A matéria orgânica e minerais presentes no solo estão, predominantemente, na sua forma aniónica (carga negativa) possibilitando, portanto, a adsorção por troca de compostos catiónicos (carga positiva). Esta interação química evita que os nutrientes sejam lixiviados, aumentando sua concentração no solo e tornando-se mais biodisponíveis para as plantas (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998).

A matéria orgânica presente no solo também influencia a biodisponibilidade de macro e micronutrientes. Alguns micronutrientes podem formar complexos estáveis com a matéria orgânica inviabilizando assim sua absorção pelas plantas. Relativamente ao fósforo (macronutriente) a matéria orgânica vai formar um composto muito estável com metais, impedindo a fixação/retenção do P, desta forma aumentando a disponibilidade deste no solo (Santos, 2015). É mais difícil manter os níveis de nutrientes no solo quando o mesmo



tem pouca quantidade de argila ou matéria orgânica, pois estas apresentam grande área específica e capacidade de troca iónica e a capacidade de agrupar partículas de solo para formar estruturas maiores e mais estáveis (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998).



3. Estado da arte

Como este trabalho tem grande enfoque na toxicidade do solo, o presente capítulo é uma revisão teórica a respeito do assunto, abordando conceitos e os principais testes possíveis de aplicar.

3.1 Ecotoxicologia

O aproveitamento de resíduos industriais e da mineração para o uso nos solos é uma prática recente (Bianchi, 2013). A preocupação com o correto destino destes resíduos abrange tanto as próprias indústrias quanto os órgãos ambientais, os quais tentam implementar medidas para assegurar que não haja contaminação dos compartimentos ambientais (Bianchi, Fernandes Correia, Resende, & Campello, 2010). O reaproveitamento destes resíduos deveria ser acompanhado além de uma caracterização físico-química, de uma avaliação ecotoxicológica. Esta avaliação permite uma melhor compreensão dos potenciais efeitos no meio ambiente, pois análises químicas do resíduo podem não representar o seu comportamento no ambiente de uma forma holística (Bianchi, 2013). Análises químicas por si só, não são capazes de demonstrar a magnitude do impacto causado pelo poluente no ecossistema, apenas os sistemas biológicos (os mais variados organismos) podem detectar os efeitos tóxicos dos poluentes (Magalhães & Ferrão-Filho, 2008). Algumas substâncias podem produzir efeitos tóxicos em níveis inferiores aos limites de detecção analítica (Rodrigues, Silva, & Silva, 2009). A conduta ideal para avaliar o potencial risco ambiental de contaminantes seria o conjunto entre análises químicas, quantificação da concentração dos contaminantes, e testes ecotoxicológicos, onde se avalia o efeito dessas substâncias sobre os organismos (C. R. Costa & Olivi, 2008).

O conceito de ecotoxicologia introduzido por Magalhães & Ferrão-Filho, (2008), define-a como “ciência que tem por objetivo estudar as modalidades de contaminação do ambiente pelos poluentes naturais ou sintéticos, produzidos por atividade humanas, seus mecanismos de ação e seus efeitos sobre o conjunto de seres vivos que habitam a biosfera”.

Até 1995 apenas um teste ecotoxicológico com organismos edáficos era internacionalmente aceite, enquanto muito da literatura científica acerca do tema era voltada para os testes em sistemas aquáticos, com organismos específicos para este meio (van Straalen, 2002). Será dado enfoque para os testes realizados para avaliação das condições do solo, uma vez que é a abordagem que mais se relaciona com a presente dissertação.

Há uma diversidade de testes ecotoxicológicos com diferentes aplicações, duração e organismos teste. De acordo com Van Gestel et al. (2001), os testes de ecotoxicidade podem ser classificados de acordo com tempo de duração e o meio em que o teste é realizado:

- **Teste agudo e teste crônico**, são relativos ao tempo de exposição dos organismos ao contaminante. Onde o teste agudo são os de curta duração, por consequência são de baixo custo operacional e providenciam respostas rápidas (Van Gestel et al., 2001). Geralmente são avaliados a mortalidade e sobrevivência dos organismos, as alterações comportamentais e os aspectos biométricos (Bianchi et al., 2010). Os testes crônicos são



mais longos e com isso aumentam os custos operacionais sendo, contudo, considerados de maior relevância ecológica (Van Gestel et al., 2001). São de regra geral subletais, levando a distúrbios em funções biológicas com a reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação (Bianchi et al., 2010).

De uma forma geral, pode-se considerar que todos os testes que utilizam o extrato do solo são classificados como agudos e os que utilizam o substrato (solo) são crónicos (Van Gestel et al., 2001).

- **Teste indiretos e diretos**, são relativos ao meio onde o teste é realizado. Estes podem ser tanto no próprio solo sendo considerado um teste direto testando a função de habitat do solo. Os indiretos, são realizados no extrato do solo, e utilizam-se organismos aquáticos testando principalmente o potencial de retenção e filtração deste solo.

Há uma enorme variedade de testes padronizados internacionalmente que utilizam diferentes organismos para avaliação da ecotoxicidade presente no solo/ extrato do solo. Os organismos edáficos respondem a distúrbios causados por contaminantes nos solos por estarem diretamente expostos ao solo contaminado seja pelo contato, ingestão de partículas do solo e água ou mesmo pela transferência pela cadeia alimentar (Bianchi et al., 2010). Os ensaios ecotoxicológicos podem envolver aspectos como determinação da biomassa, reprodução, fuga, mortalidade, emergência e crescimento, de vários organismos (microrganismos, fauna e flora). Há uma gama de ensaios padronizados internacionalmente, por normas ISO (International Organization for Standardization) e guias da OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico), por exemplo, entre os quais pode-se destacar:

- Para os microrganismos do solo: ensaios que avaliam a qualidade solo por meio de processos como a mineralização do azoto e a nitrificação (ISO 14238, 2012d; ISO 15685, 2012e; OECD 216, 2000), a determinação da biomassa microbiana (ISO 14240-1, 1997a; ISO 14240-2, 1997b), ou a atividade enzimática da desidrogenase (ISO 23753-1, 2005).

- Mesofauna do solo: reprodução de *Enchytraeus albidus* (ISO 16387, 2014) e de *Folsomia candida* (ISO 11267, 2012b), reprodução de Enchytraeidae (OECD 220, 2004) e colêmbolos (OECD 222, 2016);

- Macrofauna do solo (minhocas): determinação da toxicidade aguda (ISO 11268-1, 2012a), reprodução (ISO 11268-2, 2012b; OECD 232, 2009) e evitamento (ISO 17512, 2008) de *Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*.

- Plantas: emergência e crescimento de plantas (ISO 11269-2, 2012); (OECD 208, 2006).

Em ensaios toxicológicos para ambientes terrestres o procedimento padrão adotado é a utilização de solos artificiais como substrato para adição da substância tóxica (Sisinno, Bulus, Rizzo, & Moreira, 2006). A adaptação destes métodos utilizando o solo das próprias áreas contaminadas se torna um desafio juntamente com a avaliação dos possíveis interferentes nos resultados e a escolha dos organismos-teste (Sisinno et al., 2006).

A escolha de uma espécie como organismo alvo de um teste de ecotoxicidade deve levar em conta inúmeros fatores. As principais características que as espécies devem apresentar são: elevada abundância e disponibilidade, significado ambiental na área de estudo, ampla distribuição e importância comercial, facilidade para o cultivo e adaptação em laboratório,



sensibilidade a uma gama de poluentes e estabilidade genética (Bianchi, 2013; C. R. Costa & Olivi, 2008).

3.1.1 Bioensaios fitotoxicológicos com microrganismos e métodos bioquímicos

Os microrganismos do solo incluem bactérias, actinomicetes, fungos, algas e protozoários. Sendo as bactérias os representantes mais abundantes, e com papéis importantes na manutenção do solo, por decomposição e transformação de compostos. A avaliação da qualidade de um solo deverá, por isso, contemplar a caracterização da sua atividade microbiológica, podendo esta ser estimada por meio: da quantificação da biomassa bacteriana; determinação da atividade bioquímica relacionada com os ciclos dos nutrientes; e a medição da atividade enzimática de determinadas enzimas específicas (Laneiro, 2012).

Os processos de nitrificação e de respiração do solo são geralmente apontados como resultados a serem contabilizados em ensaios ecotoxicológicos, mas a atividade enzimática também é uma alternativa viável (Carbonell et al., 2000). Atividade enzimática do solo pode ser usada como um indicador em estudos que abordam a contaminação por metais pesados (Loureiro, 2004). As enzimas no solo geralmente catalisam reações que estão relacionadas aos ciclos de nutrientes, podem ser utilizadas como indicadores justamente pela relação que mantém com a qualidade do solo e pelas respostas rápidas a mudanças ambientais (Varenes et al., 2010)

3.1.2 Bioensaios ecotoxicológicos com animais edáficos

Alguns grupos de animais edáficos apresentam característica as quais os levam a serem enquadrados como organismos teste em ensaios de ecotoxicologia (Bianchi, 2013).

As **minhocas** são globalmente utilizadas em bioensaios ecotoxicológicos, devido à sua distribuição nos mais variados tipos de solos e pela quantidade em biomassa que representam nos mesmos, 60-80% dos invertebrados quando presentes (Loureiro, 2004). Devido à presença de quimiorreceptores e tubérculos sensoriais na epiderme, as minhocas são organismos extremamente sensíveis a poluentes no solo (Reinecke, Maboeta, Vermeulen, & Reinecke, 2002). A facilidade de cultivo destes animais em condições laboratoriais e a sua abundância tanto em solos tropicais quanto temperados, juntamente com as características acima citadas, as tornam ótimas opções para organismos teste em ensaios ecotoxicológicos (Bianchi et al., 2010).

Outros invertebrados do solo têm vindo a ser utilizados em bioensaios, como os **colêmbolas** e **isópodes** (Bianchi, 2013). Os isópodes têm um longo ciclo de vida o que inviabiliza o seu uso em alguns testes de toxicidade porém, para ensaios de comportamento podem ser importantes na avaliação da função de habitat do solo (Bianchi, 2013). Relativamente aos colêmbolas ainda há limitações acerca da sua utilização uma vez que não foram desenvolvidas metodologias adequadas para a captura e ainda faltam conhecimentos sobre a taxonomia deste grupo (Bianchi et al., 2010).



3.1.3 Bioensaios ecotoxicológicos com plantas

Ensaios de ecotoxicidade com plantas vasculares são consideradas ferramentas válidas para avaliação dos efeitos de poluentes nos solos, assim como avaliação do desempenho de tratamentos aplicados ao mesmo com intuito de remediação (Loureiro, 2004). Os principais parâmetros analisados (endpoints) nas plantas são: sobrevivência das plantas, biomassa, alongamento da parte aérea e raízes (Walker, Sibly, Hopkin, & Peakall, 2005).

Estudo realizado por Mingorance et al., (2014) avaliou a aplicação de aditivos no solo degradado pela atividade mineira e estudou os efeitos destes aditivos no estabelecimento de tomate (*Lycopersicon esculentum*), azevém (*Lolium perene*) e ahipa (*Pachyrizus ahipa*). Relativo aos ensaios ecotoxicológicos foram avaliadas a taxa de germinação e mortalidade, produção de biomassa e os pigmentos fotossintéticos. Os resultados da pesquisa se mostraram favoráveis para a utilização destas espécies para a revegetação da área após a adição dos agentes de tratamento.

Ferreira, (2007), realizou um estudo numa mina abandonada, Cunha Baixa, com objectivo de avaliar a fitotoxicidade das áreas envolventes da mina para as espécies padronizadas, milho (*Zea mays*) e alface (*Lactuca sativa*), para análise de risco ecológico da área. Foram efetuados ensaios em que se avaliaram os potenciais efeitos na emergência e crescimento das espécies. A autora é enfática em relacionar os resultados do teste ecotoxicológico com análises químicas do solo, uma vez que somente os resultados das análises químicas teriam mascarado o resultado e levado a interpretações errôneas da situação.

3.2 Escolha dos testes fitotoxicológicos utilizados nesta dissertação

Ferrari, Radetski, Veber, & Ferard, (1999) observaram que utilizar ensaios indiretos (lixiviado) e diretos para avaliar a toxicidade de resíduos é uma forma de ter resultados mais robustos, capazes de traduzir a situação do meio. Baseado nesta experiência e na adequação para o presente estudo, optou-se por realizar testes de fitotoxicidade - ação tóxica que uma substância provoca nas plantas, isto é, prejudica o desenvolvimento da planta – através de ensaios de germinação, utilizando o extrato aquoso do solo, e teste de crescimento diretamente no solo.

3.2.2 Teste de Germinação com o agrião de jardim (*Lepidium sativum*)

Gong, Wilke, Strozzi, & Fleischmann, (2001) fizeram uma pesquisa baseada na avaliação dos protocolos existentes para os testes ecotoxicológicos de germinação e crescimento de 4 espécies de plantas superiores, e refinar esses protocolos para desenvolver um sistema de protocolos simples, fáceis de manipular, baratos e rápidos. As espécies avaliadas foram: aveia (*Avena sativa*), agrião de jardim (*Lepidium sativum*), nabo (*Brassica rapa*) e vagem (*Phaseolus vulgaris*). Para os solos testados, contaminados com óleo mineral, o agrião de jardim e o nabo foram as espécies mais sensíveis à toxicidade.

Mais recentemente vêm sendo desenvolvidas pesquisas sobre a utilização de lamas residuais urbanas em solos, devido às suas características físico-químicas, são uma excelente alternativa, tanto economicamente quanto ambientalmente, à deposição final em



aterro. Para tal, é avaliada a fitotoxicidade, entre outros testes ecotoxicológicos, destes resíduos afins de observar se há algum tipo de malefício advindo desta prática.

Oleszczuk, (2009) desenvolveu uma pesquisa para avaliar a resistência de plantas à lamas de águas residuais, principalmente em termos das propriedades físicas e químicas e determinar se algumas dessas plantas podem ser utilizadas como bioindicadores na avaliação de lamas contaminadas com metais-traços e PAHs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos). Dentre as 10 plantas avaliadas o agrião de jardim foi considerado a planta mais sensível aos parâmetros analisados (Índice de germinação e a inibição do crescimento das raízes). Oleszczuk, Rycaj, Lehmann, & Cornelissen, (2012) também utilizaram *Lepidium sativum* como organismo teste para determinação da fitotoxicidade de lamas de águas residuais urbanas estabilizadas com biochar e carvão ativado. Kończak & Oleszczuk, (2018) realizaram uma pesquisa com intuito de avaliar as diferenças nas propriedades físico-químicas e toxicidade do solo tratado com lamas de estação de tratamento de efluentes e diferentes proporções destas lamas e biochar, onde o agrião de jardim foi selecionado para a avaliação fitotóxica.

Benavente, Gascó, Plaza, Paz-Ferreiro, & Méndez (2018) selecionaram o agrião de jardim para analisar se a aplicação de biochar, produzido a partir de resíduo sólido urbano, no solo se mostrava tóxica para o meio. Tintner, Matiasch, & Klug, (2016) pesquisaram os efeitos das cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos em solos, o agirão de jardim novamente encontra-se entre as espécies escolhidas para o bioensaio ecotoxicológico.

A ampla utilização do agrião de jardim como organismo-teste de bioensaios para averiguação de fitotoxicidade, para as mais diversas finalidades, já seria suficiente para escolha desta espécie para utilização nesta tese. Pesquisas recentes com objetivos semelhantes ao presente estudo (aplicação de lama biológica e cinzas da queima de biomassa) reforçam que a escolha do *Lepidium sativum* como organismo-teste para o ensaio de germinação é adequada e atual, uma vez que tal planta se mostra sensível a diversos parâmetros.

3.2.3 Teste de Crescimento com o azevém (*Lolium perenne*)

Arienzo, Adamo, & Cozzolino, (2004) testaram a possibilidade de utilizar o azevém para revegetação de uma área mineira abandonada na Itália, avaliando a sobrevivência e crescimento desta planta no solo contaminado. O azevém conseguiu crescer de uma forma saudável e quando a biodisponibilidade de metais pesados não é acentuada esta espécie é capaz de sobreviver, tornando-se uma alternativa para este tipo de estratégia de reabilitação em larga escala.

No estudo realizado por Alvarenga et al., (2011) foi avaliado o efeito da utilização do azevém na fitoestabilização controlada de solos degradados por atividades mineiras. O solo foi corrigido com diferentes tipos de resíduos orgânicos e avaliado os seus efeitos nas propriedades químicas do solo, na acumulação de biomassa e teores foliares de Cu, Pb e Zn no azevém. Os fatores de acumulação obtidos no azevém permitem considera-lo um bom candidato para fitoestabilização deste tipo de solo. Por outro lado, os teores foliares de chumbo e cobre podem ser considerados tóxicos, indicando que estes metais podem entrar na cadeia alimentar humana quando a fitoestabilização for feita com azevém.



Foi realizada uma experiência em estufa para averiguar a possibilidade de utilizar biosólidos para fitoestabilizar um solo duma mina de extracção de cobre por meio da cultura do azevém avaliando os padrões de acumulação e translocação de metais na planta (Santibáñez, Verdugo, & Ginocchio, 2008). Os autores puderam concluir que ambas as técnicas em conjunto se mostraram positivas para a remediação do solo, e em adição os metais acumularam-se principalmente nas raízes do azevém, diminuindo o risco de estes entrarem na cadeia alimentar.

Albuquerque, González, García, & Cegarra, (2007) utilizaram o azevém para avaliar o seu crescimento e absorção de nutrientes, mediante a utilização de um fertilizante orgânico obtido pela compostagem de resíduos provenientes da produção de azeite. Os autores observaram que a aplicação do composto melhorou o crescimento da planta na primeira e terceira colheitas. No entanto, a adubação nitrogenada adicional melhorou a produtividade do solo, devido à escassa disponibilidade deste nutriente no composto.

No presente estudo o azevém foi seleccionado pois, além de inúmeros estudos relacionando esta planta com o seu uso na remediação do solo degradado de áreas mineiras (foco do presente estudo), é uma planta que se mostra útil na fitoestabilização de solos degradados por metais pesados, caso de minas abandonadas.

4. Metodologia

A metodologia deste estudo assenta em fases diferentes. Foram realizados testes de fitotoxicidade e análises físico-químicas para quantificação de nutrientes biodisponíveis em dois solos distintos. Solos estes, degradados pela atividade mineira e que foram submetidos a diferentes tratamentos com cinzas provenientes da combustão de biomassa florestal e lamas biológicas resultantes do tratamento das águas residual da IPP.

O presente estudo realizou-se no âmbito das atividades do projeto Life No_Waste, inserindo-se em dois ensaios laboratoriais de incubação que já se encontravam em andamento aquando o início dos trabalhos conducentes à dissertação. Os testes de fitotoxicidade e as análises físico-químicas efetuadas, foram semelhantes para os dois ensaios de incubação (Figura 3).

Neste capítulo serão abordados os procedimentos experimentais do período de incubação dos dois ensaios laboratoriais, (secção 4.3) para contextualização e melhor compreensão desta pesquisa.

Para os testes de ecotoxicologia, optou-se pelo uso de plantas - fitotoxicidade - para avaliar o sucesso dos tratamentos aplicados ao solo, para tal os testes de germinação e de crescimento em vasos foram selecionados. Os parâmetros físico-químicos influenciam a germinação das sementes e a biodisponibilidade de nutrientes no solo, da mesma maneira que também determinam respostas diretas da eficácia do tratamento aplicado aos mesmos. Portanto, foram quantificados o pH e a CE, assim como concentração de nutrientes biodisponíveis (N, P, K, Ca, Mg) nos solos após o tratamento.

A seguir serão detalhados os procedimentos experimentais de cada ensaio, assim como os testes de fitotoxicidade e as análises físico-químicas e quantificação de nutrientes.

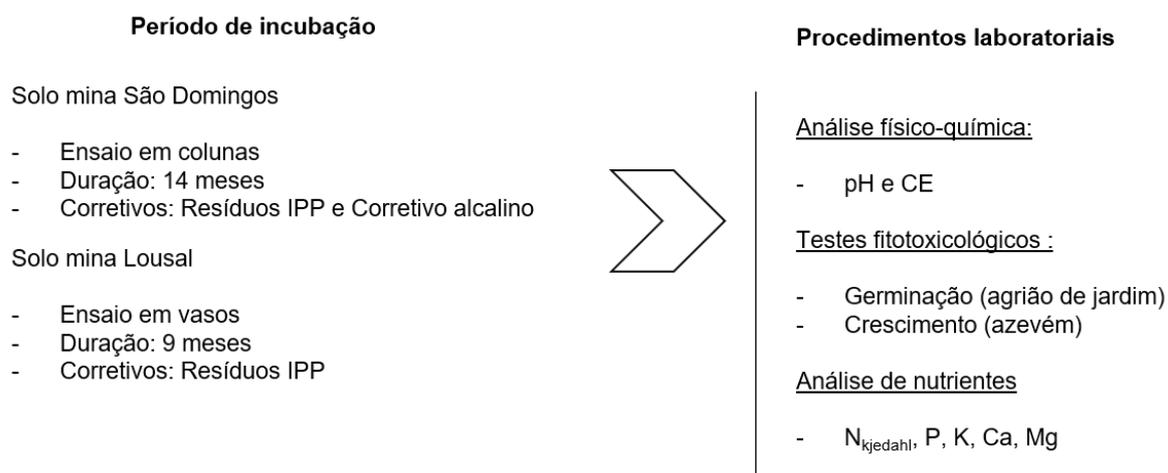


Figura 3. Esquema ilustrativo da metodologia utilizada



4.1 Proveniência dos solos e resíduos

Os solos utilizados neste estudo, conforme comentando anteriormente, têm origem em duas minas desativadas da FPI, a mina de Lousal e São Domingos. A Mina de Lousal localiza-se na freguesia de Azinheira dos Barros e São Mamede do Sádão no concelho de Grândola, distrito de Setúbal. Enquanto a Mina de São Domingos localiza-se na freguesia de Corte do Pinto no distrito de Beja, concelho de Mértola. A exploração moderna da Mina de São Domingos focou-se principalmente na exploração de cobre e de pirite de cobre (Freitas, Prasad, & Pratas, 2003). A actividade da Mina de Lousal focou-se principalmente na exploração de pirite, com desenvolvimento da extração desde a superfície até 500 metros de profundidade (Matos & Relvas, 2006).

Em cada uma das referidas minas foi recolhida uma amostra de solo seguindo-se o seu transporte para o laboratório, onde sofreram secagem ao ar (temperatura ambiente) durante um período aproximado de 7 dias. Após a secagem (momento a partir do qual o solo apresentou uma massa constante), este foi crivado com uma malha de 2 mm. Posteriormente foram armazenados em sacos de plástico, guardados (cerca de 60 dias) em local fresco e isolados da luz solar (Pereira, 2017), até início das experiências, que decorreram ao longo do ano de 2017.

Uma das unidades de IPP de Portugal foi a fonte dos resíduos utilizados nestes ensaios:

- i) Cinza volante, proveniente do silo comum da fábrica, a qual é uma mistura de cinza volante de todos os processos térmicos que têm lugar em duas caldeiras de combustão de biomassa residual;
- ii) Lamas biológicas, provenientes do tratamento secundário da estação de tratamento de águas residuais, que trata todos os efluentes da unidade industrial.

4.2 Agentes de tratamento

Antes de aplicados no solo os resíduos foram preparados por processos físicos e químicos simples, por forma a controlar a sua reatividade, dando origem a diferentes agentes de tratamento:

- i) Cinza estabilizada por granulação e carbonatação – grânulos de cinza;
- ii) Cinza misturada com lama, granulação e carbonatação – grânulos mistos;
- iii) Lama biológica compostada.

Foi utilizado ainda como agente de tratamento o carbonato de cálcio comercial, como agente alcalinizante de referência (ensaio São Domingos). Estes agentes de tratamento foram preparados anteriormente à execução do presente estudo.

Os agentes de tratamento foram aplicados aos solos de formas diferentes nos ensaios. No ensaio com o solo da mina de São Domingos os resíduos foram utilizados na forma de grânulos mistos, cuja composição foi de 70% de cinza e 30% lama biológica. Por outro lado, no ensaio da mina de Lousal os grânulos foram formados apenas por cinzas,



enquanto as lamas foram compostadas e posteriormente ambos foram adicionadas ao solo, ver Tabela 3.

Tabela 3. Origem dos solos e seus respectivos agentes de tratamento

Origem do Solo	Tipo de ensaio	Agente de Tratamento
Mina São Domingos	Em coluna	Grânulos mistos de cinza e lama biológica; Carbonato de cálcio
Mina Lousal	Em vaso	Grânulos de cinzas; Lama biológica compostada

4.3 Ensaios laboratoriais

No sentido de contextualizar o presente estudo, esta secção apresenta uma descrição sumária dos ensaios experimentais, no âmbito dos quais foram realizados posteriormente os testes de fitotoxicidade e determinação de nutrientes biodisponíveis.

4.3.1 Período de incubação em colunas – solo da mina de São Domingos

A preparação dos aditivos ocorreu por meio da granulação. Antes deste passo procedeu-se à mistura dos dois resíduos com as proporções desejadas (30% de lamas para 70% de cinza). Após a mistura num tabuleiro, os resíduos são colocados num tambor rotativo procedendo-se à granulação desta mistura sem adição de água, pois a água necessária à granulação está presente nas lamas (aproximadamente 85% de humidade). Após o processamento os grânulos foram deixados a estabilizar por aproximadamente 2 meses ao ar em ambiente laboratorial.

A caracterização físico-química do material granulado, relativamente aos parâmetros pH, CE, conteúdo de cloretos, capacidade neutralizante e matéria orgânica presente (LOI) foram quantificados previamente a este estudo (Pereira, 2017) e os resultados podem ser observados na Tabela 10. O poder neutralizante foi determinado pela norma europeia EN 12945:2008, o total de elementos foi analisado por fluorescência de Raio-X (FRX), para análise do pH e conteúdo de cloretos realizou-se uma lixiviação de acordo com a norma europeia EN 12457-2, de 2002 e posterior análise.

Foi acondicionado 1 quilograma do solo em base seca da Mina São Domingos em provetas de 1 litro (denominadas de colunas) juntamente com diferentes proporções dos agentes de tratamento (grânulos mistos de cinzas e lamas biológicas, e carbonato de cálcio). As colunas foram perfuradas em 3 pontos distintos para que se pudessem fazer recolhas de amostras ao longo do período de incubação, e um quarto furo para a recolha do percolado na base das colunas,

Figura 4. Após a montagem das colunas, as mesmas foram envolvidas em papel alumínio para evitar a incidência solar, desta forma garantindo que as condições em laboratório fossem mais próximas às condições de campo. Com o uso das provetas é possível avaliar o perfil vertical do solo, além de possibilitar a análise do percolado.



Figura 4. Esquerda esquema ilustrativo da montagem das colunas dividido em perfis, e à direita as colunas após montagem. Fonte: Pereira, (2017).

O período de incubação do ensaio de São Domingos teve início anterior às atividades do presente estudo, sendo iniciado por Pereira (2017). Este período de incubação teve duração de 14 meses, iniciando em março de 2017 e consequentemente finalizando em maio de 2018. Ao longo deste tempo foi adicionada água destilada de forma periódica sempre perfazendo 70% da capacidade de retenção de água do solo. Capacidade de retenção do solo pode ser entendida como a quantidade de água que o solo é capaz de armazenar sem que haja o escoamento superficial da água adicionada. Entre novembro de 2017 até fevereiro de 2018, do período de incubação, foi simulado uma fase de seca onde não houve adição de água. Após essa fase voltou-se a adicionar água destilada até uma semana antes do solo ser desmanchado para realização de análises químicas e testes ecotoxicológicos.

Foram utilizados um total de 15 colunas para 4 tratamentos e controle negativo (Branco), com 3 réplicas cada. A Tabela 4 resume os tipos de tratamento e as doses aplicadas a cada um.

Tabela 4. Tratamentos e respetivas nomenclaturas. Dose = dose de aplicação

Tratamentos	Dose	Nomenclatura
Branco	-	Branco
Grânulo inteiro	5 %	G.I 5%
Grânulo inteiro	10%	G.I 10%
Corretivo Alcalino	1,7%	C.A 5%
Corretivo Alcalino	3,4%	C.A 10%

Os resíduos da IPP foram aplicados ao solo na forma de grânulos mistos inteiros com a composição de 30% de lama biológica e 70% de cinza volante, nas taxas de aplicação de 5 e 10% da massa total de solo. O corretivo alcalino comercial, utilizado para a calagem do solo (carbonato de cálcio), também variou apenas na dose de aplicação, a qual foi menor comparativamente aos grânulos, pois o poder neutralizante do corretivo alcalino é três



vezes superior em relação ao grânulo inteiro com um teor de 30% de lamas, então a massa aplicada no solo foi cerca de três vezes menor. O tratamento nomeado de branco consistiu em apenas o solo tal e qual, ou seja, o solo da Mina São Domingos sem qualquer tipo de tratamento e exposto ao mesmo regime de rega e condições dos demais tratamentos.

As doses de aplicação dos agentes de tratamento (5 e 10%) ao solo foram definidas em estudo prévio realizado por Pereira, (2017), o qual baseou-se em literatura científica específica para a aplicação de cinzas e lamas, na sua forma tal e qual, a solos. A grande maioria das publicações científicas são voltadas para solos florestais e agrícolas, por isso a quantificação da dosagem a ser aplicada ao solo teve de ser extrapolada para os valores utilizados neste estudo.

A carga de aplicação dos agentes de tratamento ao solo corresponde a 166 t/ha e 317 t/ha, nas dosagens de 5 e 10%, respetivamente. Este cálculo foi realizado com base no volume do solo nas colunas e na densidade aparente do mesmo. A densidade aparente foi calculada através da relação direta entre a massa e o volume. Pesou-se aproximadamente 1 kg de amostra de solo para uma proveta de 1L e registou-se o volume ocupado pelo solo. A densidade aparente do solo foi $1,32 \pm 0,01$ kg/L. O diâmetro interno das colunas é de aproximadamente 6 cm e utilizando 1 kg de solo, corresponde a um perfil de solo de cerca de 27 cm. Considerando este perfil de solo num hectare, corresponde a uma quantidade de solo de 3564 t (mediante a densidade a granel).

Após o período de incubação as colunas foram desmanchadas e colocadas a secar ao ar à temperatura ambiente, por uma semana. O solo e os grânulos foram separados e pesados individualmente para posterior utilização, nas mesmas proporções, no teste fitotoxicológico (crescimento) e para a quantificação dos nutrientes biodisponíveis.

4.3.2 Período de incubação em vasos – solo da mina Lousal

A lama secundária espessada utilizada no ensaio de Lousal foi compostada no Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO), em agosto de 2017. Foi utilizado um compostor com capacidade de 300 litros, para compostar durante 35 dias de operação, uma mistura de lama secundária (80%), casca de eucalipto (10%) e serrim (10%) – % em base seca. As cinzas foram preparadas através da sua granulação num tambor rotativo, com adição de água seguindo-se um período de estabilização ao ar. Desta forma os grânulos de cinza endurecem através do processo de carbonatação (tamanho médio dos grânulos 0,5 – 1 cm).

A caracterização físico-química do material granulado e composto, relativamente aos parâmetros humidade gravimétrica, pH, condutividade, conteúdo de cloretos, matéria orgânica presente (LOI) foi realizada previamente a este estudo e os resultados podem ser observados na Tabela 15. Os protocolos experimentais utilizados no ensaio de São Domingos (ver secção 4.3.1) também foram aplicados neste ensaio, para os parâmetros referidos.

Foram adicionados 200 gramas de solo em base seca a recipientes de plástico (denominados de vasos) juntamente com diferentes proporções de agentes de tratamento em base seca (grânulos de cinzas e lama compostada tal e qual). Foram 8 tratamentos

com três réplicas cada e o controle negativo (também com três réplicas), totalizando 27 amostras.

O período de incubação do solo com os agentes de tratamento foi de 9 meses (início em setembro de 2017 e finalizando em maio de 2018), sendo os vasos expostos de forma aleatória à incidência solar. Foram realizadas regas periódicas, com água destilada, duas vezes na semana respeitando 85% da capacidade de retenção de água do solo, exceto quando eram realizadas recolhas da solução do solo para análises físico-químicas, nesses casos o solo era saturado. Diferentemente do teste de incubação em coluna, este sistema caracteriza-se por ser um sistema semifechado (Figura 5), pois os únicos pontos de perda de água são pelo amostrador (recolhas) e por evaporação.



Figura 5. Vista superior de um vaso com amostrador para recolha da solução do solo no ensaio com solo da mina de Lousal

Neste procedimento experimental a taxa de aplicação dos agentes de tratamento no solo variou consoante a Tabela 5, onde a dosagem dos grânulos de cinzas foi de 0, 2,5 e 5% enquanto a de lama compostada foi 0, 2,5 e 7,5%.

Tabela 5. Tratamentos do teste de incubação em vasos. Dose de aplicação em base seca

Tratamentos	
	0% Composto
0% Cinza	2,5% Composto
	7,5% Composto
	0% Composto
2,5% Cinza	2,5% Composto
	7,5% Composto
	0% Composto
5% Cinza	2,5% Composto
	7,5% Composto



Estas doses de aplicação foram testadas nestes ensaios de laboratório e com intuito de serem aplicadas em *plots* dos próprios solos mineiros, para averiguação *in situ* do tratamento no solo.

4.4 Procedimentos de análise laboratorial

Conforme foi referido no início do presente capítulo, realizaram-se testes químicos e de fitotoxicidade com os solos resultantes dos ensaios de incubação descritos no ponto 4.3, que são apresentados nas subsecções seguintes.

4.4.1 Análises químicas – métodos analíticos

4.4.1.1 Medição de pH e condutividade elétrica

Os parâmetros pH e CE são importantes para biodisponibilidade de nutrientes para as plantas e na sua influência na germinação de sementes. A quantificação destes parâmetros ocorreu imediatamente após a recolha dos extratos aquosos do solo obtidos para a realização dos testes de germinação.

Para o ensaio de São Domingos o extrato aquoso foi recolhido por meio de sondas aplicadas na base das colunas (Figura 4 - purga do lixiviado), sendo portanto o extrato aquoso o lixiviado das colunas após a aplicação de água para rega. Enquanto, para o ensaio de Lousal o extrato aquoso também foi recolhido por meio de sondas enterradas no solo, as quais permitiram a recolha da solução do solo.

A medição de pH e da condutividade é direta, não necessitando de qualquer procedimento prévio à leitura com as respetivas sondas, o medidor utilizado foi o instrumento multiparâmetros Denver Instrument Model 25.

4.4.1.2 Mehlich III

O método de extração Mehlich III consiste numa extração de múltiplos elementos desenvolvida em 1984 por Mehlich que permite a extração para posterior quantificação de elementos biodisponíveis no solo, ou seja, potencialmente assimiláveis pelas plantas.

O protocolo utilizado consiste na aplicação de uma solução de extração ao solo numa proporção de 1:10 (m/v), agitação por 5 minutos à 250 oscilações/minuto e filtração da solução. A solução de extração é composta por uma solução stock (fluoreto de amónio e EDTA), nitrato de amónio, ácido acético e ácido nítrico. Uma vez filtradas, as amostras foram guardadas a baixas temperaturas pelo menor tempo possível até serem analisadas.

Esta metodologia foi utilizada para a extração dos nutrientes biodisponíveis nomeadamente K, P, Ca e Mg.

4.4.1.3 Determinação quantitativa dos nutrientes – Ca, K e Mg

Para a quantificação dos nutrientes K, Ca e Mg foi utilizado o método da espectrofotometria de chama de emissão e absorção atómica no equipamento GBC904AA. O potássio foi



analisado por emissão atómica e o cálcio e magnésio foram analisados por absorção atómica.

4.4.1.4 Determinação fósforo

A determinação do fósforo foi baseada no protocolo o 4500 – P E. do Standard methods for the examination of water and wastewater (Método do Ácido Ascórbico) (Greenberg, Clescerl, & Eaton, 1992). O método é colorimétrico e assenta na adição à amostra de extrato, um volume de uma solução mista contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4), molibdato de amónio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$), tartarato de potássio ($K(SbO)C_4H_4O_6.0,5H_2O$) e ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$). A reação do molibdato de amónio e do tartarato de potássio com o ortofosfato em solução na amostra leva à formação de uma espécie química ácida, que ao reagir com ácido ascórbico promove o desenvolvimento de uma cor azul na amostra. As amostras e padrões preparados em paralelo, devem repousar por mais de 10 minutos, porém não podem ultrapassar o tempo de 30 minutos antes de serem analisadas por espectrofotometria.

4.4.1.5 Determinação azoto Kjeldahl

O azoto Kjeldahl que é o somatório do azoto amoniacal (NH_4^+) e orgânico - não incluindo nitratos e nitritos – e neste trabalho foi determinado pela adaptação da metodologia FOSS (Tecador) Application Note 300/2009 “The determination of nitrogen according Kjeldahl using block digestion and steam distillation”. Esta metodologia consiste, resumidamente, na digestão das amostras com catalisador e ácido sulfúrico (H_2SO_4) a $420^\circ C$, seguido pela destilação na presença de hidróxido de sódio (NaOH) a 35% por meio do aparelho Kjeltec. O azoto na forma de amoníaco é absorvido numa solução de ácido bórico (H_3BO_3) para posterior titulação com H_2SO_4 e consequente quantificação do azoto presente na amostra.

Para cálculo da percentagem de azoto presente nas amostras utilizou-se a seguinte fórmula:

$$(\%N) = \frac{(T - B) \times N \times 14,007}{Massa_{amostra} \times 10} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

T = Volume de titulante gasto na amostra (mL)

B = Volume de titulante gasto no branco (mL)

N = Normalidade do ácido titulante, H_2SO_4 , com 4 casas decimais (equivalente/L)

$Massa_{amostra}$ = massa amostra seca (g)

(%N) = massa (g) de N por 100 g de amostra seca



4.4.2 Testes de fitotoxicidade

4.4.2.1 Teste de germinação em Caixa de Petri

Para a elaboração do teste de germinação foram utilizadas sementes de agrião de jardim (*Lepidium sativum*), Figura 6. Espécie escolhida devido a rápida resposta na germinação, requisito necessário para o sucesso do teste uma vez que obtém-se resultados confiáveis em curto espaço de tempo.

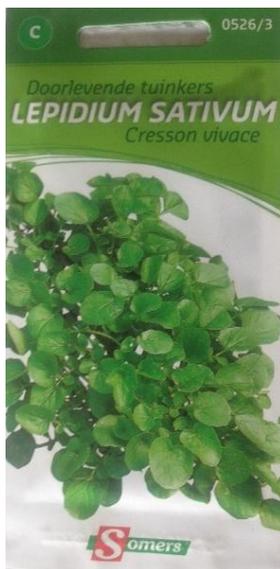


Figura 6. Semente de agrião utilizada no teste de germinação

Neste teste de germinação a toxicidade é avaliada por meio do contato direto das sementes com o extrato aquoso dos solos tratados. Após levantamento bibliográfico (Belo, 2011; Delgado, Martin, De Imperial, León-Cófreces, & García, 2010; Fang & Wong, 1999; Gómez-Brandón, Lazcano, & Domínguez, 2007; Helfrich, Chefetz, Hadar, Chen, & Schnabl, 1998; Hoekstra, Bosker, & Lantinga, 2002; Sánchez-Monedero, Urpilainen, Cabañas-Vargas, Kamilaki, & Stentiford, 2002; Tiquia, 2010; Walter, Martínez, & Cala, 2006; Wong et al., 2001) observou-se que a maioria dos estudos que efetuaram este teste utilizam o extrato líquido sem qualquer tipo de diluição para avaliar a toxicidade do mesmo. Para o presente estudo, optou-se por utilizar a solução do solo (extração líquida) tal e qual, e uma diluição de 50% e outra de 25%. Estas diluições foram escolhidas com base na metodologia proposta por Zucconi, Pera, Forte, & Bertoldi, (1981) para avaliação da qualidade de composto, tendo como objetivo, neste estudo, verificar em laboratório os efeitos de eventuais diluições (precipitação) do material em campo.

Para avaliar a toxicidade do solo do ensaio relativo ao solo da mina de Lousal utilizou-se como extrato aquoso a solução do solo captada por meio de sondas enterradas no solo do vaso (Figura 5). Relativamente ao ensaio com o solo da mina de São Domingos, foi utilizado o percolado de cada coluna que foi captado por meio de sondas, localizadas na base do perfil do solo (ver Figura 4).

Para que haja a possibilidade de um ambiente propício à germinação das sementes foram preparadas Caixas de Petri com filtros de papel (diâmetro de 7 cm) que funcionam como suporte físico para as sementes. Os filtros foram humedecidos com 2 ml das soluções



previamente preparadas, com as concentrações supracitadas, e no caso do branco utilizou-se água destilada. E em seguida foram adicionadas a cada Caixa de Petri 10 sementes do agrião de jardim. Após esse processo, as Caixas de Petri foram vedadas com Parafilm M® e acondicionadas em estufas de incubação a 28° Celsius por 48 horas.

Resumo da metodologia utilizada pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Condições do método usado no teste de germinação de sementes

Condições do Teste de Germinação de Sementes	
Incubação:	
Temperatura	28-30°C
Luz	Não
Recipiente de ensaio	Placas de Petri Ø 9cm
Papel de filtro	Ø 7cm
Volume do teste	2 ml
Diluição	0, 50 e 25%
Espécie planta	<i>Lepidium sativum</i> (agrião de jardim)
Nº sementes	10
Réplicas	5 (São Domingos) e 3 (Lousal)
Controlo	Água destilada
Duração do teste	48h

O Índice de Germinação é calculado com base na fração de sementes germinadas (FSG) e do comprimento das raízes (FRG) tanto no branco e quanto nos tratamentos.

O cálculo para a fração de sementes germinadas (FSG) foi efetuado pela equação:

$$FSG = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde $N_{SG,T}$ é a média aritmética do número de sementes germinadas em cada tratamento e $N_{SG,B}$ é a média aritmética do número de sementes germinadas no branco (água destilada).

Já o cálculo para o comprimento das radículas (FRG), foi efetuado pela equação:

$$FRG = \frac{N_{RG,T}}{N_{RG,B}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde $N_{RG,T}$ é a média aritmética do comprimento das raízes das sementes germinadas em cada tratamento e $N_{RG,B}$ é a média aritmética do comprimento das raízes das sementes germinadas no branco (água destilada).



E por fim, o cálculo do Índice de Germinação, relaciona estes dois parâmetros segundo a equação:

$$I. G(\%) = FSG \times FRG \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

O critério de determinação se o tratamento é considerado tóxico baseou-se no mesmo adotado por Benavente et al. (2018), apresentado na Tabela 7 a seguir. A toxicidade será estabelecida para os testes na concentração 100% (solução do solo tal e qual, sem diluição).

Tabela 7. Avaliação qualitativa da toxicidade para a germinação do agrião de jardim. Adaptado de Benavente et al.,(2018)

Índice de Germinação	Classificação
< 50%	Extremamente tóxico
Entre 50 e 80%	Moderadamente tóxico
Entre 80 e 100%	Não há toxicidade
>100%	Fitoestimulante

4.4.2.2 Teste de crescimento em vaso

O teste de crescimento em vaso foi efetuado sobre as amostras dos solos com os agentes de tratamento. Foram utilizados 200 gramas de solo juntamente com as devidas proporções dos agentes de tratamento e aos vasos foram adicionadas sementes de azevém (*Lolium perenne*) pré-germinadas. Os vasos foram cultivados em condições de rega e iluminação favoráveis durante o período de duração do teste. Após este período, as plantas foram removidas do solo e a parte aérea e raízes foram separadas e postas a secar em caixas de papel, em estufa à 100-105°C, durante 24h, tendo sido depois feitas as pesagens de biomassa seca (e arrefecida). Com isto foi possível obter a biomassa total, da parte aérea e raízes, assim como foi possível calcular o Índice de Crescimento (IC) a partir da equação a seguir:

$$IC = \frac{M_{bi}}{M_{bc}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

IC é o índice de crescimento de biomassa [g M_{bi} / g M_{bc}];

M_{bi} é a biomassa_{parte aérea e raízes} média do tratamento i [g];

M_{bc} é a biomassa_{parte aérea e raízes} média no controlo c [g].



O índice de crescimento foi calculado com base em dois controlos, um negativo e o outro positivo. Em ambos ensaios foi realizado um controlo positivo que consistiu em três vasos de substrato universal fertilizado comercial, livre de contaminação, com o azevém transplantado, que foram expostos ao mesmo sistema de rega e luminosidade que os demais tratamentos. Desta forma, foi possível observar o efeito dos corretivos adicionados ao solo em comparação a um solo livre de contaminação e propício para o crescimento vegetal. O controlo negativo, em ambos os ensaios, consistiu no tratamento sem adição de corretivos, ou seja, no ensaio de São Domingos o tratamento Branco e no de Lousal no 0% cinza 0% composto.

Conforme mencionado acima o azevém foi selecionado pois, é uma planta comumente utilizada em testes de crescimento em vaso para avaliação da toxicidade de substâncias nocivas em solos (Alvarenga et al., 2011; Arienzo et al., 2004; Mingorance et al., 2014; Santibáñez et al., 2008). As sementes foram pré-germinadas em Caixas de Petri vedadas, contendo 3 ml de água destilada, em estufas de incubação a 28° Celsius por um período de 5 e 4 dias, para o ensaio da Mina Lousal e São Domingos respectivamente. Desta forma garante-se que as plantas utilizadas no teste são todas viáveis (Arienzo et al., 2004; Liu, Cao, & Liu, 2013).

A realização deste teste baseou-se principalmente nos parâmetros adaptados da metodologia utilizada por Liu et al., (2013). Estes parâmetros foram essencialmente a adaptação do número de sementes por massa de solo/vaso e o sistema de rega.

O teste de crescimento teve particularidades para cada um dos ensaios – Mina Lousal e São Domingos (Tabela 8). As principais discrepâncias entre o teste crescimento nos ensaios foram: (1) a duração do teste; (2) sistema de rega; (3) sementes por vaso; (4) réplicas por tratamento; (5) utilização de fertilizante.

A duração do teste e o número de réplicas por tratamento limitaram-se à disponibilidade para execução dos mesmos. Referente ao sistema de rega, a diferença deveu-se ao facto de no ensaio da Mina de Lousal haver a necessidade de enquadrar este teste dentro do ensaio que vinha sendo realizado no âmbito do projeto Life No_waste. Ou seja, o período de incubação não foi interrompido para realização do teste de crescimento, refletindo na realização do teste nas mesmas condições do período de incubação. Portanto, a frequência e a quantidade de água adicionada ao solo reflete o que vinha sendo realizado (descrito no item 4.3.2), importante ressaltar que foi adicionado mais um dia de rega, perfazendo 3 vezes na semana, para evitar ressecamento do solo. Enquanto para o ensaio da Mina de São Domingos o período de incubação já havia cessado, o solo havia sido removido das colunas e postos a secar e crivado (<2mm), e por fim acondicionado em vasos para a realização deste teste. Isto permitiu a reprodução do sistema de rega de Liu et al., (2013).

Para o ensaio da Mina de Lousal optou-se por adicionar um fertilizante químico ao solo após o transplante do azevém. Em cada vaso, com exceção dos que foram selecionados para análises químicas, adicionou-se 30 ml de uma solução de um fertilizante comercial diluído com água. Esta ação permite avaliar, exclusivamente, a toxicidade ou ausência da mesma no solo, uma vez que os nutrientes necessários para a sobrevivência da planta são adicionados ao solo de forma externa. Para além deste facto, a utilização de fertilizantes no solo após o tratamento com os resíduos da IPP é uma medida que possivelmente será implementada *in loco*, sendo esta uma oportunidade para avaliar a eficácia desta alternativa em condições laboratoriais.

Tabela 8. Parâmetros dos procedimentos experimentais para o teste de crescimento – Ensaio Lousal e São Domingos. C.R.A - Capacidade de retenção de água

Parâmetros	Solo - Mina Lousal	Solo - Mina São Domingos
Duração (dias)	16	24
Sistema rega	3x semana - 85% C.R.A	3x semana – 70% C.R.A
Réplicas tratamento	4	3
Fertilizante	Aplicação após transplante sementes	Não aplicado
Nº sementes/vaso	11-15	15-20
Pré - germinação	5 dias	4 dias

Como uma tentativa de uniformizar a incidência solar no teste de crescimento, foi adotado para o ensaio da Mina de Lousal um sistema randómico, onde após a rega de cada vaso o mesmo era realocado de forma aleatória (posicionamento selecionado por uma matriz aleatória gerada no software Excel). No caso do ensaio de São Domingos, os vasos dos tratamentos foram expostos à luz solar de forma coordenada seguindo um regime de exposição padronizado. Na Figura 7 e Figura 8 a seguir, é possível observar a disposição dos vasos frente à incidência solar no ambiente de laboratório.



Figura 7. Disposição dos vasos no teste de crescimento do ensaio da Mina de São Domingos



Figura 8. Disposição dos vasos no teste de crescimento do ensaio da Mina de Lousal

O critério de determinação se o tratamento é considerado tóxico baseou-se no mesmo adotado por Araújo & Monteiro, (2005) e Ribeiro et al., (2017), no qual Índices de Crescimento (IC) superiores a 0,8 indicam que não há fitotoxicidade do material adicionado ao solo.

4.4.3 Análise estatística

Os resultados da concentração de nutrientes ($N_{Kjeldahl}$, K, P, Ca e Mg), teste de germinação (Índice de Germinação) e de crescimento (Índice de Crescimento das folhas e raízes) foram tratados por médias aritméticas e pela quantificação do desvio relativo à média foi calculado, para cada conjunto de réplicas, o desvio médio. Sempre que numa amostra se observava oscilações nos valores entre as réplicas foi aplicado o teste Q de estatística, o qual consiste em eliminar ou não, uma réplica discrepante num conjunto de réplicas.

Para melhor avaliar os resultados obtidos procedeu-se uma análise de variância (ANOVA one-way) para averiguar se havia diferenças significativas entre tratamentos aplicados ao solo, precedido de um teste de normalidade dos dados. Assim como foi realizado também testes *post hoc* empregues para discriminar quais os tratamentos que foram diferentes entre si. Ambos os testes foram aplicados para a quantificação dos nutrientes, teste de crescimento e teste de germinação para ambos os ensaios laboratoriais. Estas análises estatísticas foram realizadas recorrendo ao software estatístico Sigmaplot 14.0. O nível de confiança adotado foi 95%.

A escolha dos testes estatísticos foi baseada nos passos apresentados por Marusteri & Bacarea, (2009).



5. Resultados e discussão

Neste capítulo será realizada a apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir das análises laboratoriais relativamente à caracterização química e fitotoxicológica dos solos incubados com os diferentes tratamentos.

5.1 Ensaio com o solo de São Domingos

5.1.1 Caracterização inicial físico-química do solo e agentes de tratamento

Conforme comentado na metodologia, a caracterização do solo da mina de São Domingos, após sua recolha, antecedeu o presente estudo, tendo sido determinados os teores de macro e micronutrientes, o pH e CE. Também foi realizada a análise física do solo (Tabela 9). Verificando-se que é constituído principalmente por areia, tem baixa CE e pH ligeiramente ácido.

Tabela 9. Parâmetros físico-químicos de caracterização do solo *in natura* - São Domingos

Parâmetros físico-químicos	Solo - São Domingos
pH	5,26
CE (mS/cm)	0,275
N _{kjeldahl} (%)	0,06
Fósforo (ppm)	2,02
Potássio assimilável (ppm)	112,9
Cálcio assimilável (ppm)	399,3
Magnésio assimilável (ppm)	215,4
Argila (%)	7,47
Areia (%)	72,88
Limo (%)	19,65

O pH do solo da mina de São Domingos também foi avaliado por Alvarenga, Palma, De Varennes, & Cunha-Queda, (2012) apresentando pH mais ácido que o observado nesta pesquisa, valores entre 3,3 e 4,7. Valores estes, inferiores à gama estabelecida (6-8) pelo guia canadiano da qualidade do solo para proteção do ambiente e saúde humana (CCME, 2006). Relativamente à CE, os valores de Alvarenga et al., (2012) foram igualmente baixos e se enquadram na gama estabelecida pelo guia canadiano para solos agrícolas de zonas residenciais (2 dS/m), e de zonas comerciais e industriais (4 dS/m) (CCME, 2006). Valores baixos de N_{kjeldahl} também foram reportados por Alvarenga et al., (2012).

A caracterização dos grânulos (Tabela 10) foi realizada por Pereira, (2017), previamente a este estudo, no âmbito da sua tese de mestrado. Observa-se que os grânulos apresentam o pH bastante alcalino com CE moderada, mostrando grande potencial em elevar a quantidade destes parâmetros no solo.

Tabela 10. Parâmetros físico-químicos dos grânulos de cinzas e lamas biológica. CE = Condutividade elétrica; LOI = Loss of Ignition; NC = Capacidade Neutralizante. Fonte: Pereira, (2017)

Parâmetros	Grânulos com 30% lama biológica
pH	9,81 ± 0,02
CE (mS/cm)	2,36 ± 0,07
[Cl ⁻] (mg/L)	317 ± 17,0
LOI (%)	16,0 ± 0,8
NC (%)	19,6 ± 0,24

5.1.2 Caraterização físico-química do solo pós tratamento

Ao observar a Figura 9 torna-se notório o efeito da adição dos agentes de tratamento, principalmente no que diz respeito ao aumento do pH no solo. Relativamente à CE, é também possível observar um aumento deste parâmetro com a adição dos agentes de tratamento.

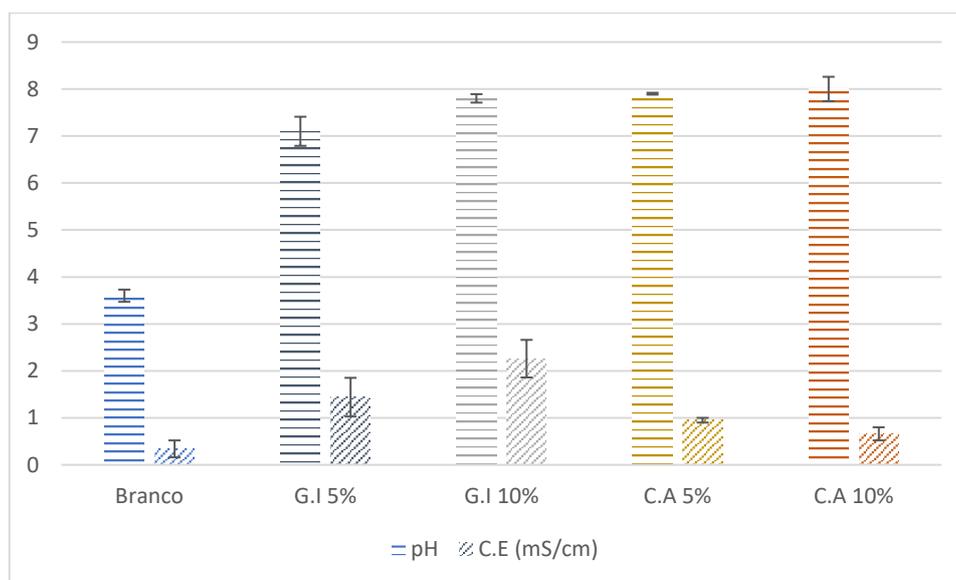


Figura 9. Valores médios da condutividade elétrica e pH do solo após período de incubação com aditivos, ensaio São Domingos. pH representado pelas barras com padrão horizontal; CE barras com padrão diagonal

A CE de um solo dá-nos a indicação da quantidade de sais solúveis existentes e é, por esse facto, uma medida indireta da sua salinidade. O baixo valor da CE no Branco (0,34 mS/cm), novamente, pode ser explicado pelo processo de lixiviação que o solo foi submetido, removendo os elementos e compostos solubilizados em água, mas deve-se também a ausência de tratamento.

A CE nos tratamentos com grânulos (G.I 5% e G.I 10%) é mais elevada que nos demais tratamentos, facto que pode estar relacionado com a concentração de vários elementos nos mesmos. A concentração de metais biodisponíveis no tratamento G.I 10%, foi maior



para 2 dos 5 nutrientes quantificados (K e Mg). O solo com G.I 10% classifica-se como muito pouco salino (2-4 dS/m), enquanto nos demais tratamentos os solos são considerados não salinos (<2 dS/m) (Food and Agriculture Organization of United Nations, n.d.-a).

Há pouca diferença no valor de pH entre tratamentos com grânulos e o corretivo alcalino comercial, demonstrando que os grânulos são agentes alcalinizantes com efeitos equivalentes ao corretivo alcalino comercial. Os valores de pH alcançados pela utilização dos grânulos e do corretivo alcalino estão dentro do limite aceitável pelo guia canadiano da qualidade do solo para proteção do ambiente e da saúde humana, que varia entre 6 e 8 (CCME, 2006).

5.1.3 Teste de germinação com agrião de jardim

A avaliação da fitotoxicidade nos tratamentos será avaliada com base no Índice de Germinação (IG) para as amostras tal e qual, ou seja, sem diluições (100%). O tratamento Branco (controle negativo) teve o melhor IG indicando que o solo, após o período de incubação, não apresenta toxicidade para a germinação do agrião de jardim, Figura 10. No caso do Branco, não há diferenças significativas entre as diluições (50 e 25%) ($p=0,21$). Como este ensaio não foi realizado como um sistema fechado, é possível admitir que houve intensa lixiviação do solo nas colunas, que atuou como uma “lavagem do solo” mobilizando os metais e substâncias solúveis em água, podendo explicar a ausência de fitotoxicidade.

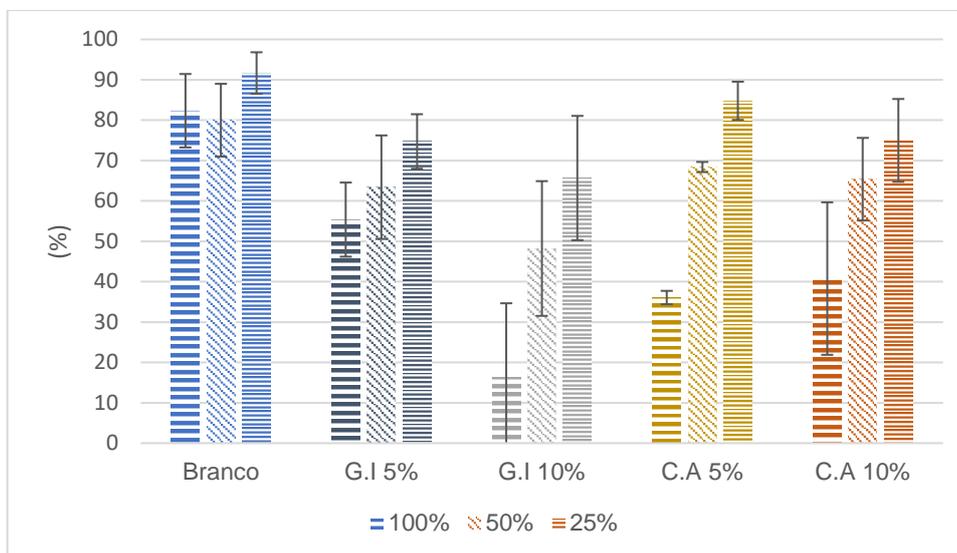


Figura 10. Índice de Germinação para o agrião de jardim e desvio médio em cada tratamento e suas respectivas diluições – Ensaio com solo de São Domingos. Diluição 100% é representada pelo padrão de barras horizontais grossas; diluição 50% pelo padrão de barras diagonais; diluição 25% pelo padrão de barras horizontais finas

O G.I 5% apresentou o melhor desempenho quando comparado com os demais tratamentos com aditivos, sendo classificado com toxicidade moderada (IG entre 50 e 80%). Os tratamentos G.I 10%, C.A 5% e C.A 10% apresentam todos toxicidade aguda



(16%, 36% e 41%, respectivamente). Com exceção do Branco, todos os tratamentos apresentaram diferenças estatísticas significativas entre as diluições.

É possível observar o efeito prolongado dos grânulos no tratamento do solo, uma vez que há interferência direta na germinação de sementes mesmo após um ano de período de incubação. Também é possível concluir que a carga de grânulos adicionada aos solos foi superestimada para a dose 10%, uma vez que causou efeitos negativos na germinação das sementes (baixos valores de IG).

Os melhores resultados, como era esperado, são encontrados na diluição de 25% em todos os tratamentos. A diluição permite uma menor concentração de compostos tóxicos, afetando a germinação do agrião positivamente. Os melhores resultados, como era esperado, são encontrados na diluição de 25% em todos os tratamentos (com exceção do C.A 10% que as diferenças entre as diluições de 50 e 25% não foram tão acentuadas). A diluição permite uma menor concentração de compostos tóxicos, afetando a germinação do agrião positivamente.

Baixos valores de CE favorecem a germinação (nos estágios iniciais), desenvolvimento e produtividade das plantas pois, uma elevada concentração de sais na zona radicular exige um maior gasto energético para absorção de água (Brandão & Lima, 2002).

Gonçalves et al., (2017) desenvolveram uma pesquisa cujo objectivo foi avaliar a germinação do agrião de jardim sobre estresse salino em diferentes concentrações de solução de cloreto de sódio, por meio da irrigação. Dentre os resultados obtidos os pesquisadores observaram que o total de sementes germinadas apresentou uma resposta linear decrescente com o aumento da CE na água de rega. Os autores consideram que o agrião de jardim é uma espécie tolerante a salinidade da água uma vez que os efeitos deste parâmetro só foram notáveis para valores acima 4,3 dS/m. Apesar desta afirmação, a CE parece ter tido um efeito negativo para a germinação do agrião de jardim nesta pesquisa, uma vez que o maior valor deste parâmetro coincide com o tratamento com menor IG (G.I 10%).

Belo, (2011) correlaciona a fitotoxicidade para o agrião de jardim com a presença de metais pesados, íons amônio, ácidos gordos de baixo peso molecular assim como pH muito ácido ou muito alcalino e elevada CE. O pH ácido não mostrou ser um factor limitante para a germinação do agrião de jardim, pois o tratamento Branco (pH 3,6) apresentou o IG mais elevado. Porém quando o pH se tornou mais alcalino nomeadamente nos tratamentos G.I 10%, C.A 5% e C.A 10% o índice de germinação foi inferior a 50%. Diante do exposto, e dos parâmetros analisados, há a possibilidade de uma interação entre o pH alcalino e a CE elevada, quando em simultâneo, serem fatores para inibição da germinação do agrião de jardim.

5.1.4 Teste crescimento com azevém

Segundo Ribeiro et al. (2017) e Araújo & Monteiro (2005) , um Índice de Crescimento (IC) superior a 0,8 indica que não há fitotoxicidade do material adicionado ao solo. Baseado neste critério, podemos afirmar que o único tratamento que apresentou toxicidade foi o C.A 10% (0,68), Figura 11. Novamente os resultados do tratamento Branco sugerem que, de facto, houve lavagem do solo neste tratamento pois, não apresenta qualquer sinal de



toxicidade para o crescimento do azevém, enquanto os tratamentos com grânulos apresentaram os maiores IC.

Nota-se claramente que há um maior crescimento do azevém nos solos com tratamentos com grânulos em detrimento dos solos com corretivo alcalino. No tratamento com grânulo o aumento da dose de aplicação interfere positivamente no crescimento vegetal, onde é observado um aumento do IC. Comportamento contrário é observado nos tratamentos com o corretivo alcalino que com o aumento da dose de aplicação há um decréscimo do IC. O tratamento C.A 10% (IC=0,73) foi o único de entre todos os tratamentos que apresentou toxicidade para o azevém quando comparado com o controlo negativo – Branco.

Analisando apenas a variável do IC os tratamentos G.I 5%, G.I 10% e C.A 5% não apresentam fitotoxicidade para o crescimento do azevém sendo, portanto, segura a sua aplicação no solo.

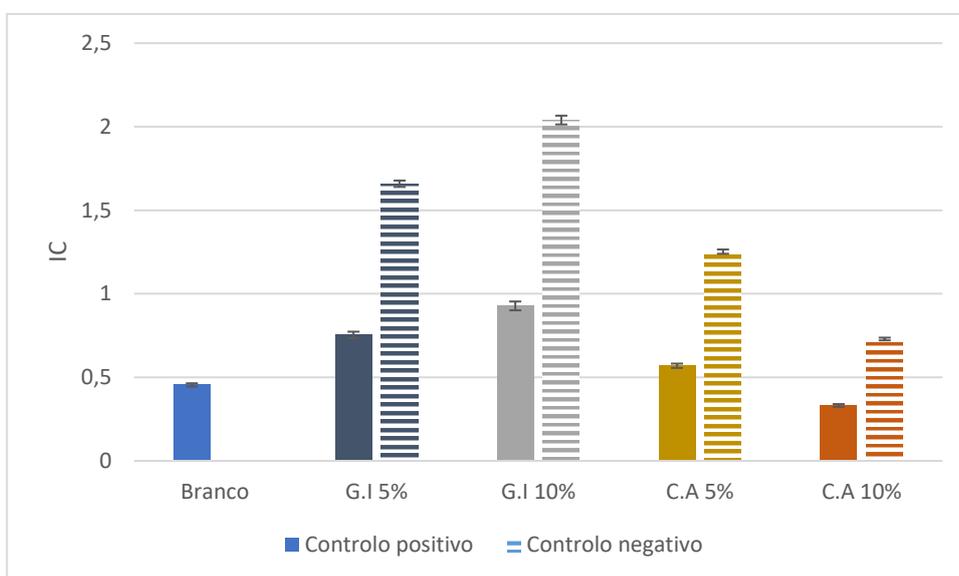


Figura 11. Índice de Crescimento (IC) da biomassa total (parte aérea e raízes) de azevém para todos os tratamentos - Ensaio com solo de São Domingos. Barras cores sólidas, IC relativo ao controlo positivo (substrato universal fertilizado). Barras padrão horizontal, IC relativo ao controlo negativo (Branco)

As Figuras 12 e 13, ilustram a realização do teste com o azevém após o término do teste de crescimento, e consoante ao que se observa na Figura 11, é possível constatar diferenças entre os exemplares de azevém nos tratamentos com grânulos e com o corretivo alcalino. As plantas no tratamento com grânulos mostram-se bem mais desenvolvidas e abundantes.

Não foi possível assegurar a padronização dos vasos utilizados no teste para todos os tratamentos. No tratamento C.A 10% foram utilizados dois tipos de vasos diferentes, o que poderá ter influenciado os resultados uma vez que este tratamento foi o que apresentou o menor IC e biomassa. Ao fazer uma análise visual do tratamento foi possível observar diferenças no vigor e biomassa da parte aérea das plantas entre os vasos de cor marrom, melhores resultados, do que no de cor branca (Figura 14). A análise do peso seco da biomassa (Figura 15) permite comprovar estas diferenças citadas.

A alocação da biomassa na parte subterrânea (raízes) quando há poucos nutrientes, ocorre nos estágios iniciais de crescimento das plantas depois que as reservas de energia das sementes se esgotam (Zanelato, 2010). Nesta fase as plantas necessitam de uma grande fonte de nutrientes e água para manter o crescimento e diferenciação (Zanelato, 2010).

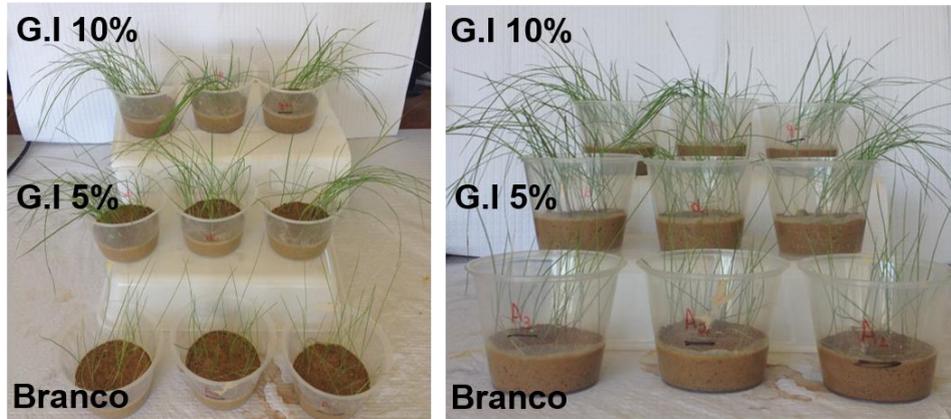


Figura 12. Comparação entre Branco e tratamentos com grânulos após finalização do teste de crescimento, ensaio no solo incubado de São Domingos. Vista aérea e frontal, respectivamente

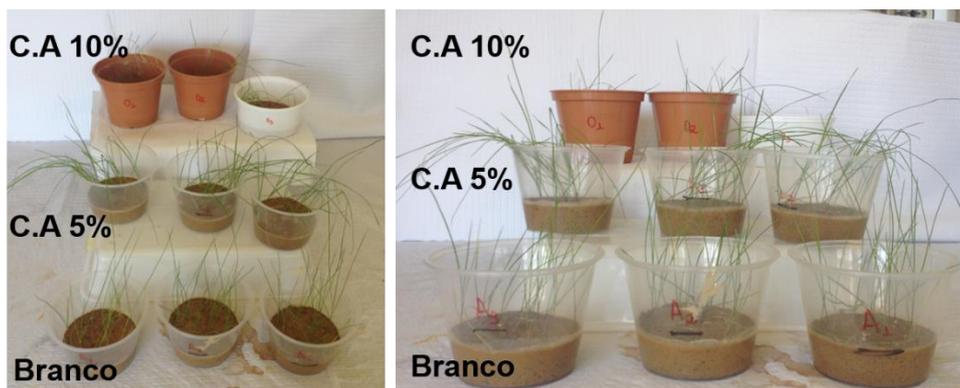


Figura 13. Comparação entre Branco e tratamentos com corretivo alcalino após finalização do teste de crescimento, ensaio no solo incubado São Domingos. Vista aérea e frontal, respectivamente

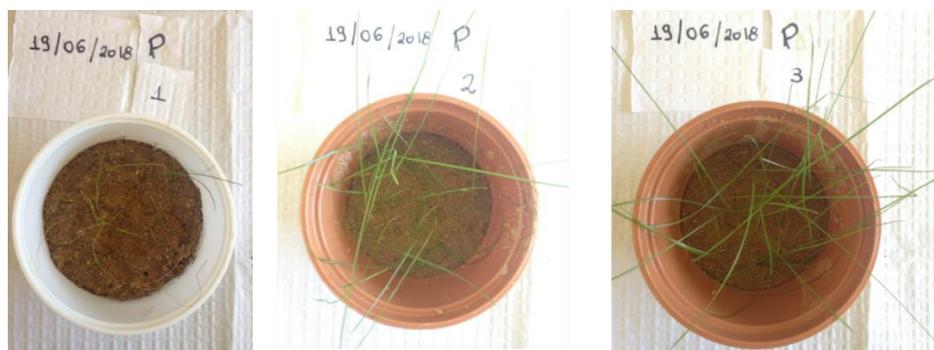


Figura 14. Comparação entre as réplicas do tratamento C.A. 10%, evidenciando os diferentes vasos utilizados



O tipo do sistema radicular é determinado geneticamente, mas sofre influência do meio (solo). Sobre estresse hídrico ou de azoto, o sistema radicular pode atingir 90% do peso seco da planta (Costa, 2014). Em resposta à baixa disponibilidade de nutrientes as reservas são alocadas para o crescimento das raízes em detrimento do crescimento da parte aérea, aumentando a razão entre raiz e parte aérea (Chapin, 1980). Este sistema compensatório do aumento da razão raiz/parte aérea e aumento da capacidade de absorção das raízes não compensam totalmente a reduzida disponibilidade de nutrientes. De modo que a concentração e a quantidade de nutrientes absorvidos pela planta geralmente diminuem com a diminuição da disponibilidade dos mesmos (Chapin, 1980). As plantas de habitats inférteis maximizam a incorporação de nutrientes principalmente através de uma alta relação raiz/parte aérea do que através da capacidade de absorção das raízes (Chapin, 1980).

Os tratamentos G.I 10% e os corretivos alcalinos em ambas as doses, apresentaram maior biomassa nas raízes do que na parte aérea (Tabela 11), o que segundo o apresentado na literatura são indícios de uma deficiência nutricional no solo. Enquanto para o G.I 5% e o Branco o padrão de distribuição de biomassa é ao contrário ou seja, a parte aérea acumulou maior biomassa (Tabela 11).

Ao fazer uma análise dos nutrientes biodisponíveis no solo (tópico 5.1.5), observa-se que com exceção do potássio não há diferenças entre as concentrações dos nutrientes nos tratamentos com grânulos e corretivos alcalinos que justifiquem a maior acumulação de biomassa nas raízes. Uma vez que também não houve diferenças no sistema de rega entre os tratamentos, o estresse hídrico não responde às diferenças na biomassa entre a parte aérea e raízes nos tratamentos.

Tabela 11. Razão entre biomassa da raiz/parte aérea para cada tratamento. Valores médios por tratamento

Tratamento	Parte aérea (mg)	Raiz (mg)	Raiz/parte aérea
Branco	42,1	23,2	0,55
G.I 5%	73,2	35,0	0,48
G.I 10%	40,2	92,9	2,31
C.A 5%	31,3	50,4	1,61
C.A 10%	16,6	29,4	1,77

Pelo exposto na literatura, biomassa radicular mais abundante geralmente é indicativo de uma deficiência nutricional no solo o qual a planta tenta superar com um alongamento e dispersão das raízes. Mesmo considerando que poderá haver diferenças estatísticas entre os tratamentos G.I 5 e 10% para todos os nutrientes quantificados, é possível assumir que há algum fator esteja dificultando a absorção dos nutrientes pelas plantas no G.I 10% e isto explique o porquê do maior desenvolvimento radicular neste tratamento.

Evans (1970) realizou um estudo extenso sobre o crescimento radicular e parte aérea de azevém mediante diferentes concentrações de nutrientes. Observou que o peso da parte aérea foi suprimido mais do que o peso das raízes quando exposto ao tratamento com menor concentração de nutrientes.



Verdugo et al., (2011) desenvolveram uma pesquisa na qual avaliaram a eficácia do uso de biosólidos (lamas provenientes da estação municipal de tratamento de efluentes) para melhorar as condições físico-químicas das escombrelas de mineração para possibilitar a fitoestabilização de uma mina no Chile. Os autores fizeram diferentes ensaios onde usaram a cal e biosólidos como agentes de recuperação do solo, e a título de comparação com os resultados obtidos na presente tese, os ensaios os quais utilizaram apenas a cal, e cal e biosólido serão discutidos como análogos aos tratamentos com corretivo alcalino e grânulos, respectivamente.

Diferentemente dos resultados obtidos nesta pesquisa (Figura 15 e Tabela 11), todos os tratamentos realizados por Verdugo et al. (2011) a biomassa da parte aérea do azevém foi superior à biomassa das raízes. Estes autores observaram também que a razão entre raiz/parte aérea foi maior (aproximadamente 0,5) para todos os tratamentos que utilizaram cal em detrimento aos que aplicaram o biosólido mesmo que esta aplicação tenha sido acompanhada da cal. Sugerindo que a aplicação de cal aumenta a biomassa das raízes. Apesar do G.I 10% apresentar a maior razão raiz/parte aérea entre os tratamentos, é possível observar que os resultados para os tratamentos com o corretivo alcalino são superiores ao Branco e G.I 5% seguiram o padrão observado por Verdugo et al. (2011).

De uma forma geral, nos tratamentos com grânulos os espécimes de azevém apresentaram maior biomassa em detrimento aos tratamentos com corretivos alcalinos, independente da maior alocação na parte aérea ou raízes (Figura 15). Indicando que são mais eficazes em alterar o meio de uma forma que seja mais propício ao crescimento e desenvolvimento do azevém. O tratamento que obteve a maior biomassa, parte aérea e subterrânea, foi o G.I 10% com peso seco médio de 1,20 gramas.

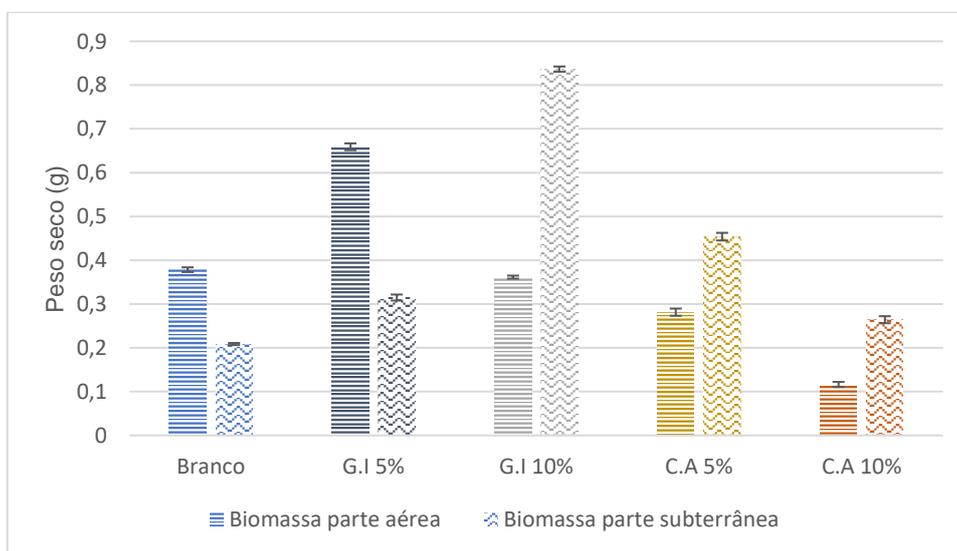


Figura 15. Peso seco da parte aérea e subterrânea do azevém, por tratamento, após teste de crescimento - Ensaio com solo de São Domingos. Biomassa parte aérea representada pelo padrão de barras horizontais; Biomassa parte subterrânea pelo padrão ondulado

A percentagem de sobrevivência do azevém após o teste de crescimento foi elevada para todos os tratamentos no ensaio de São Domingos (Tabela 12).



Tabela 12. Percentagem média de sobrevivência do azevém após o teste de crescimento - ensaio com solo de São Domingos

Tratamento	Média % sobrevivência
Branco	99,21
G.I 5%	98,73
G.I 10%	100
C.A 5%	100
C.A 10%	84,07

A não uniformização dos vasos utilizados no tratamento C.A 10% poderá ser a causa da menor percentagem média de sobrevivência no ensaio. As plantas de azevém no vaso de cor branca - P1- (Figura 14) estão visivelmente danificadas.

5.1.5 Disponibilidade de nutrientes

5.1.5.1 Potássio

Claramente, a quantidade de K no solo está relacionada com a presença dos grânulos (Figura 16). Os tratamentos G.I 5% e G.I 10% destacam-se pela diferença na concentração quando comparados com os demais tratamentos apresentando valores de 44 e 64 ppm, respectivamente, enquanto a concentração para o Branco e C.A 5% - C.A 10% são inferiores a 10 ppm. Os tratamentos com grânulos não apresentam diferenças estatísticas ($p=1$) entre si.

Comportamento semelhante foi observado em estudo prévio (disponível no Anexo A Figura A 1), no qual foi realizada a aplicação de aditivos e corretivos (proveniente de IPP): grânulos, material particulado (pré-mistura dos grânulos) e corretivo alcalino (CaCO_3), no solo da mina de São Domingos objetivando avaliar a biodisponibilidade de nutrientes. Na qual, a presença de K no solo estava relacionado exclusivamente a presença de resíduos (lamas biológicas e cinzas) provenientes de indústria da pasta e do papel, em ambas as pesquisas.

É possível assumir que os grânulos liberam os nutrientes para o solo de forma lenta e gradual, uma vez que ainda é possível notar os efeitos da fertilização mesmo após o longo período da experiência de incubação. O K é um elemento bastante solúvel, caso a libertação deste elemento ocorresse rapidamente o seu efeito no solo não seria mais perceptível, uma vez que o processo de lixiviação e remoção do solo ocorreu ao longo de toda a experiência.

No estudo de Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva (2010) os nutrientes presentes nas cinzas da queima de biomassa refletem a composição do material original que foi queimado, sendo o potássio um dos mais abundantes em cinzas domésticas e industriais. Bellote, Ferreira, Silva, & Andrade (1995) analisaram o conteúdo físico-químico de resíduos de celulose do sistema de efluentes industriais e as cinzas de biomassa provenientes da queima para produção de energia, os quais as cinzas apresentam valores muito superiores no conteúdo de K do que os resíduos, 0,54% de K_2O (4500 ppm de K) em relação a 0,07% de K_2O (600 ppm de K) nos resíduos. Na pesquisa desenvolvida por Reis (2013) a

caracterização química dos resíduos da IPP, essencialmente as lamas primárias e secundárias assim como cinzas, foi realizada a determinação da concentração de K_{total} nas cinzas (5,2 g/kg) que se revelou superior ao quantificado nas lamas, tanto primárias quanto secundárias.

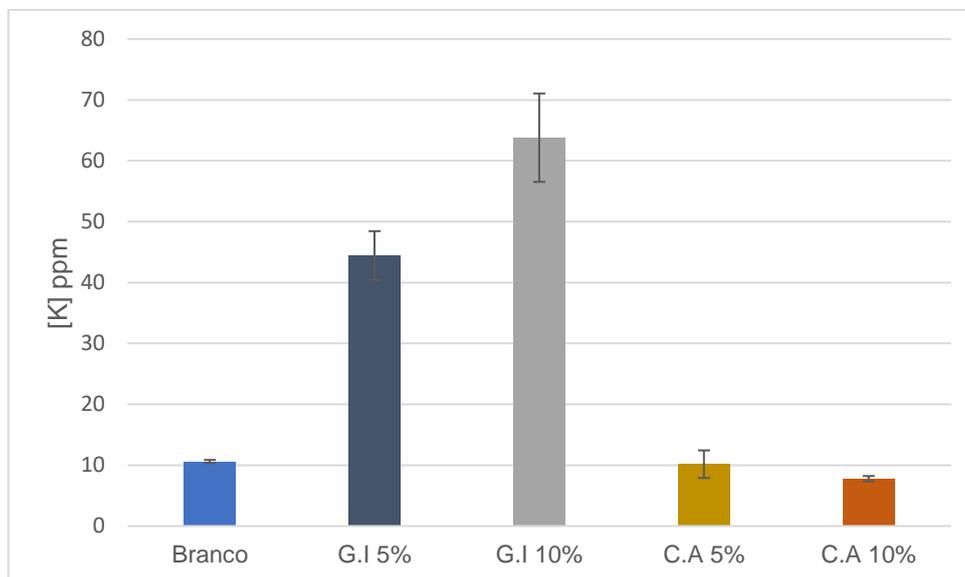


Figura 16. Concentração média de potássio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos

Com base no exposto, é possível afirmar que o potássio observado no solo é originário da fração de cinzas dos grânulos.

O K é um dos principais elementos para a fertilização dos solos, juntamente com azoto e fósforo, sendo componente primordial em inúmeros fertilizantes comerciais. É para as plantas indispensável uma vez que está relacionado com variados processos bioquímicos, assim como é atribuído para este elemento papel importante no crescimento das raízes e da própria planta (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998). Os principais benefícios relacionados ao bom estado nutricional de K estão ligados ao aumento da produção, diminuição de doenças causadas por fungos e aumento da qualidade da colheita. Por outro lado, a sua deficiência no solo é alusivo ao lento crescimento das plantas, “lodging” (fenómeno ao qual as plantas não conseguem se sustentar e caem ao solo) e a baixa qualidade de frutos e grãos (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998).

O K é um elemento cuja concentração varia muito com a ação de lavagem do solo por ser extremamente solúvel (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998). Este facto fica evidente quando é analisado o seu teor antes do ensaio experimental (112,9 ppm), Tabela 9, e após o período de incubação (11 ppm), sujeito ao sistema de rega conferido aos tratamentos, Figura 16.

Devido à dificuldade em obter informações sobre a quantidade de nutrientes no solo para que este seja considerado fértil, ou que consiga sustentar a flora presente, optou-se por utilizar informações contidas em diferentes estudos, sendo estes Espinoza, Slaton, & Mozaffari (2006); Inácio, Pereira, & Pinto, (2008) e Taiz & Zeiger, (2002). Espinoza et al.,



(2006) fizeram abordagem da concentração de nutrientes no solo para a maioria das plantações de cultivo e plantas forrageiras, onde o azevém se enquadra na categoria de planta forrageira, além da semelhança apresentada pela seleção do método de análise dos nutrientes (extração de Mehlich III). Inácio et al., (2008) desenvolveram um atlas geoquímico dos solos de Portugal, no qual fizeram amostragens de solo em 652 sítios em todo o país. Os solos escolhidos para o estudo e classificados pelos autores como “natural” foram coletados em locais onde fontes de poluição e solos aráveis foram evitados. Com isso foi construído uma base de dados no qual inúmeros elementos químicos foram quantificados. Enquanto para Taiz & Zeiger, (2002) é estimada a concentração de nutrientes que são requeridas pelas plantas a nível do tecido vegetal. Estes autores serão sempre citados ao longo da discussão sobre fertilidade do solo.

De acordo com a interpretação de Espinoza et al. (2006) todos os tratamentos são classificados com baixo nível de K, uma vez que a concentração deste elemento é inferior a 90 ppm. O caso específico da concentração de K em solos normais é de 0,66% (6600ppm), valor referente ao percentil 95% (Inácio et al., 2008). Apesar do incremento de K nos solos tratados com grânulos, as concentrações obtidas ainda estão muito aquém dos teores dos solos normais em Portugal. As concentrações de K requeridas pelas plantas são na ordem de 10000 ppm (Taiz & Zeiger, 2002), claro que há variações na quantidade mediante a espécie e fatores ambientais porém há uma diferença muito grande entre os valores obtidos da aplicação dos resíduos da IPP e o sugerido na literatura.

5.1.5.2 Cálcio

A adição dos agentes de tratamento mostrou-se positiva no incremento da concentração de cálcio no solo, Figura 17. Tanto os grânulos quanto o corretivo alcalino (em ambas as dosagens) aumentaram a concentração biodisponível deste elemento, no qual o tratamento C.A 10% foi o mais eficaz. As diferenças entre os resultados observados para os tratamentos com grânulos e o C.A. 10% são estatisticamente diferentes.

Apesar de haver diferença estatística entre os tratamentos com grânulos e com corretivo alcalino, as concentrações de Ca no solo não foram efetivamente tão díspares com exceção para o G.I 5%. Considera-se, portanto, que a aplicação de grânulo na dose de 10% é uma fonte de Ca tão eficaz quanto os corretivos alcalinos.

O corretivo alcalino utilizado neste experimento foi CaCO_3 , portanto era de se esperar que o conteúdo de Ca nesses tratamentos fosse superior. Não obstante as cinzas presentes nos grânulos (perfazendo 70% da sua composição) foram as principais responsáveis pela eficácia do aumento da concentração de Ca nos G.I 5 e 10%.

Em pesquisa realizada anteriormente (resultados disponíveis no Anexo A - Figura A 2) os solos tratados com agente de calagem (CaCO_3) e resíduos da IPP apresentaram comportamentos semelhantes relativamente aos teores de Ca com este presente estudo. A concentração no tratamento com grânulo foi semelhante ao com carbonato de cálcio, semelhante ao que é observado na Figura 17.

Reis (2013) observou enormes diferenças entre o conteúdo de Ca_{total} presentes nas lamelas (primárias e biológicas) e nas cinzas da IPP analisadas na sua pesquisa. A concentração de Ca nas cinzas foi cerca de 10 vezes superior quando comparada com as lamelas biológicas. Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva (2013) analisaram a composição



química das cinzas de 86 variedades de biomassa, na qual o grupo de biomassa lenhosa (comparável com o tipo de biomassa utilizado nesta pesquisa) obteve concentrações médias de CaO superiores a todos os demais elementos analisados. Resultados da análise de resíduos de uma IPP (lama primária, secundária e cinzas na razão de 1:1:1) mostraram concentrações altas de Ca, 180,4 g/kg (Alvarenga et al., 2015).

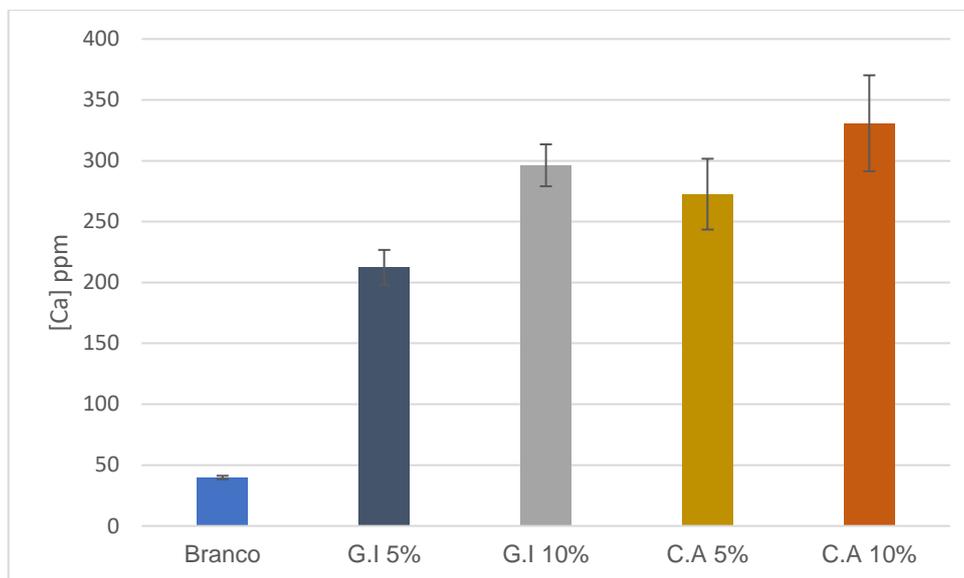


Figura 17. Concentração média de cálcio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos

Relativamente aos grânulos pode-se afirmar, novamente, que as concentrações de Ca no solo são provenientes maioritariamente das cinzas presentes nos mesmos.

Raramente o Ca é um nutriente limitante do rendimento em plantações (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998) apesar de importante para o metabolismo vegetal desempenhando funções bioquímicas no controle da absorção de inúmeros elementos e papel estrutural na membrana celular (Santos, 2015). As deficiências de Ca se manifestam no crescimento vegetal, atrofiando o crescimento da parte aérea e sistema radicular.

Um baixo teor de Ca trocável no solo reduz a alcalinidade do solo tornando-o mais ácido. Por sua vez, esta acidez se excessiva limita o crescimento vegetal posto que a maioria dos nutrientes têm sua biodisponibilidade na faixa de pH entre 6,5-7 (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998).

O Ca tende a formar compostos pouco solúveis, porém em situações de intensa lavagem (como foi o caso do presente estudo) o Ca presente no solo acaba por se solubilizar havendo perdas deste elemento (Santos, 2015). Facto este corroborado ao fazer uma análise relativa aos perfis do solo no estudo prévio (disponível no Anexo A), observa-se que o Ca sobre influência do processo de lixiviação. Também é possível observar um decréscimo na concentração de Ca se realizada a comparação entre a análise do solo pelo laboratório externo de 399 ppm, Tabela 9, e os valores após o final do ensaio de incubação, Figura 17.



Os solos de todos os tratamentos apresentam baixos teores de Ca uma vez que a concentração deste nutriente é inferior a 400 ppm (Espinoza et al., 2006). Resultado este corroborado pelas concentrações obtidas por Inácio et al., (2008) no qual os teores de Ca em solos normais em Portugal são de 13,47% (134700 ppm – valor referente ao percentil 95%). Destaca-se que a gama da concentração de Ca para solo normal varia de 50 ppm até 265000 ppm, no qual 50 ppm é um valor aproximado ao que foi quantificado neste estudo. Ao analisar os tratamentos o único que não correspondeu a este valor de 50 ppm foi o Branco. As plantas requerem a quantidade de 5000 ppm de Ca para o seu pleno funcionamento metabólico (Taiz & Zeiger, 2002).

5.1.5.3 Magnésio

A utilização dos resíduos da IPP mostrou-se eficaz no incremento de magnésio no solo, a diferença entre o Branco (controle negativo) e os demais tratamentos é notória, Figura 18. O tratamento do grânulo na dose de 10% obteve o melhor resultado, com a concentração de Mg biodisponível de 814 ppm, em contraste o tratamento C.A 10% apresentou a concentração de 575 ppm considerado o tratamento menos eficaz. Quando comparado estatisticamente o G.I 10% mostra-se diferente do C.A 10% ($p=0,002$). Teria sido oportuno analisar o corretivo alcalino em termos da concentração de Mg, para despistar a presença eventual deste elemento no corretivo alcalino.

Na avaliação inicial do solo realizada pelo laboratório externo à UA (Tabela 9), a determinação do Mg foi de 215,4 ppm, se comparado ao Branco nota-se que houve uma diminuição deste elemento no solo. Possivelmente a lavagem que o solo foi submetido ao longo do ensaio laboratorial também afetou negativamente a concentração de Mg. A lixiviação do Mg no solo é visível nos resultados de estudo prévio (disponível no Anexo A - Figura A 3) ao analisar o perfil superior e inferior do solo.

É possível observar grande diferença entre as concentrações de Mg no solo, presentes na Figura 18 em comparação com as concentrações de Mg no solo obtidas em estudo prévio (Anexo A - Figura A 3). As concentrações no estudo prévio foram todas inferiores a 250 ppm, enquanto as concentrações aqui apresentadas todas são superiores a 500 ppm. O teor de Mg no solo no tratamento equivalente ao tratamento G.I 5% foi de aproximadamente de 150 ppm no perfil inferior do solo, ao passo que a concentração do grânulo inteiro 5% foi de 644 ppm. Novamente sugerindo que a liberação dos nutrientes pelos grânulos ocorre de forma lenta e gradual, uma vez que o período de incubação foi superior neste trabalho.

O Mg presente nos grânulos também pode ser atribuído a fração de cinza, segundo Reis (2013) as lamelas primárias e secundárias apresentaram valores inferiores ao encontrado na cinza.

As deficiências de Mg são notadas principalmente nos solos ácidos, arenosos e que contenham carbonato de cálcio livre (Santos, 2015; United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998) Apesar do solo ser majoritariamente arenoso a correção do pH para níveis mais alcalinos foi essencial para o aumento e biodisponibilidade deste elemento.

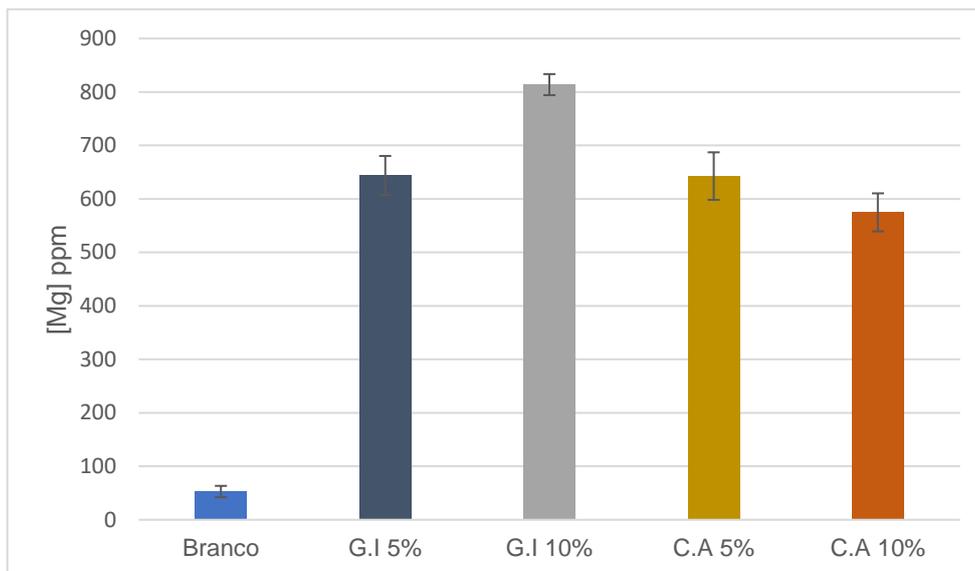


Figura 18. Concentração média de magnésio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos

A concentração de Mg no solo considerada como baixa são valores inferiores a 30 ppm Espinoza et al. (2006), é possível que as diferenças entre os estudos se façam notar para este elemento, pois a exceção do Branco todos os demais tratamentos apresentam concentrações muito superiores indicando uma discrepância muito grande e levando a interpretação a ser mais cautelosa. As concentrações de Mg no solo em Portugal (Inácio et al., 2008) parecem ser mais elevadas do que da pesquisa de Espinoza et al., (2006) pois os valores das concentrações variam de 50 ppm até 24600 ppm, onde o percentil 95% é 12700 ppm (Inácio et al., 2008).

Em comparação com outros nutrientes, a concentração requerida de Mg pelas plantas não está tão em déficit sendo estas de 2000 ppm, um pouco mais que o dobro da concentração de Mg biodisponível no solo no tratamento G.I 10%.

5.1.5.4 Fósforo

A aplicação dos aditivos ao solo provou-se eficaz uma vez que houve um aumento da concentração de fósforo para todos os tratamentos, Figura 19. Os resultados da ANOVA mostram que há diferenças estatística entre os tratamentos ($p=0,07$).

A disponibilidade de inúmeros nutrientes é afetada pelo pH, porém o fósforo, juntamente com alguns micronutrientes, são os elementos mais afetados pela variação deste parâmetro (United Nations Industrial Development Organization & International Fertilizer Development Center, 1998), facto que pode explicar o menor conteúdo de P do solo no Branco. Em solos ácidos a disponibilidade de P é reduzida, quando se corrige o pH a disponibilidade deste nutriente aumenta, possivelmente porque há dessorção do fósforo adsorvido nos colóides (argilas, hidróxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica) ou pela mineralização do P orgânico (Santos, 2015).

Diferentemente do esperado a concentração de P no solo nos tratamentos com C.A foi semelhante à concentração dos solos tratados com grânulos. Conforme comentado

anteriormente, não foi possível analisar o conteúdo químico do corretivo alcalino para despistar algum tipo de contaminação. Em estudo prévio (resultados disponíveis no Anexo A - Figura A 4) a presença de fósforo no solo foi relacionada exclusivamente com a presença dos grânulos, pois o corretivo alcalino apresentou valores semelhantes ao Branco (controle negativo).

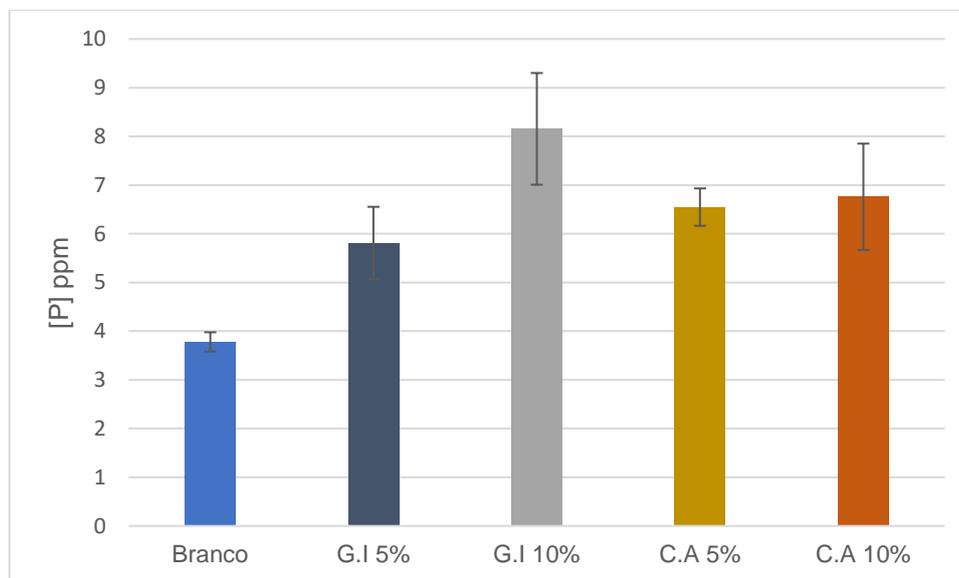


Figura 19. Concentração média de fósforo (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos – Ensaio São Domingos

Em oposição aos elementos relativos aos grânulos analisados anteriormente, a concentração de P no solo está relacionada principalmente com a presença das lamas secundárias. Isto porque estas lamas são enriquecidas com N e P para permitir o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico do efluente. Facto corroborado por Reis (2013) que em comparação com as lamas primárias e as cinzas, o conteúdo de P_{total} nas lamas secundárias é aproximadamente 2 vezes superior.

O P é componente estrutural de vários compostos bioquímicos e é indispensável para o crescimento vegetal principalmente para o crescimento do sistema radicular permitindo que a planta absorva mais nutrientes e água do solo (Santos, 2015). Mesmo com o incremento na concentração de P biodisponível no solo, pela ação dos agentes de correção, os mesmos são classificados com baixo teor de P, com quantidades inferiores a 16 ppm (Espinoza et al., 2006). Os valores apresentados na Figura 19 estão muito abaixo da concentração de P para solos normais em Portugal, a qual varia de 150 até 2360 ppm, com o percentil 95% de 960 ppm (Inácio et al., 2008).

O fósforo requerido pelas plantas é na ordem de 2000 ppm (Taiz & Zeiger, 2002), valores muito superiores a concentração biodisponível deste elemento no solo incubado.



5.1.5.5 Azoto Kjeldahl

Nota-se pouca diferença na percentagem de $N_{Kjeldahl}$ entre os tratamentos, a adição dos grânulos ou corretivo alcalino não se mostraram eficazes, não houve diferença estatísticas ($p=0,613$) entre os tratamentos (Figura 20).

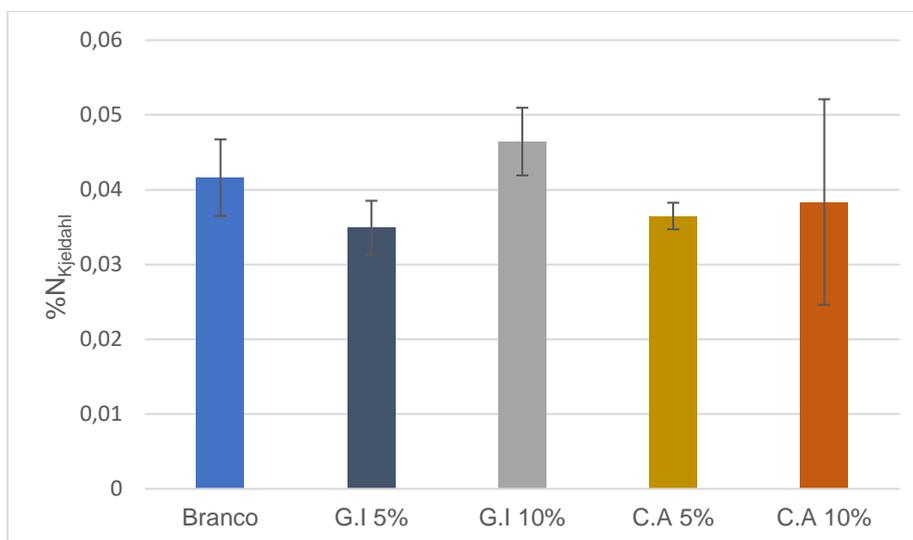


Figura 20. Percentagem média de azoto Kjeldahl para todos os tratamentos - Ensaio São Domingos

Também é válido referir que os valores iniciais de $N_{Kjeldahl}$ no solo da mina de São Domingos antes do tratamento, foram quantificados em 0,06 % (Tabela 9). Observa-se um pequeno decréscimo no Branco quando comparado com este valor, tratamento análogo a esta análise realizada, indicando que possivelmente os efeitos da lixiviação tenham afetado este elemento. A remoção por lixiviação é uma das formas de perda de azoto no solo, e estas ocorrem principalmente nas formas solúveis em água (grande parte dos azoto molecular, portanto orgânico, e iônico) (Santos, 2015).

A baixa percentagem de $N_{Kjeldahl}$ no solo após aplicação de lamas de IPP também foi observado por Alvarenga et al., (2015), com valores inferiores 0,1%. Comportamento semelhante foi observado em estudo prévio (disponível no Anexo A - Figura A 5), onde os aditivos aplicados ao solo também foram ineficazes em disponibilizar frações elevadas de azoto ($\%N_{Kjeldahl} < 0,09$).

Embora não se verifique diferenças estatísticas entre os tratamentos, pode-se atribuir o melhor resultado ao tratamento com grânulos na dose 10%. Importante ressaltar que a interpretação deste resultado deve ser realizada com cautela pois, como são percentagens muito pequenas de azoto ($< 0,1\%$) no solo, a sensibilidade do método pode ter sido uma barreira para interpretação acurada pela ausência de uma quantificação precisa de valores tão baixos.

O $N_{Kjeldahl}$ exprime a quantidade azoto amoniacal e orgânico, sendo o amoniacal uma das principais formas absorvidas pela planta. Este azoto é indispensável para a planta fazendo parte da composição da clorofila, aminoácidos e proteínas. No trabalho de Taiz & Zeiger, (2002) não é feita a distinção entre as formas azotadas portanto, presume-se que a percentagem de azoto apresentada seja a total. Novamente a percentagem requerida pela planta é muito superior a quantidade biodisponível no solo, sendo esta de 1,5%.

5.1.5.6 *Súmula estatística da disponibilidade de nutrientes*

Na Tabela 13 é apresentado em matriz os resultados de semelhanças, obtidos por teste estatístico.

Tabela 13. Matriz de relação entre os tratamentos. H0= Não há diferença na concentração de nutrientes no solo com a aplicação dos resíduos de IPP; H1= Há diferença na concentração de nutrientes no solo com a aplicação dos resíduos de IPP; Sim= $P < 0,05$ – rejeita H0 e aceita H1; Não= $P > 0,05$ aceita H0. (Não se apresenta relação para $N_{Kjeldahl}$ uma vez que não houve diferenças estatísticas entre os tratamentos)

Nutrientes		Branco	G.I 5%	G.I 10%	C.A 5%	C.A 10%
K	Branco		Não/0,306	Sim/0,008	Não/0,956	Não/0,14
	G.I 5%			Não/0,616	Não/0,067	Sim/<0,001
	G.I 10%				Sim/<0,001	Sim/<0,001
	C.A 5%					Não/0,488
	C.A 10%					
P	Branco		Não/1	Sim/0,011	Sim/0,011	Não/0,826
	G.I 5%			Não/1	Não/1	Não/1
	G.I 10%				Não/1	Não/1
	C.A 5%					Não/1
	C.A 10%					
Ca	Branco		Não/0,581	Sim/<0,001	Sim/0,002	Sim/<0,001
	G.I 5%			Não/0,088	Não/0,17	Sim/<0,001
	G.I 10%				Não/0,999	Não/0,628
	C.A 5%					Não/0,442
	C.A 10%					
Mg	Branco		Sim/0,004	Sim/<0,001	Sim/0,007	Não/0,496
	G.I 5%			Não/0,255	Não/1	Não/1
	G.I 10%				Não/0,167	Sim/0,002
	C.A 5%					Não/1
	C.A 10%					

Relativamente ao potássio, não é observada diferença na sua concentração no solo entre o Branco e os demais tratamentos, esta diferença faz-se notar entre os grânulos e os corretivos alcalinos. Quanto ao P, não há diferença estatística entre os tratamentos com grânulos e corretivo alcalino, apenas com relação ao controle negativo. As diferenças nas concentrações de Ca são vistas apenas entre o G.I 5% e o C.A 10%, e relativamente ao controle negativo. As concentrações de Mg no solo não diferem entre as doses de corretivo alcalino, apenas entre o grânulo na dose 10% e o corretivo alcalino a 10%. Também se mostrou significativo o incremento de Mg relativo ao controle negativo.



5.1.6 Abundância de nutrientes *versus* IG e IC

A abundância de nutrientes nos diferentes tratamentos está relacionada com os respetivos IC. Efetivamente, os tratamentos com grânulos (G.I) nas doses 5 e 10% apresentam as maiores concentrações de nutrientes (K, Ca, Mg, P), conforme se observa nas Figuras Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19. Verificando que para os referidos tratamentos correspondem aos IC máximos, ver Figura 11.

As concentrações dos nutrientes biodisponíveis relacionam-se positivamente com os valores de CE nos tratamentos. Com tal, o tratamento G.I 10% apresentou a maior concentração de nutrientes e a CE mais elevada, fator que sugere ser o principal responsável pelo o valor mais baixo de IG apresentado neste tratamento.

5.2 Ensaio com solo de Lousal

5.2.1 Caracterização físico-química inicial do solo e agentes de tratamento

Na Tabela 14 são expostos os resultados da caracterização físico-química do solo da mina de Lousal após amostragem no local e análise realizada por laboratório externo à UA. O solo da mina de Lousal caracteriza-se por ter pH ácido, baixa CE e ser pobre em nutrientes. O guia canadiano da qualidade do solo para proteção do ambiente e saúde humana (CCME, 2006) estabelece o pH ideal para todos os tipos de solo a gama ente 6 e 8. O pH apresentado na mina de Lousal está bem abaixo desta gama, porém era um valor esperado devido a origem do solo.

Tabela 14. Caracterização físico-química solo Lousal pré ensaio laboratorial - Análise externa a UA

Parâmetros físico-químicos	Solo - Lousal
pH	3,7
CE (mS/cm)	1,032
N _{kjeldahl} (%)	0,075
Fósforo (ppm)	23,5
Potássio assimilável (ppm)	74,3
Cálcio assimilável (ppm)	438
Magnésio assimilável (ppm)	301,2
Argila (%)	7,5
Areia (%)	72,6
Limo (%)	19,9

A CE no solo é menor que o estabelecido para solos agrícolas e residenciais, 2 dS/m, e comerciais e industriais, 4 dS/m (CCME, 2006). Relativamente a textura o solo é classificado como franco arenoso, pois a maior percentagem é de areia seguido de limo.

Os grânulos de cinza e a lama compostada foram analisados previamente a este trabalho e os resultados podem ser observados na Tabela 15. A quantidade de matéria orgânica



das lamas é muito superior ao seu conteúdo dos grânulos de cinza, resultado semelhante foi observado por Reis (2013).

Tabela 15. Caracterização físico-química dos resíduos da IPP – Grânulos de cinza e lama compostada; Ensaio Lousal

Parâmetros	Grânulos cinza	Lama compostada
Humidade gravimétrica (%)	3,3±1	81,1±0,3
LOI (%)	8,3±1,3	70±0,4
pH	11,24±0,04	7,3±0,2
CE (mS cm ⁻¹)	3,25±0,01	2,96±0,14
[Cl] (mg L ⁻¹)	402±6,4	327±40

O pH e CE são mais elevados nos grânulos de cinza em comparação com as lamas compostadas. Devido à lama não ter passado pelo processo de secagem, o conteúdo de humidade é muito superior ao dos grânulos de cinza que durante o processo de carbonatação são secos ao ar para estabilização do material.

5.2.2 Caraterização físico-química do solo pós tratamento

Novamente, é possível observar que a presença dos corretivos aumenta o pH do solo assim como, os valores de CE, para a maioria dos tratamentos, também aumentam, Figura 21. O único tratamento que conserva o caráter muito ácido, de acordo com a classificação de Santos (2015), é o 0% composto 0% cinza, controle negativo, conforme era de esperar uma vez que não há tratamento.

Baseado na caracterização do pH para os grânulos de cinza e da lama compostada (Tabela 15) era esperado que os grânulos de cinza fossem mais eficazes em proporcionar um aumento do pH no solo. Porém, a análise da Figura 21 mostra que os tratamentos apenas com composto foram mais eficazes do que os tratamentos apenas com as cinzas sem adição do composto. Esta situação poderá estar relacionada com a presença de matéria orgânica estabilizada (humidificada) no composto, que apresentará uma capacidade tamponizante dinâmica devido à possível capacidade de troca catiônica mais elevada.

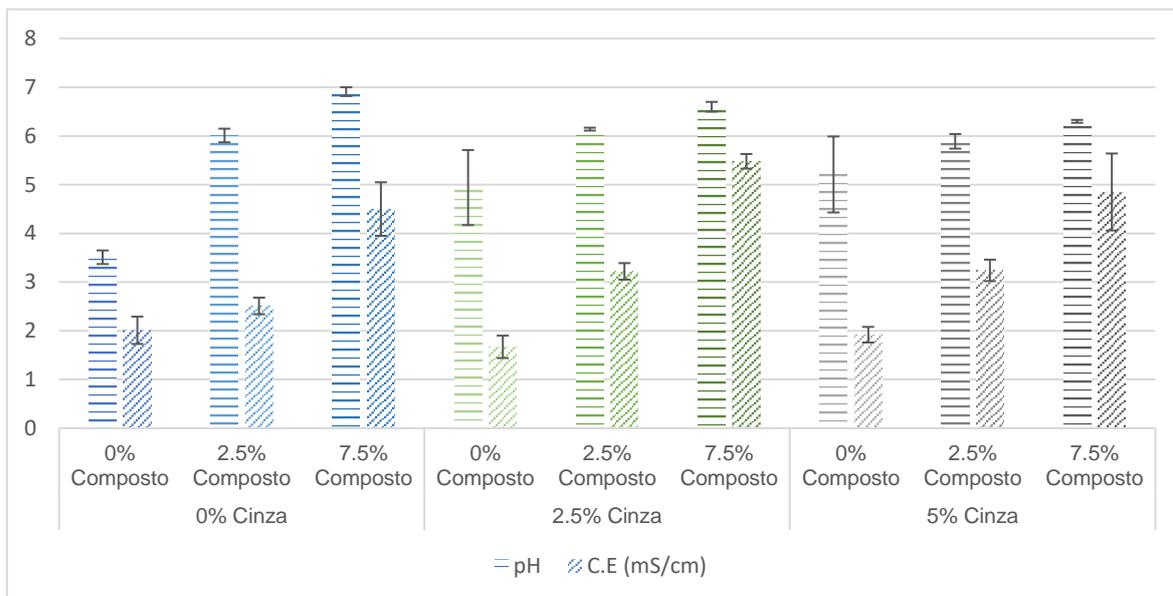


Figura 21. Valores médios da condutividade elétrica e pH do solo nas condições do teste de germinação – Ensaio solo de Lousal. pH representado pelo padrão de barras horizontais; CE pelo padrão de barras diagonais

5.2.3 Teste de germinação com agrião de jardim

Tendo como base para classificação da toxicidade os tratamentos sem diluição (100%), o melhor índice de germinação foi encontrado no tratamento 5% cinza 2,5% composto (IG=71%), Figura 22. De acordo com a classificação de Benavente et al. (2018) este tratamento é considerado moderadamente tóxico. Em oposição, os tratamentos com os piores desempenhos foram 0% cinza 7,5 composto (IG=38%), 5% cinza 7,5% composto (IG=43%) e 2,5% cinza 7,5% composto (IG=45%) classificando-os como toxicidade aguda. Os demais tratamentos são todos classificados como toxicidade moderada uma vez que os IG encontram-se na faixa entre 50 e 80%. Interessante ressaltar que o tratamento 0% cinza 7,5% composto foi tão tóxico para a germinação do agrião de jardim quanto o controle negativo (0% cinza 0% composto, IG=34%).

A adição dos corretivos no solo, tanto de forma isolada ou combinada, melhora as condições do mesmo, tornando-os menos tóxicos para a germinação do agrião de jardim. Todos os tratamentos apresentaram melhoras no IG relativamente ao controle negativo (0% cinza 0% composto). Atendendo ao facto de que apesar da melhora nas condições do solo ainda são classificados como moderadamente fitotóxicos e com toxicidade aguda.

Relativamente aos tratamentos com a presença de cinza e ausência de composto, nomeadamente 2,5% cinza 0% composto e 5% cinza 0% composto a relação entre o aumento da dose de cinza é inversa ao aumento do IG nos tratamentos. Ou seja, o tratamento com dose 2,5% de cinza 0% composto apresenta um IG superior ao tratamento com dose 5% de cinza 0% composto. Contudo, estatisticamente a diferença entre o IG destes tratamentos não é significativa ($p=0,8$).

Ambos os tratamentos com mistura entre cinza e composto apresentam IG inferior para a dosagem de 7.5% de composto quando comparado a dose de 2.5% composto. No tratamento 2.5% cinza não é encontrada diferença estatística entre as doses 2.5 e 7.5%



de composto ($p=0,16$). Por outro lado, no tratamento 5% cinza a relação entre os tratamentos com doses 2.5 e 7.5% é diferente ($p=0,007$).

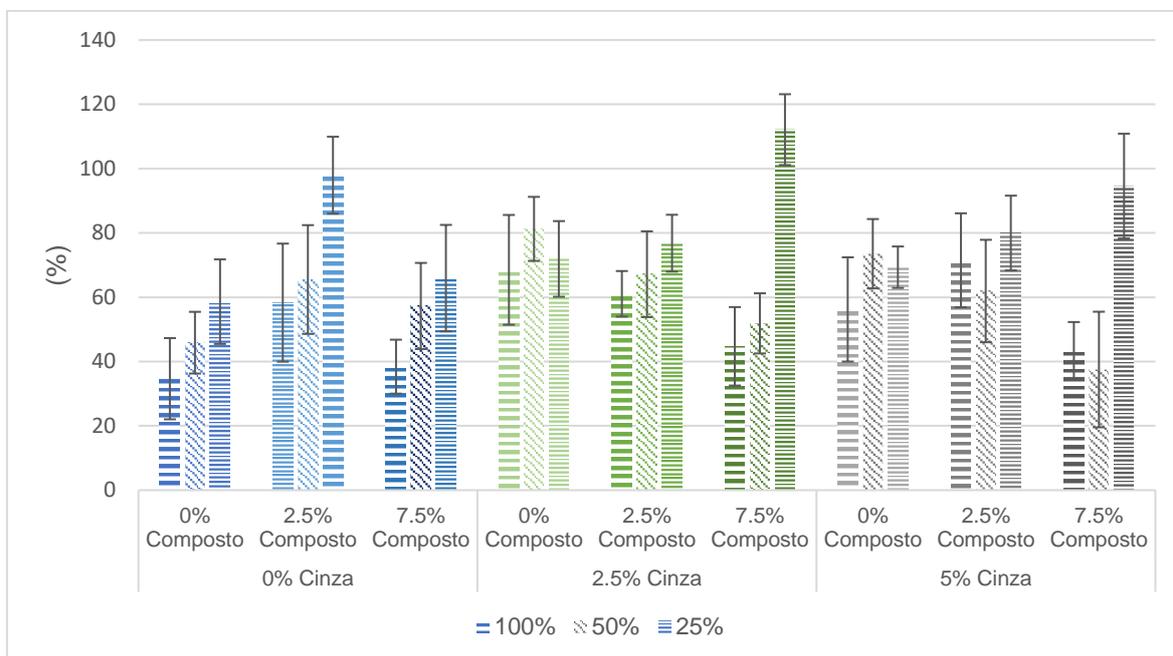


Figura 22. Índice de Germinação para o agrião de jardim e desvio médio para cada tratamento e suas respectivas diluições - Ensaio solo de Lousal. Diluição 100% é representada pelas barras horizontais grossas; diluição 50% barras diagonais; diluição 25% barras horizontais finas

Observando o IG para a diluição de 25%, todos os tratamentos com a dose de composto de 7,5% obtiveram excelentes resultados. Nos quais há um grande aumento do IG relativamente as outras diluições, levando a crer há uma diminuição da toxicidade por efeito da diluição. Os tratamentos 0% e 2,5% cinza são classificados como fitoestimulantes e o 5% como não tóxico.

Entretanto, as diferenças no IG entre as diluições de 25% e 50% não são acentuadas com os tratamentos na dose de 2,5% de composto (em ambas as doses de cinza). Esta situação poderá ser explicada pela CE. Pois, ao analisarmos a CE dos tratamentos com a dose 7,5% composto estas estão todas acima de 4 mS/cm e quando há diluição este efeito é notório no incremento da IG.

A dosagem que aparenta ser a mais segura e com menor toxicidade é 5% cinza 2,5% composto, pois apresenta o melhor IG assim como foi o tratamento mais homogêneo com menor diferença entre as diluições.

A determinação do pH e CE é muito importante no auxílio da interpretação dos resultados do teste de germinação uma vez que influenciam diretamente os mesmos. O pH não aparenta ter sido o fator de contribuição determinante para a germinação do agrião de jardim. O tratamento com o pior IG (0% cinza 7,5% composto) apresentou um pH de 6,8 enquanto o com o melhor IG (2,5% cinza 0% composto) o pH foi 4,9. A variação do pH não justifica por si só as diferenças entre os IG destes tratamentos, sendo o pH de ambos tratamentos classificado como pouco ácido.



A adição de composto aumenta a CE nos tratamentos, quanto maior a dosagem de composto maior a CE, resultado este que é explicado por Alvarenga et al. (2015), os compostos geralmente têm maior concentração de sais que as lamas devido ao processo de concentração de elementos durante a compostagem. Os tratamentos que apresentaram maiores CE foram o 2,5% cinza 7,5% composto com 5,48 mS/cm e 5% cinza 7,5% composto com 4,85 mS/cm, sendo ambos classificados como moderadamente salino (4-8 dS/m).

Ao contrário do observado no solo de São Domingos a CE, por si só, pode ter influenciado a germinação do agrião para os tratamentos nos quais este parâmetro foi mais elevado. Os tratamentos 0% cinza 7,5% composto, 2,5% cinza 7,5% composto e 5% cinza 7,5% composto foram os que apresentaram maiores valores de CE e as piores percentagens de IG. Segundo Gonçalves et al. (2017) até a CE de 4,3 dS/m as sementes de agrião apresentam bom desempenho no processo de germinação, nestes tratamentos a salinidade foi superior a este valor podendo justificar o baixo IG.

5.2.4 Teste de crescimento com azevém

Há uma clara diferença do Índice de Crescimento (IC) entre o controle negativo (0% cinza 0% composto) e os demais tratamentos com grânulos de cinza e lama compostada, quando comparado com o controlo positivo, Figura 23.

Os tratamentos apenas com cinza (0% composto) e apenas com composto (0% cinza) apresentam valores semelhantes para IC. No tratamento 2,5% cinza o melhor IC é observado com 0% de composto, porém não há diferença estatística entre as doses 0%, 2,5% e 7,5% de composto. Por sua vez, o tratamento 5% cinza o IC decresce ligeiramente com aumento da dose de composto, novamente não são observadas diferenças estatísticas.

A adição no solo dos corretivos em qualquer razão de mistura ou de forma independente foi benéfica para o crescimento do azevém. O IC de todos os tratamentos permite classificá-los como não tóxico, ou seja, a aplicação no solo das cinzas e lamas compostadas é segura e permite o crescimento de azevém.

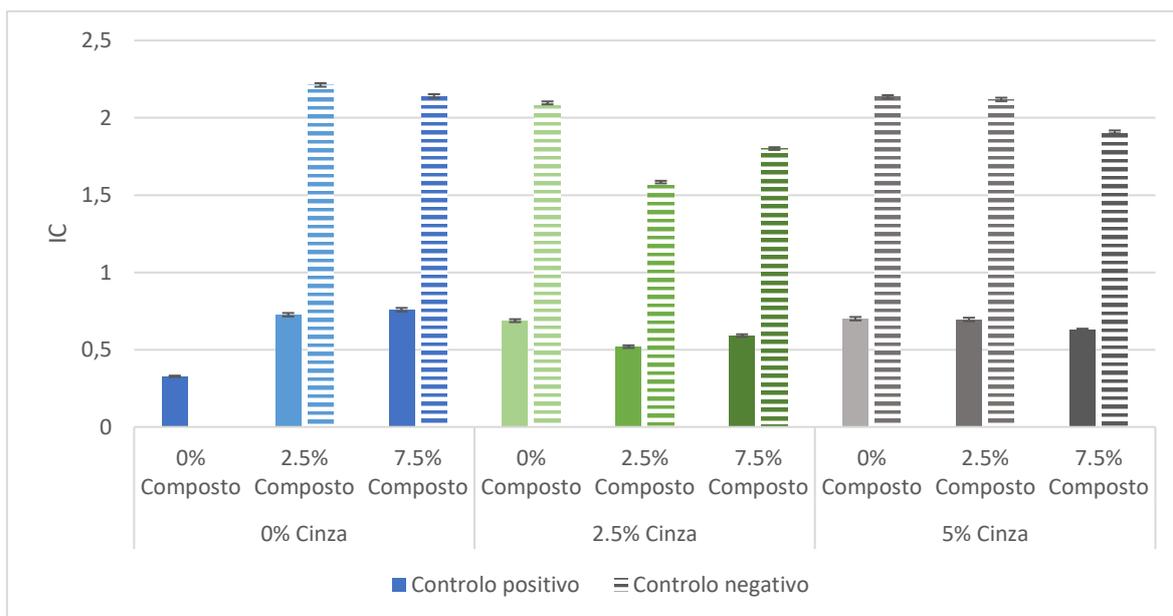


Figura 23. Índice de Crescimento (IC) da biomassa total (parte aérea e raízes) de azevém para todos os tratamentos - Ensaio solo de Lousal. Barras cores sólidas, IC relativo ao controlo positivo (substrato universal fertilizado). Barras padrão horizontal, IC relativo ao controlo negativo (0% cinza 0% composto)

Ao analisar a Tabela 16 constata-se uma parte aérea bem mais desenvolvida que as raízes, em todos os tratamentos inclusive no controle negativo. Com variações pequenas entre os rácios da raiz/parte aérea entre os tratamentos. Este padrão de alocação de biomassa principalmente na parte aérea das plantas em todos os tratamentos também foi reportado por Verdugo et al. (2011).

Tabela 16. Razão entre biomassa da raiz/parte aérea para cada tratamento. Valores médios por tratamento. Ensaio Lousal

Treatments	Parte aérea (mg)	Raiz (mg)	Raiz/parte aérea
0% Cinza			
0% Composto	13,075	5,025	0,38
2,5% Composto	31,525	8,525	0,27
7,5% Composto	31,25	7,5	0,24
2,5% Cinza			
0% Composto	28,425	9,525	0,34
2,5% Composto	21,875	6,8	0,31
7,5% Composto	25,05	7,55	0,30
5% Cinza			
0% Composto	30,425	8,225	0,27
2,5% Composto	30,7	7,65	0,25
7,5% Composto	26,85	7,7	0,29

A adição tanto de cinza quanto de composto em qualquer proporção foi benéfica para a produção de biomassa vegetal, Figura 24 e Anexo B. A adição do composto (0% cinza) incrementou a biomassa na parte aérea e raiz, sendo a diferença entre as doses quase nulas. O mesmo pode ser observado para adição das cinzas (0% composto), nota-se pouca diferença entre os tratamentos 2,5% cinza e 5% cinza. De uma forma geral, o tratamento 2,5% cinza mostrou-se menos eficiente na produção de biomassa da parte aérea, principalmente para a dose 2,5% composto. O tratamento que teve maior biomassa de azevém, parte aérea e raízes, após o período do teste de crescimento foi 0% cinza 2,5% composto, com 160,2 miligramas de massa seca.

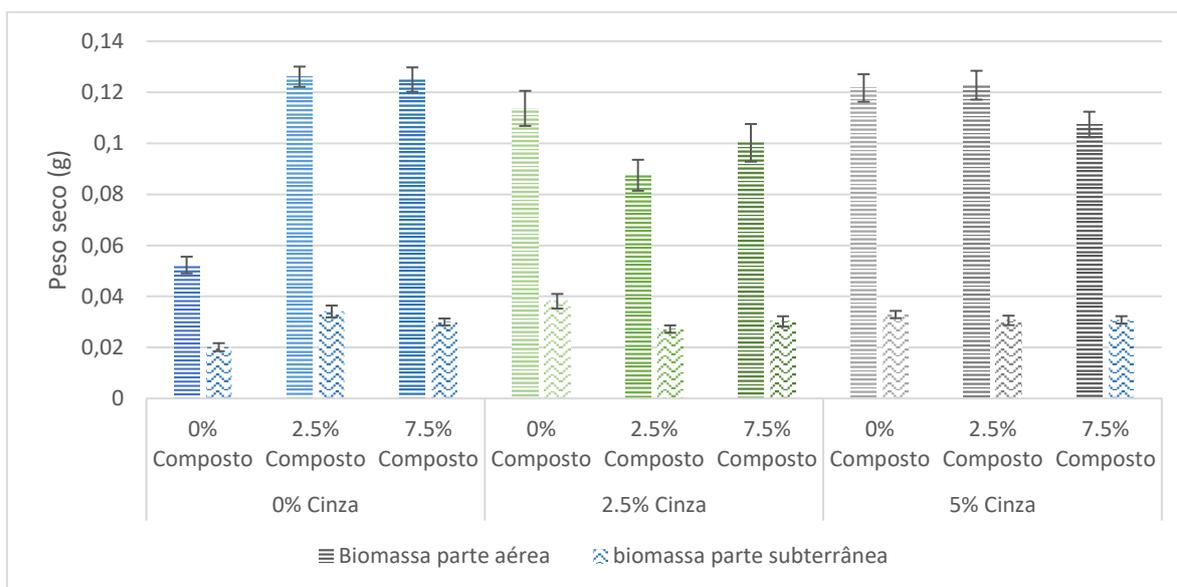


Figura 24. Peso seco da parte aérea e subterrânea do azevém, por tratamento, após teste de crescimento - Ensaio solo de Lousal. Biomassa parte aérea representada pelas barras horizontais; Biomassa parte subterrânea padrão ondulado

A título de comparação para o ensaio de Lousal, os tratamentos apenas com cal, cal e biosólido, e apenas biosólido também serão discutidos como correspondentes respectivamente aos tratamentos 2,5% cinza e 5% cinza (sem as doses de composto), 2,5% cinza e 5% cinza (com as doses de composto) e 0% cinza. Os autores observaram diferenças significativas entre a biomassa da parte aérea para os tratamentos apenas com a cal (~1000 mg/pote) para a cal e biosólido (~2500 mg/pote) e apenas biosólidos (~1000 mg/pote), o que não foi observado com resultados da presente pesquisa. De todos os tratamentos, o que apresentou menor biomassa da raiz foi o apenas biosólidos (<100 mg/pote), enquanto o apenas cal apresentou aproximadamente 5x mais biomassa (~500 mg/pote). Novamente este padrão de alocação de biomassa não foi observado.

A taxa de sobrevivência do azevém (Tabela 17) nos tratamentos com a adição dos resíduos da IPP foram todos acima de 75%, valores estes superiores ao 0% cinza 0% composto, controle negativo, apresentando valores de 70%. Os tratamentos 0% cinza 7,5% composto e 5% cinza 2,5% composto apresentaram as melhores taxas de sobrevivência (95%). Enquanto o tratamento 2,5% cinza 7,5% composto apresentou a menor taxa de sobrevivência, próxima a percentagem do controle negativo, e foi o tratamento que apresentou o maior valor de CE.



Tabela 17. Percentagem média de sobrevivência do azevém por tratamento, após o teste de crescimento - Ensaio Lousal

	Tratamentos	Média % sobrevivência
0% Cinza	0% Composto	70
	2,5% Composto	92
	7,5% Composto	95
2,5% Cinza	0% Composto	93
	2,5% Composto	85
	7,5% Composto	78
5% Cinza	0% Composto	90
	2,5% Composto	95
	7,5% Composto	85

A adição dos grânulos de cinza e lama compostada foram eficazes no aumento da percentagem de sobrevivência do azevém.

5.2.5 Biodisponibilidade de nutrientes

5.2.5.1 Potássio

No tratamento 0% cinza, a adição de composto na dose 2,5% parece ter pouco efeito no incremento de K no solo, enquanto a dose 7,5% o efeito muito elevado, Figura 25.

Outra grande diferença é notada entre os tratamentos com a adição apenas de cinza, 2,5% cinza 0% composto e 5% cinza 0% composto, no qual o incremento da dose de cinza é positiva para o aumento da concentração de K no solo. A mistura entre composto e cinza aumentou a concentração de K biodisponível nos solos tratados, onde as misturas com as maiores dosagens de composto foram mais eficazes. Baixas doses de cinza e de composto não aumentaram de forma eficiente a concentração de K no solo, apenas os tratamentos com a dose 7,5% de composto e 5% de cinza forneceram bons resultados.

Torkashvand, (2010) estudou a aplicação de lama rica em cal, proveniente da IPP, como agente de calagem de um solo ácido e observou que os valores de potássio decresciam com o aumento da percentagem de lama. Para Aitken, Evans, & Lewis, (1998) a concentração de K no solo não foi alterada após a aplicação de diferentes doses de lamas da indústria da pasta e do papel (DPMS - de-inked paper mill sludge). Os resultados observados na Figura 25, são contrários a ambas as pesquisas citadas, uma vez que o incremento da dose de lama teve efeito direto e positivo no aumento da concentração de K no solo, resultado não concordante com o observado pelos autores acima citados. A utilização de agentes de calagem, de origem calcária, geralmente tem a tendência de diminuir o conteúdo de K disponível no solo, imobilizando-o (Torkashvand, 2010). Este comportamento de decréscimo na concentração de K devido à presença concomitante de materiais de origem calcária não é vista neste estudo. O tratamento 5% cinza 7,5% composto apresenta o melhor resultado quando há mistura dos agentes de tratamento e também é um tratamento com altos valores de Ca biodisponível, Figura 26.

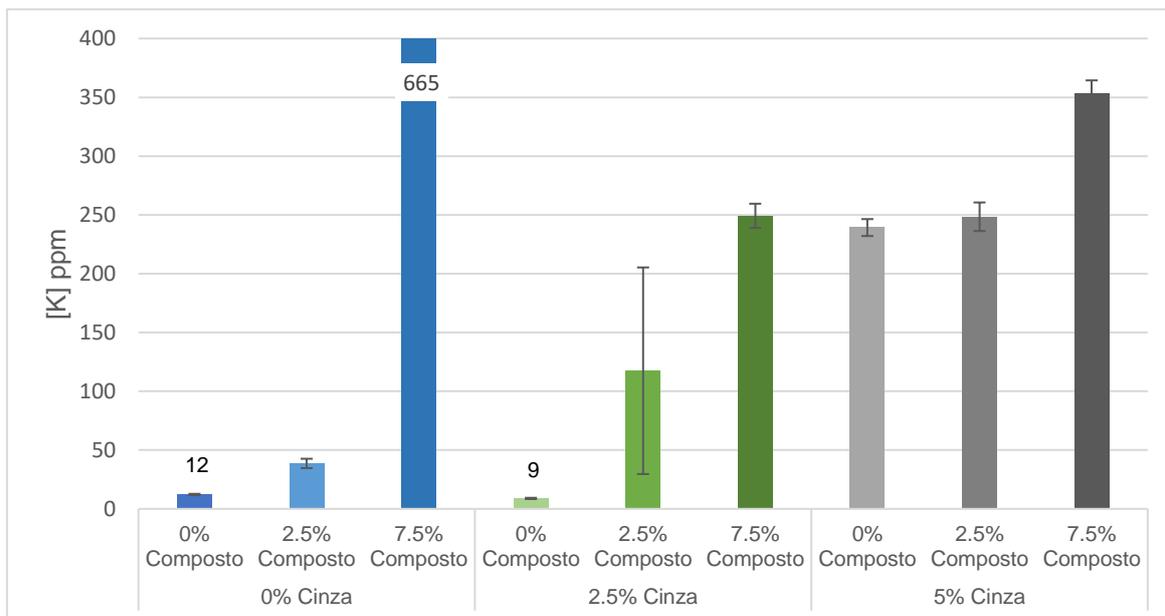


Figura 25. Concentração média de potássio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal

Em contrapartida, na pesquisa de Feldkirchner et al., (2003) o conteúdo de K em dois solos florestais distintos aumentou significativamente com a aplicação de cinzas e lamas de origem industrial (pasta e papel), ao final de 3 anos de experiência.

Os tratamentos 0% cinza 7,5% composto, 2,5% cinza 7,5% composto e todas as doses de 5% cinza encontram-se na concentração de K mínima da gama para solos normais em Portugal (Inácio et al., 2008). Esta gama varia de 200 até 11000 ppm, sendo o percentil 95% de 6600 ppm e a média de 2500 ppm.

As concentrações de K requeridas pelas plantas (10000 ppm) são muito superiores a concentração biodisponível no solo.

5.2.5.2 Cálcio

Ao contrário do era esperado, os resultados sugerem que o conteúdo de Ca no solo está relacionado principalmente com a presença do composto, Figura 26. O aumento da concentração de Ca no solo foi proporcional ao aumento da dose de composto no tratamento 0% cinza, no qual a concentração de Ca no solo triplicou com o aumento da dose de 2,5% para 7,5%. Por outro lado, o aumento da dose de cinza não provocou alterações lineares na concentração de Ca no solo.

A combinação da dose 7,5% de composto para os tratamentos com cinza, principalmente 5%, sugere ser mais efetiva no incremento de Ca no solo.

Como o ensaio foi realizado em um sistema fechado, as diferenças encontradas entre os tratamentos não podem ser atribuídas a perdas de Ca por lavagem do solo uma vez que todas as perdas do sistema foram por recolha da solução do solo para análise. Posto isto, a maior concentração de Ca nos tratamentos com composto pode estar relacionada com

uma lenta liberação de nutrientes pelos grânulos de cinza. O formato de grânulo permite uma degradação mais demorada do material e com isso a liberação mais lenta.

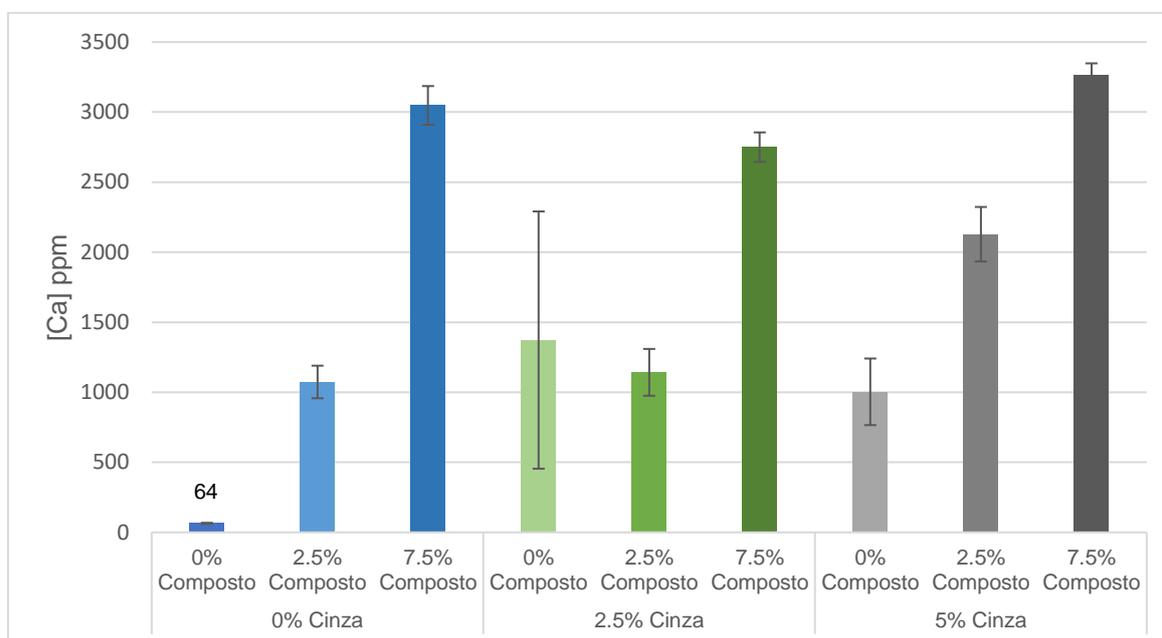


Figura 26. Concentração média de cálcio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal

Este efeito dos grânulos de cinza de lenta liberação dos nutrientes para solo foi observado por Pereira, (2017), onde utilizou resíduos da IPP em solos degradados pela atividade mineira. A aplicação dos resíduos na forma de grânulos tinha um efeito mais lento na liberação de elementos para o solo, porém um efeito mais duradouro.

A concentração de Ca no solo devido à aplicação lama (originária de IPP) foi muito superior aos demais tratamentos após os 3 anos de experimento, tratamentos estes que incluíam a aplicação de cinza, também de origem de IPP. A concentração de Ca proveniente da cinza também aumentou ao final do experimento, porém não apresentou diferenças significativas relativamente ao controle, terceiro tratamento mais efetivo (Feldkirchner et al., 2003).

A quantidade de Ca num solo considerado normal em Portugal é de 134700 ppm, percentil 95% (Inácio et al., 2008). Se compararmos os valores apresentados na Figura 26 com os obtidos por Inácio et al. 2008 nota-se uma discrepância muito grande, porém o incremento de Ca no solo pela adição dos agentes de correção foi notável. A variação nos solos da concentração de Ca apresentada por Inácio et al., (2018) foi de 500 ppm até 265000 ppm. A adição dos grânulos de cinza e a lama compostada conseguiu elevar os teores de Ca para o mínimo observado (500 ppm) e até mesmo superar este valor.

O teor requerido pelas plantas (5000 ppm) é praticamente o dobro do conteúdo biodisponível no solo, nos tratamentos cujas concentrações de Ca foram mais elevadas.



5.2.5.3 Magnésio

Relacionado principalmente com a presença do composto, sendo possível observar um aumento na concentração de Mg conforme aumenta-se a dosagem do composto no qual o tratamento 0% cinza e 7,5% composto apresentou a maior concentração de magnésio biodisponível (184,2 mg/kg), Figura 27.

Aitken et al., (1998) observaram comportamento semelhante do Mg (extraível) no solo após adição de lama de IPP. A concentração do Mg no solo aumentou com a adição da maior dosagem lama no tratamento, que no caso do estudo foi de 300 toneladas de DPMS por hectare. DPMS=de-inked paper mill sludge.

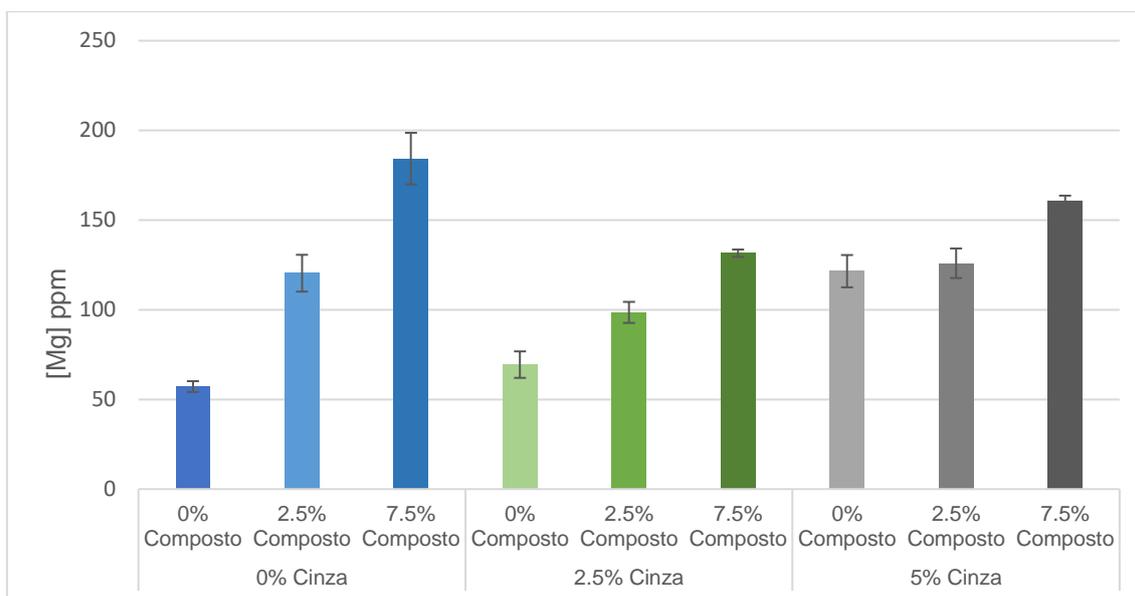


Figura 27. Concentração média de magnésio (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal

A cinza também é responsável pelo incremento de Mg no solo, sendo a dose 5% mais eficiente. Assim como, a mistura de cinza com a lama compostada também foi benéfica para solo com o aumento de Mg biodisponível. O aumento da dose de composto no tratamento 2,5% cinza mostrou-se eficaz, apresentando diferenças estatísticas entre as doses ($p < 0,01$). Para o tratamento 5% cinza, há uma diferença quase nula no aumento da concentração da 2,5% composto em comparação a 0% composto ($p = 0,850$), porém esta faz-se notar para a dose 7,5% composto ($p < 0,05$).

No estudo de Feldkirchner et al., (2003) a concentração de magnésio também aumentou de acordo com o incremento de cinza e de lama (de IPP) no solo após 2 anos de experimento. Nenhum dos tratamentos apresentou diferenças significativas frente ao grupo controle, porém o tratamento com a aplicação de cinza obteve melhores resultados.

A teor de Mg do controle negativo encontra-se no valor mínimo de concentração de Mg nos solos considerados normais em Portugal apresentado por Inácio et al., (2008). Contudo, o percentil 95% desta concentração enquadra-se em 12700 ppm, e a gama varia de 50 ppm até 24600 ppm. Os tratamentos apesar de eficazes no incremento de Mg no solo, ainda



estão muito aquém da quantidade média (450 ppm). A concentração requerida de Mg nas plantas (2000 ppm) é aproximadamente 10 vezes superior à concentração biodisponível no solo, no tratamento com o maior teor deste elemento – 0% cinza 7,5% composto.

5.2.5.4 Fósforo

O composto é notoriamente o principal responsável pelo incremento do teor de P no solo, Figura 28. Ao analisar o tratamento 0% cinza, a concentração deste elemento aumenta conforme a dose de composto, onde a concentração é praticamente 5 vezes superior na dose 7,5% em relação a 2,5%. O aumento da dose de cinza aumenta a concentração de P no solo, porém não de forma tão evidente quanto o composto. Apesar da cinza não ser tão eficaz quanto o composto, a mistura entre os dois proporcionou os maiores teores de P no solo, havendo uma diferença mínima entre o tratamento 2,5% cinza 7,5% composto e 5% cinza 7,5% composto.

Torkashvand, (2010) verificou os efeitos da aplicação de lamas de IPP nas propriedades do solo, e observou que a concentração de P no solo aumentou com o aumento da dose de lamas. Gagnon, Simard, Lalande, & Lafond, (2003) pesquisou a diferença entre a utilização da lama secundária de IPP e fertilizante mineral nas propriedades do solo, e observou que a concentração de P foi também positivamente afetada pelo aumento da concentração de lama. Ambos os resultados destes autores correspondem com o observado no presente trabalho

A combinação de um pH mais básico com concentrações elevadas de Ca, facilitam a precipitação de fosfatos de cálcio tornando o P indisponível para as plantas (Torkashvand, 2010). Este fenómeno não aparenta ter ocorrido, pois as concentrações de Ca mais elevadas coincidem com os tratamentos com as concentrações mais elevadas de P.

A concentração mínima de P num solo normal é de 20 ppm (Inácio et al., 2008), valor este que os tratamentos com composto ultrapassam. Novamente, é importante lembrar que o percentil 95% do grupo de amostra é de 960 ppm (Inácio et al., 2008), teor bem superior ao apresentado neste estudo.

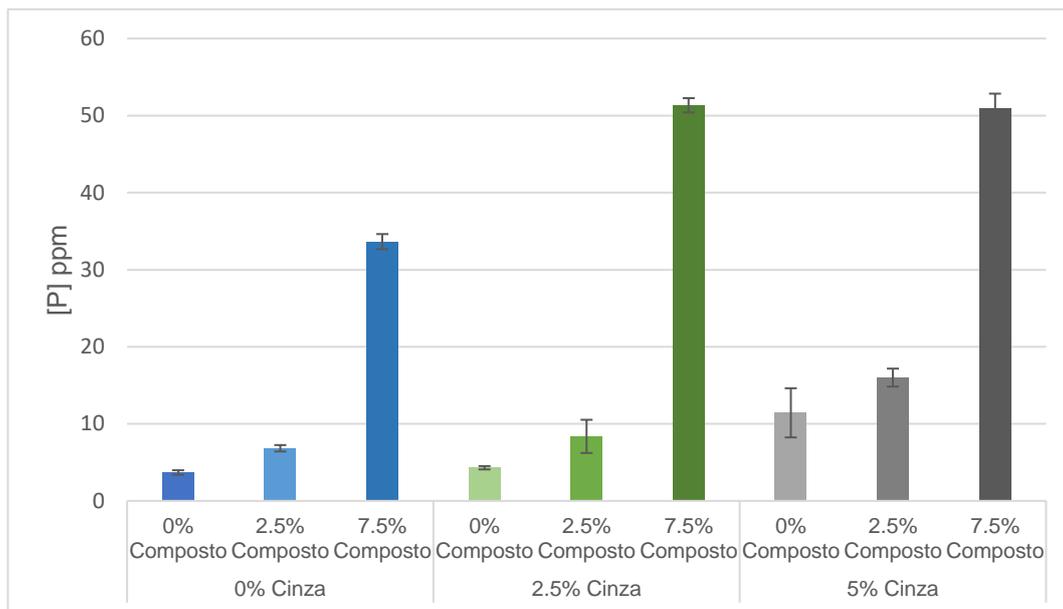


Figura 28. Concentração média de fósforo (ppm) na solução de extração Mehlich III para todos os tratamentos - Ensaio Lousal

O baixo teor de P biodisponível no solo não é suficiente para a manutenção das funções metabólicas uma vez que a quantidade requerida deste elemento é de 2000 ppm.

5.2.5.5 Azoto Kjeldahl

A percentagem de $N_{Kjeldahl}$ está mais relacionada com a presença do composto no tratamento, Figura 29. É possível observar que há um aumento da percentagem de $N_{Kjeldahl}$ conforme aumenta-se a dose de composto para os tratamentos 0% e 2,5% de cinza. Os melhores resultados são observados no 0% cinza e 7,5% composto, havendo uma diminuição na percentagem de $N_{Kjeldahl}$ com acréscimo de cinza.

Assim como observado no ensaio de São Domingos a percentagem de $N_{Kjeldahl}$ no solo foi pequena (<0,25%). Possivelmente, o método Kjeldahl não é sensível o suficiente para a quantificação precisa de valores tão baixos.

A baixa percentagem de $N_{Kjeldahl}$ no solo após aplicação de corretivos provenientes da indústria da pasta e do papel também foi descrita por Alvarenga et al., (2015) os quais fizeram análises de diversos materiais corretivos com intuito de avaliar a sua aplicação no solo. Para as lamas provenientes das indústrias da pasta e papel a percentagem de $N_{Kjeldahl}$ (0,6%) foram inferiores as lamas provenientes de outras origens (lama agroindustrial, lamas de estações de tratamento, composto de resíduos agrícolas entre outros). Os mesmos autores afirmaram que as lamas provenientes da IPP têm bom potencial para a corretivo do solo, porém quando há a mistura dessas lamas com cinza é que são evidenciados os efeitos adversos - pequenas porcentagens de $N_{Kjeldahl}$, o baixo conteúdo de matéria orgânica e alta concentração de sais solúveis. Importante ressaltar que a cinza utilizada na pesquisa de Alvarenga et al. (2015) tinha uma CE extremamente alta (25,9 mS cm⁻¹).

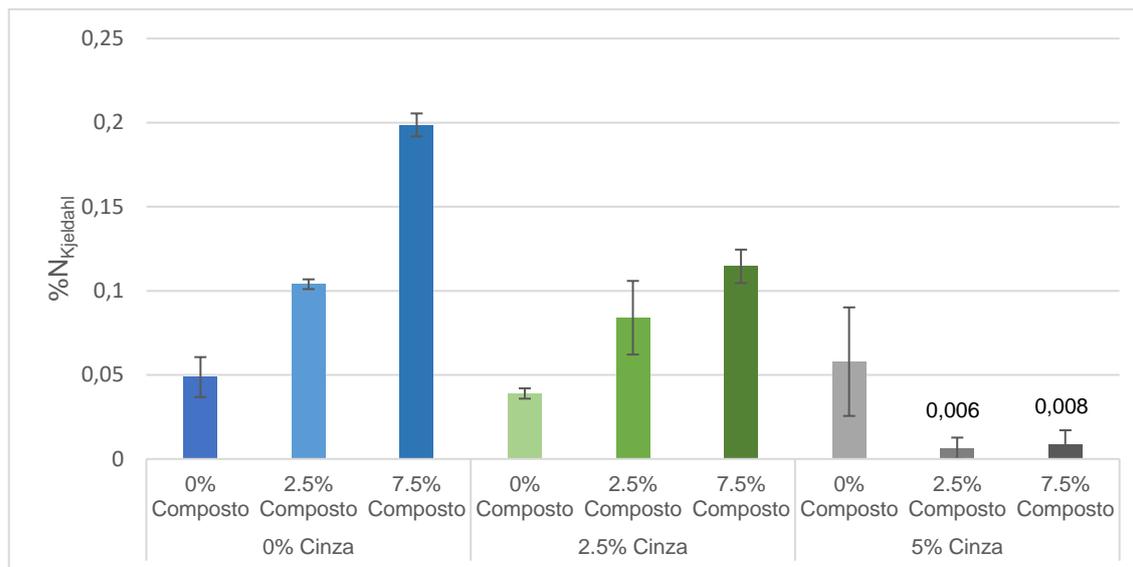


Figura 29. Percentagem média de azoto Kjeldahl para todos os tratamentos - Ensaio Lousal

Os teores de azoto requerido pelas plantas (1,5%) é superior ao que os resíduos da indústria da pasta e do papel são capazes de fornecer ao solo.

5.2.6 Abundância de nutrientes *versus* IG e IC

Maiores concentrações de nutrientes disponíveis (K, Ca, Mg e P) estão relacionadas com os tratamentos com elevada dose de composto, nomeadamente 7,5% composto, ocasionando elevada CE aproximadamente 5 dS/m, ver Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 21, respectivamente. Contudo, este aspeto não se reflete em diferenças evidentes no IC (Figura 23), comparativamente com os tratamentos que têm menos nutrientes e CE mais baixa (2-3 dS/m). Relativamente ao IG (Figura 22), as CE mais elevadas ocasionam os IG mais baixos e semelhantes ao tratamento 0% cinza 0% composto.

5.3 Discussão integrada São Domingos *versus* Lousal

Na caracterização inicial dos solos (Tabela 9 e Tabela 14), realizada pelo laboratório externo a UA, observa-se que o pH do solo de São Domingos é mais básico que o de Lousal, porém ainda é considerado ácido (5,26). Por outro lado, a CE é menor no solo de São Domingos quando comparado com o de Lousal, assim como as percentagens de azoto Kjeldahl, fósforo, cálcio e magnésio. Ambos solos apresentam as mesmas proporções de argila, areia e limo.

A Tabela 18, a seguir, é um resumo das características dos solos de São Domingos e Lousal após o período de incubação com os resíduos da IPP. Nota-se que o pH no ensaio de São Domingos apresentou valores mais alcalinos. Por este facto, fica claro que os grânulos continuam ativos mesmo após o longo período de incubação e com o regime de rega aplicado e lixiviação, porém esta diferença entre os valores de pH entre os ensaios



pode ser relacionada com as características naturais dos solos. Onde o solo de São Domingos apresentou ser mais alcalino que o de Lousal na caracterização inicial, antes do período de incubação.

Tabela 18. Resumo dos parâmetros dos solos, São Domingos e Lousal, após o período de incubação. Controlo negativo São Domingos = Tratamento Branco; Controlo negativo Lousal = Tratamento 0% cinza 0% composto. Nos tratamentos são indicadas os valores máximos e mínimos para cada parâmetro analisado.

Parâmetros	São Domingos		Lousal	
	Controlo negativo	Tratamentos	Controlo negativo	Tratamentos
pH	3,6	7,1 - 8	3,51	4,9 - 6,9
CE (mS/cm)	0,3	0,66 - 2,26	2,01	1,7 - 5,5
K (ppm)	10,6	7,8 - 63,8	12,2	8,9 - 665
Ca (ppm)	39,8	212 - 330	64,6	1003 - 3265
Mg (ppm)	52,8	575 - 813	57,1	69,4 - 184
P (ppm)	3,8	5,8 - 8,1	3,7	4,3 - 51,3
N _{kjeldahl} (%)	0,041	0,035 - 0,046	0,048	0,006 - 0,198

Relativamente à CE se verifica diferença entre os ensaios, a qual pode ser interpretada pelas diferenças intrínsecas dos próprios solos, assim como pelas diferenças entre a CE dos corretivos adicionados aos solos. A CE dos grânulos mistos de cinza e lama do ensaio de São Domingos apresenta valores aproximados de 2,36 mS/cm, enquanto os grânulos de cinza do ensaio de Lousal a CE é de aproximadamente 3,25 mS/cm e a lama compostada de 2,96 mS/cm.

À exceção do Ca, as concentrações de nutrientes biodisponíveis no Branco para ambos os ensaios é muito semelhante. Porém, quando é analisada a variação das concentrações de nutrientes após os tratamentos, os teores de nutrientes, à exceção do Mg, são maiores no ensaio de Lousal, onde os valores diferem em uma ordem de grandeza. Possivelmente, esta diferença pode ser fruto do ensaio de Lousal ter sido realizado num sistema semi-fechado, enquanto no ensaio de São Domingos houve perda de nutrientes pela lixiviação dos solos nas colunas.

Em ambos os testes de fitotoxicidade, o teste de germinação com o agrião de jardim foi o mais pessimista apresentando valores que indicam toxicidade para os solos tratados com os resíduos da IPP. Comparativamente, os resultados obtidos no ensaio de Lousal apresentaram maiores IG, menos toxicidade, que os de São Domingos. No ensaio de Lousal houve valores de IG acima de 55%, valor máximo do índice para o de São Domingos.

Ambos os ensaios apresentaram ótimos resultados para o teste de crescimento com azevém. Nenhum tratamento foi considerado tóxico para o crescimento do azevém quando comparado com controlo negativo. Relativamente a São Domingos, quando comparado com um substrato fertilizado livre de contaminação (controlo positivo) o Índice de crescimento dos tratamentos com grânulos apresentou bons resultados, quase sem toxicidade para o crescimento do azevém.



6. Conclusões

Ensaio com solo de São Domingos

A adição dos resíduos da IPP no solo de São Domingos aumentou o pH e CE em todos os tratamentos em comparação com o Branco (controle negativo).

O tratamento Branco teve o melhor IG entre todos os tratamentos, enquanto que o tratamento com o G.I 5% apresentou o melhor desempenho quando comparado com os demais tratamentos com aditivos, sendo classificado com toxicidade moderada. Os tratamentos G.I 10%, C.A 5% e C.A 10% apresentam todos toxicidade aguda. É importante ressaltar a ausência de toxicidade para o controle negativo (Branco) deve-se principalmente à lixiviação (percolação da água de rega), removendo os elementos tóxicos para as plantas. Se esta situação ocorresse em condições de campo poderia se interpretar que haveria o risco de contaminação das águas uma vez que os elementos antes presentes no solo seriam mobilizados podendo afetar negativamente os recursos hídricos.

Há um maior crescimento do azevém nos tratamentos com grânulos em detrimento aos com corretivo alcalino. O tratamento que obteve a maior biomassa de azevém, tanto da parte aérea quanto as raízes, foi o G.I 10%. Analisando apenas a variável do IC os tratamentos G.I 5%, G.I 10% e C.A 5% não apresentam fitotoxicidade para o crescimento do azevém sendo, portanto, sua aplicação no solo segura. A percentagem de sobrevivência do azevém após o teste de crescimento foi elevada para todos os tratamentos no ensaio de São Domingos.

A concentração de potássio nos tratamentos está relacionada com a presença dos grânulos de cinza e lama, onde o G.I 10% foi o tratamento mais eficaz. Tanto os grânulos quanto o corretivo alcalino (em ambas dosagens) aumentaram a concentração biodisponível de cálcio no solo, onde as maiores concentrações foram quantificadas no tratamento C.A 10%. A utilização de ambos os aditivos se mostrou eficaz no incremento de magnésio no solo, a diferença entre o Branco e os demais tratamentos é notória. O tratamento G.I 10% conferiu as maiores concentrações de Mg no solo. A concentração de fósforo nos tratamentos com corretivo alcalino e com grânulos aumentou relativamente ao Branco, onde novamente o G.I 10% foi o tratamento mais eficaz com a maior concentração de P no solo. A adição dos corretivos no solo de São Domingos não aumentou a concentração de azoto Kjeldahl nos tratamentos.

Apesar do tratamento 10% ser o mais eficaz no aumento da concentração da maioria dos nutrientes analisados e apresentar o maior crescimento de biomassa do azevém, é considerado extremamente tóxico para a germinação do agrião de jardim. Baseado nestas informações, o melhor tratamento a ser aplicado ao solo de G.I 5% pois obteve os melhores resultados nos testes de fitotoxicidade e foi eficiente no incremento de nutrientes no solo.

Ensaio com o solo de Lousal

Os grânulos de cinza e lamas compostadas aumentaram o pH dos solos ao longo do período de incubação. E para a maioria dos tratamentos também houve o aumento da CE.

A adição dos resíduos da IPP no solo, tanto de forma isolada ou combinada, melhora as condições do mesmo, tornando-o menos tóxicos para a germinação do agrião de jardim. Todos os tratamentos apresentaram melhoras no IG relativamente ao controle negativo (0% cinza 0% composto). Atentando para o facto de que apesar da melhoria nas condições



do solo ainda são classificados como moderadamente fitotóxicos e com toxicidade aguda. A dosagem que aparenta ser a mais segura e com menor toxicidade é 5% cinza 2,5% composto, pois apresenta o melhor IG assim como foi o tratamento mais homogêneo e com menor diferença entre as diluições.

Ao contrário do observado no solo de São Domingos, a CE por si só, pode ter influenciado a germinação do agrião nos tratamentos para os quais este parâmetro foi mais elevado.

Há uma clara diferença do Índice de Crescimento (IC) entre o controle negativo (sendo este o único classificado como tóxico - $IC < 0,8$) e os demais tratamentos com grânulos de cinza e lama compostada. O IC de todos os tratamentos permite classificá-los como não tóxico, ou seja, de acordo com este parâmetro a aplicação no solo das cinzas e lamas compostadas é segura. O tratamento que teve maior biomassa de azevém, parte aérea e raízes, após o período do teste de crescimento foi 0% cinza 2,5% composto.

A taxa de sobrevivência do azevém nos tratamentos com a adição dos resíduos da IPP foram todos acima de 75%, valores estes superiores ao controle negativo.

Com exceção do tratamento 2,5% cinza 0% composto, houve um aumento na concentração de K no solo em todos os tratamentos, sendo o tratamento 0% cinza 7,5% composto apresentou a maior concentração no solo. Os resultados sugerem que o conteúdo de Ca no solo está relacionado principalmente com a presença do composto. A combinação da dose 7,5% de composto para os tratamentos com cinza, principalmente 5%, apresentam maior incremento de Ca no solo. Observa-se um aumento na concentração de Mg conforme se aumenta a dosagem do composto, sendo o tratamento 0% cinza 7,5% composto o que obteve o melhor resultado. O composto é notoriamente o principal responsável pelo incremento do teor de P no solo. Porém a combinação entre cinza com alta dose de composto para ser ideal, os tratamentos 2,5% cinza 7,5% composto e 5% cinza 7,5% composto, foram os mais eficazes no enriquecimento do solo em P. A adição dos resíduos da IPP no solo de Lousal não aumentou a concentração de azoto Kjeldahl nos tratamentos de forma detectável pelo método.

Altas doses de composto estão relacionadas com os melhores resultados para a concentração de nutrientes do solo, ou seja, quanto maior a dose maior a concentração de nutrientes biodisponíveis. Todavia, altas doses de composto também estão relacionadas com os mais altos valores de CE, e este parâmetro possivelmente influenciou negativamente o IG. Por esta razão, os tratamentos com a dose 7,5% de composto não deveriam ser utilizados nos solos degradados da mina de Lousal. O tratamento 5% cinza 2,5% composto apresentou o melhor IG e com IC entre os mais elevados. Apesar de não ser o tratamento mais eficiente no aumento da concentração no solo de todos os nutrientes avaliados, é sempre um dos que apresenta um bom desempenho.

Considerações gerais

- A adição dos resíduos da IPP aumentou o pH em todos os tratamentos, em ambos os ensaios bem como, a CE na grande maioria dos tratamentos.
- Altos valores de CE ($>4\text{mS/cm}$) e pH básico influenciam negativamente a germinação do agrião de jardim. Por outro lado, o pH ácido e neutro não aparenta ter influência na germinação.



- Os efeitos da toxicidade para a germinação do agrião de jardim diminuíram com o aumento da diluição, em ambos os ensaios. Os resultados confirmam a sensibilidade do agrião de jardim como indicador de toxicidade.
- Os resíduos da IPP foram eficazes na diminuição da toxicidade do solo para a germinação do agrião de jardim, porém nenhum tratamento, em ambos os ensaios, foi classificado como não tóxico.
- Para os testes de crescimento os resultados foram melhores, não houve nenhum tratamento com resíduos da IPP que tenha sido classificado como tóxico em ambos os ensaios.
- Com exceção do azoto Kjeldahl, houve um acréscimo na concentração dos demais nutrientes com a adição dos resíduos da IPP.
- Apesar da concentração de nutrientes liberados para o solo a partir dos resíduos da indústria da pasta e do papel estarem abaixo dos níveis requeridos pelas plantas e, de regra geral, fora da gama de concentração de referência para os solos normais em Portugal, a adição destes agentes de correção foi benéfica para a recuperação do solo. É possível observar um incremento dos nutrientes quando os tratamentos são comparados com o controle negativo em ambos os ensaios e com os corretivos alcalino, no caso do ensaio de São Domingos. Portanto, a aplicação dos resíduos da IPP aumenta a concentração de nutrientes biodisponíveis no solo.
- A valorização destes resíduos em solos degradados pela atividade mineira sugere ser uma alternativa ambientalmente viável.

Sugestões para trabalhos futuros

- Para melhor avaliação dos tratamentos aplicados e a sua eficácia em reduzir a toxicidade dos solos, seria uma mais valia utilizar testes ecotoxicológicos, padronizados, com biota edáfica. Testes de reprodução com minhocas, por exemplo. Assim como, realizar testes acerca da microbiota e enzimas presentes no solo, após o tratamento com os resíduos da IPP.
- Outro ponto de grande interesse, seria a quantificação das concentrações de metais pesados no tecido vegetal do azevém, após o teste de crescimento. Uma avaliação da concentração de metais nas raízes e parte aérea traz conhecimento acerca da alocação destes metais na planta. Esta informação é imprescindível para a decisão do uso desta espécie como uma ferramenta de fitoremediação nos solos degradados das minas.



Referências bibliográficas

- Aitken, M. N., Evans, B., & Lewis, J. G. (1998). Effect of applying paper mill sludge to arable land on soil fertility and crop yields. *Soil Use and Management*, 14, 215–222. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1998.tb00153.x>
- Albuquerque, J. A., González, J., García, D., & Cegarra, J. (2007). Effects of a compost made from the solid by-product (“alperujo”) of the two-phase centrifugation system for olive oil extraction and cotton gin waste on growth and nutrient content of ryegrass (*Lolium perenne* L.). *Bioresource Technology*, 98(4), 940–945. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.014>
- Alvarenga, P. (2009). *Utilização de resíduos orgânicos biodegradáveis na remediação de solos degradados pela actividades mineiras*. Universidade técnica de Lisboa.
- Alvarenga, P., Fernandes, R. M., Varennes, A. De, Vallini, G., Duarte, E., & Cunha-queda, A. C. (2011). Utilização de *Lolium Perenne* L. na fitoestabilização controlada de solos degradados por actividades mineiras. Retrieved from http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2011000200011
- Alvarenga, P., Mourinha, C., Farto, M., Santos, T., Palma, P., Sengo, J., ... Cunha-Queda, C. (2015). Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors. *Waste Management*, 40(276), 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.027>
- Alvarenga, P., Palma, P., De Varennes, A., & Cunha-Queda, A. C. (2012). A contribution towards the risk assessment of soils from the São Domingos Mine (Portugal): Chemical, microbial and ecotoxicological indicators. *Environmental Pollution*, 161, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.044>
- Araújo, A. S. F., & Monteiro, R. T. R. (2005). Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. *Scientia Agrícola*, 62(3), 286–290. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162005000300013>
- Arienzo, M., Adamo, P., & Cozzolino, V. (2004). The potential of *Lolium perenne* for revegetation of contaminated soil from a metallurgical site. *Science of the Total Environment*, 319(1–3), 13–25. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00435-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00435-2)
- Augusto, L., Bakker, M. R., & Meredieu, C. (2008). Wood ash applications to temperate forest ecosystems - Potential benefits and drawbacks. *Plant and Soil*, 306(1–2), 181–198. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9570-z>
- Bellote, A. F. ., Ferreira, C. A., Silva, H. D. da, & Andrade, G. de C. (1995). Efecto de la aplicación de ceniza de caldera y residuo de celulosa en el suelo y en el crecimiento de *Eucalyptus grandis*, 16(1), 95–100. Retrieved from <http://mingaonline.uach.cl/pdf/bosque/v16n1/art11.pdf>
- Bellote, A. F. J., Silva, H. D. da, Ferreira, C. A., & Andrade, G. de C. (1998). Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais. *Boletim de Pesquisa Florestal*, 99–106. Retrieved from <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPF-2009-09/4958/1/abellote.pdf>
- Belo, S. R. S. (2011). *Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem*. Dissertação. Universidade de Coimbra. Retrieved from <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/20257>



- Benavente, I., Gascó, G., Plaza, C., Paz-Ferreiro, J., & Méndez, A. (2018). Choice of pyrolysis parameters for urban wastes affects soil enzymes and plant germination in a Mediterranean soil. *Science of The Total Environment*, 634, 1308–1314. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.120>
- Bianchi, M. D. O. (2013). *Ensaio Ecotoxicológicos como Ferramenta para Avaliação do Impacto Ambiental de Resíduos de Mineração Sobre o Solo*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Retrieved from [http://www.ia.ufrj.br/cpacs/arquivos/teses_dissert/376_\(DO-2013\)_Miriam_de_Oliveira_Bianchi.pdf](http://www.ia.ufrj.br/cpacs/arquivos/teses_dissert/376_(DO-2013)_Miriam_de_Oliveira_Bianchi.pdf)
- Bianchi, M. D. O., Fernandes Correia, M. E., Resende, A. S. De, & Campello, E. F. C. (2010). Importância de estudos ecotoxicológicos com invertebrados do solo. *Embrapa Agrobiologia*, 32.
- Brandão, S. L., & Lima, S. do C. (2002). pH e condutividade elétrica em solução do solo, em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (MG). *Caminhos Da Geografia*, 46–56. Retrieved from <http://www.seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/article/download/15294>
- Carbonell, G., Pablos, M. V., Garcia, P., Ramos, C., Sánchez, P., Fernández, C., & Tarazona, J. V. (2000). Rapid and cost-effective multiparameter toxicity tests for soil microorganisms. *Science of the Total Environment*, 247(2–3), 143–150. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00486-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00486-6)
- CCME. (2006). *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environment and Human Health. Quality*.
- CELPA Associação da Indústria Papeleira. (2016). *Boletim Estatístico 2016*. Retrieved from https://www.celipa.pt/wp-content/uploads/2018/01/Boletim_WEB.pdf
- CELPA Associação da Indústria Papeleira. (2017). *Boletim Estatístico - Indústria Papeleira Portuguesa* (Vol. 134). Retrieved from http://www.celipa.pt/wp-content/uploads/2018/10/Boletim_WEB-2.pdf
- Chapin, F. S. I. (1980). The mineral nutrition of wild plants. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 11(August), 233–260. <https://doi.org/10.1146/annurev.es.11.110180.001313>
- Costa, C. R., & Olivi, P. (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31(7), 1820–1830. Retrieved from <http://www.producao.usp.br/handle/BDPI/6765>
- Costa, S. E. V. G. de A., Souza, E. D. de, Anghinoni, I., Flores, J. P. C., & Andriguetti, M. H. (2009). Distribuição de potássio e de raízes no solo e crescimento de milho em sistemas de manejo do solo e da adubação em longo prazo. *Revista Brasileira de Ciências Do Solo*, 33(1), 1291–1301. Retrieved from <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/80305>
- Cruz, N. C., Rodrigues, S. M., Carvalho, L., Duarte, A. C., Pereira, E., Römken, P. F. A. M., & Tarelho, L. A. C. (2017). Ashes from fluidized bed combustion of residual forest biomass: recycling to soil as a viable management option. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(17), 14770–14781. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9013-6>
- Delgado, M. M., Martin, J. V., De Imperial, R. M., León-Cófreces, C., & García, M. C. (2010). Phytotoxicity of uncomposted and composted poultry manure. *African Journal of Plant*



- Science*, 4(5), 154–162. Retrieved from file:///C:/Users/vicki.plant/Downloads/02e7e52c6ac08792c1000000.pdf
- Demeyer, A., Voundi Nkana, J. C., & Verloo, M. G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: An overview. *Bioresource Technology*, 77(3), 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2)
- Environmental Law Alliance Worldwide. (2010). *Guidebook for evaluating Mining Projects EIA*. Retrieved from <https://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/Chapter1.pdf>
- Espinoza, L., Slaton, N., & Mozaffari, M. (2006). Understanding the Numbers of Your Soil Test Report. *Agriculture and Natural Resources*, (FSA2118), 4. <https://doi.org/FSA2118>
- Evans, P. S. (1970). Root growth of *lolium perenne* L.: 1. Effect of plant age, seed weight, and nutrient concentration on root weight, length, and number of apices. *New Zealand Journal of Botany*, 8(3), 344–356. <https://doi.org/10.1080/0028825X.1970.10429134>
- Fang, M., & Wong, J. W. C. (1999). Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. *Environmental Pollution*, 106(1), 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00056-1)
- Feldkirchner, D. C., Wang, C., Gower, S. T., Kruger, E. L., & Ferris, J. (2003). Effects of nutrient and paper mill biosolids amendments on the growth and nutrient status of hardwood forests. *Forest Ecology and Management*, 177(1–3), 95–116. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(02\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(02)00318-3)
- Fernandes, A. L. (2012). *Efeito da cinza de biomassa na fertilidade de um solo florestal*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/10251>
- Ferrari, B., Radetski, C. M., Veber, A. M., & Ferard, J. F. (1999). Ecotoxicological assessment of solid wastes: A combined liquid- and solid-phase testing approach using a battery of bioassays and biomarkers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(6), 1195–1202. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1999\)018<1195:EAOSWA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1999)018<1195:EAOSWA>2.3.CO;2)
- Ferreira, M. J. da S. (2007). *Toxicidade de solos uraníferos em cogumelos e plantas comestíveis*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/763>
- Food and Agriculture Organization of United Nations. (n.d.-a). SALINE SOILS AND THEIR MANAGEMENT. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/x5871e/x5871e04.htm>
- Food and Agriculture Organization of United Nations. (n.d.-b). Soil horizon designations. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/w8594e/w8594e0g.htm>
- Freitas, H., Prasad, M. N. V., & Pratas, J. (2003). Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: Environmental implications. *Environment International*, 30(1), 65–72. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00149-1)
- Gagnon, B., Simard, R., Lalande, R., & Lafond, J. (2003). Improvement of soil properties and fruit yield of native lowbush blueberry by papermill sludge addition. *Canadian Journal of Soil Science*, 83(1), 1–10. <https://doi.org/10.4141/S02-011>
- Gómez-Brandón, M., Lazcano, C., & Domínguez, J. (2007). The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure. *Chemosphere*, 70(3), 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.065>



- Gonçalves, A. C. R. (2014). *Alterações ambientais e riscos associados à exploração mineira no médio curso do rio Zêzere. O caso das minas da Panasqueira*. Universidade de Coimbra. Retrieved from <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/26993>
- Gonçalves, P. W. B., Cardoso, P. H. S., Cardoso, G. R., Vieira, T. R., Pegararo, R. F., & Martins, E. R. (2017). *Efeito da salinidade na germinação e desenvolvimento inicial de agriãozinho*. XXX CBA Congresso Brasileiro de Agronomia (Vol. 37). <https://doi.org/10.4336/2017.pfb.37.91.1447>
- Gong, P., Wilke, B.-M., Strozzi, E., & Fleischmann, S. (2001). Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils. *Chemosphere*, 44. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00280-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00280-0)
- Greenberg, A. E., Clescerl, L. S., & Eaton, A. D. (1992). *Standard Methods for Examination of water and wastewater* (18th ed.).
- He, J., Lange, C. R., & Dougherty, M. (2009). Laboratory study using paper mill lime mud for agronomic benefit. *Process Safety and Environmental Protection*, 87(6), 401–405. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.08.001>
- Heimbach, F., & Donker, M. H. (1993). *Ecotoxicology of soil organisms*. CRC Press.
- Helfrich, P., Chefetz, B., Hadar, Y., Chen, Y., & Schnabl, H. (1998). A novel method for determining phytotoxicity in composts. *Compost Science and Utilization*, 6(3), 6–13. <https://doi.org/10.1080/1065657X.1998.10701926>
- Hoekstra, N. J., Bosker, T., & Lantinga, E. A. (2002). Effects of cattle dung from farms with different feeding strategies on germination and initial root growth of cress (*Lepidium sativum* L.). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 93(1–3), 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(01\)00348-6](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00348-6)
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1–2), 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- International Organization for Standardization. ISO 14240-1:1997 Soil quality - Determination of soil microbial biomass - Part 1: Substrate-induced respiration method (1997). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/21530.html>
- International Organization for Standardization. ISO 14240-2:1997 Soil quality - Determination of soil microbial biomass - Part 2: Fumigation-extraction method (1997). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/23951.html>
- International Organization for Standardization. ISO 23753-1:2005 Soil quality - Determination of dehydrogenase activity in soils - Part 1: Method using triphenyltetrazolium chloride (TTC) (2005). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/37975.html>
- International Organization for Standardization. ISO 17512-1:2008 Soil quality - Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour - Part 1: Test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*) (2008). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/38402.html>
- International Organization for Standardization. ISO 11268-1:2012 Soil quality - Effects of pollutants on earthworms - Part 1: Determination of acute toxicity to *Eisenia*



- fetida/*Eisenia andrei* (2012). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/53527.html>
- International Organization for Standardization. ISO 11268-2:2012 Soil quality - Effects of pollutants on earthworms - Part 2: Determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei* (2012). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/53528.html>
- International Organization for Standardization. ISO 11269-2 Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of contaminated soil on the emergence and early growth of higher plants (2012). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/51382.html>
- International Organization for Standardization. ISO 14238:2012 Soil quality- Biological methods - Determination of nitrogen mineralization and nitrification on soils and the influence of chemicals on these processes (2012). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/56033.html>
- International Organization for Standardization. ISO 15685:2012 Soil quality - Determination of potential nitrification and inhibition of nitrification - Rapid test by ammonium oxidation (2012). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/53530.html>
- International Organization for Standardization. ISO 16387:2014 Soil quality - Effects of contaminants on Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) - Determination of effects on reproduction (2014). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/57067.html>
- International Organization for Standardization. ISO 11074:2015 Soil quality - Vocabulary (2015). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/59259.html>
- Jung, M. C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 16(11–12), 1369–1375. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00040-3)
- Kadenic, M. D. (2015). Socioeconomic value creation and the role of local participation in large-scale mining projects in the Arctic. *Extractive Industries and Society*, 2(3), 562–571. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.04.010>
- Khan, A. A., De Jong, W., Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>
- Kończak, M., & Oleszczuk, P. (2018). Application of biochar to sewage sludge reduces toxicity and improve organisms growth in sewage sludge-amended soil in long term field experiment. *Science of the Total Environment*, 625, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.118>
- Laneiro, C. F. M. (2012). *Avaliação da biodisponibilidade de metais em solos contaminados por atividades minerais: métodos químicos, bioquímicos e ecotoxicológicos*. Retrieved from [https://repositorio.ipbeja.pt/bitstream/20.500.12207/143/4/Cátia Filipa Martins Laneiro - 2012.pdf](https://repositorio.ipbeja.pt/bitstream/20.500.12207/143/4/Cátia_Filipa_Martins_Laneiro_-_2012.pdf)
- LIFE No_Waste - Management of biomass ash and organic waste. In recovery of degraded soils: a pilot project set in Portugal. (n.d.). Retrieved from <http://lifenowaste.pt/s/>
- Liu, S. L., Cao, Z. H., & Liu, H. E. (2013). Effect of ryegrass (*Lolium multiflorum* L.) growth on degradation of phenanthrene and enzyme activity in soil. *Plant, Soil and Environment*, 59(6), 247–253. Retrieved from <https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/92367.pdf>
- Loureiro, S. (2004). Avaliação da Ecotoxicidade de Solos: Estudo do Caso da Mina de



- Jales. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/950>
- Magalhães, D. de P., & Ferrão-Filho, A. da S. (2008). A Ecotoxicologia Como Ferramenta No Biomonitoramento De Ecossistemas Aquáticos. *Oecologia Australis*, 12(03), 355–381. <https://doi.org/10.4257/oeco.2008.1203.02>
- Martins, L. M. P., & Carvalho, J. M. F. (2007). Passado, Presente E Futuro Da Indústria Extractiva Em Portugal. Retrieved from [http://www.cienciaviva.pt/img/upload/Passado presente e futuro IExtractiva Portugal\(1\).pdf](http://www.cienciaviva.pt/img/upload/Passado_presente_e_futuro_IExtractiva_Portugal(1).pdf)
- Marusteri, M., & Bacarea, V. (2009). Comparing groups for statistical differences: how to choose the right statistical test? *The Journal of Croatian Society of Medical Biochemistry and Laboratory Medicine*, 22(3), 1–5. <https://doi.org/10.2214/AJR.15.15825>
- Matos, J. X., & Relvas, J. M. R. S. (2006). *Mina do Lousal (Faixa Piritosa Ibérica) - Percurso geológico e mineiro pelas cortas e galerias da antiga mina*. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Joao_Matos5/publication/291795392_Mina_do_Lousal_Faixa_Piritosa_Iberica_-_Percurso_geologico_e_mineiro_pelas_cortas_e_galerias_da_antiga_mina/links/5710fce708aeebe07c023b43.pdf
- Mechi, A., & Sanchez, D. L. (2010). Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. *Pesquisa e Tecnologia*, 24(68), 209–220. Retrieved from http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-40142010000100016&script=sci_arttext&lng=es
- Mingorance, M. D., Rossini Oliva, S., Valdés, B., Pina Gata, F. J., Leidi, E. O., Guzmán, I., & Peña, A. (2014). Stabilized municipal sewage sludge addition to improve properties of an acid mine soil for plant growth. *Journal of Soils and Sediments*, 14(4), 703–712. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0743-x>
- Ministério da Economia. (2001). Decreto-Lei n.º 198-A/2001. Retrieved from <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/198-a/2001/07/06/p/dre/pt/html>
- Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, 29(1), 293–308. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.002>
- Muse, J. K., & Mitchell, C. C. (1995). Paper mill boiler ash and lime by-products as soil liming materials. *Agronomy Journal*, 87(3), 432–438. Retrieved from <https://dl.sciencesocieties.org/publications/aj/abstracts/87/3/AJ0870030432>
- Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., Tovar, P. J., & Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2–3), 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.011>
- OECD. (2000). *Test No. 216: Soil Microorganisms: Nitrogen Transformation Test*. OECD. <https://doi.org/10.1787/9789264070226-en>
- OECD. (2004). *Test No. 220: Enchytraeid Reproduction Test*. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264070301-en>
- OECD. (2006). *Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*. OECD. <https://doi.org/10.1787/9789264070066-en>
- OECD. (2009). *Test No. 232: Collembolan Reproduction Test in Soil*. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264076273-en>



- OECD. (2016). *Test No. 222: Earthworm Reproduction Test (Eisenia fetida/Eisenia andrei)*. OECD. <https://doi.org/10.1787/9789264264496-en>
- Oleszczuk, P. (2009). Testing of Different Plants to Determine Influence of Physico–Chemical Properties and Contaminants Content on Municipal Sewage Sludges Phytotoxicity. *Wiley Periodicals*, 24(3), 296–303. <https://doi.org/10.1002/tox>
- Oleszczuk, P., Rycaj, M., Lehmann, J., & Cornelissen, G. (2012). Influence of activated carbon and biochar on phytotoxicity of air-dried sewage sludges to *Lepidium sativum*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80, 321–326. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.015>
- Pereira, A. A. M. (2017). *Aplicação de cinzas de biomassa em solos contaminados de áreas mineiras*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/23563>
- Pereira, H. M. L. (2014). *Valorização de resíduos provenientes da indústria de produção de papel*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/15179>
- Pinho, C., Fonseca, R., Martins, L., & Dias, N. (2014). Avaliação geoquímica de ambientes contaminados pela extracção mineira em duas distintas regiões geológicas e climáticas. *Comunicacoes Geologicas t. 101*, 101(Especial II), 1043–1046.
- Reid, K. J. (2012). The importance of Minerals and Mining. Retrieved from https://mineralseducationcoalition.org/wp-content/uploads/the_importance_of_mining.pdf
- Reinecke, A. J., Maboeta, M. S., Vermeulen, L. A., & Reinecke, S. A. (2002). Assessment of lead nitrate and mancozeb toxicity in earthworms using the avoidance response. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68(6), 779–786. <https://doi.org/10.1007/s00128-002-0023-8>
- Reis, A. M. C. dos. (2013). *Estabilização de misturas de resíduos para aplicação florestal*. Univerisdade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/11385>
- Ribeiro, J. P., Tarelho, L., & Gomes, A. P. (2018). Incorporation of biomass fly ash and biological sludge in the soil: effects along the soil profile and in the leachate water. *Journal of Soils and Sediments*, 18(5), 2023–2031. Retrieved from <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11368-018-1949-8>
- Ribeiro, J. P., Vicente, E. D., Gomes, A. P., Nunes, M. I., Alves, C., & Tarelho, L. A. C. (2017). Effect of industrial and domestic ash from biomass combustion, and spent coffee grounds, on soil fertility and plant growth: experiments at field conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(18), 15270–15277. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9134-y>
- Ribeiro, P., Albuquerque, A., Quinta-Nova, L., & Cavaleiro, V. (2010). Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1303–1311. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.05.009>
- Rodrigues, D. O., Silva, S. L. R. da, & Silva, M. do S. R. da. (2009). Avaliação ecotoxicológica preliminar das águas das bacias hidrográficas dos rios Tarumã, São Raimundo e Educandos. *Acta Amazonica*, 39(4), 935–942. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000400021>
- Sánchez-Monedero, M. A., Urpilainen, S. T., Cabañas-Vargas, D. D., Kamilaki, A., & Stentiford, E. I. (2002). Assessing the stability and maturity of compost at large-scale plants. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 9(2), 25–



30.

- Santibáñez, C., Verdugo, C., & Ginocchio, R. (2008). Phytostabilization of copper mine tailings with biosolids: Implications for metal uptake and productivity of *Lolium perenne*. *Science of the Total Environment*, 395(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.033>
- Santos, J. Q. (2015). *Fertilização, fundamentos agroambientais da utilização dos adubos e Corretivos*. Publindústria-Produção De Comunicação Lda: Porto, Portugal.
- Shipitalo, M. J., & Bonta, J. V. (2008). Impact of Using Paper Mill Sludge for Surface-Mine Reclamation on Runoff Water Quality and Plant Growth. *Journal of Environment Quality*, 37(6), 2351. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0648>
- Silva, J. P. S. (2007). Impactos ambientais causados por mineração. *Revista Espaço Da Sofhia*, v.8(08), 1–13. Retrieved from <http://www.registro.unesp.br/sites/museu/basededados/arquivos/00000429.pdf>
- Sisinno, C. L. S., Bulus, M. R. M., Rizzo, A. B. S., & Moreira, J. C. (2006). Ensaio de Comportamento com Minhocas (*Eisenia fetida*) para Avaliação de Áreas Contaminadas: Resultados Preliminares para Contaminação por Hidrocarbonetos. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 1(2), 137–140. <https://doi.org/10.5132/jbse.2006.02.009>
- Soares, S. P. P. (2013). *Valorização material de cinzas resultantes da combustão de biomassa*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/12432>
- Someshwar, A. V. (1996). Wood and combination wood-fired boiler ash characterization. *Journal of Environmental Quality*, 25(5), 962–972. <https://doi.org/doi:10.2134/jeq1996.00472425002500050006x>
- Taiz, L., & Zeiger, E. (2002). *Plant Physiology*, Sinauer Associates. Sinauer Associates.
- Teles, E. M. R. (2015). *Estabilização de resíduos provenientes da indústria de produção de pasta para papel*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10773/15502>
- Tintner, J., Matiasch, L., & Klug, B. (2016). Germination and juvenile development of plants on municipal solid waste incineration (MSWI) slag. *Ecological Engineering*, 87, 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.11.037>
- Tiquia, S. M. (2010). Reduction of compost phytotoxicity during the process of decomposition. *Chemosphere*, 79(5), 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.040>
- Torkashvand, M. A. (2010). The effect of paper mill sludge on chemical properties of acid soil. *African Journal of Agricultural Research*, 5(22), 3082–3087. Retrieved from <https://academicjournals.org/journal/AJAR/article-abstract/9D1055240206>
- United Nations Industrial Development Organization, & International Fertilizer Development Center. (1998). *Fertilizer Manual*. Kluwer Academic Publishers.
- Van Gestel, C. A. M., Van der Waarde, J. J., Derksen, J. G. M., Van der Hoek, E. E., Veul, M. F. X. W., Bouwens, S., ... Stokman, G. N. M. (2001). The use of acute and chronic bioassays to determine the ecological risk and bioremediation efficiency of oil-polluted soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(7), 1438–1449. <https://doi.org/10.1002/etc.5620200705>



- van Straalen, N. M. (2002). Assessment of soil contamination - a functional perspective. *Biodegradation*, 13(1), 41–52. <https://doi.org/10.1023/a:1016398018140>
- Varenes, A., Cunha-Queda, C., & Qu, G. (2010). Amendment of an acid mine soil with compost and polyacrylate polymers enhances enzymatic activities but may change the distribution of plant species. *Water, Air, and Soil Pollution*, 208(1–4), 91–100. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0151-4>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- Verdugo, C., Sánchez, P., Santibáñez, C., Urrestarazu, P., Bustamante, E., Silva, Y., ... Ginocchio, R. (2011). Efficacy of lime, biosolids, and mycorrhiza for the phytostabilization of sulfidic copper tailings in Chile: A greenhouse experiment. *International Journal of Phytoremediation*, 13(2), 107–125. <https://doi.org/10.1080/15226510903535056>
- Walker, C. H., Sibly, R. M., Hopkin, S. P., & Peakall, D. B. (2005). *Principles of ecotoxicology*. CRC press.
- Walter, I., Martínez, F., & Cala, V. (2006). Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environmental Pollution*, 139(3), 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.05.020>
- Wong, J. W. C., Mak, K. F., Chan, N. W., Lam, A., Fang, M., Zhou, L. X., ... Liao, X. D. (2001). Co-composting of soybean residues and leaves in Hong Kong. *Bioresource Technology*, 76(2), 99–106. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00103-6)
- Zambrano, M., Parodi, V., Gallardo, F., & Vidal, G. (2003). Caracterización de Dregs y Grits provenientes de la industria de pasta celulósica: estudio para su aplicación a suelos ácidos. *Afinidad*, 60(503), 16–25. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Gladys_Vidal/publication/285772356_Characterisation_of_Dregs_and_Grits_from_cellulose_paste_industry_Study_for_its_application_to_acid_soils/links/5a7281b00f7e9b20d48e162a/Characterisation-of-Dregs-and-Grits-from-cellu
- Zanelato, D. (2010). *Alocação De Biomassa Entre Parte Aérea E Raízes De Euterpe Edulis (Arecaceae) Depende Da Disponibilidade De Nutrientes?* Retrieved from <http://ecologia.ib.usp.br/curso/2010/pages/pdf/PI/relatorios/Daniela.pdf>
- Ziadi, N., Gagnon, B., & Nyiraneza, J. (2013). Crop yield and soil fertility as affected by papermill biosolids and liming by-products. *Canadian Journal of Soil Science*, 93(3), 319–328. <https://doi.org/10.4141/cjss2012-129>
- Zucconi, F., Pera, F., Forte, A., & Bertoldi, M. (1981). Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle*, 22, 54–57.

Anexo A

As figuras apresentadas a seguir são resultados de pesquisa prévia, na qual o solo da mina de São Domingos foi tratado com resíduos da IPP (cinzas e lama biológica). Foram testadas diferentes formas de aplicação destes resíduos no solo e o perfil superior e inferior do solo foram analisados para quantificação de nutrientes biodisponíveis. O tratamento grânulo inteiro 30% (G. Int 30%) é análogo ao tratamento G.I 5% do ensaio de São Domingos, enquanto o CaCO_3 é análogo ao C.A 5%.

Os tratamentos apresentados nas figuras a seguir, são:

Solo – **Branco** (controle negativo);

Solo + carbonato de cálcio - **CaCO_3** ;

Solo + Grânulos inteiros com 90% de cinza e 10% de lama biológica (base seca) - **G.Int 10%**;

Solo + Grânulos inteiros com 70% de cinza e 30% de lama biológica (base seca) – **G.Int 30%**;

Solo + Grânulos desfeitos com 90% de cinza e 10% de lama biológica (base seca) – **G.Des 10%**;

Solo + Grânulos desfeitos com 70% de cinza e 30% de lama biológica (base seca) – **G.Des 30%**;

Solo + Pré-mistura com 90% de cinza e 10% de lama biológica (base seca) – **P.M 10%**;

Solo + Pré-mistura com 70% de cinza e 30% de lama biológica (base seca) – **P.M 30%**.

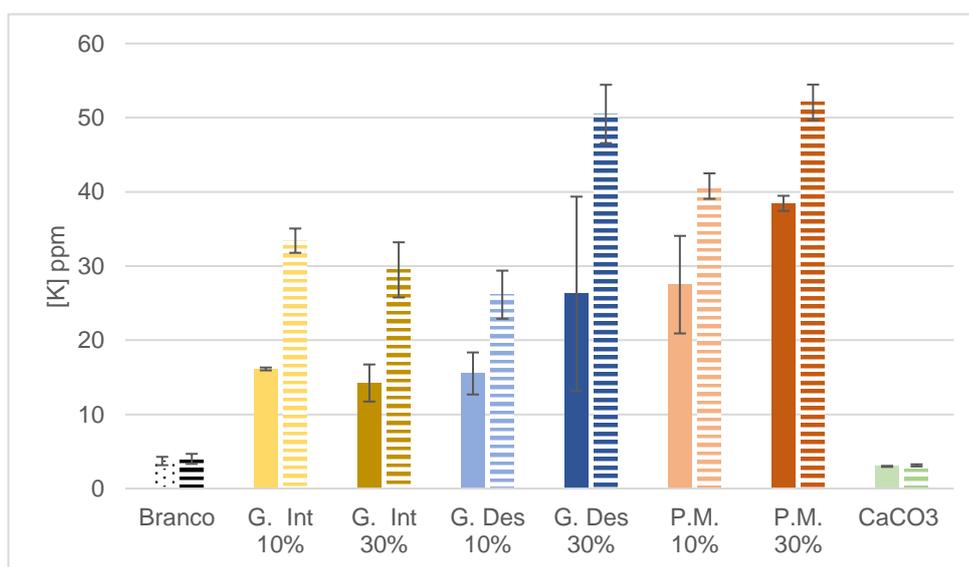


Figura A 1. Concentração de K na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.

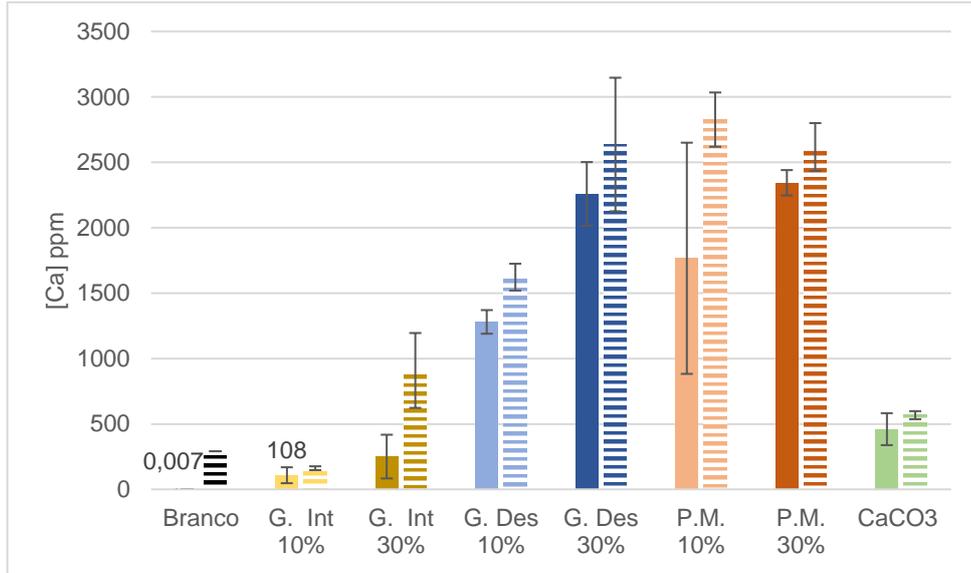


Figura A 2. Concentração de Ca na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.

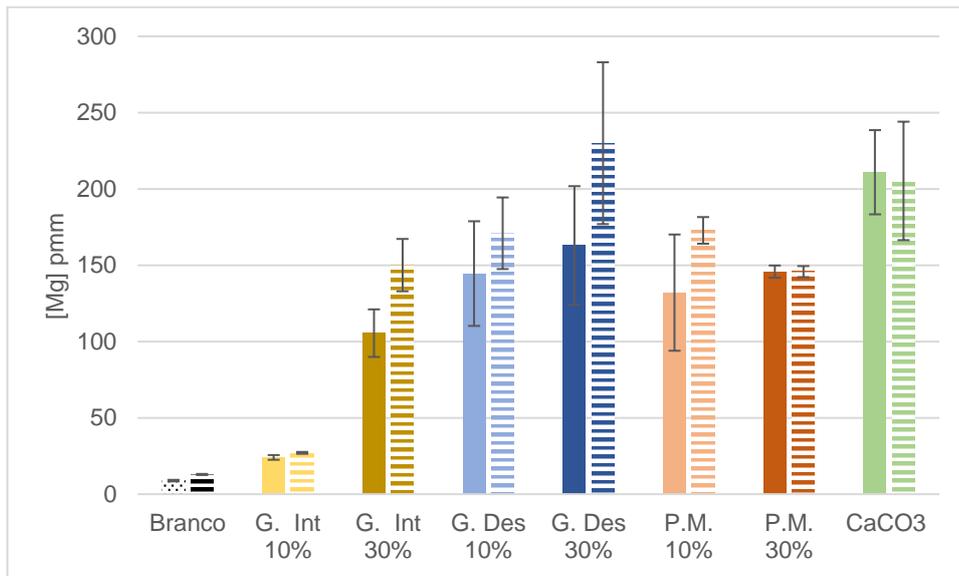


Figura A 3. Concentração de Mg na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.

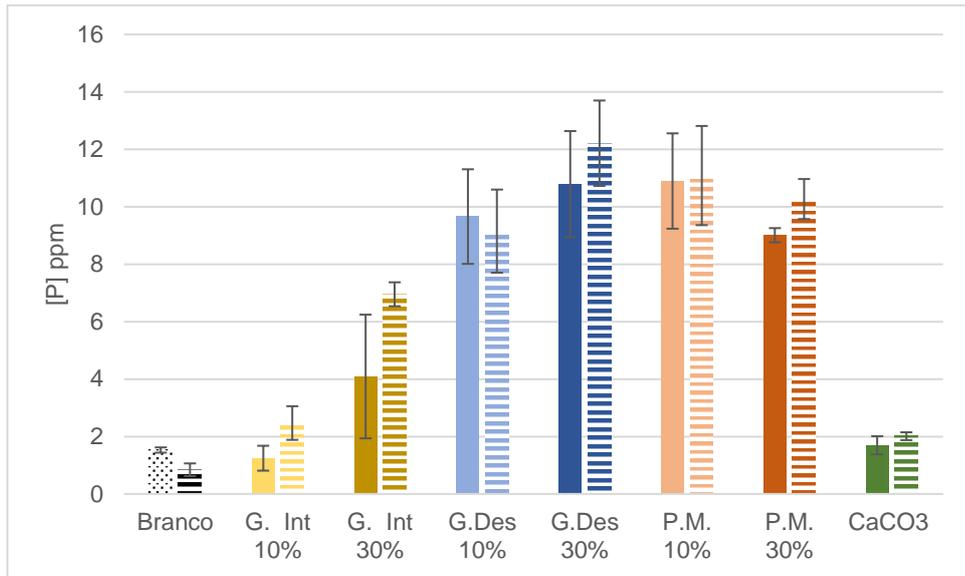


Figura A 4. Concentração de P na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.

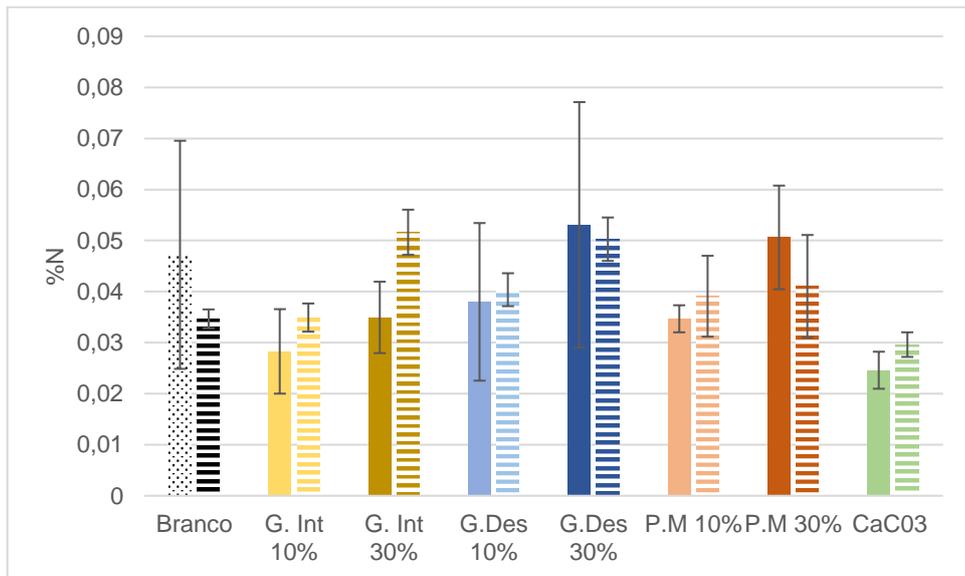


Figura A 5. Percentagem de N_{Kjeldahl} na solução de extração Mehlich, dos perfis superior (cores sólidas) e inferior (tracejado) de cada tratamento.

Anexo B

Fotografias tiradas no último dia do teste de crescimento do ensaio de Lousal, retratando duas amostras por tratamento.

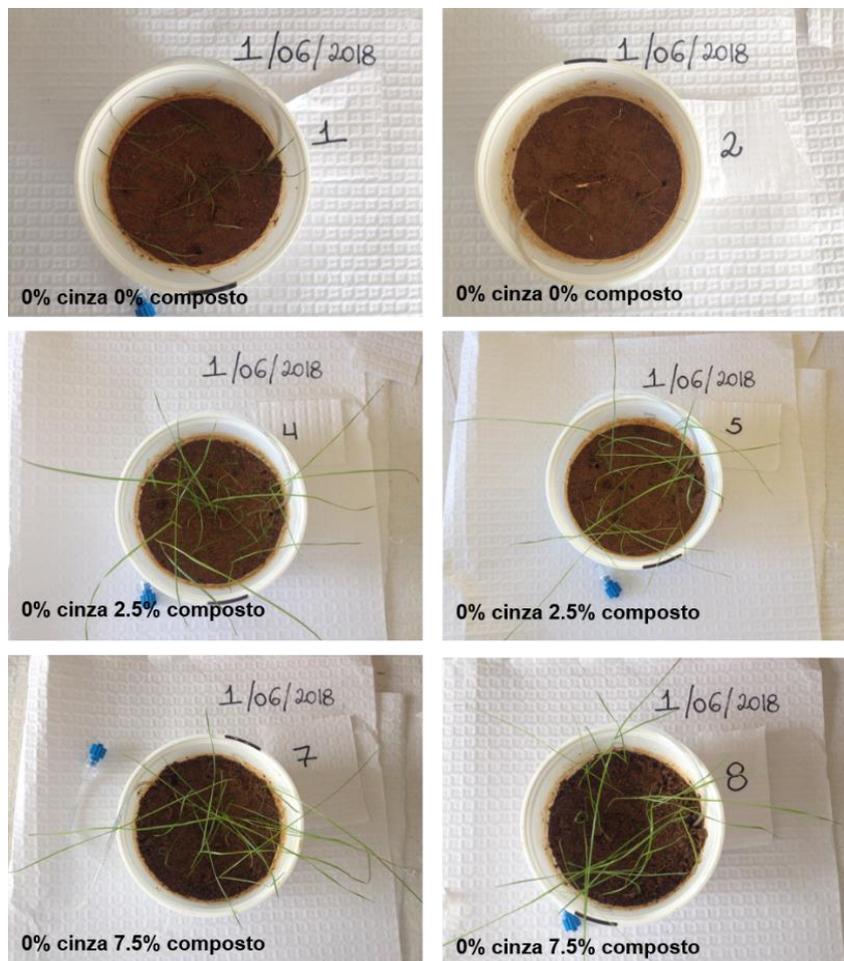


Figura B 1. Plantas após o período do teste de crescimento – Tratamento **0% cinza** e suas respectivas doses de composto.

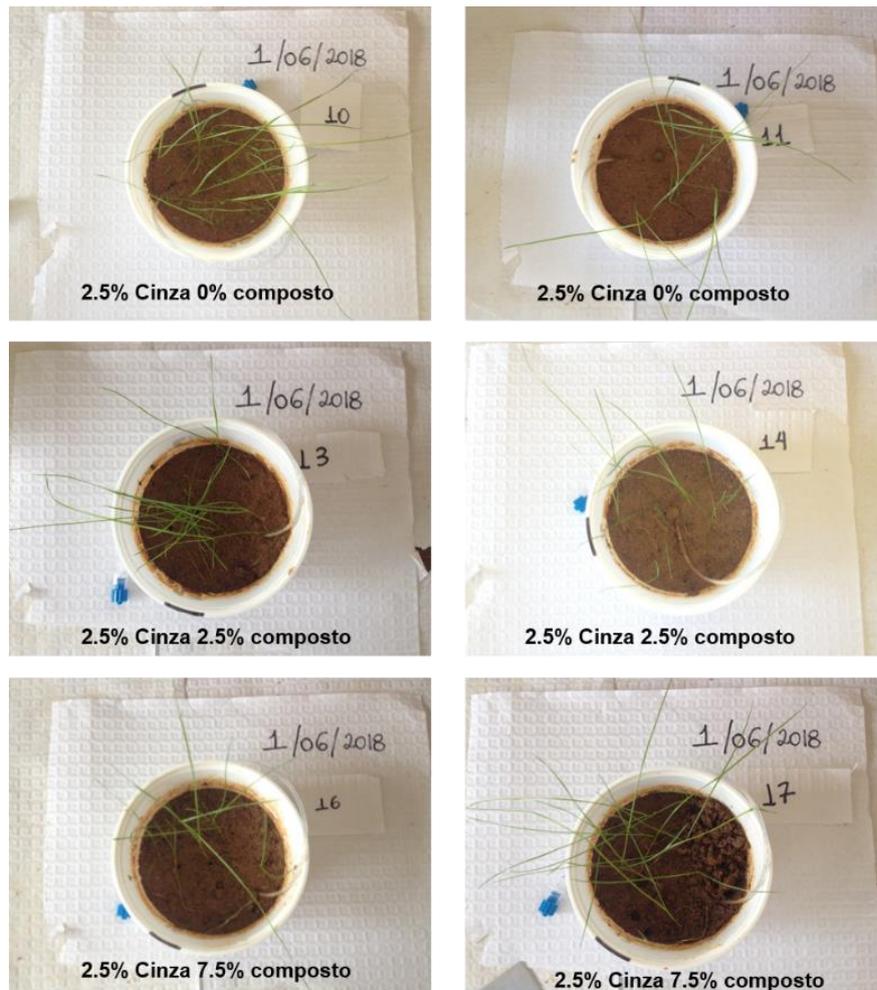


Figura B 2. Plantas após o período do teste de crescimento – Tratamento **2.5% cinza** e suas respectivas doses de composto.

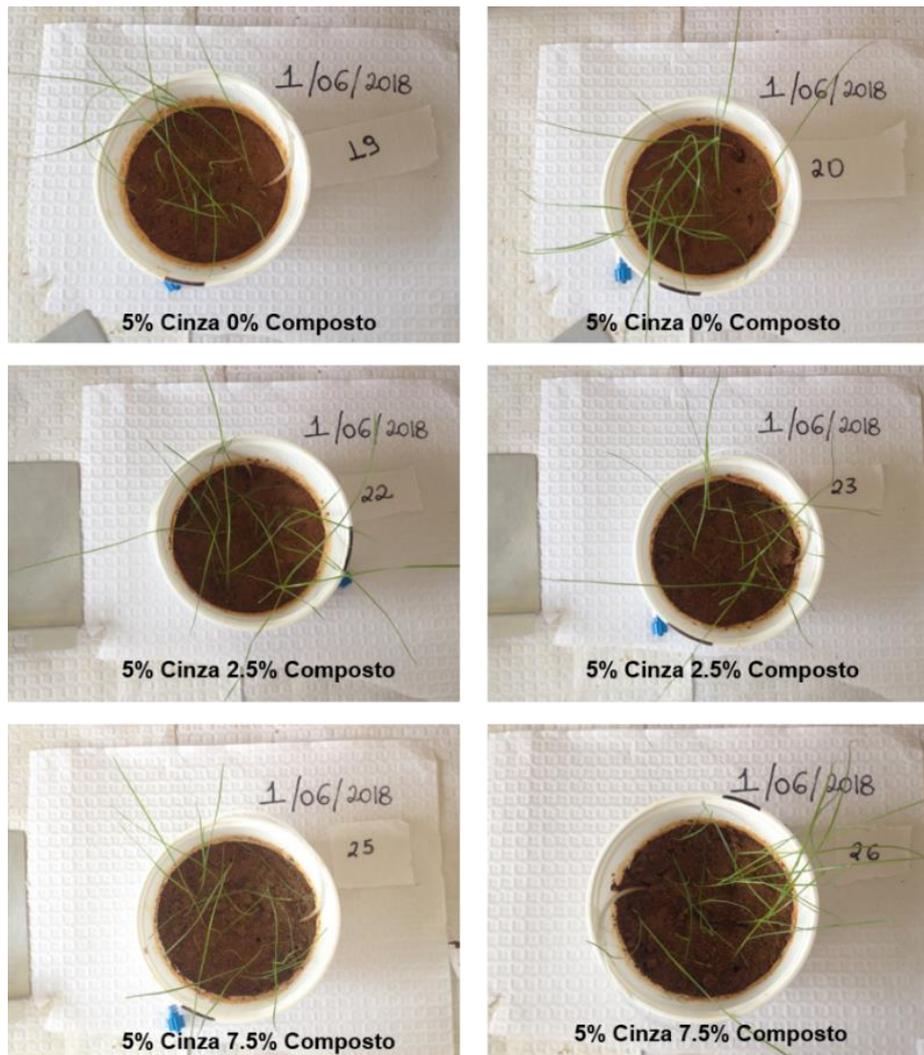


Figura B 3. Plantas após o período do teste de crescimento – Tratamento **5% cinza** e suas respectivas doses de composto.