



**EFEITO DA APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES DO SOLO NA
BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS**

ANA BEATRIZ DE MELO SEGATELLI

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Ambiental, no âmbito da dupla diplomação com a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná*

Orientado por:

MARGARIDA MARIA PEREIRA ARROBAS RODRIGUES

TATIANE CRISTINA DAL BOSCO

MANUEL ÂNGELO ROSA RODRIGUES

Bragança

2019

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES DO SOLO NA
BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS**

ANA BEATRIZ DE MELO SEGATELLI

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Ambiental, no âmbito da dupla diplomação com a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná*

Orientado por:

**MARGARIDA MARIA PEREIRA ARROBAS RODRIGUES
TATIANE CRISTINA DAL BOSCO
MANUEL ÂNGELO ROSA RODRIGUES**

Bragança

2019

A todos que tornaram este trabalho possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder a vida, as oportunidades e tudo o que tenho. Agradeço à minha mãe, Sueli, ao meu pai, Rui, e ao meu irmão, Pedro, por sempre me apoiarem, me darem suporte e me incentivarem nos meus desafios. À minha avó Maria e minha madrinha Nadir que ajudaram a me manter aqui, à minha avó Cida que foi descansar, às minhas tias, tios e primos que de alguma forma me ajudaram. Aos meus amigos de graduação, principalmente a Karla, o Shoji e a Thaysla, e aos que fiz aqui, em especial a Ana, o Felipe, a Laiany e o Arthur, que foram como uma segunda família. Muito obrigada, Vinícius, meu namorado, que fez parte de toda essa jornada e me apoiou em todos os momentos.

Sou grata pelos professores, em especial às minhas orientadoras Tatiane e Margarida. Obrigada, Tati, por me aceitar no grupo de Iniciação Científica. Foi lá que aprendi como a carreira acadêmica funciona e que fez possível minha vinda à Portugal. Margarida, muito obrigada por confiar em mim, ter paciência com as minhas dificuldades, pelas dicas e pelo suporte emocional! Também agradeço ao professor Manuel por todas as sugestões e comentários, à Sandra, Soraia, Rita, Ana e David, colegas e técnicas/técnico de laboratório que sempre ajudaram muito! A Universidade Tecnológica Federal do Paraná que proporcionou este programa e ao Instituto Politécnico de Bragança, por nos aceitar de braços abertos, assim como Portugal e o município de Bragança.

De forma geral, agradeço a todos que passaram pelo meu caminho e que de alguma forma me modificaram, tornando tudo isso possível. Obrigada!

RESUMO

Apesar de suportar a maior parte da vida terrestre, o solo tem sido depósito de diversos resíduos, o que tem resultado em grandes áreas contaminadas. A reciclagem de resíduos sólidos urbanos (RSU) via compostagem é uma das formas de se evitar sua deposição incorreta e ainda introduzir um composto orgânico no mercado. No entanto, o contacto dos resíduos com metais pesados leva a um produto com restrições de uso. Uma das formas de se controlar a contaminação dos solos é pela aplicação de condicionadores de solo, como biochar, zeólitos e matéria orgânica, que melhoram as características físicas e químicas do solo e possuem capacidade de reter poluentes, indisponibilizando-os para a absorção pelas plantas e reduzindo sua mobilidade para águas subterrâneas. Dessa forma, objetivou-se neste trabalho avaliar o efeito da aplicação dos condicionadores biochar, zeólitos e RSU compostado na biodisponibilidade de metais pesados por meio de um ensaio de lixiviação e um ensaio biológico, utilizando azevém como planta indicadora. Foi ainda objetivo determinar o contributo da aplicação do RSU enquanto fonte de metais pesados e a interação dos condicionadores com os nutrientes aplicados ao solo. Para a realização dos dois ensaios utilizou-se um solo da região nordeste de Portugal que foi contaminado pelos metais pesados, cádmio, crómio, níquel e chumbo: i) com a aplicação de RSU; e ii) uma solução contendo os metais para efeito de comparação (MP). A quantidade de metal aplicada foi cerca de cinco vezes superior à permitida pela lei vigente no país. Também foram adicionados nutrientes nitrogénio, fósforo, potássio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, cobre, zinco, boro e molibdénio. Os tratamentos para os dois ensaios foram divididos de acordo com a fonte de metais pesados. Para o RSU compostado: Solo (S); Solo + Nutrientes (SN); Solo + Nutrientes + RSU (SN RSU); Solo + Nutrientes + Biochar (SN B); Solo + Nutrientes + Zeólitos (SN Z); Solo + Nutrientes + RSU + Biochar (SN RSU B); Solo + Nutrientes + RSU + Zeólitos (SN RSU Z). Para a solução de metais pesados: Solo (S); Solo + Nutrientes (SN); Solo + Nutrientes + Metais Pesados (SN MP); Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Biochar (SN MP B); Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Zeólitos (SN MP Z); Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Biochar + Zeólitos (SN MP BZ). Todos os tratamentos foram reproduzidos em triplicata. Foram realizadas seis lixiviações, no ensaio de lixiviação, e seis cortes, no ensaio biológico. Como resultados principais notou-se, no ensaio de lixiviação, que a adição de RSU aumentou a liberação de potássio, sódio, cálcio e magnésio (macronutrientes), além de cobre e níquel e mascarou a presença dos condicionadores. Apesar disso, os zeólitos liberaram maiores quantidades de macronutrientes, o que deve estar diretamente relacionado à sua composição, enquanto o biochar apresentou maior retenção destes metais. Além disso, os condicionadores apresentaram imobilização de cádmio, níquel e chumbo nos diferentes tratamentos, enquanto a presença da solução de metais pesados refletiu-se num aumento da lixiviação de crómio e níquel. Com relação à produção de biomassa, notou-se que os tratamentos com RSU apresentaram menores valores. Ao longo do tempo as maiores produções estiveram relacionadas aos tratamentos com a presença dos condicionadores. Por fim, relativo à exportação dos metais para o azevém, a presença de RSU aumentou a exportação de potássio para a planta e não apresentou influência significativa na exportação do cádmio, crómio e chumbo, além de reduzir a exportação do níquel. Os zeólitos apresentaram maiores quantidades exportadas quando comparado ao biochar, que apresentou retenção do cádmio e crómio. A união dos condicionadores reduziu a exportação de cádmio e o chumbo não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos. Dessa forma, concluiu-se que o RSU, de forma geral, não aumentou em grandes proporções as quantidades de metais pesados disponíveis e funciona como fertilizante de liberação lenta. O condicionador biochar apresentou

imobilização de grande parte dos metais, o que se refletiu numa menor produção de biomassa, enquanto a aplicação dos zeólitos resultou em maiores produções.

Palavras-Chave: Resíduo Sólido Urbano; Biochar; Zeólitos; Lixiviação; *Lolium multiflorum* L.

ABSTRACT

Despite supporting most of terrestrial life, the soil has been a deposit of various wastes, which has resulted in large contaminated areas. Recycling municipal solid waste (MSW) via composting is one way to prevent its incorrect disposal and still introduce an organic compost in the market. However, contact of waste with heavy metals leads to a restricted product. One way to control soil contamination is by applying soil conditioners such as biochar, zeolites and organic materials, which improve the physical and chemical characteristics of the soil have the ability to retain pollutants, making them unavailable for plant absorption and reduce their mobility to groundwater. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of the application of biochar, zeolite and MSW conditioners with bioavailability of heavy metals through a leaching test and a biologic test, using ryegrass as an indicator plant. It was also objective to determine the contribution of the MSW application as the source of heavy metals and the interaction of the conditioners with the nutrients used in the soil. For the two tests, a soil from the northeast region of Portugal was contaminated by heavy metals, cadmium, chromium, nickel and lead: i) with the application of MSW; and ii) a solution containing the metals for comparison (MP). The amount of metal applied was about five times higher than allowed by the law in force in the country. Nitrogen, phosphorus, potassium, magnesium, sulfur, iron, manganese, copper, zinc, boron and molybdenum nutrients were also added. Treatments for both trials were divided according to the source of heavy metals. For composted MSW: Solo (S); Soil + Nutrients (SN); Soil + Nutrients + MSW (SN MSW); Soil + Nutrients + Biochar (SN B); Soil + Nutrients + Zeolites (SN Z); Soil + Nutrients + MSW + Biochar (SN MSW B); Soil + Nutrients + MSW + Zeolites (SN MSW Z). For heavy metal solution: Soil (S); Soil + Nutrients (SN); Soil + Nutrients + Heavy Metals (SN MP); Soil + Nutrients + Heavy Metals + Biochar (SN MP B); Soil + Nutrients + Heavy Metals + Zeolites (SN MP Z); Soil + Nutrients + Heavy Metals + Biochar + Zeolites (SN MP BZ). All treatments were reproduced in triplicate. Six leaches were performed in the leaching test and six cuts in the biologic test. The main results showed that the addition of MSW increased the release of potassium, sodium, calcium and magnesium (macronutrients), in addition to copper and nickel and masked the presence of conditioners. Nevertheless, zeolites released higher amounts of macronutrients, which should be directly related to their composition, while biochar showed higher retention of these metals. In addition, the conditioners showed cadmium, nickel and lead immobilization in the different treatments, while the presence of the heavy metal solution was reflected in an increase in chromium and nickel leaching. Regarding biomass production, it was noted that the treatments with MSW had lower values. Over time the highest productions were related to treatments with the presence of conditioners. Finally, regarding the export of metals to ryegrass, the presence of MSW increased the export of potassium to the plant and did not significantly influence the export of cadmium, chromium and lead, besides reducing the export of nickel. The zeolites showed higher export quantities when compared to biochar, which showed retention of cadmium and chromium. The bonding of the conditioners reduced cadmium export and lead showed no significant differences between treatments. Thus, it was concluded that MSW did not generally increase the quantities of heavy metals available and works as a slow release fertilizer. The biochar conditioner showed immobilization of most metals, which was reflected in a lower biomass production, while the application of zeolites resulted in higher yields.

Key words: Municipal Solid Waste; Biochar; Zeolites; Leaching; *Lolium multiflorum* L.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 CONTAMINAÇÃO DO SOLO	4
3.1.1 Factores do solo que interferem na contaminação.....	5
3.1.2 Efeitos dos metais pesados	6
3.2 CONDICIONADORES DO SOLO	9
3.2.1 Matéria orgânica compostada.....	9
3.2.2 Biochar	10
3.2.3 Zeólitos	12
3.3 INTERAÇÃO DOS METAIS PESADOS COM CONDICIONADORES.....	14
3.3.1 Interação dos metais pesados com a matéria orgânica	14
3.3.2 Interação dos metais pesados com o biochar.....	15
3.3.3 Interação dos metais pesados com os zeólitos.....	15
3.4 COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E O DECRETO-LEI N.º 103/2015	17
3.4.1 Produção e gestão de resíduos sólidos urbanos em Portugal	17
3.4.2 Decreto – Lei n.º 103/2015 relativo aos adubos	19
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	22

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CONDICIONADORES	23
4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	23
4.3.1 Ensaio de lixiviação.....	24
4.3.2 Ensaio biológico	26
4.4 ANÁLISES REALIZADAS	27
4.4.1. Ensaio de lixiviação.....	27
4.4.2 Ensaio biológico	27
4.4.3 Análise estatística	27
5. RESULTADOS	28
5.1 ENSAIO DE LIVIXIAÇÃO.....	28
5.1.1 Ensaio com a aplicação de RSU compostado.....	28
5.1.1.1 Metais macronutrientes.....	28
5.1.1.2 Metais micronutrientes	31
5.1.1.3 Metais pesados.....	34
5.1.2 Ensaio com aplicação da solução de metais pesados	37
5.1.2.1 Metais macronutrientes.....	37
5.1.2.2 Metais Micronutrientes.....	40
5.1.2.3 Metais pesados.....	43
5.2 ENSAIO BIOLÓGICO.....	45
5.2.1 Ensaio com a aplicação de RSU compostado.....	46
5.2.1.1 Produção de massa seca.....	46
5.2.1.2 Exportação de elementos pela massa seca.....	47
5.2.2 Ensaio com aplicação da solução de metais pesados	49
5.2.2.1 Produção de massa seca.....	49
5.2.2.2. Exportação de elementos pela massa seca.....	50
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
6.1 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO.....	53

6.2 ENSAIO BIOLÓGICO.....	58
7. CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Interações do biochar com o solo	11
Figura 2 - Esquema da estrutura de cristal do zeólito (esquerda) e estrutura tridimensional representando os canais e as cavidades (direita).	13
Figura 3 - Caracterização física dos RSU produzidos em Portugal no ano de 2017	18
Figura 4 - Sistemas de gestão de RSU e infraestruturas de tratamento.....	18
Figura 5 - Ensaio de lixiviação.....	25
Figura 6 - Concentração dos macronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).	30
Figura 7 - Concentração dos micronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).	32
Figura 8 - Concentração dos metais pesados lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM)	35
Figura 9 - Concentração dos macronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem).....	39
Figura 10 - Concentração dos micronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).	42
Figura 11 - Concentração dos metais pesados lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).	44
Figura 12 - Massa seca acumulada e por corte (g vaso ⁻¹).....	46
Figura 13 - Azevém no ensaio com aplicação de RSU, 90 dias após o plantio.	47
Figura 14 - Azevém no ensaio com solução de metais pesados, 90 dias após o plantio.	49
Figura 15 - Massa seca por corte e acumulada (g vaso ⁻¹).....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos admissíveis para os teores “totais” * de metais pesados na matéria fertilizante com componentes orgânicos, por classe (mg kg ⁻¹ de matéria seca) e os valores do rótulo do corretivo orgânico FERTI TRÁS-OS-MONTES.....	19
Tabela 2 - Quantidades máximas de metais pesados que se podem incorporar anualmente nos solos.	20
Tabela 3 - Valores máximos admissíveis dos teores “totais” * de metais pesados nos solos (reportados à matéria seca) em que se pretenda aplicar a matéria fertilizante.	21
Tabela 4 - Principais características físico-químicas do solo utilizado.	22
Tabela 5 - Características dos condicionadores do solo.	23
Tabela 6 - Tratamentos em cada ensaio.....	24
Tabela 7 - Quantidade dos metais pesados aplicado ao solo nos dois ensaios.	25
Tabela 8 – Quantidade de nutrientes adicionada por kg de solo.	26
Tabela 9 - Concentrações médias totais (± desvio padrão) dos macronutrientes lixiviados (mg L ⁻¹).....	31
Tabela 10 - Concentrações médias totais (± desvio padrão) dos micronutrientes lixiviados (mg L ⁻¹).....	32
Tabela 11 – Concentrações médias totais (± desvio padrão) dos metais pesados lixiviados (mg L ⁻¹).....	36
Tabela 12 – Concentrações médias totais (± desvio padrão) dos macronutrientes lixiviados (mg L ⁻¹).....	40
Tabela 13 – Concentrações médias totais (± desvio padrão) dos micronutrientes lixiviados (mg L ⁻¹).....	42
Tabela 14 – Concentrações médias totais (± desvio padrão) dos metais pesados lixiviados (mg L ⁻¹).....	45
Tabela 15 - Exportação dos macronutrientes (mg kg ⁻¹).....	47
Tabela 16 - Exportação dos micronutrientes (mg kg ⁻¹).	48
Tabela 17 - Exportação dos metais pesados (mg kg ⁻¹).	48
Tabela 18 - Exportação dos macronutrientes (mg kg ⁻¹).....	51
Tabela 19 - Exportação dos micronutrientes (mg kg ⁻¹).	51
Tabela 20 - Exportação dos metais pesados (mg kg ⁻¹).	51

ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
APA	Agência Portuguesa do Ambiente, I.P.
As	Arsênio
B	Boro
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CIMO	Centro de Investigação de Montanha
Cl	Cloro
Co	Cobalto
Cr	Crómio
Cu	Cobre
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DAM	Dias Após a Montagem
EEA	Agência Europeia do Ambiente
EEA-39	Espaço Económico Europeu e Países Cooperantes
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
Fe	Ferro
GSST	<i>Glossary of Soil Science Terms</i>
H	Hidrogênio
Hg	Merúrio
IAPMEI	Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
INE	Instituto Nacional de Estatística, I. P.
ITPS	<i>Intergovernmental Technical Panel</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Na	Sódio

Ni	Níquel
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
PERSU	Plano Estratégico Para os Resíduos Urbanos
pH	Potencial de Hidrogênio
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
RSU	Resíduo Sólido Urbano
Si	Silício
SIPS	<i>School Integrative of Plant Science</i>
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

O solo é a camada que cobre parte da superfície do nosso planeta e é suporte para grande parte da vida terrestre. É considerado um corpo tridimensional, constituído por material não consolidado e com diferentes propriedades e características conferidas pelo seu conteúdo mineral e orgânico. A poluição dos solos se refere à presença de substâncias químicas que não são naturais do local ou que estão em concentrações acima do normal, sendo majoritariamente causada por ações antrópicas (FAO e ITPS, 2015; Weil e Brady, 2016). Em 2011 estimava-se que existiam 2,5 milhões de locais potencialmente contaminados no Espaço Económico Europeu e Países Cooperantes (EEA-39), sendo que 38,1% desta contaminação foi advinda da deposição incorreta de resíduos (EEA, 2014). Os maiores impactos causados pela poluição dos solos estão relacionados à contaminação de lençóis freáticos e problemas de saúde (Van-Camp et al., 2004).

Por outro lado, a produção de resíduos vem aumentando, assim como iniciativas para a sua reciclagem e tratamento. A economia circular, por exemplo, que se refere à melhoria na gestão dos resíduos, aumento da reciclagem e redução da deposição em aterros foi apresentada em 2015 no Pacote de Economia Circular pela Comissão Europeia e previa propostas legislativas, reinserção dos resíduos no mercado como matéria-prima, redução do consumo, investimentos e outros (IAPMEI, 2015). Em Portugal, o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU) é reflexo das propostas de economia circular e tem por objetivo planear a gestão dos resíduos (INE, 2016). Além disso, o princípio da hierarquia dos resíduos em Portugal é ordenado pela prevenção e redução, preparação para reutilização, reciclagem, outros tipos de valorização e por último, eliminação (Decreto-Lei n.º 73/2011).

Em 2017 foram produzidas 5007 toneladas de resíduos em Portugal, sendo 36,56% considerados bioresíduos (resíduos biodegradáveis) (APA, 2018). Dentre as formas de valorização de resíduos orgânicos encontra-se a compostagem, que é uma técnica de tratamentos de resíduos orgânicos que resulta, ao final do processo, em um composto orgânico (Kiehl, 2002). Apesar disso, um dos problemas relacionados à compostagem é a contaminação dos resíduos orgânicos por metais pesados, pelo seu contacto com pilhas, baterias, lâmpadas e outros, resultando em um composto com níveis consideráveis de metais pesados, contaminando, conseqüentemente, os solos em que o composto for aplicado. Uma possível forma de redução dos perigos relacionados à poluição dos solos é a adição de condicionadores do solo. Estes produtos apresentam capacidade de realizar

melhoras nas características físicas e químicas do solo, como na estrutura e na retenção de nutrientes, e podem ser de origem sintética ou natural. Alguns importantes condicionares de solo são o biochar, os zeólitos e a matéria orgânica.

A matéria orgânica compostada, por exemplo, é resultado do processo de compostagem e se refere à matéria orgânica humificada, que tem capacidade de condicionador e melhorador das propriedades do solo (Kiehl, 2002). A presença de substâncias húmicas no solo melhora a agregação das partículas, aumenta a capacidade de retenção de água e a capacidade de troca catiônica (CTC). Por outro lado, as substâncias húmicas, apresentam poder complexante de alguns elementos fitotóxicos, como os metais, deixando-os imobilizados e indisponíveis para a absorção de plantas, por exemplo (Epstein, 1997; Cunha et al., 2015).

Biochar é um produto sólido que resulta da queima de biomassa pelo processo de pirólise que pode ser usado como condicionador do solo. Seu uso apresenta diversos benefícios como sequestro de carbono, fornecimento de habitat para microrganismos, retenção de água e nutrientes nos poros, disponibilidade de nutrientes, além da alta CTC que atua na retenção de metais pesados. As propriedades do biochar variam em função da matéria-prima utilizada e das características do processo de pirólise (Schmidt, 2008; Thies e Rillig, 2009; Lehmann e Joseph, 2015).

Zeólitos são aluminossilicatos compostos principalmente por alumínio, silício e oxigênio. São substâncias cristalinas tridimensionais que apresentam poros e cavidades na sua estrutura, que geralmente estão ocupados por água e cátions trocáveis (Jha e Singh, 2016). Apresentam capacidade de retenção de água, de disponibilização gradual de nutrientes, estabilidade e resistência a diversos ambientes, propriedade de peneiramento molecular e alta CTC, o que confere a capacidade de retenção de metais pesados. Possuem diversos usos como no tratamento de águas residuais, na remediação de solos contaminados e na agricultura. Um dos tipos mais comuns de zeólitos é a clinoptilolite (Pansini, 1996; Bish e Ming, 2001).

Neste estudo buscou-se avaliar a interação dos condicionadores biochar e zeólitos com os nutrientes e metais pesados adicionados ao solo por meio de duas fontes de metais: um resíduo sólido urbano compostado contaminado; e uma solução de metais pesados. Foi realizado um ensaio de lixiviação e um ensaio biológico, utilizando azevém (*Lolium multiflorum* L.) como planta indicadora da biodisponibilidade de metais pesados.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

O presente estudo tem por objetivo geral avaliar o efeito da aplicação de condicionadores do solo (resíduo sólido urbano compostado, biochar e zeólitos) na biodisponibilidade de metais pesados por meio de um ensaio de lixiviação e um ensaio de produção de biomassa, utilizando azevém (*Lolium multiflorum* L.) como planta indicadora.

2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar o contributo da aplicação de um resíduo sólido urbano compostado no solo enquanto fonte de metais pesados;
- Avaliar o potencial do resíduo sólido urbano compostado como condicionador do solo;
- Avaliar a interação dos condicionadores zeólitos e biochar com nutrientes e metais pesados adicionados ao solo;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINAÇÃO DO SOLO

A camada que cobre parte da superfície terrestre do nosso planeta, com diferentes composições, origens, texturas e que suporta todas as formas de vida terrestre é conhecida como *solo*. O solo é um corpo natural e tridimensional, constituído por material não consolidado, de perfil mineral variável e biologicamente ativo, sobretudo devido aos seus constituintes orgânicos (Singer e Munns, 2002; Huang e Sumner, 2012; Weil e Brady, 2016). Dessa forma, um determinado solo, como um corpo natural que é, possui propriedades físicas, químicas, biológicas e morfológicas específicas, que o distinguem de outros solos (Singer e Munns, 2002).

O solo é o principal destino dos resíduos produzidos pelo homem, sejam industriais, domésticos ou agrícolas, recebendo milhões de toneladas por ano, o que afecta ciclos biológicos e a sua capacidade de resiliência e qualidade (Brady e Weil, 2013; Weil e Brady, 2016). De acordo com a Agência Europeia do Ambiente, uma área contaminada é uma área bem definida onde a presença de solo contaminado foi confirmada e apresenta riscos potenciais para a vida humana, água, ecossistemas e outros receptores (EEA, 2014). A poluição do solo se refere à presença de substância ou produto químico não natural do ambiente local ou que está presente em concentrações acima do normal e que pode apresentar efeitos adversos aos organismos (FAO e ITPS, 2015).

A contaminação do solo pode acontecer de várias formas e ter várias consequências. A contaminação por metais pesados, por exemplo, comum em áreas onde no passado eram usados contaminantes resultantes de atividades industriais, depósitos de lixo, e outros, pode resultar em altos riscos para a saúde humana, inibição da atividade biológica no solo, toxicidade para as plantas e redução do rendimento e da qualidade da plantação (SIPS, 2017). Apesar dos riscos, os metais pesados continuam sendo usados como conservantes de madeira, inseticida, na mineração e em outras atividades (Brady e Weil, 2013).

Não existe uma definição clara sobre o que são *metais pesados*, sendo que vários autores utilizam diferentes parâmetros, como densidade, massa ou número atômico, propriedades químicas ou toxicidade, para defini-los (IUPAC, 2002). De acordo com GSST (2008) por metais pesados entende-se qualquer metal com densidade superior a 5,0 mg m⁻³. Habitualmente presentes nos solos incluem-se nesta categoria o cádmio (Cd), o

cobalto (Co), o crômio (Cr), o cobre (Cu), o ferro (Fe), o mercúrio (Hg), o manganês (Mn), o níquel (Ni), o chumbo (Pb) e o zinco (Zn). Do que se conhece, as principais ameaças à saúde humana associadas aos metais pesados têm relação com Pb, Cd, Ni, Cr, Hg, arsênio (As), Cu, molibdênio (Mo), Mn e selênio (Se) (Järup, 2003; Weil e Brady, 2016). Esses metais ocorrem no ambiente de várias formas, seja no ar como produto de uma combustão, nas águas superficiais provenientes de processos de escoamento superficial ou no solo e, conseqüentemente, nas águas subterrâneas e plantações agrícolas (Järup, 2003). Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais não se decompõem ou degradam no solo, acumulando-se em diversas áreas (Weil e Brady, 2016).

3.1.1 Factores do solo que interferem na contaminação

A interação dos metais e de outros contaminantes na fração sólida do solo não ocorre de forma isolada, pois a presença de água e mudanças no pH controlam a composição da solução do solo, os processos de adsorção e possibilidade de reações químicas dentro do sistema (Mirsal, 2008). Dessa forma, as propriedades físicas, como a textura do solo, e químicas, como pH, potencial redox e CTC, além da presença de matéria orgânica, influenciam na forma e mobilidade dos poluentes no solo (Duarte et al., 2017).

A *textura* do solo é determinada pelo tamanho das partículas minerais de diâmetro inferior a 2 mm e influencia a capacidade de retenção de água e sua permeabilidade. Incluem-se, na definição da textura as partículas denominadas de areia, silte e argila. As argilas apresentam características coloidais, ou seja, diâmetro inferior a 1 micrômetro (ou a 2 micrômetros, de acordo com alguns cientistas), enorme área superficial exposta para adsorção, catálise, precipitação, colonização microbiológica e outros fenômenos superficiais. Além disso, carregam cargas eletrostáticas negativas e/ou positivas em suas superfícies internas e externas, o que garante repulsão ou atração de substâncias presentes na solução do solo (Weil e Brady, 2016; Duarte et al., 2017).

O *pH* representa a concentração de iões H_3O^+ na solução em equilíbrio com as partículas presentes, expressando acidez ou alcalinidade (Duarte et al., 2017). Mudanças no potencial redox e na capacidade de troca iônica alteram o valor do pH, sendo este um factor decisivo na mobilidade e disponibilidade de metais no solo, pois em geral, quanto mais ácido, maior a mobilidade e biodisponibilidade dos metais (Pepper et al., 1996; Weil e Brady, 2016).

A CTC representa a quantidade total de catiões que podem neutralizar as cargas negativas do solo. Assim, cada carga negativa dos constituintes do solo é balanceada por uma carga positiva equivalente. Dessa forma, solos argilosos ou com grande presença de materiais coloidais (seja argila ou húmus) possuem alta CTC, enquanto solos arenosos pobres em coloides possuem baixa CTC. Esta propriedade é dependente do pH, sendo que em muitos solos a CTC é baixa em pH ácido (Fitzpatrick, 1986; Singer e Munns, 2002; Weil e Brady, 2016).

Derivada de restos de plantas e de animais e de materiais coloidais resultantes da ação de microrganismos, a *matéria orgânica* presente no solo pode ser dividida em substâncias não húmicas e em húmus que, como as argilas, são partículas coloidais que possuem capacidade de atração e retenção de nutrientes, água e alta coesão (Singer e Munns, 2002; Weil e Brady, 2016; Duarte et al., 2017). A argila e o húmus são, então, constituintes do solo que contribuem para o seu valor de CTC.

3.1.2 Efeitos dos metais pesados

Diversos processos interferem na liberação ou retenção dos poluentes no solo, seja por interação com o ar, água ou com partículas minerais presentes. Os metais pesados abordados neste trabalho em termos de mobilidade, biodisponibilidade, lixiviação e interação com os condicionadores do solo aplicados serão Cd, Cr, Ni e Pb. Esses metais podem estar presentes no ambiente em pequenas concentrações de forma natural sem que causem danos significativos. Contudo, em altas concentrações, e dependendo da forma em que se encontram no solo, podem ter efeitos tóxicos tanto para humanos e animais (por meio de inalação ou ingestão de alimentos contaminados, por exemplo) quanto para o meio ambiente (Vaněk et al., 2005; Martin e Griswold, 2009; Sherene, 2010).

De forma geral, os problemas causados ao homem por esses metais, de acordo com Järup (2003), Terra Filho e Kitamura (2006), Martin e Griswold (2009), Ribeiro (2013) são:

- Cd, é um metal muito tóxico que pode causar complicações renais e é classificado como ‘provável carcinogênico para humanos’ (grupo 2A) de acordo com a IARC (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer);
- Cr, pode existir em nove estados de oxidação mas os mais comuns são o Cr trivalente (Cr(III)), mais estável e natural no ambiente, não cancerígeno ao

homem) e o Cr hexavalente (Cr(VI)), segundo estado mais estável do Cr, oriundo de ações antrópicas e classificado como cancerígeno para o homem (grupo 1) pela IARC;

- Ni, enquadrado como ‘carcinogênico aos humanos’ pela IARC (grupo 1), com relatos de câncer de pulmão e nasal em indivíduos expostos a esse metal;
- Pb, os efeitos causados pela alta exposição ao Pb incluem irritabilidade, cansaço, dores de cabeça, dores nas articulações (pela acumulação nos ossos) e problemas gastrointestinais (grupo 2A pela IARC).

3.1.3. Interação e mobilidade dos metais pesados no solo

Dentre os parâmetros que interferem na mobilidade ou na retenção dos metais pesados no solo estão textura do solo, pH, CTC, presença de matéria orgânica e ocorrência e forma dos catiões (Sherene, 2010; Fijałkowski et al., 2012). O risco da ocorrência de metais pesados no solo tem maior relação com sua fração móvel disponível do que com a quantidade total de metais no solo (Vaněk et al., 2005). Sendo assim, os metais existentes em formas insolúveis só poderão entrar na cadeia alimentar se forem convertidos em formas solúveis e biodisponíveis (Leal, 1996).

Dessa forma, a solubilidade dos metais pesados na água ocorre por conta de suas cargas elétricas, interagindo fortemente com o oxigênio da molécula de água. Os catiões solvatados, ou rodeados por água, apresentam alto potencial de solubilidade. Apesar disso, existem condições que impedem ou reduzem a solubilidade de alguns compostos inorgânicos, como sejam a presença de compostos que se podem ligar a eles (Pepper et al., 1996).

A dissolução está associada à solubilidade em água e depende das características físico-químicas do solo. Para os metais adsorvidos na fração sólida do solo por sorção, a dessorção pode ocorrer por conta de mudanças químicas na água, como o pH, e pode causar problemas como contaminação de águas subterrâneas, já que o contaminante ganha maior mobilidade quando está dissolvido (Duarte et al., 2017).

A textura do solo tem um papel importante na retenção dos metais no solo. A fração de argila, composta principalmente por minerais de argila, apresenta alto potencial de retenção dos metais. Dessa forma, solos argilosos e que apresentam matéria orgânica exibem alta capacidade de sorção. Já solos arenosos apresentam baixa capacidade de retenção e acidez, permitindo o movimento dos metais até as águas subterrâneas (Arao et

al., 2010; Fijałkowski et al., 2012; Kumar e Srikantaswamy, 2014). Além disso, solos que apresentam óxidos e hidróxidos de Fe, alumínio (Al) e Mn têm um papel importante na adsorção dos metais (Fijałkowski et al., 2012; Ribeiro, 2013).

Com relação ao pH do solo, se for mantido entre neutro e pouco alcalino, a mobilidade dos metais se torna reduzida. Para aumentar a mobilidade, deve-se reduzir o pH. A solubilidade do Pb, por exemplo, é dependente do pH, aumentando entre os valores de 3 e 6. Em solos ácidos, uma média de 44% das frações de Cd está na sua forma trocável, aumentando sua mobilidade (Sherene, 2010), em contraste com o ião Cr(VI) que é mais solúvel em pH acima de 5,5 (Weil e Brady, 2016). Assim, geralmente para baixos valores de pH tem-se maior presença de metais em solução e consequentemente maior mobilidade destes, enquanto a sorção dos metais aumenta com o aumento do pH (valores entre 4,5 e 6,5) (Kumar e Srikantaswamy, 2014).

O valor do pH interfere na CTC do solo e na atividade dos íons metálicos e sua biodisponibilidade. Logo, o aumento o pH faz com que a CTC do solo (que é função do pH, da matéria orgânica e da textura do solo) aumente, potencializando assim a sorção dos metais e sua imobilização (Giller et al., 2009; Arao et al., 2010; Fijałkowski et al., 2012).

Como os componentes sólidos do solo de menores dimensões, argila e húmus por exemplo, possuem cargas predominantemente negativas, a CTC é o mecanismo mais importante para a sorção de poluentes inorgânicos que apresentam cargas positivas e são atraídos pelas cargas negativas do solo. Os catiões presentes no solo, como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^{+}), sódio (Na^{+}) e hidrogênio (H^{+}) podem estar solúveis ou nos sítios de troca de modo que a quantidade de catiões nos sítios de troca controla a quantidade de catiões solúveis devido à CTC. Se a solubilidade dos catiões estiver muito alta, eles se combinam com íons negativos e precipitam na forma de sais insolúveis.

Outra forma de retenção de poluentes é a bioacumulação destes em organismos vivos, em especial a acumulação de metais pesados já que não se degradam no solo e que, apesar de determinados elementos serem fundamentais para o metabolismo de diversos organismos, são necessários em pequenas quantidades. Uma grande preocupação é a bioacumulação desses metais em plantas, pois a absorção depende da biodisponibilidade no solo. Algumas plantas possuem a capacidade de imobilizar ou acumular metais e são usadas para biorremediação de áreas contaminadas, sendo uma técnica para mitigar a poluição local (Duarte et al., 2017).

3.2 CONDICIONADORES DO SOLO

Condicionadores do solo são definidos como produtos que melhoram características físicas ou processos físicos que ocorrem no solo (GSST, 2008). Assim, podem promover melhoras na estrutura e na saúde do solo, além de fornecerem nutrientes às plantas. Para além da influência nas características físicas também modificam características químicas (PROSAB, 1999; Cooper et al., 2010).

Podem ter diversas origens, englobando materiais orgânicos, inorgânicos e sintetizados, como matéria orgânica, gesso, polímeros, zeólitos, entre outros, sendo que existem variações na melhoria das características do solo de acordo com o condicionador aplicado (Wallace e Terry, 1998; Almeida, 2008). Neste trabalho os condicionadores estudados são matéria orgânica compostada, zeólitos e biochar.

3.2.1 Matéria orgânica compostada

A matéria orgânica compostada ou o composto orgânico é o resultado do processo de compostagem, que tem o objetivo de se obter de forma mais rápida, controlada e em melhores condições a estabilização da matéria orgânica. Como resultado são gerados sais minerais, contendo nutrientes que ficam acessíveis às raízes das plantas, e material humificado, como condicionador e melhorador das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Na natureza, a estabilização ou humificação de materiais orgânicos ocorre, mas em prazo indeterminado e de acordo com as condições do local (Epstein, 1997; Kiehl, 2002).

A matéria orgânica pode ser definida como um conjunto de resíduos de origem vegetal ou animal que existe no solo em diferentes estados de decomposição. Pode incluir compostos como: i) moléculas de alto peso molecular, como proteínas; ii) substâncias simples, como açúcares e aminoácidos; iii) substâncias húmicas. O composto orgânico, quando adicionado ao solo se torna parte da matéria orgânica do solo. Entretanto, como durante o processo de compostagem a maior parte dos açúcares, aminoácidos e outros compostos menos resistentes à decomposição já foram mineralizados, a principal importância do composto no solo é sua fração húmica (Epstein, 1997).

As substâncias húmicas constituem um material de natureza coloidal com alta capacidade de troca de iões, e são divididas em três grupos de compostos: ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, solúveis em meio alcalino; e humina, substância insolúvel, resistente à

degradação (Porta Casanellas, 2003). Estas substâncias também podem estabelecer ligações por complexação através dos grupos funcionais oxigenados com íons metálicos, mantendo-os em solução. No solo, elas se apresentam como micelas húmicas de carga negativa e comportamento coloidal, contribuindo para a agregação das partículas do solo com micelas coloidais de minerais de argila, por exemplo, formando os complexos argilo-húmicos (Santos, 2015).

A presença de matéria orgânica no solo é considerada um dos principais indicadores da qualidade do solo por resultar em diversos benefícios como: i) permitir a aglomeração das partículas minerais melhorando a movimentação do ar, da água e das raízes das plantas; ii) a sua cor escura aumenta a absorção de calor e regulariza a temperatura do solo, iii) aumentar a capacidade de hidratação e de troca iônica; iii) aumentar o poder tampão do solo; iv) proporcionar às plantas absorção gradual dos nutrientes; v) ter poder complexante de alguns elementos fitotóxicos como o alumínio entre os demais metais; vi) ser o principal suporte energético dos microrganismos que vivem no solo; e vii) libertar diversas substâncias de interesse das plantas (Epstein, 1997; Santos, 2015; Cunha et al., 2015).

3.2.2 Biochar

O biochar é um produto sólido resultante da queima de biomassa na ausência ou presença de pequenas quantidades de oxigênio, no processo chamado *pirólise*, que ocorre entre 250 °C e 700 °C. Pode ser obtido pela queima de diversos tipos de biomassa e sua produção tem como objetivo a aplicação em solos como condicionador de solos e sequestro de carbono. Uma importante característica do biochar que o diferencia de outros tipos de carvão é a presença de formas de carbono orgânico, ou estruturas de anéis aromáticos fundidos, que são formados durante a pirólise e que são fundamentais para suas propriedades, com relação à adsorção de minerais. Por conta dos diferentes tipos de matéria-prima utilizados para sua produção, o biochar não é um composto químico com composição exata definida (Fischer e Glaser, 2012; Taraqqi-A-Kamal, 2013; Lehmann e Joseph, 2015).

O uso do biochar apresenta diversos benefícios ambientais como condicionador e remediador do solo, efeitos na mitigação das mudanças climáticas e de nutrientes poluidores, para além de ser uma forma de gerenciamento de resíduos (uso de diversos tipos de biomassa para sua produção, como madeiras, restos da agricultura e de alimentos)

e gerar energia durante sua produção, podendo ser considerado um sistema autónomo. A biomassa, temperatura, o tempo de residência e a pressão durante sua produção refletem-se na variedade de tipos de biochar e suas características. Além disso, o tipo de biomassa afecta o processo de pirólise já que os materiais com alta humidade necessitam de mais energia para a queima do que materiais menos húmidos (Fischer e Glaser, 2012; Lehmann e Joseph, 2015).

O biochar é um material poroso e com grande área de superfície. Seus poros são formados durante a decomposição térmica, principalmente quando a biomassa é perdida por volatilização dos compostos carbonáceos e podem ser classificados em: i) microporos, que contribuem para a elevada área superficial do material, aumentando a capacidade de adsorção de pequenas moléculas e gases; ii) mesoporos, que atuam na adsorção de sólido-líquidos; e iii) macroporos, que afectam o movimento de água e ar e servem de habitat para microrganismos (Downie et al, 2009; Verheijen et al., 2010). De acordo com Thies e Rillig (2009) a retenção de água e nutrientes nos poros do biochar favorece a formação de habitats para diversos tipos de microrganismos, formando-se assim ‘superfícies ativas’ cobertas por uma película de água e nutrientes que, para além de conterem organismos, atuam como matriz de troca de água e nutrientes entre a flora e a fauna no solo. Na Figura 1 são apresentadas as interações físicas, químicas e biológicas do biochar com o solo.

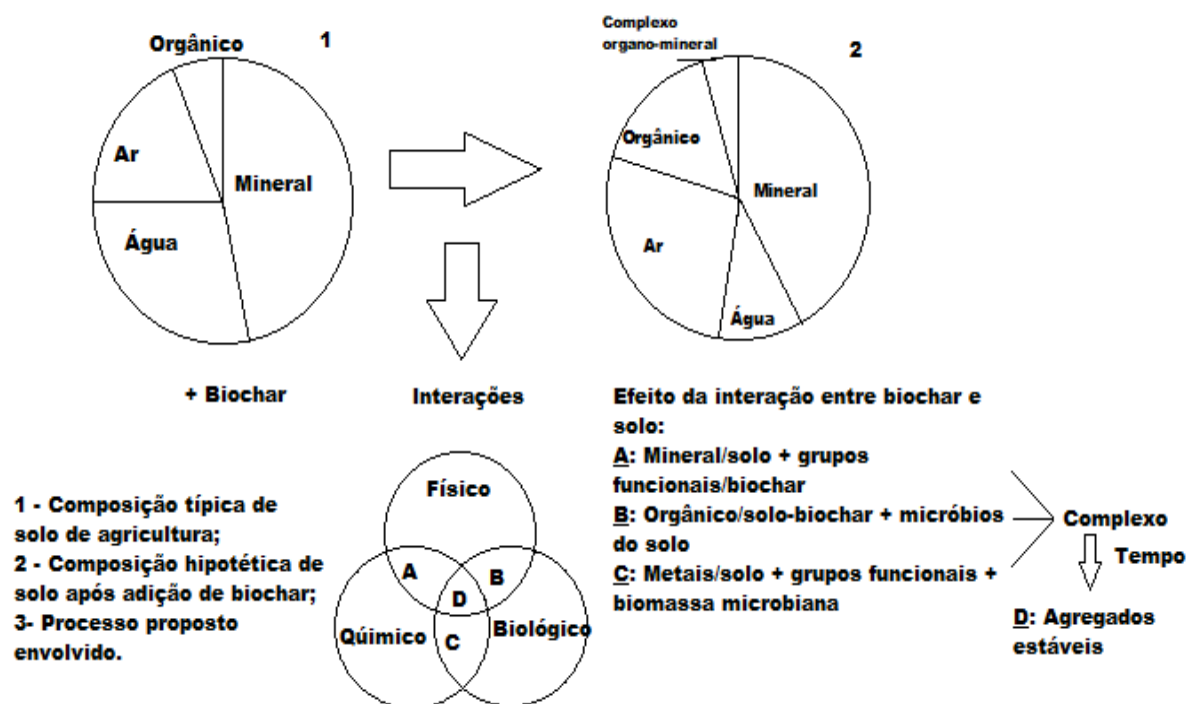


Figura 1 - Interações do biochar com o solo (adaptado de Oshunsanya e Aliku, 2016).

Outra importante característica do biochar é sua alta CTC, que impede a lixiviação de nutrientes, garantindo sua disponibilidade, além de possuir a capacidade de imobilizar poluentes no solo, como metais pesados (Schmidt, 2008). Alguns autores (Lehmann et al., 2003; Aller, 2016) verificaram como efeito imediato de sua aplicação em solos tropicais o aumento na disponibilidade de nutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P), K, Ca, Cu e Zn, sendo que a quantidade e os tipos de nutrientes presentes no biochar depende do tipo de biomassa e da temperatura utilizada na pirólise

Dessa forma, apesar de variações no comportamento do biochar de acordo com sua origem e as condições locais do solo, vários estudos mostram que ocorrem melhoramentos nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo como por exemplo o aumento da área superficial, diminuição da sua densidade, aumento da porosidade, melhoria na estabilidade dos agregados, aumento do teor de humidade, melhoria do pH e CTC que resulta na retenção de nutrientes. O conjunto destes efeitos benéficos tem como consequências o aumento da biomassa e de habitats para microrganismos (Ok et al., 2015; Oshunsanya e Aliku, 2016).

3.2.3 Zeólitos

Zeólitos são minerais de aluminossilicatos compostos principalmente por alumínio, silício e oxigênio. São substâncias cristalinas tridimensionais com tetraedros interconectados. Sua estrutura contém poros e cavidades que formam canais e que são geralmente ocupados por moléculas de água e outros catiões trocáveis. Apesar dos zeólitos não serem tão abundantes geologicamente como outros grupos de minerais silicatados, sua estrutura apresenta maior interesse em diversos usos industriais ou na remediação ambiental, que outros grupos minerais (Bish e Ming, 2001; Rhodes, 2010; Jha e Singh, 2016).

Na Figura 2 está representada a estrutura tridimensional dos zeólitos, assim como suas cavidades. São constituídos por $[AlO_4]^{5-}$ e $[SiO_4]^{4-}$ ligados de forma a que os quatro átomos de oxigênio situados nos cantos sejam compartilhados com outros tetraedros. A fórmula geral dos zeólitos é $Me_{2/n} O Al_2O_3 xSiO_2 yH_2O$ onde Me é um átomo alcalino, n é a carga do átomo, x é o número de silício (Si) no tetraedro (entre 2 e 10) e y é o número de moléculas de água (entre 2 e 7) (Jha e Singh, 2016). O arranjo tetraédrico dos zeólitos é química e estruturalmente mais estável e rígido que o dos catiões (como Na, Ca, K) do local de troca ou da molécula de água. Isso possibilita troca de catiões, desidratação

reversível e retenção de pequenas moléculas orgânicas sem destruir sua estrutura, dando aos zeólitos diversos usos industriais (Bish e Ming, 2001; Jha e Singh, 2016).

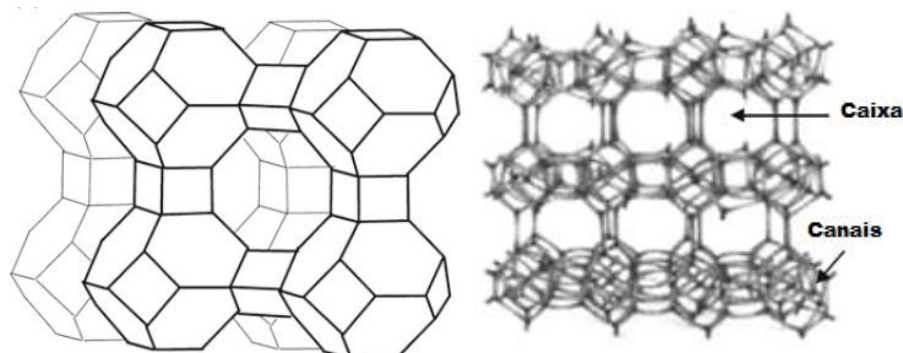


Figura 2 - Esquema da estrutura de cristal do zeólito (esquerda) e estrutura tridimensional representando os canais e as cavidades (direita) (adaptado de Jha e Singh, 2016).

O primeiro zeólito foi identificado no ano de 1756 por Friedrich Axel Cronstedt que observou que ao aquecer as rochas elas se comportavam como se estivessem em ebulição. Isso se deve à propriedade essencial dos zeólitos da possibilidade de adsorver cerca de metade do seu volume de água ou de outros líquidos (dependendo do tipo do zeólito). A alta CTC e a microporosidade apresentada pelos zeólitos confere-lhe diversas aplicações e usos, o que levou à síntese de zeólitos, ou zeólitos sintéticos, que possuem a composição mais homogênea e podem ser específicos para determinados fins. São conhecidos cerca de 50 tipos de zeólitos naturais enquanto cerca de 150 tipos foram sintetizados artificialmente (Rhodes, 2007; Jha e Singh, 2016). A espécie de zeólitos mais abundante em solos e sedimentos e com maior utilização para fins agrícolas e ambientais é clinoptilolite (Ramesh e Reddy, 2011).

O uso do zeólitos com relação à agricultura e outras aplicações ambientais se dá por conta da alta capacidade de adsorção, da alta CTC, estabilidade térmica, estabilidade em diferentes ambientes e ação catalizadora (Bish e Ming, 2001; Akimkhan, 2012). Dessa forma, os zeólitos naturais vêm sendo usados como condicionadores de solo, liberadores lentos de nutrientes para as plantas, remediadores de solos contaminados, podendo ser ainda usados como suplementos para nutrição animal e no tratamento de águas e águas residuais contaminadas por metais pesados (Pansini, 1996; Bish e Ming, 2001).

Assim, enquanto condicionador do solo os zeólitos têm a capacidade de melhorar as propriedades físicas e químicas do solo. O aumento da CTC causado por sua aplicação aumenta a capacidade de reter nutrientes do solo, podendo contribuir ainda para o

controle do pH. Também por conta da alta CTC, os zeólitos são utilizados para a retenção de metais pesados e catiões radioativos no solo, de forma a reduzir a lixiviação ou a absorção destes pelas plantas, sendo possível escolher um tipo de zeólito que seja mais seletivo com relação aos catiões em questão (Bish e Ming, 2001; Rhodes, 2010).

3.3 INTERAÇÃO DOS METAIS PESADOS COM CONDICIONADORES

3.3.1 Interação dos metais pesados com a matéria orgânica

De acordo com Kumar e Srikantaswamy (2014) a matéria orgânica é o constituinte do solo que mais pode contribuir para sorção de metais pesados, diminuindo a mobilidade e biodisponibilidade destes. A fração orgânica do solo designada por húmus apresenta grupos fenólicos e carboxílicos, onde ocorrem interações de complexação e quelação entre suas moléculas e os metais pesados. Independente do termo utilizado ou do tipo de ligação, os metais possuem forte atração pelos ácidos húmicos (Shaw, 1989; Campos, 2010).

Por conta da natureza heterogênea das substâncias húmicas, a complexação de metais ocorre com um grande número de locais reativos com forças atrativas que podem ser fracas ou altamente estáveis (Heredia et al., 2002). As reações de complexação afetam a química dos metais, modificando sua carga, solubilidade e potencial redox, afetando a sua disponibilidade e transporte no ambiente (Bezerra et al., 2009). O ião complexo (ou molécula) é normalmente formado por um átomo central (ião) com vários ligantes acoplados. Assim, a maioria dos iões metálicos (como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}) reagem como doadores de pares de elétrons para formarem complexos, entre eles e com compostos orgânicos, formando complexos designados por quelatos (Vogel, 1981; Skoog et al., 2005).

Um quelato é uma classe particular de compostos de coordenação (ou complexos) formado quando um ião metálico que se liga a dois ou mais grupos doadores de um mesmo ligante, formando um anel heterocíclico (Skoog et al., 2005). Assim, a matéria orgânica presente no solo pode atuar como agente quelante na solução do solo, podendo solubilizar o metal, favorecer seu transporte ou torná-lo indisponível pela precipitação ou por envelhecimento do complexo (Campos, 2010; Martins et al., 2011).

A presença de matéria orgânica solúvel no solo e a complexação dela com os metais pode causar liberação desses metais na solução do solo. O aumento da solubilidade de Cu e Pb está relacionado com a dissolução de ácidos húmicos, que ocorre em valores de pH altos, pela formação de complexos entre a matéria orgânica solúvel e os metais. Dessa forma, por conta da liberação dos metais na solução do solo, pode ocorrer absorção dos metais pelas plantas (Sherene, 2010; Kumar e Srikantaswamy, 2014).

3.3.2 Interação dos metais pesados com o biochar

O biochar vem sendo proposto como uma estratégia barata para melhorar o pH do solo, contribuir para a redução da lixiviação de elementos tóxicos e para melhorar o estabelecimento da flora local. O biochar reduz a biodisponibilidade dos metais por fenômenos de adsorção, precipitação e reações redox (Ok et al., 2015). O processo de formação do biochar (matéria-prima e temperatura da pirólise) também interfere na sua capacidade de adsorção de metais, por conta da presença de ânions como sulfatos, carbonatos, hidróxidos e fosfatos em valores de pH elevados (Albuquerque et al., 2013; Ok et al., 2015).

Albuquerque et al. (2013) mostraram que a combinação de biochar com fertilizante mineral melhora a produção de trigo (*Triticum durum* L.) comparado com a aplicação isolada do fertilizante. Também a combinação de biochar com algum composto orgânico, favorece a mineralização do composto orgânico, aumentando desta forma a fertilidade do solo (Fischer e Glaser, 2012; Hayyat, 2016).

Com relação à biodisponibilidade dos metais pesados, Houben et al. (2013) em seus estudos com azevém concluíram que a aplicação de biochar em diversas combinações [5% e 10% (m/m)] diminuíram a biodisponibilidade de metais pesados para as plantas e essa ação resultou no aumento da quantidade de matéria seca produzida, efeito que se prolongou e acentuou no tempo. Park et al. (2011) também encontraram resultados positivos com a aplicação de biochar na redução da biodisponibilidade de metais pesados Cd e Pb para brotos de mostarda indiana (*Brassica juncea*).

3.3.3 Interação dos metais pesados com os zeólitos

Além do biochar, outra proposta alternativa na remediação de solos contaminados são os zeólitos. Os zeólitos apresentam alta CTC e estabilidade química, características

que proporcionam redução da lixiviação dos metais e da absorção destes pelas plantas (Bish e Ming, 2001; Erdem et al., 2004). A alta CTC dos zeólitos se deve à presença de Al^{3+} no lugar do Si^{4+} nos tetraedros da sua estrutura, o que gera uma deficiência de carga positiva, compensada por outros cátions, como K^+ , Ca^{2+} , além de Pb^{2+} e Cd^{2+} , por exemplo (Bish e Ming, 2001). Devido a esta característica, diversos estudos apresentam variados usos dos zeólitos na retenção de metais pesados em solos, lamas de águas residuais, resíduos industriais, além da sua interferência nas características hídricas do solo como drenagem e capacidade de retenção de água (Pansini, 1996; Abbaspour e Golchin, 2011; Ghazavi, 2015).

Singh et al. (2016) estudaram o uso de zeólitos durante a compostagem de resíduos contendo metais pesados e obtiveram resultados satisfatórios com redução de Cu, Mn, Fe e Cr solúveis no composto. Os autores fizeram aplicação de 5% (m/m) e 10% (m/m) de zeólitos e avaliaram a quantidade total de metais e a fração solúvel, por ser a mais biodisponível. Fosso-Kankeu et al. (2014) calcularam os valores da capacidade de adsorção de certos cátions, e identificaram a ordem de afinidade do zeólitos como sendo $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ e pode estar relacionada com as características dos cátions. Erdem et al. (2004) obtiveram resultados parecidos de afinidade, $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ e acrescentam que também o diâmetro do cátion hidratado é muito importante. Dessa forma, Co^{2+} e Mn^{2+} possuem a mesma carga, mas o Mn possui o maior diâmetro hidratado, portanto menor adsorção.

Damian et al. (2013) observaram aumento do pH do solo com a aplicação de zeólitos e de material organo-zeolítico (mistura de zeólito e resíduos orgânicos), o que melhora o desenvolvimento das plantas e reduz a disponibilidade dos metais pesados. Os autores também relataram aumento da CTC com a aplicação dos dois condicionadores. Gworek (1992) realizou o plantio de alface (*Lactuca sativa* L.) em solo contaminado com aplicação de zeólitos e observou redução de Pb em 48% no primeiro plantio, que durou seis semanas, e de 73% no segundo plantio, que durou 14 semanas. Assim, percebe-se a importância do uso dos zeólitos na retenção de metais pesados bem como melhoramento nas características do solo.

3.4 COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E O DECRETO-LEI N.º 103/2015

O tema Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) tem sido cada vez mais discutido entre governos e empresas por conta da poluição ambiental causada por sua disposição incorreta, além da escassez de determinadas matérias-primas que poderiam ser reintroduzidas no mercado pelo processo de reciclagem ou tratamento dos resíduos. Assim, cada vez mais se torna necessário reduzir a produção de resíduos, mas para a quantidade produzida é necessário proceder à sua reutilização e reciclagem, aumentando o ciclo de vida dos produtos.

3.4.1 Produção e gestão de resíduos sólidos urbanos em Portugal

A produção de RSU bem como sua redução, tratamento e reutilização é um desafio atual para os governos e empresas. O princípio da hierarquia dos resíduos em Portugal segue a seguinte ordem: prevenção e redução; preparação para reutilização; reciclagem; outros tipos de valorização; eliminação (Decreto-Lei n.º 73/2011).

Com o objetivo de se planejar a gestão dos resíduos, desenvolveu-se em Portugal o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU), de forma que o PERSU 2020 objetiva reduzir as quantidades de RSU geradas e seus perigos, assim como reintegrar esses resíduos como materiais secundários no ciclo produtivo e erradicar a deposição nos aterros sanitários (INE, 2016).

Em 2017 foram produzidos 5007 toneladas de RSU em Portugal. Como destino direto dos resíduos registou-se uma quantidade de 32% que foi destinada a aterros, 28% para tratamento mecânico e biológico, 21% para valorização energética, 10% para valorização de material, 7% para tratamento mecânico e 2% para valorização orgânica (APA, 2018). A caracterização dos resíduos produzidos por habitante no ano de 2017 é apresentada pela Figura 3.

Para que aumente a vida útil dos resíduos, a sua recolha é fundamental. No município de Bragança, nordeste de Portugal, a recolha e tratamento dos resíduos é feita pela empresa Resíduos do Nordeste, que realiza a coleta seletiva de resíduos e a coleta indiferenciada de 13 municípios. Relativamente aos resíduos indiferenciados, a empresa procede à valorização da fração orgânica presente por meio da biodigestão para produção de biogás e por meio da compostagem (Figura 4).

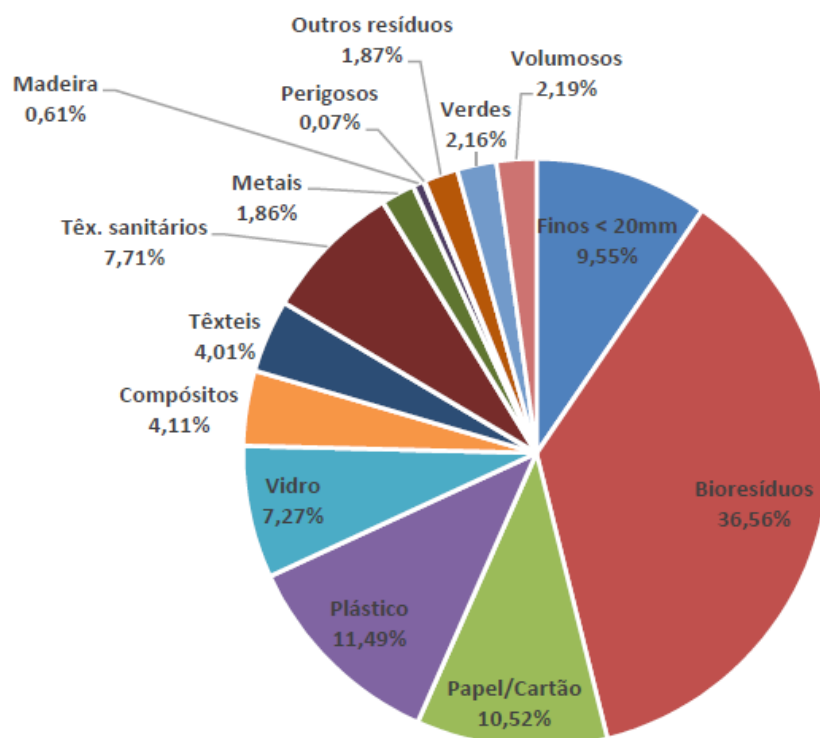


Figura 3 - Caracterização física dos RSU produzidos em Portugal no ano de 2017 (APA, 2018).

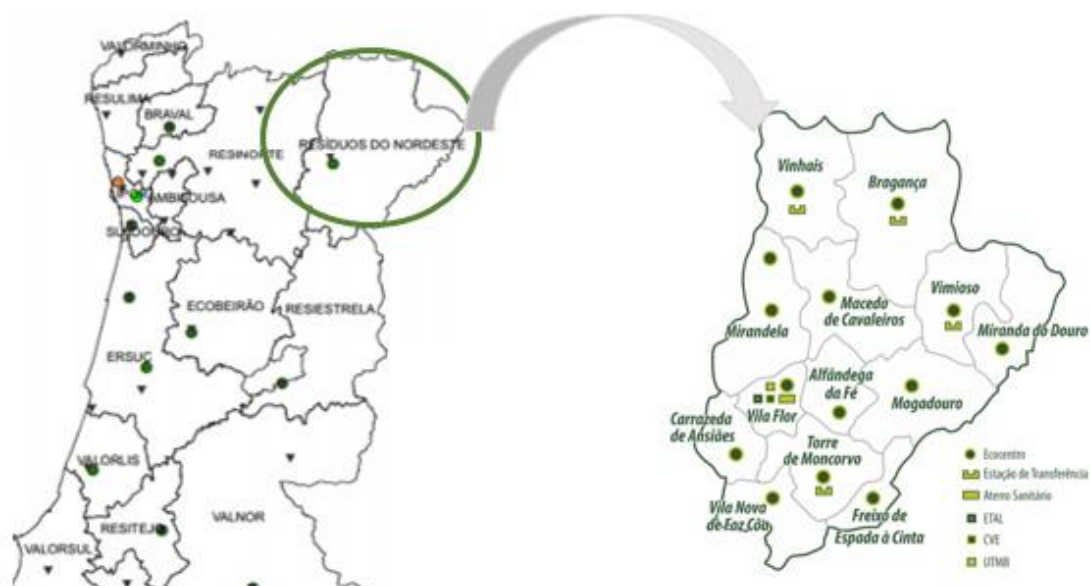


Figura 4 - Sistemas de gestão de RSU e infraestruturas de tratamento (adaptado de PERSU (2014) e Resíduos do Nordeste (EIM) (2019)).

Dado o contacto dos resíduos orgânicos com diferentes tipos de contaminantes (pilhas, baterias, lâmpadas, papel com cores e outros que podem causar contaminação)

que também são depositados nos contentores de lixo indiferenciado, o composto produzido pode conter na sua composição metais pesados que limitam a sua utilização. O Decreto-Lei n.º 103/2015, que resulta da transposição de legislação europeia, estabelece regras para a comercialização e utilização deste tipo de compostos.

3.4.2 Decreto – Lei n.º 103/2015 relativo aos adubos

A legislação portuguesa apresenta o Decreto - Lei n.º 103/2015 publicado no Diário da República n.º 114/2015, Série 1 de 15-06-2015, que estabelece regras para a comercialização e utilização de materiais fertilizantes, assegurando as obrigações apresentadas no Regulamento (CE) n.º 2003/2003. Neste Decreto – Lei os metais pesados são descritos como “os elementos que podem contaminar o solo, potencialmente tóxicos para as plantas, designadamente, o cádmio, o crómio, o cobre, o chumbo, o mercúrio, o níquel e o zinco”.

O decreto define no seu Artigo 12º o nível máximo de metais pesados nas matérias fertilizantes, concretizado no quadro 2 do seu anexo II. O composto produzido pela empresa Resíduos do Nordeste tem a designação de FERTI-TRAS-os-MONTES e, de acordo com as suas características, recebe a classificação IIA. Na Tabela 1 são apresentados os valores máximos de metais pesados permitidos por classe de acordo com o Decreto e os valores da composição do corretivo orgânico FERTI TRÁS-os-MONTES.

Tabela 1 - Valores máximos admissíveis para os teores “totais” * de metais pesados na matéria fertilizante com componentes orgânicos, por classe (mg kg⁻¹ de matéria seca) e os valores do rótulo do corretivo orgânico FERTI TRÁS-OS-MONTES.

Parâmetro	Matéria Fertilizante				FERTI TRÁS-os-MONTES ⁽²⁾
	Classe I ⁽¹⁾	Classe II ⁽¹⁾	Classe II A ⁽¹⁾	Classe III ⁽¹⁾	
Cádmio	0,7	1,5	3	5,0	0,9
Chumbo	100	150	300	500	110
Cobre	100	200	400	600	209,7
Crómio	100	150	300	400	130
Mercúrio	0,7	1,5	3	5,0	0,4
Níquel	50	100	200	500	49
Zinco	200	500	1000	1500	453

*⁽¹⁾ Fração solúvel em água régia (adaptado de Decreto – Lei n.º 103/2015; ⁽²⁾ Resíduos do Nordeste, 2019).

No que respeita ao uso destes compostos, de acordo com este decreto, os compostos orgânicos das classes I e II podem ser aplicados na agricultura; os da classe IIA podem

ser aplicados apenas em cultura arbóreas e arbustivas, nomeadamente pomares, olivais e vinhas, bem como em espécies silvícolas; os da classe III só podem ser usados em solo onde não se pretenda produzir culturas destinadas à alimentação humana e animal (por exemplo, espaços verdes).

Dessa forma, de acordo com o decreto, o corretivo produzido pela empresa só pode ser aplicado em culturas arbóreas e arbustivas e espécies silvícolas. Na Tabela 2 é apresentado o limite anual de metais pesados que se pode incorporar nos solos.

O decreto também menciona a utilização de materiais fertilizantes em função das características do solo. Pela Tabela 3 apresentam-se os valores máximos de metais pesados admissíveis no solo onde se pretenda aplicar um composto orgânico, em função do seu pH. Como se pode verificar, e de acordo com o que já foi descrito anteriormente, quanto maior o valor de pH do solo maior é a quantidade de metais admissível já que a sua biodisponibilidade diminui. Assim, este tipo de composto orgânico só deverá ser adicionado ao solo após prévio conhecimento do seu pH e do teor de metais pesados presentes. Para qualquer elemento, os valores máximos de metais pesados admissíveis no solo estão indicados na Tabela 3. Nos solos que apresentarem reação muito ácida (pH_{H2O} inferior a 5,0) a aplicação da matéria fertilizante deve ser feita após a correção do pH (calagem do solo) de modo a elevar os valores de pH acima de 5,0.

Tabela 2 - Quantidades máximas de metais pesados que se podem incorporar anualmente nos solos.

Parâmetro	Valor máximo das quantidades que se pode incorporar por ano nos solos (gramas por hectare e por ano) *
Cádmio	30
Chumbo	2250
Cobre	3000
Crómio	3000
Mercúrio	30
Níquel	900
Zinco	7500

* Estas quantidades dependem das características da matéria fertilizante, bem como do solo em que irá ser aplicada; as quantidades indicadas referem-se a valores médios de metais pesados incorporados ao solo num período de 10 anos de aplicação (Decreto – Lei n.º 103/2015).

Tabela 3 - Valores máximos admissíveis dos teores “totais” * de metais pesados nos solos (reportados à matéria seca) em que se pretenda aplicar a matéria fertilizante.

Elemento	Valores máximos admissíveis no solo (mg kg ⁻¹)		
	5 ≤ pH < 6	6 ≤ pH < 7	pH ≥ 7
Cádmio	0,5	1	1,5
Chumbo	50	70	100
Cobre	20	50	100
Crómio	30	60	100
Mercúrio	0,1	0,5	1
Níquel	15	50	70
Zinco	60	150	200

*Fração solúvel em água régia (Decreto – Lei n.º 103/2015).

4. MATERIAL E MÉTODOS

De forma a procurar atingir os objetivos propostos foram instalados dois ensaios: um de lixiviação de nutrientes, para avaliar o efeito dos condicionadores na lixiviação de nutrientes e metais pesados; e um ensaio biológico, usando azevém como planta teste para avaliar a quantidade de nutrientes e metais pesados absorvidos e acumulados na biomassa.

Os ensaios decorreram no Centro de Investigação de Montanha (CIMO) no Instituto Politécnico de Bragança, na cidade de Bragança, com coordenadas 41° 47' 53.58'' N e 6° 45' 57.07'' W.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Os solos utilizados nos dois ensaios são classificados como regossolos êutricos de origem coluvial e de textura franco-limosa. O solo foi coletado por duas vezes, para os dois ensaios, em locais próximos entre si, a uma profundidade de 0-20 cm e separando-o de toda a vegetação rasteira e partículas de maiores dimensões. Posteriormente foram crivados em malha de 2 mm. As principais características físico-químicas do solo estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Principais características físico-químicas do solo utilizado.

Análises	Solo E1 RSU	Solo E2 MP
Matéria orgânica (%)	1,62	1,54
pH H ₂ O	5,58	5,88
pH KCl	4,96	5,04
P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	124,00	45,00
K ₂ O (mg kg ⁻¹)	107,00	71,00
CTC cmol _c kg ⁻¹	15,66	14,62
Cu (mg kg ⁻¹)	12,60	15,60
Fe (mg kg ⁻¹)	3,38	4,56
Zn (mg kg ⁻¹)	165,83	110,02
Mn (mg kg ⁻¹)	144,07	140,76
B (mg kg ⁻¹)	0,64	0,32
Ni (mg kg ⁻¹)	6,88	8,68
Pb (mg kg ⁻¹)	2,64	2,11
Cr (mg kg ⁻¹)	0,70	0,69
Cd (mg kg ⁻¹)	0,16	0,01

Solo E1 – solo usado no ensaio 1, com aplicação de resíduo sólido urbano (RSU); Solo E2 – Solo usado no ensaio que levou aplicação de uma solução de metais pesados (MP).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CONDICIONADORES

Foram utilizados três condicionadores do solo (RSU, biochar e zeólitos) para avaliar o comportamento dos nutrientes e dos metais pesados no solo.

O RSU compostado provém da empresa portuguesa Resíduos do Nordeste, uma empresa multimunicipal de recolha de resíduos de treze municípios que, entre outros tratamentos de resíduos, procede à biodigestão da fração orgânica de menores dimensões (inferior a 10 mm) para produção de biogás e à compostagem da fração orgânica de maiores dimensões. O composto produzido é comercializado com a designação de composto FERTI TRÁS-os-MONTES e possui classificação IIA, de acordo com o Decreto – Lei n.º 103/2015. O biochar é um produto comercializado com a marca ECOCHAR, é proveniente de lenha de poda de acácia e produzido pela empresa Ibero Massa Florestal. Os zeólitos usados são do tipo clinoptilolite (aluminossilicato hidratado), comercializados pela empresa Zeocel com a marca FERTCEL. A composição do composto, do biochar e dos zeólitos utilizados encontra-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Características dos condicionadores do solo.

Propriedade	RSU	Biochar	Zeólitos
Humidade (%)	28,00	33,00	3,29
pH	7,75	9,16	6,61
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	4500,00	948,00	53,40
C (%)	24,70	51,76	2,10
N (%)	1,57	0,50	0,00
C/N	15,73	103,52	-
Matéria Orgânica (%)	42,48	89,02	-
SiO ₂ (%)	-	-	63
Al ₂ O ₃ (%)	-	-	11,57
P ₂ O ₅ (%)	1,22	-	0,09
K ₂ O (%)	1,90	-	1,49
CaO (%)	9,40	-	5,78
MgO (%)	1,30	-	0,92
Na ₂ O (%)	74,40	-	2,39
Cu (mg kg ⁻¹)	247,70	-	-
Zn (mg kg ⁻¹)	475,40	-	-
Ni (mg kg ⁻¹)	115,00	-	-
Pb (mg kg ⁻¹)	147,90	-	-
Cd (mg kg ⁻¹)	2,50	-	-
Cr (mg kg ⁻¹)	150,00	-	-

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foram preparados dois ensaios com duas origens de metais pesados. O primeiro tem como fonte de metais pesados os metais presentes no RSU e o outro, uma solução

preparada para o efeito. Os experimentos foram organizados de forma completamente casualizada. Os tratamentos utilizados encontram-se na Tabela 6 e foram utilizados nos ensaios de lixiviação e de biomassa.

Tabela 6 - Tratamentos em cada ensaio.

Ensaio com resíduos sólidos urbanos (RSU)
Solo (S)
Solo + Nutrientes (SN)
Solo + Nutrientes + RSU (SN RSU)
Solo + Nutrientes + B (SN B)
Solo + Nutrientes + Z (SN Z)
Solo + Nutrientes + RSU + B (SN RSU B)
Solo + Nutrientes + RSU + Z (SN RSU Z)
Ensaio com a solução de metais pesados (MP)
Solo (S)
Solo + Nutrientes (SN)
Solo + Nutrientes + MP (SN MP)
Solo + Nutrientes + MP + B (SN MP B)
Solo + Nutrientes + MP + Z (SN MP Z)
Solo + Nutrientes + MP + B + Z (SN MP BZ)

B, Biochar; Z, Zeólitos

4.3.1 Ensaio de lixiviação

O ensaio de lixiviação foi iniciado no dia 16 de novembro de 2018, utilizando-se 39 tubos de PVC (6 para os tratamentos com a solução de metais pesados, 7 para os tratamentos com RSU e 3 repetições de cada tratamento) com altura aproximada de 20 cm e diâmetro de 4 cm, contendo 200 g de solo. Para cada tubo foi utilizado um funil de vidro com papel de filtro Whatman® circular com diâmetro de 142 mm e uma proveta, também de vidro, para a recolha do lixiviado. Detalhes do ensaio montado é apresentado pela Figura 5. Na parte de baixo de cada tubo foi colocado um pedaço de tecido preso por um elástico, de forma a deixar somente o lixiviado passar pelo tubo, retendo o solo.

No que respeita à quantidade de RSU aplicada, de acordo com a legislação portuguesa, mais concretamente o Decreto-Lei n.º 103/2015, o RSU de classe IIA pode ser aplicado na quantidade de 10 t ha⁻¹ a culturas arbóreas e arbustivas. Neste trabalho, aplicou-se uma quantidade superior para potenciar algum efeito de toxicidade (25 g kg⁻¹ de RSU, um equivalente a 50 t ha⁻¹), uma quantidade cerca de 5 vezes superior ao permitido neste tipo de culturas. Esta quantidade elevada teve como objetivo acentuar o efeito potencialmente contaminante, de forma a sublinhar o efeito dos condicionadores.

No ensaio com metais pesados foi adicionada uma solução na superfície do solo constituída por Ni, Cd, Cr e Pb, de forma a aplicar por kg de solo uma quantidade destes metais cerca de cinco vezes superior à quantidade permitida por lei (Decreto – Lei n.º 103/2015), assim como no ensaio com RSU. As quantidades de metais aplicadas nos dois ensaios encontram-se na Tabela 7. Os cálculos foram adaptados tomando por base a estimativa de que em um hectare com 20 cm de profundidade existem aproximadamente 2000000 kg de solo (Rowell, 1994).

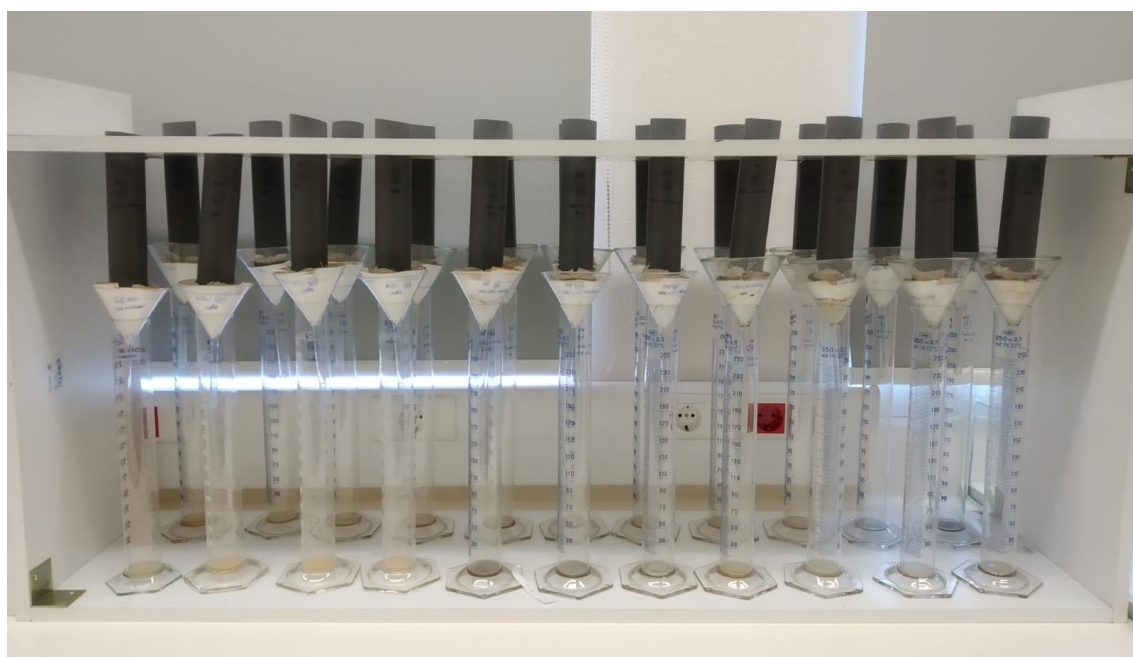


Figura 5 - Ensaio de lixiviação.

Tabela 7 - Quantidade dos metais pesados aplicado ao solo nos dois ensaios.

Elemento	Valor máximo (1) (mg kg ⁻¹)	Quantidade aplicada a partir do RSU (mg kg ⁻¹)	Quantidade aplicada (mg kg ⁻¹)
Cádmio	0,015	0,063	0,077
Crómio	1,125	3,750	5,624
Níquel	1,500	2,880	7,500
Chumbo	0,450	3,700	2,250

(1) Valor máximo das quantidades que se podem incorporar por ano nos solos (adaptado do Decreto-Lei n.º 103/2015)

Para além da solução de metais pesados foi simulada uma adubação com alguns dos nutrientes considerados essenciais ao desenvolvimento das plantas, designadamente N, fósforo (P₂O₅), potássio (K₂O), magnésio (MgO), enxofre (SO₃), boro (B), Cu, Fe, Mn, Zn e Mo, com a composição descrita na Tabela 8. Os elementos N, P e K foram aplicados a partir de um adubo comercial composto NPK, que tem na sua composição 10% de cada

na forma N, P₂O₅ e K₂O. O Ca não foi adicionado uma vez que estes solos estão bem providos deste nutriente. Trata-se do elemento mais abundante na capacidade de troca catiónica destes solos (Tabela 4). Os restantes elementos foram adicionados a partir de um produto comercial com a designação Organihum Oligomag.

Tabela 8 – Quantidade de nutrientes adicionada por kg de solo.

Elemento	Quantidade (mg kg ⁻¹)
Nitrogênio	150
Fósforo	150
Potássio	150
Enxofre	2,8
Magnésio	1,5
Boro	0,03
Cobre	0,05
Ferro	0,2
Manganês	0,1
Zinco	0,15
Molibdénio	0,002

De acordo com a International Biochar Initiative (IBI), a quantidade de biochar a aplicar ao solo pode variar entre 5 e 50 t ha⁻¹ (Major, 2010). Neste trabalho foram aplicadas 20 g kg⁻¹, o que corresponde a cerca de 40 t ha⁻¹, tomando como base os pressupostos de cálculo já referidos (Rowell, 1994). A quantidade de zeólitos aplicada foi também equivalente a 40 t ha⁻¹, embora alguns autores recomendem quantidades na ordem de 10 t ha⁻¹ (Glisic et al., 2009). Estas quantidades de biochar e zeólitos foram aplicadas nos dois ensaios. Todos os tratamentos foram realizados em triplicado e o RSU, o biochar e os zeólitos foram incorporados ao solo antes deste ser adicionado aos tubos.

Foram realizadas seis lixiviações nos dias 6, 21, 59, 118, 143 e 178 após a montagem (DAM), tendo o ensaio a duração de quase seis meses. Em cada lixiviação foram adicionados cerca de 100 mL de água destilada a cada tubo. Na primeira lixiviação foi adicionada uma quantidade de água suficiente para saturar completamente o solo. O lixiviado foi sempre recolhido em provetas de 100 mL e feita a anotação do volume lixiviado. O lixiviado foi depois guardado em frascos de polietileno identificados e refrigerados até ao momento de análise.

4.3.2 Ensaio biológico

O ensaio biológico teve por objetivo avaliar a performance de uma planta, o azevém, perante um solo com metais pesados. O ensaio foi instalado no dia 8 de janeiro

de 2019 (duração de aproximada de 5 meses) em vasos e utilizaram-se cerca de 500 g de solo. Foram usados os tratamentos apresentados anteriormente com as quantidades de elementos e condicionadores ajustadas à quantidade de solo usada. Cada tratamento foi realizado também em triplicata. Foram semeadas aproximadamente 40 sementes de azevém a cada vaso. Semanalmente foi feita uma rega que permitisse manter os solos a 2/3 da sua capacidade de campo (máxima capacidade de retenção de água).

Foram realizados seis cortes, de acordo com o crescimento das plantas. Em cada corte, a biomassa foi colocada numa estufa com ventilação forçada da marca MEMMERT, a 65 °C até peso constante e registado a massa seca. Foi posteriormente moída num moinho CYCLOTEC (FOSS) com um crivo de 1 mm de malha para posterior análise.

4.4 ANÁLISES REALIZADAS

4.4.1. Ensaio de lixiviação

Nos sucessivos lixiviados foi feita a determinação da concentração (mg L^{-1}) dos elementos K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni. O metal K foi determinado por fotometria de emissão de chama e os restantes metais por espectrofotometria de absorção atómica.

4.4.2 Ensaio biológico

A biomassa sofreu uma digestão nítrica em equipamento de digestão por microondas CEM MARS XPRESS. Os metais K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni e Pb foram determinados em equipamento de espectrofotometria de absorção atómica.

4.4.3 Análise estatística

Os dados das duas experiências foram submetidos a análise de variância. Nos casos com diferenças significativas as médias foram separadas pelo teste de comparação múltipla de médias Tukey HSD ($\alpha = 0,05$).

5. RESULTADOS

De forma a verificar a resposta dos ensaios aos objetivos do trabalho, que são: avaliar o efeito da aplicação de condicionadores do solo biochar, zeólitos e RSU compostado (condicionador e fonte de metais pesados) na biodisponibilidade de metais pesados e na interação com os nutrientes adicionados ao solo, serão apresentados os resultados obtidos assim como as discussões cabíveis.

5.1 ENSAIO DE LIVIXIAÇÃO

Neste tópico são abordados os resultados relacionados à perda de metais no ensaio onde foi aplicado o RSU compostado e no ensaio em que foi aplicada a solução de metais pesados. Tais elementos serão abordados em grupos normalmente classificados de acordo com a sua função nos seres vivos e com a sua representatividade na biomassa. O primeiro grupo é o dos macronutrientes (K, Ca, Na e Mg), presentes em quantidades mais representativas na biomassa. O segundo grupo compreende os metais reconhecidos como micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu), presentes em quantidades mais reduzidas, e o terceiro grupo é o dos metais pesados (Cd, Cr, Ni e Pb), normalmente conotados com problemas de toxicidade.

5.1.1 Ensaio com a aplicação de RSU compostado

5.1.1.1 Metais macronutrientes

Na Figura 6 (A, B, C e D) apresentam-se as concentrações de macronutrientes (K, Na, Ca e Mg) resultantes da lixiviação ao longo do tempo. Na Tabela 9 são apresentadas as concentrações totais dos macronutrientes lixiviados.

Com relação ao K, na Figura 6A, pode perceber-se a diminuição da quantidade de K lixiviado nas primeiras datas e um ligeiro aumento na 4ª data, 118 DAM. Ao longo do tempo de ensaio, os menores valores de K lixiviado foram registados no tratamento S, por ser um tratamento sem adição de elementos. Na primeira data os resultados variaram entre 13,32 mg L⁻¹ em S (valor significativamente inferior aos restantes) e 175,82 mg L⁻¹ em SN RSU B, valor que não diferiu estatisticamente de SN RSU, mas

estatisticamente diferente entre os tratamentos ($p < 0,0001$). Nota-se ainda que os tratamentos com RSU contribuíram para a maior lixiviação de K nesta data. Nas datas seguintes, a presença de biochar ou de zeólitos contribuiu de forma significativa para a redução da quantidade de K lixiviada. Assim, os tratamentos sem RSU revelaram os valores significativamente mais baixos e sem diferenças entre si, enquanto os tratamentos com RSU apresentaram valor de K sempre significativamente superior.

O aumento de K lixiviado na 4ª data ($p < 0,0001$) deverá estar associado a uma alteração das condições ambientais que favoreceram a mineralização de compostos orgânicos, fenómeno que resulta na maior disponibilidade dos nutrientes. Nos tratamentos sem RSU o efeito significativo do biochar só se verificou a partir de 118 DAM, altura em que se verificou a significativamente menor quantidade de K lixiviado. Ao final do ensaio, à exceção do tratamento S, o tratamento SN B registou a quantidade total lixiviada significativamente menor ($125,01 \text{ mg L}^{-1}$) dos tratamentos sem RSU. Na presença de RSU, foi o tratamento SN RSU Z que registou o valor mais baixo ($242,28 \text{ mg L}^{-1}$) (Tabela 9).

No que se refere ao Na, apresentado na Figura 6B, e à semelhança do verificado para o K, todos os tratamentos com RSU tiveram maior quantidade lixiviada deste elemento. Ao longo do tempo não se registaram diferenças significativas na quantidade de Na lixiviada nos tratamentos sem RSU. Na primeira data os valores variaram entre $24,04 \text{ mg L}^{-1}$ em S e $2863,36 \text{ mg L}^{-1}$ em SN RSU B ($p < 0,0001$). Nesta data e na seguinte os valores de Na lixiviados nas modalidades com RSU foram significativamente diferentes entre si, sendo que os maiores valores foram registados a partir da segunda data em SN RSU e SN RSU Z, sem diferenças significativas entre estes tratamentos.

Com relação às concentrações totais de Na lixiviadas (Tabela 9), os tratamentos S, SN, SN B e SN Z lixiviaram as menores quantidade de Na, sem diferenças significativas entre si, com valores à volta de 100 mg L^{-1} . Nos tratamentos com RSU verificou-se a maior quantidade lixiviada em SN RSU B ($3058,11 \text{ mg L}^{-1}$) e a menor em SN RSU Z ($2278,45 \text{ mg L}^{-1}$), valores todos estatisticamente diferentes entre si.

O perfil do Ca (Figura 6C) apresentou algumas semelhanças com o do K: uma diminuição da quantidade lixiviada nas três primeiras datas; e um ligeiro aumento nas seguintes. Na primeira data também foram os tratamentos com RSU que se associaram aos maiores valores de lixiviação, embora com menor magnitude relativamente ao K e Na. Os valores nesta data variaram ente $72,57$ (S) e $710,12 \text{ mg L}^{-1}$ (SN RSU Z), estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,0001$). A quantidade lixiviada nos tratamentos

sem RSU também é elevada dada a já referida riqueza natural do solo com relação ao Ca e que é potenciada pela presença de outros elementos adicionados que competem por locais de troca no solo. Com o passar do tempo as menores quantidades lixiviadas foram estando associadas à presença de biochar (SN RSU B).

Com relação à concentração total lixiviada, apresentada na Tabela 9, o tratamento S apresentou concentração significativamente menor ($212,42 \text{ mg L}^{-1}$) logo seguido do tratamentos SN B, com $642,34 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca lixiviado, valor também diferente dos restantes. Os tratamentos com RSU lixiviaram as maiores quantidades de Ca ($1226,09$ e $1150,65 \text{ mg L}^{-1}$) nos tratamentos SN RSU Z e SN RSU respectivamente, valores significativamente superiores ao lixiviado no tratamento SN RSU B que parece ter imobilizado algum Ca ($939,0 \text{ mg L}^{-1}$).

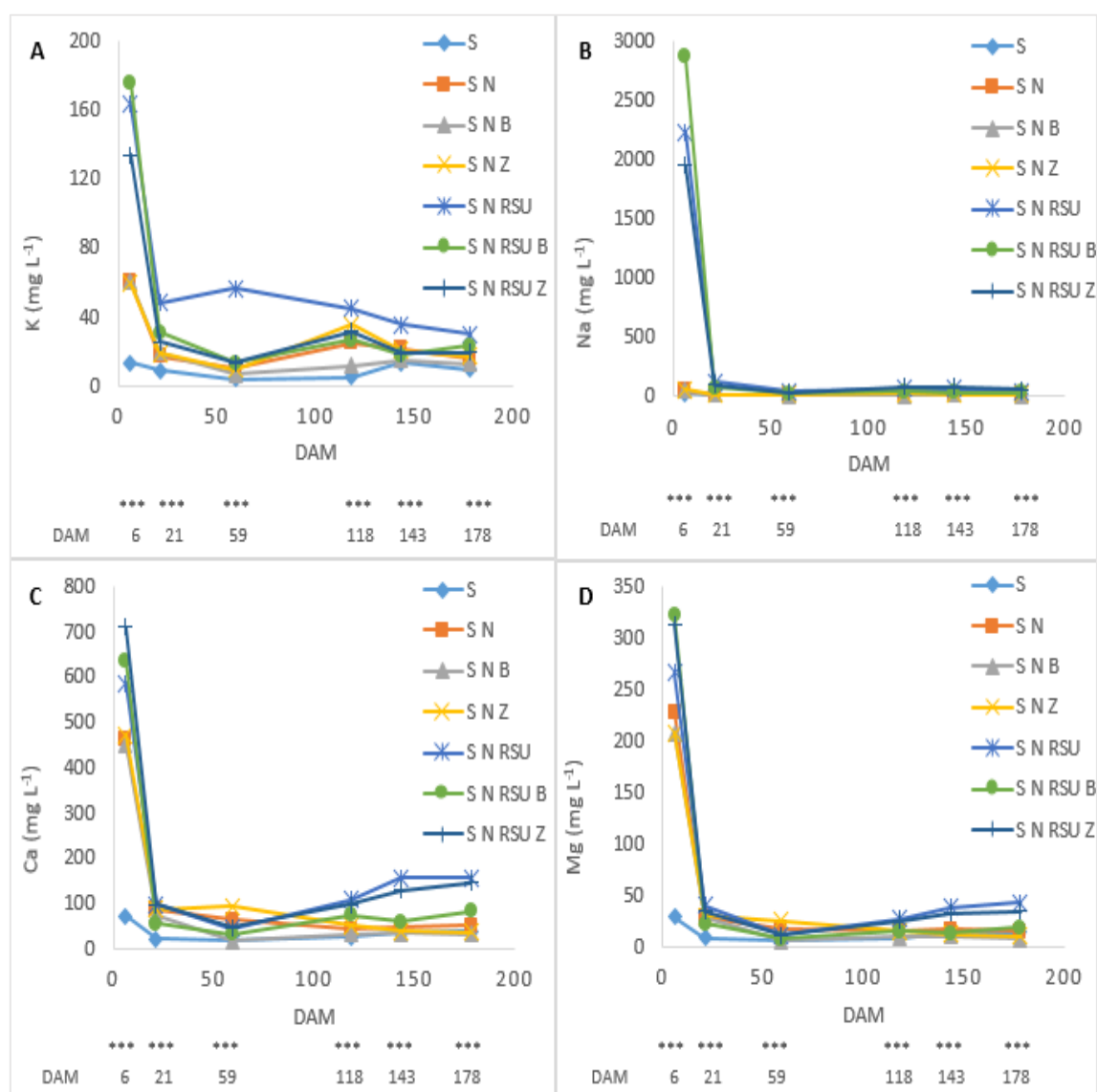


Figura 6 - Concentração dos macronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).
***, **, NS, nível de significância, respetivamente $P < 0,001$, $P < 0,01$, NS não significativa.

Tabela 9 - Concentrações médias totais ($\pm$ desvio padrão) dos macronutrientes lixiviados (mg L^{-1}).

Tratamento	Potássio	Sódio	Cálcio	Magnésio
S	53,37 $\pm$ 2,7 f	89,38 $\pm$ 3,0 d	212,42 $\pm$ 5,7 e	78,46 $\pm$ 0,6 e
SN	150,18 $\pm$ 2,3 de	102,20 $\pm$ 3,4 d	752,40 $\pm$ 16,3 c	323,17 $\pm$ 1,9 c
SN B	125,01 $\pm$ 10,9 e	92,67 $\pm$ 2,2 d	642,34 $\pm$ 3,9 d	267,88 $\pm$ 2,7 d
SN Z	159,32 $\pm$ 14,9 d	128,59 $\pm$ 4,5 d	779,78 $\pm$ 9,2 c	300,48 $\pm$ 7,7 cd
SN RSU	376,92 $\pm$ 10,1 a	2557,62 $\pm$ 122,6 b	1150,65 $\pm$ 23,4 a	424,38 $\pm$ 27,1 ab
SN RSU B	287,24 $\pm$ 12,5 b	3058,11 $\pm$ 113,9 a	939,00 $\pm$ 24,5 b	398,13 $\pm$ 14,3 b
SN RSU Z	242,28 $\pm$ 0,5 c	2278,45 $\pm$ 202,9 c	1226,09 $\pm$ 61,5 a	450,29 $\pm$ 6,7 a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Relativamente ao Mg, apresentado na Figura 6D, percebe-se uma evolução da quantidade lixiviada, semelhante ao comportamento do Ca. O tratamento S registou sempre os menores valores e os valores mais elevados estiveram também relacionados com a adição de RSU. Na primeira data os valores de Mg lixiviado variaram entre 28,55 mg L^{-1} (em S), valor significativamente mais baixo, e 322,41 mg L^{-1} (em SN RSU B), valor não significativamente diferente do registado em SN RSU Z (313,20 mg L^{-1}), mas estatisticamente diferentes entre os outros tratamentos ($p < 0,0001$). A quantidade registrada nos tratamentos sem RSU não diferiram entre si, à exceção de S, que apresentou o menor valor. Na terceira data (59 DAM) o valor mais elevado foi registado no tratamento SN Z, mas nas datas seguintes foi o tratamento SN RSU que lixiviou as maiores quantidades de Mg.

Com relação às concentrações totais de Mg lixiviadas, apresentadas na Tabela 9, o tratamento SN RSU Z apresentou concentração significativamente maior que os outros tratamentos (450,29 mg L^{-1}), enquanto o tratamento S apresentou a menor concentração significativamente, seguido do tratamento SNB.

5.1.1.2 Metais micronutrientes

Na Figura 7 são apresentados as concentrações referentes aos micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu) lixiviados ao longo do tempo. A concentração total dos micronutrientes lixiviados é apresentada na Tabela 10.

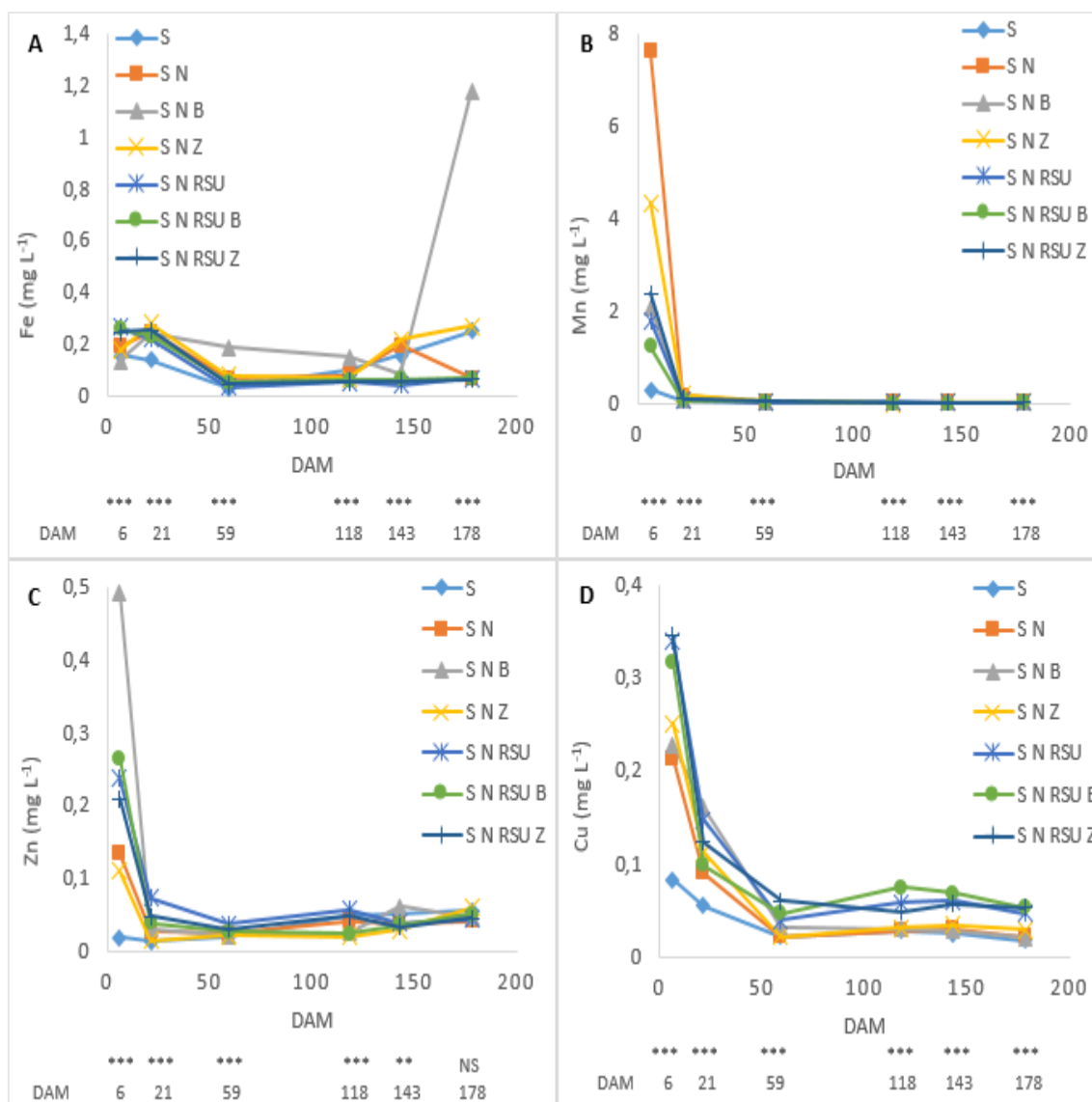


Figura 7 - Concentração dos micronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).
***, **, NS, nível de significância, respectivamente $P < 0,001$, $P < 0,01$, NS não significativa.

Tabela 10 - Concentrações médias totais ($\pm$ desvio padrão) dos micronutrientes lixiviados (mg L^{-1}).

Tratamento	Ferro	Manganês	Zinco	Cobre
S	$0,836 \pm 0,104$ b	$0,423 \pm 0,016$ c	$0,208 \pm 0,032$ a	$0,232 \pm 0,006$ d
SN	$0,843 \pm 0,039$ b	$7,849 \pm 2,026$ a	$0,307 \pm 0,030$ a	$0,407 \pm 0,024$ c
SN B	$2,278 \pm 0,650$ a	$2,250 \pm 0,267$ c	$0,678 \pm 0,624$ a	$0,502 \pm 0,023$ b
SN Z	$1,087 \pm 0,108$ b	$4,563 \pm 0,703$ b	$0,256 \pm 0,010$ a	$0,479 \pm 0,015$ b
SN RSU	$0,686 \pm 0,015$ b	$1,951 \pm 0,193$ c	$0,487 \pm 0,028$ a	$0,692 \pm 0,016$ a
SN RSU B	$0,733 \pm 0,054$ b	$1,333 \pm 0,129$ c	$0,441 \pm 0,020$ a	$0,661 \pm 0,013$ a
SN RSU Z	$0,725 \pm 0,015$ b	$2,518 \pm 0,264$ bc	$0,415 \pm 0,050$ a	$0,690 \pm 0,030$ a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Por meio da Figura 7A percebe-se certa variação no comportamento do Fe lixiviado, que apresenta um traçado gráfico diferente dos restantes. Assim, no dia 6 as

concentrações variaram entre 0,14 mg L⁻¹ pelo tratamento SN B (valor significativamente mais baixo) e 0,27 mg L⁻¹ (tratamentos SN RSU e SN RSU B) valores significativamente superiores aos restantes ($p < 0,0001$). Na segunda data o maior valor passou para SN Z, na terceira passou para SN B, situação que se manteve até ao final. Isto significa que na primeira data os maiores valores de Fe lixiviados se registaram nos tratamentos com RSU mas a partir da segunda data os maiores valores passaram para os tratamentos sem RSU.

As concentrações totais de Fe lixiviadas (Tabela 10) não variaram significativamente, à exceção de SN B onde se registou o significativo maior valor (2,278 mg L⁻¹). Entre os tratamentos não se registaram diferenças significativas mas parece haver algum efeito de imobilização suplementar do RSU, associado ao efeito dos condicionadores B e Z. Estes tratamentos tiveram os menores valores (cerca de 0,73 mg L⁻¹) ainda que sem diferenças para os restantes.

Relativamente ao Mn, os maiores valores de lixiviação foram sempre registados nos tratamentos sem RSU. Na primeira data do ensaio o Mn apresentou grande amplitude nos valores, (Figura 7B), sendo a mínima concentração de 0,28 mg L⁻¹ e a máxima de 7,61 mg L⁻¹ (tratamentos S e SN respetivamente), estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,0001$). Aparentemente os condicionadores do solo, exerceram imobilização significativa deste elemento, sobretudo o biochar e o RSU. No que respeita à quantidade total lixiviada ela foi significativamente maior em SN (7,849 mg L⁻¹) seguida do tratamento S, enquanto os menores valores estiveram associados aos tratamentos com RSU e a SN B, com valores não diferentes entre si e à volta de 2 mg L⁻¹. Assim, pode-se perceber, neste caso, que a presença de RSU aumenta a imobilização do metal Mn, assim como a presença de biochar.

No que respeita ao Zn, apresentado na Figura 7C, nota-se uma quebra na quantidade lixiviada logo na segunda data para aumentar ligeiramente nas últimas datas, como já tinha sido constatado em outros catiões neste ensaio. Os maiores valores estiveram genericamente associados aos tratamentos com RSU. Na primeira data o significativamente menor valor foi registado em S (0,019 mg L⁻¹), seguido dos tratamentos sem RSU que não diferiram entre si. O maior valor registou-se em SN B com 0,49 mg L⁻¹. O ligeiro aumento da quantidade de Zn lixiviada verificou-se a partir da 4^a data (118 DAM, $p < 0,0001$) e prolongou-se até ao final. Como já foi referido, este aumento poderá estar relacionado com processos de mineralização de compostos orgânicos na fase próxima ao final do ensaio. No entanto, nas duas últimas datas não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos ($p < 0,05$ e $p > 0,05$,

respetivamente). Com relação às quantidades totais de Zn lixiviadas apresentadas na Tabela 10, não se registraram diferenças significativas entre tratamentos.

De acordo com a Figura 7D, o perfil de lixiviação de Cu é algo semelhante ao do Zn. As maiores quantidades de Cu lixiviadas estiveram genericamente associadas à presença de RSU em todas as datas. Na primeira data o significativamente menor valor registou-se em S ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$) seguido dos valores associados aos tratamentos sem RSU, à volta de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, sem diferenças entre si ($p < 0,0001$). O maior valor foi de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ em SN RSU Z que não diferiu estatisticamente dos restantes tratamentos com RSU. Este comportamento refletiu-se na quantidade total lixiviada que foi significativamente maior nos tratamentos com RSU, à volta de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$. Os menores valores verificaram-se em S e SN com $0,232$ e $0,407 \text{ mg L}^{-1}$ respetivamente e estatisticamente diferentes. Dessa forma, percebe-se que a presença de RSU aumentou a movimentação de Cu.

5.1.1.3 Metais pesados

Os valores referentes às concentrações lixiviadas ao longo do tempo e total dos metais pesados estão apresentados na Figura 8 e na Tabela 11, respetivamente.

Com relação ao Cd lixiviado, apresentado na Figura 8A, percebe-se variação diferenciada no comportamento das concentrações. Na primeira data as concentrações mais elevadas verificaram-se nos tratamentos com RSU, com valores entre $0,023$ e $0,025 \text{ mg L}^{-1}$, sem diferenças significativas entre si ($p < 0,0001$). Os menores valores registaram-se em S ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$) logo seguido de SN Z com $0,014 \text{ mg L}^{-1}$, valores significativamente diferentes. A reduzida magnitude dos números resulta na ausência de diferenças significativas nas restantes datas. No que respeita à quantidade total lixiviada, esta foi significativamente superior em SN RSU ($0,062 \text{ mg L}^{-1}$), como esperado. Os menores valores verificaram-se em S e SN Z, ambos com cerca de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Globalmente, os zeólitos aplicados individualmente poderão ter contribuído para a imobilização de Cd.

O Cr apresentou comportamento variado com o passar do tempo, como apresentado na Figura 8B, não seguindo o padrão de diminuição drástica da quantidade lixiviada logo na segunda data. Na primeira data o menor valor registou-se em S ($0,002 \text{ mg L}^{-1}$) logo seguido de SN ($0,028 \text{ mg L}^{-1}$). O maior valor verificou-se em SN RSU Z ($0,044 \text{ mg L}^{-1}$), estatisticamente diferente ($p < 0,0001$). Mais uma vez, as quantidades reduzidas registadas

não resultaram em comportamento diferenciado assinalável ao longo do período do ensaio. Na quantidade total lixiviada registou-se o significativamente maior valor em SN RSU Z, com 0,207 mg L⁻¹. Na ausência de RSU foi o tratamento SN B que lixiviou mais Cr.

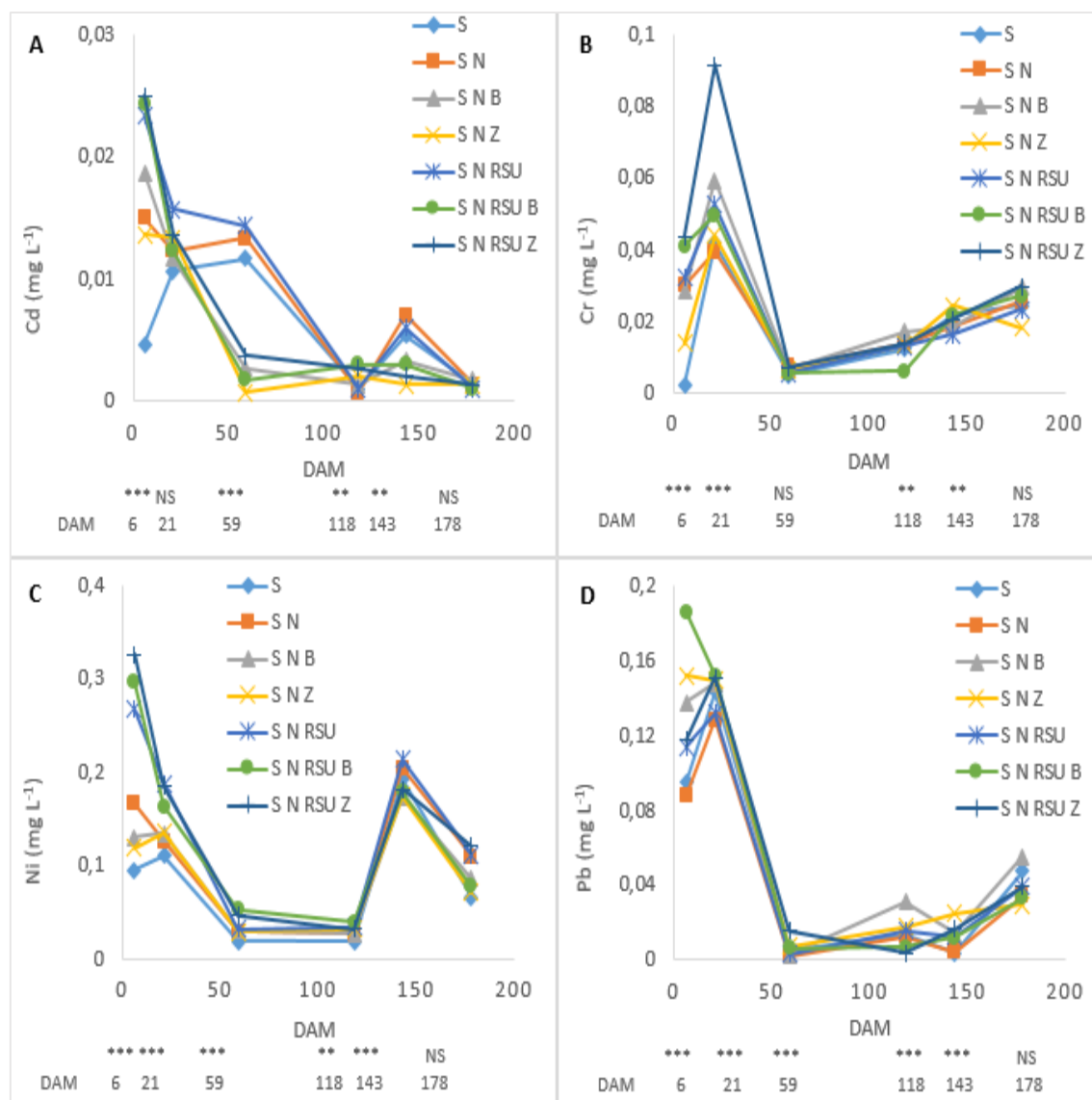


Figura 8 - Concentração dos metais pesados lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM) ***, **, NS, nível de significância, respetivamente P<0,001, P<0,01, NS não significativa.

Tabela 11 – Concentrações médias totais ($\pm$ desvio padrão) dos metais pesados lixiviados (mg L^{-1}).

Tratamento	Cádmio	Crômio	Níquel	Chumbo
S	$0,035 \pm 0,002$ d	$0,107 \pm 0,006$ d	$0,502 \pm 0,006$ c	$0,308 \pm 0,018$ bc
SN	$0,049 \pm 0,003$ b	$0,134 \pm 0,006$ bcd	$0,663 \pm 0,038$ b	$0,269 \pm 0,007$ c
SN B	$0,039 \pm 0,004$ cd	$0,159 \pm 0,008$ b	$0,581 \pm 0,027$ bc	$0,388 \pm 0,026$ a
SN Z	$0,033 \pm 0,002$ d	$0,120 \pm 0,029$ cd	$0,559 \pm 0,043$ bc	$0,381 \pm 0,020$ a
SN RSU	$0,062 \pm 0,006$ a	$0,142 \pm 0,002$ bc	$0,847 \pm 0,059$ a	$0,316 \pm 0,010$ bc
SN RSU B	$0,045 \pm 0,002$ bc	$0,150 \pm 0,007$ bc	$0,807 \pm 0,068$ a	$0,397 \pm 0,033$ a
SN RSU Z	$0,048 \pm 0,003$ bc	$0,207 \pm 0,003$ a	$0,893 \pm 0,028$ a	$0,345 \pm 0,027$ ab

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

O perfil de lixiviação do Ni (Figura 8C) mostra um aumento acentuado nas quantidades lixiviadas 143 DAM, ou seja na 5ª data. Nas 4 primeiras datas as quantidades mais elevadas estiveram associadas aos tratamentos com RSU. Na primeira data os valores variaram entre $0,095 \text{ mg L}^{-1}$ em S, seguido de $0,167 \text{ mg L}^{-1}$ em SN, valores estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,0001$). O maior valor foi registrado no tratamento SN RSU Z com $0,326 \text{ mg L}^{-1}$, valor que não diferiu significativamente do valor apresentado pelo tratamento SN RSU B. Na 5ª data esta tendência alterou-se para que na 6ª data não se verificassem diferenças significativas entre tratamentos ($p > 0,05$). Em termos da quantidade total lixiviada, ela foi significativamente superior nos tratamentos com RSU (entre $0,807$ e $0,893 \text{ mg L}^{-1}$). Os restantes tratamentos lixiviaram entre $0,502$ e $0,663 \text{ mg L}^{-1}$. Não se verificou nenhum efeito significativo da presença de biochar e zeólitos na quantidade de Ni lixiviada.

Por fim, para o Pb (Figura 8D), também se verifica que a queda na quantidade lixiviada não é acentuada na segunda data. Essa queda acontece na 3ª data e também se verifica alguma subida a partir de 118 DAM. Os maiores valores não têm agora um padrão, variando em função da data. Na primeira, os menores valores pertencem a S e SN ($0,095$ e $0,088 \text{ mg L}^{-1}$) sem diferenças significativas entre si. O valor mais elevado de Pb lixiviado pertence a SN RSU B, com $0,186 \text{ mg L}^{-1}$, estatisticamente diferente dos outros ($p < 0,0001$). Nas datas seguintes o maior valor registrado oscila entre SN Z e SN RSU Z na 2ª data, SN RSU Z na 3ª, SNB na 4ª, e SN Z na 5ª. As quantidades totais lixiviadas revelam os maiores valores para SN B, SN Z e SN RSU B, ou seja, um comportamento inesperado.

Em resumo, a aplicação de RSU contribuiu de forma inequívoca para o aumento da quantidade lixiviada de K, Na, Ca, Mg, Cu e Ni. A presença de RSU mascara o efeito do biochar e dos zeólitos. Assim, nos tratamentos sem RSU, o biochar contribuiu para maior imobilização de K, Na, Ca, Mg e os zeólitos apresentaram imobilização de Fe e Cd. Na

presença de RSU os zeólitos imobilizaram mais K e Na e o biochar imobilizou mais Ca, Mg e Mn.

5.1.2 Ensaio com aplicação da solução de metais pesados

5.1.2.1 Metais macronutrientes

Na Figura 9 (A, B, C e D) apresentam-se as concentrações dos macronutrientes (K, Na, Ca e Mg) lixiviados ao longo do tempo, ou seja, a concentração de elementos presentes no lixiviado 6, 21, 59, 118, 143 e 178 dias após a montagem do ensaio. De um modo geral pode ver-se a diminuição da quantidade lixiviada de cada elemento ao longo do tempo. No entanto, verificam-se algumas particularidades nos diferentes elementos que se passa a assinalar.

A quantidade de K lixiviada (Figura 9A) foi significativamente mais elevada nos tratamentos sem condicionadores (SN MP) ($p < 0,0001$), nas três primeiras datas de lixiviação (6, 21 e 59 DAM) com 116,74, 38,52 e 47,77 mg L⁻¹ respetivamente. Nas quatro primeiras datas, os significativamente menores valores de K lixiviado foram registados não apenas no solo (S) pelo facto de não ser um tratamento sem elementos aplicados, mas também no tratamento que associa biochar e zeólitos (SN MP BZ), com exceção da 1ª data. Já na 5ª data (143 DAM) S lixiviou a maior quantidade de K (33,34 mg L⁻¹). O tratamento SN MP BZ manteve nos menores valores ao longo do tempo de ensaio, com exceção da primeira data, com 14,4 mg L⁻¹ de K lixiviado nesta data, valor significativamente menor que os restantes. A análise de variância à quantidade de K lixiviada na última data não revelou diferenças significativas entre tratamentos.

Na Tabela 12, onde se encontram os valores totais lixiviados nas seis datas, verifica-se o menor valor no tratamento S (135,44 mg L⁻¹), significativamente inferior aos restantes. O tratamento com a combinação de biochar e zeólitos (SN MP BZ) (180,79 mg L⁻¹) terá contribuído para maior imobilização deste elemento, provavelmente por influência a presença de biochar, já que o tratamento SN MP B apresentou maior imobilização de K se comparado ao tratamento SN MP Z. O tratamento com nutrientes e metais pesados (SN MP) perdeu a maior quantidade de K (282,03 mg L⁻¹), valor significativamente diferente de todos os tratamentos.

A evolução da lixiviação do Na está apresentada na Figura 9B. Na data 6 DAM as concentrações variaram entre 16,81 mg L⁻¹ e 57,54 mg L⁻¹ (tratamentos S e SN MP) e $p < 0,0001$. Nas datas 21, 59 e 118 DAM os valores mais elevados verificaram-se no tratamento SN MP Z, (30,35, 20, 96 e 23,14 mg L⁻¹ respetivamente) situação muito provavelmente relacionada com a composição dos zeólitos que possuem Na, elemento que se foi libertando ao longo do tempo. Nas duas últimas datas a maior quantidade de Na lixiviada verificou-se no tratamento S, situação inversa das datas anteriores onde se registou a menor quantidade lixiviada. Com relação à quantidade total de Na liberada (Tabela 12), os tratamentos S e SN liberaram as menores quantidades (98,95 e 93,35 mg L⁻¹ respetivamente) significativamente mais baixas que as dos restantes tratamentos enquanto o tratamento SN MP Z liberou a quantidade significativamente mais elevada (159,02 mg L⁻¹).

Para o Ca, apresentado na Figura 9C, o tratamento S liberou a menor quantidade em todas as datas, sendo as respetivas concentrações: 41,59 mg L⁻¹, 21,96 mg L⁻¹, 33,72 mg L⁻¹, 20,43 mg L⁻¹, 24,29 mg L⁻¹ e 24,04 mg L⁻¹. Já as concentrações máximas foram: 649,94 mg L⁻¹ (tratamento SN MP Z), 207,93 mg L⁻¹ (tratamento SN MP), 193,31 mg L⁻¹ (tratamento SN MP Z), 77,10 mg L⁻¹ (tratamento SN MP Z), 46,90 mg L⁻¹ e 40,31 mg L⁻¹ (tratamento SN MP BZ), nas respetivas datas. Os tratamentos com zeólitos (SN MP Z e SN MP BZ) liberaram as maiores quantidades de Ca em todas as datas, com exceção do dia 21, e o Ca apresentou diferenças significativas em todas as datas, com $p < 0,0001$. No que respeita à quantidade total lixiviada, o tratamento S apresentou a concentração significativamente menor (166,02 mg L⁻¹), enquanto o tratamento SN MP Z liberou a significativamente maior quantidade (1236,14 mg L⁻¹).

No que respeita ao Mg, Figura 9D, o tratamento S liberou a menor quantidade do elemento nas primeiras 4 datas (6, 21, 59 e 118 DAM), com as concentrações 23,34 mg L⁻¹, 9,85 mg L⁻¹ e 16,12 mg L⁻¹ e 8,18 mg L⁻¹, respetivamente. Na primeira data, a significativamente maior quantidade lixiviada foi registada no tratamento SN MP com 825,88 mg L⁻¹, diferente estatisticamente das outras ($p < 0,0001$). Após esta data, as máximas concentrações foram registadas três vezes com valores significativamente mais elevados (100,39, 68,43 e 24,11 mg L⁻¹ nas datas 21, 59 e 118 DAM, no tratamento SN MP Z). Na última data não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos ($p > 0,05$) tendo as quantidades lixiviadas variado entre 7,11 e 10,16 mg L⁻¹ nos tratamentos SN MP e S respetivamente. Com relação às concentrações totais apresentadas na Tabela 12, o tratamento S liberou a significativamente menor quantidade de Mg

(80,23 mg L⁻¹) enquanto o tratamento SN MP liberou a significativamente maior quantidade de Mg (991,44 mg L⁻¹) à custa da quantidade lixiviada logo na primeira data. O segundo maior valor de Mg lixiviado foi registrado no tratamento SN MP Z (666,60 mg L⁻¹), valor significativamente diferente dos restantes.

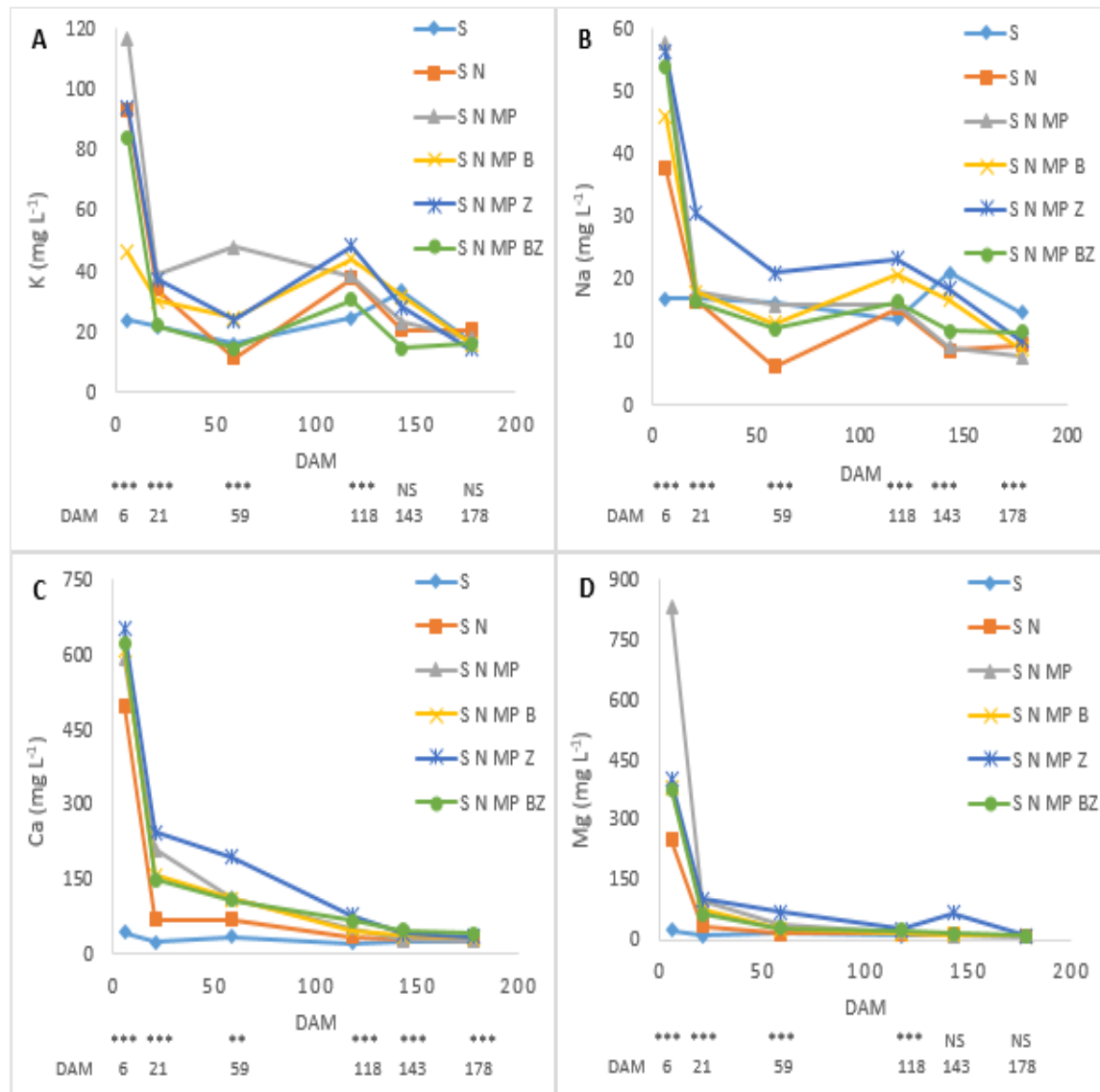


Figura 9 - Concentração dos macronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem).

***, **, NS, nível de significância, respectivamente P<0,001, P<0,01, NS não significativa.

Tabela 12 – Concentrações médias totais ($\pm$ desvio padrão) dos macronutrientes lixiviados (mg L^{-1}).

Tratamento	Potássio	Sódio	Cálcio	Magnésio
S	135,44 $\pm$ 4,5 e	98,95 $\pm$ 4,1 c	166,02 $\pm$ 5,4 d	80,23 $\pm$ 2,6 e
SN	216,47 $\pm$ 2,6 c	93,35 $\pm$ 0,5 c	721,62 $\pm$ 34,3 c	329,95 $\pm$ 29,6 d
SN MP	282,03 $\pm$ 13,9 a	123,75 $\pm$ 2,4 b	1011,72 $\pm$ 57,5 b	991,44 $\pm$ 39,1 a
SN MP B	191,00 $\pm$ 15,1 cd	122,44 $\pm$ 2,4 b	987,57 $\pm$ 38,3 b	519,41 $\pm$ 28,0 c
SN MP Z	244,76 $\pm$ 6,3 b	159,02 $\pm$ 1,2 a	1236,14 $\pm$ 32,9 a	666,60 $\pm$ 96,3 b
SN MP BZ	180,79 $\pm$ 7,7 d	121,50 $\pm$ 1,8 b	1030,36 $\pm$ 45,0 b	512,42 $\pm$ 19,0 c

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.1.2.2 Metais Micronutrientes

Na Figura 10 (A, B, C e D) são apresentados os valores de micronutrientes lixiviados ao longo do tempo. Na Tabela 13 são apresentadas as concentrações totais liberadas por cada tratamento.

De acordo com a Figura 10A, a quantidade de Fe lixiviada aumentou nas duas últimas datas de lixiviação (143 e 178 DAM) em todos os tratamentos. Nas três primeiras datas (6, 21 e 59 DAM) os valores mais baixos registaram-se no tratamento S com os valores de 0,06, 0,08 e 0,03 mg L^{-1} respetivamente, enquanto que os valores significativamente mais elevados se registaram no tratamento S N MP Z com 0,21, 0,24 e 0,10 mg L^{-1} respetivamente. A dinâmica deste elemento parece ter-se alterado a partir da 4ª data, altura em que se registou o valor significativamente mais elevado no tratamento S N MP com 0,13 mg L^{-1} . Nas duas últimas datas aumentou-se a quantidade de Fe lixiviado, com ênfase no tratamento S que registou o significativamente maior valor 143 DAM com 6,31 mg L^{-1} e no tratamento S N MP, que registou o valores de 2,37 mg L^{-1} no dia 5 e 2,83 mg L^{-1} no dia 6, valor significativamente maior se comparado aos outros tratamentos e estatisticamente diferentes entre si, com $p<0,0001$ e $p<0,001$, respetivamente. Aparentemente, a quantidade mais elevada de Fe lixiviada, que foi em 143 DAM, deveu-se ao efeito tempo e à ausência de trocas com outros elementos que foram adicionados nos restantes tratamentos

Relativamente à concentração total de Fe liberada, a maior quantidade registou-se no tratamento S (7,230 mg L^{-1}) valor que, juntamente com o do tratamento SN MP (5,660 mg L^{-1}) foram estatisticamente diferentes dos demais. Os tratamentos com zeólitos libertaram a menor quantidade (1,68 e 2,0 mg L^{-1} para SN MP BZ e SN MP Z respetivamente), efeito semelhante ao verificado no ensaio com RSU.

No que respeita ao Mn, o traçado da Figura 10B, percebe-se uma diminuição acentuada da quantidade lixiviada logo a partir da 2ª data. No dia 6 do ensaio o valor significativamente mais elevado da quantidade lixiviada foi o do tratamento SN MP (15,37 mg L⁻¹) e os menores valores (0,018 e 3,31 mg L⁻¹) nos tratamentos S e SN respectivamente, valores estatisticamente diferentes entre si e significativamente inferiores aos restantes ($p < 0,0001$). Nesta data, nos tratamentos com condicionadores, a presença de zeólitos parece disponibilizar mais Mn (11,99 mg L⁻¹ em SN MP Z). A mesma tendência foi verificada na segunda data de lixiviação. Na última data os resultados só foram estatisticamente diferentes entre SN MP B (0,027 mg L⁻¹) e S (0,007 mg L⁻¹). A maior quantidade total lixiviada (Tabela 13) foi registada no tratamento SN MP (16,196 mg L⁻¹) logo seguida do tratamento SN MP Z (14,481 mg L⁻¹), valores significativamente diferentes. Os mais baixos registaram-se em S (0,136 mg L⁻¹) e em SN (3,397 mg L⁻¹), estatisticamente diferentes entre si. Verificou-se um efeito significativo do biochar na imobilização deste elemento.

Para o metal Zn, Figura 10C, no dia 6 as concentrações variaram entre 0,05 mg L⁻¹ e 0,24 mg L⁻¹ (tratamento SN MP BZ e SN MP respectivamente). O valor registado em SN MP BZ foi significativamente inferior ao demais e SN MP juntamente com SN foram os tratamentos com os valores significativamente superiores aos demais ($p < 0,0001$). Nas 2ª e 3ª datas S foi o tratamento com menor quantidade de Zn lixiviado (à volta de 0,02 mg L⁻¹) logo seguido do tratamento SN MP BZ, assim como na 5ª data. Estes resultados tiveram como consequência a quantidade total lixiviada significativamente inferior registada nos tratamentos S e SN MP BZ (0,233 e 0,247 mg L⁻¹ respectivamente) e a quantidade significativamente superior registada no tratamento SN MP com 0,747 mg L⁻¹ (Tabela 13). Aparentemente o efeito da presença individual de biochar e zeólitos não teve um efeito significativo na imobilização de Zn mas a presença dos dois produtos imobilizou significativamente este elemento.

Com relação à lixiviação do Cu, Figura 10D, na primeira data (6 DAM), as concentrações obtidas variaram entre 0,06 mg L⁻¹ e 0,20 mg L⁻¹ (tratamento S e SN MP), sendo que o valor mais baixo não diferiu significativamente da dos tratamentos com biochar (SN MP B e SN MP BZ, ambos com 0,06 mg L⁻¹) e $p < 0,0001$. Ao longo do tempo parece ter sido o tratamento com zeólitos que imobilizou mais Cu, já que na quantidade total lixiviada, embora a menor quantidade tenha sido registada no tratamento S (0,225 mg L⁻¹) a segunda menor quantidade foi registada no tratamento SN MP Z com

0,279 mg L⁻¹, valor significativamente inferior aos restantes. O valor significativamente superior registou-se no tratamento SN com 0,523 mg L⁻¹.

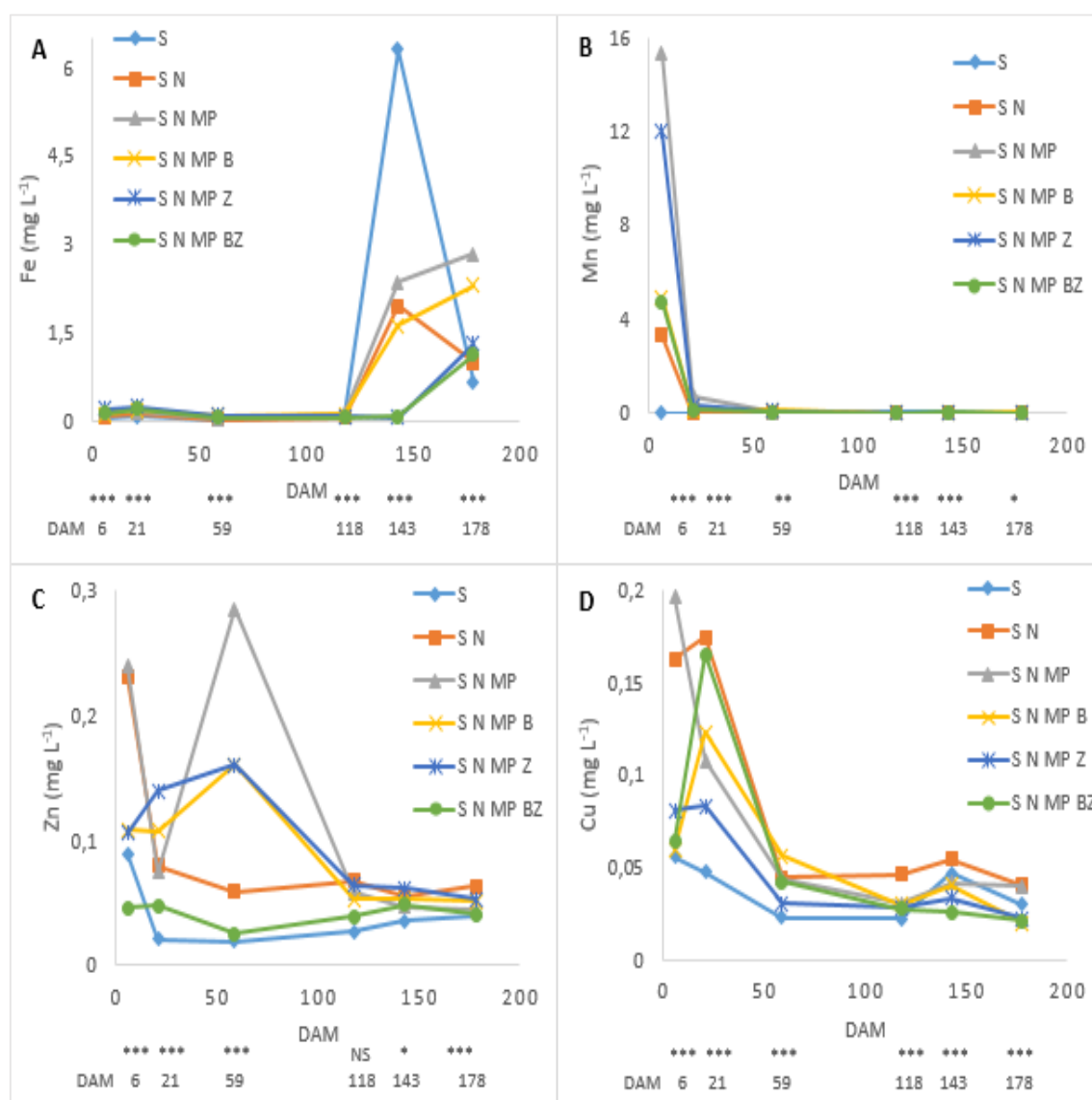


Figura 10 - Concentração dos micronutrientes lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).
***, **, NS, nível de significância, respetivamente $P < 0,001$, $P < 0,01$, NS não significativa.

Tabela 13 – Concentrações médias totais ($\pm$ desvio padrão) dos micronutrientes lixiviados (mg L⁻¹).

Tratamento	Ferro	Manganês	Zinco	Cobre
S	7,230 $\pm$ 0,903 a	0,136 $\pm$ 0,015 e	0,233 $\pm$ 0,013 c	0,225 $\pm$ 0,007 e
SN	3,258 $\pm$ 1,195 bcd	3,397 $\pm$ 0,131 d	0,555 $\pm$ 0,046 b	0,523 $\pm$ 0,001 a
SN MP	5,660 $\pm$ 1,502 ab	16,196 $\pm$ 0,112 a	0,747 $\pm$ 0,066 a	0,459 $\pm$ 0,009 b
SN MP B	4,447 $\pm$ 0,844 bc	5,250 $\pm$ 0,086 c	0,533 $\pm$ 0,023 b	0,329 $\pm$ 0,015 c
SN MP Z	2,004 $\pm$ 0,218 cd	14,481 $\pm$ 0,665 b	0,584 $\pm$ 0,051 b	0,279 $\pm$ 0,007 d
SN MP BZ	1,675 $\pm$ 0,141 d	4,970 $\pm$ 0,651 c	0,247 $\pm$ 0,018 c	0,347 $\pm$ 0,024 c

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.1.2.3 Metais pesados

Com relação às concentrações dos metais pesados lixiviados, a Figura 11 (A, B, C e D) apresenta a variação ao longo do tempo. A Tabela 14 apresenta as concentrações totais dos metais pesados lixiviados.

Com relação ao Cd, apresentado na Figura 11A, o tratamento S apresentou, em geral, as menores concentrações lixiviadas. Na primeira data (6 DAM) as concentrações lixiviadas variaram entre 0,003 mg L⁻¹ e 0,026 mg L⁻¹ (tratamentos S e SN MP). Nesta data, o valor mais elevado não diferiu significativamente do valor obtido em SN MP Z (0,023 mg L⁻¹), mas foi estatisticamente diferente dos outros ($p < 0,0001$). As quantidades lixiviadas foram diminuindo ao longo do tempo, mas verificou-se um ligeiro acréscimo em todos os tratamentos na 5ª data, 143 DAM, para depois atingirem os menores valores na última data. Nestas duas últimas datas não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos.

No que respeita à quantidade total lixiviada (Tabela 14), esta foi mais elevada nos tratamentos com zeólitos (SN MP Z e SN MP BZ) bem como no tratamento SN MP, todos com aproximadamente 0,06 mg L⁻¹) e significativamente menor nos tratamentos S e SN onde não foi aplicado o metal.

O elemento Cr apresentou um padrão de comportamento mais diversificado entre tratamentos (Figura 11B). Genericamente, verifica-se uma diminuição da quantidade lixiviada nas três primeiras datas e um aumento nas duas últimas. Na primeira data os valores variaram entre 0,064 e 0,002 mg L⁻¹ nos tratamentos SN MP e S respetivamente, o que era expectável dada a natureza dos tratamentos. Os valores diferiram significativamente entre si e entre os restantes ($p < 0,0001$). As diferenças verificadas nas outras datas não parecem merecer especial referência. Com relação à concentração total lixiviada de Cr, o tratamento S apresentou a menor concentração significativa lixiviada (0,076 mg L⁻¹), enquanto os tratamentos com metais pesados (SN MP, SN MP B, SN MP Z e SN MP BZ) não diferiram estatisticamente entre si.

Para o metal Ni, Figura 11C, também se verificou um aumento na sua disponibilidade na 5ª data, após 4 datas de diminuição na concentração de metal por lixiviação. Na primeira data, e como seria expectável, a maior parte de Ni lixiviado registou no tratamento SN MP com 0,282 mg L⁻¹, valor significativamente mais elevado que os restantes ($p < 0,0001$). Os menores valores foram identificados nos tratamentos S e SN (0,035 e 0,075 mg L⁻¹) sem aplicação do metal. Não se verificou um padrão específico

da influência dos condicionadores na quantidade lixiviada deste metal ao longo do tempo, embora quando analisada a quantidade total lixiviada (Tabela 14) se tenham registado om valores significativamente mais elevados nos tratamentos SN MP e SN MP Z, com 0,797 e 0,756 mg L⁻¹, o que parece indiciar uma menor capacidade deste condicionador para a imobilização do Ni, ao contrário do biochar que permitiu a lixiviação de menor quantidade em SN MP B(0,659 mg L⁻¹) e em SN MP BZ (0,602 mg L⁻¹), sem diferenças entre estes tratamentos.

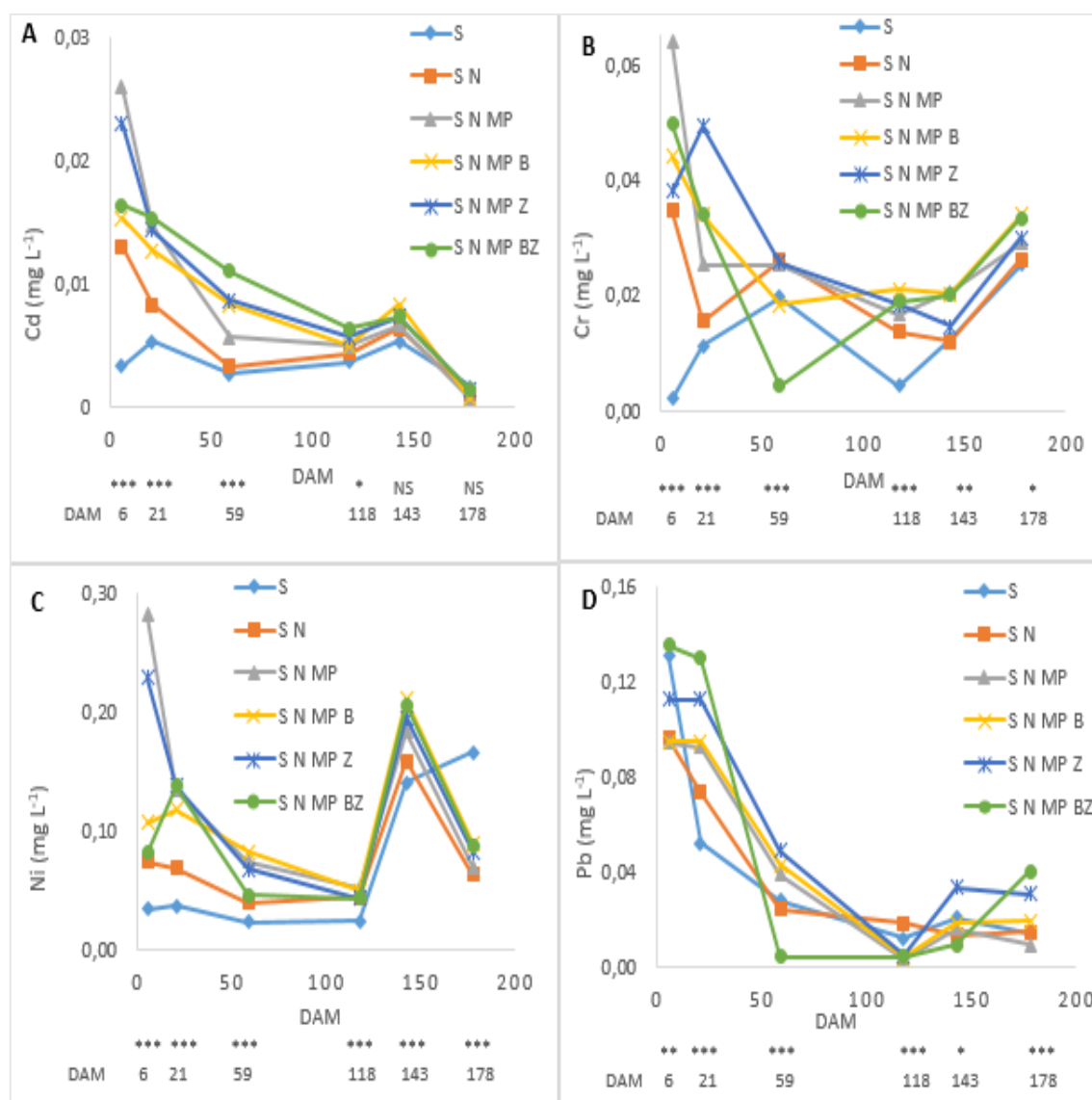


Figura 11 - Concentração dos metais pesados lixiviados ao longo do tempo (Dias Após a Montagem, DAM).
***, **, NS, nível de significância, respetivamente P<0,001, P<0,01, NS não significativa.

Por fim, como apresentado na Figura 11D, para o metal pesado Pb as concentrações lixiviadas foram diminuindo ao longo do tempo, com um ligeiro aumento nas duas últimas datas em praticamente todos os tratamentos. Para o dia 6 variaram entre

0,094 mg L⁻¹ e 0,135 mg L⁻¹ (tratamentos SN MP e SN MP BZ), estatisticamente diferentes entre si (p<0,01). Os valores não diferiram significativamente entre SN MP BZ e S nem entre SN, SN MP e SN MP B. Os valores mais elevados verificaram-se no tratamento que associa os condicionadores em 3 datas (6, 21 e 178 DAM). No que respeita aos teores totais lixiviados, foram significativamente mais elevados nos tratamentos com zeólitos 0,342 e 0,321 mg L⁻¹ para SN MP Z e SN MP BZ respetivamente.

Tabela 14 – Concentrações médias totais ($\pm$ desvio padrão) dos metais pesados lixiviados (mg L⁻¹).

Tratamento	Cádmio	Crómio	Níquel	Chumbo
S	0,021 $\pm$ 0,001 d	0,076 $\pm$ 0,016 c	0,427 $\pm$ 0,004 c	0,256 $\pm$ 0,016 b
SN	0,036 $\pm$ 0,001 c	0,129 $\pm$ 0,010 b	0,452 $\pm$ 0,010 c	0,239 $\pm$ 0,004 b
SN MP	0,058 $\pm$ 0,006 ab	0,181 $\pm$ 0,013 a	0,797 $\pm$ 0,051 a	0,253 $\pm$ 0,021 b
SN MP B	0,052 $\pm$ 0,004 b	0,172 $\pm$ 0,009 a	0,659 $\pm$ 0,035 b	0,274 $\pm$ 0,014 b
SN MP Z	0,060 $\pm$ 0,001 a	0,176 $\pm$ 0,021 a	0,756 $\pm$ 0,004 a	0,342 $\pm$ 0,022 a
SN MP BZ	0,058 $\pm$ 0,003 ab	0,160 $\pm$ 0,006 ab	0,602 $\pm$ 0,014 b	0,321 $\pm$ 0,006 a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Em síntese e de um modo geral, a adição de zeólitos contribuiu para o aumento da quantidade de K, Na, Ca e Mg, o que poderá estar diretamente relacionado com a sua composição e fenómenos relacionados com a sua alteração ao longo do tempo. A adição de metais pesados refletiu-se na maior quantidade de Cr e Ni lixiviados. A presença de biochar parece ter um efeito de maior imobilização dos metais K, Na, Ca, Mg, Mn, Cd, Ni e Pb. O efeito de retenção dos zeólitos parece ter-se feito sentir mais nos metais Fe, Zn e Cu.

5.2 ENSAIO BIOLÓGICO

Com relação ao ensaio biológico, foram considerados os parâmetros produção de biomassa ao longo dos ensaios, mensurado em massa seca por cortes, biomassa total e a exportação dos macro (K, Ca e Mg), micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu) e metais pesados (Cd, Cr, Ni e Pb) pela biomassa produzida.

5.2.1 Ensaio com a aplicação de RSU compostado

5.2.1.1 Produção de massa seca

Neste tópico são apresentados os dados de produção do azevém. Na Figura 12 são apresentados os valores de massa seca obtidos por corte e o valor acumulado em g vaso^{-1} .

O tratamento S apresentou a menor produção de biomassa ($0,54 \text{ g vaso}^{-1}$ no total), já que não foram introduzidos nutrientes ao solo, enquanto o tratamento SN apresentou a maior produção, de $2,31$, seguido de SN RSU Z, com $2,26 \text{ g vaso}^{-1}$. Com relação ao corte 1, os tratamentos SN e SN Z apresentaram os maiores valores de massa seca, sendo $0,26 \text{ g}$ e $0,25 \text{ g}$, respectivamente, valores significativamente diferentes da produção no tratamento S. No corte 2, os valores de massa seca variaram entre $0,12$ e $0,38 \text{ g}$, sendo dos tratamentos S e SN RSU B, respectivamente.

Ao longo dos cortes as produções maiores foram estando genericamente associadas aos tratamentos sem RSU. A associação de biochar e zeólitos ao RSU contribuiu para os menores valores de produção (Figuras 12 e 13).

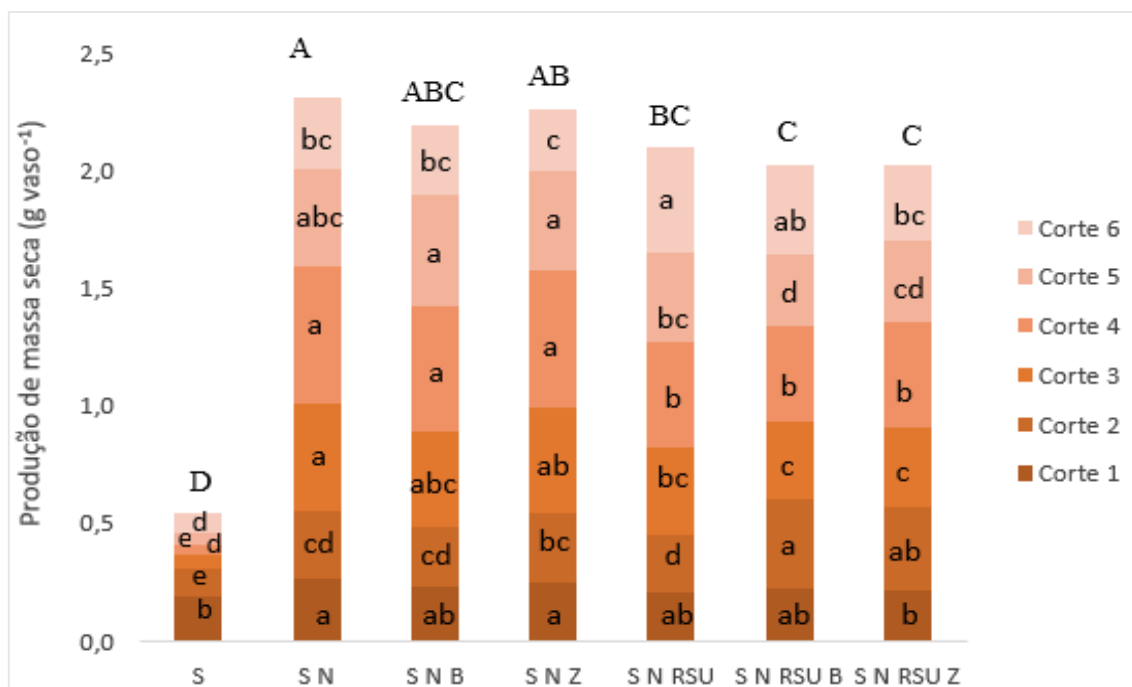


Figura 12 - Massa seca acumulada e por corte (g vaso^{-1}).

Letras minúsculas no interior indicam a diferença na produção entre cortes e maiúsculas sobre as colunas refletem as diferenças entre a produção total dos diferentes tratamentos verificadas pelo teste de comparação de médias de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$. Médias seguidas da mesma letra não são significativamente diferentes).



Figura 13 - Azevém no ensaio com aplicação de RSU, 90 dias após o plantio.

5.2.1.2 Exportação de elementos pela massa seca

No que respeita à exportação dos macronutrientes, apresentada na Tabela 15, percebe-se a quantidade significativamente menor de exportação no tratamento S para os macronutrientes considerados. Com relação ao K, apesar da maior quantidade deste metal nos tratamentos com RSU verificados no ensaio de lixiviação, não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos, embora em SN RSU se tivesse verificado o maior valor exportado ($164,29 \text{ mg kg}^{-1}$). No caso do Ca, os tratamentos SN, SN B e SN Z apresentaram as maiores quantidades exportadas que não diferiram entre si estatisticamente, sendo $11,93$, $10,50$ e $11,18 \text{ mg kg}^{-1}$, respetivamente. Com relação à exportação do Mg, os tratamentos SN, SN B e SN Z apresentaram os maiores valores de exportação, sem diferenças estatísticas entre si ($9,86$, $9,50$ e $9,19 \text{ mg kg}^{-1}$, respetivamente). Mais uma vez, parece haver alguma influência da presença de RSU na imobilização de Mg.

Tabela 15 - Exportação dos macronutrientes (mg kg^{-1}).

Tratamento	Potássio	Cálcio	Magnésio
S	$35,70 \pm 3,1 \text{ b}$	$2,26 \pm 0,1 \text{ c}$	$2,20 \pm 0,1 \text{ c}$
SN	$148,87 \pm 5,9 \text{ a}$	$11,93 \pm 0,6 \text{ a}$	$9,86 \pm 0,4 \text{ a}$
SN B	$136,82 \pm 1,0 \text{ a}$	$10,50 \pm 0,6 \text{ ab}$	$9,50 \pm 0,4 \text{ a}$
SN Z	$160,50 \pm 14,0 \text{ a}$	$11,18 \pm 0,3 \text{ a}$	$9,19 \pm 0,1 \text{ a}$
SN RSU	$164,29 \pm 7,2 \text{ a}$	$9,47 \pm 1,2 \text{ b}$	$7,73 \pm 0,6 \text{ b}$
SN RSU B	$141,73 \pm 4,6 \text{ a}$	$8,85 \pm 0,1 \text{ b}$	$7,54 \pm 0,2 \text{ b}$
SN RSU Z	$156,09 \pm 21,7 \text{ a}$	$10,28 \pm 0,5 \text{ ab}$	$7,83 \pm 0,3 \text{ b}$

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tal como se verificou na exportação dos macronutrientes, o tratamento S apresentou os menores valores de exportação para os micronutrientes, Tabela 16, já que não recebeu tais elementos no solo. Com respeito à quantidade exportada nestes nutrientes verifica-se a genericamente menor exportação associada aos tratamentos com RSU. Com relação à exportação do Fe, o tratamento SN Z apresentou a maior exportação significativa, de $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto os tratamentos SN RSU B e SN RSU Z apresentaram valores menores, ambos de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 16 - Exportação dos micronutrientes (mg kg^{-1}).

Tratamento	Ferro	Manganês	Zinco	Cobre
S	$0,05 \pm 0,0 \text{ d}$	$0,04 \pm 0,0 \text{ d}$	$0,02 \pm 0,0 \text{ d}$	$0,01 \pm 0,0 \text{ d}$
SN	$0,22 \pm 0,0 \text{ b}$	$0,37 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,10 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,04 \pm 0,0 \text{ a}$
SN B	$0,22 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,18 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,08 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,04 \pm 0,0 \text{ ab}$
SN Z	$0,24 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,32 \pm 0,0 \text{ b}$	$0,09 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,04 \pm 0,0 \text{ a}$
SN RSU	$0,20 \pm 0,0 \text{ bc}$	$0,17 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,08 \pm 0,0 \text{ bc}$	$0,03 \pm 0,0 \text{ c}$
SN RSU B	$0,20 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,18 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,08 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,04 \pm 0,0 \text{ bc}$
SN RSU Z	$0,20 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,20 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,08 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,03 \pm 0,0 \text{ bc}$

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Para o Mn, o tratamento SN apresentou o valor significativamente mais elevado, de $0,37 \text{ mg kg}^{-1}$, assim como para o Zn e para o Cu, com valores de exportação iguais a $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$, respetivamente. Também para o Cu, o tratamento SN Z apresentou a maior exportação, de $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$, que não diferiu do tratamento SN.

Com relação à exportação metais pesados, apresentada na Tabela 17, o tratamento S também apresentou os menores valores de exportação. As reduzidas quantidades de elementos exportadas na biomassa tornam difícil visualizar um padrão de metais exportados. No entanto, aparentemente a presença de RSU contribuiu para uma menor quantidade de Ni exportada pelo azevém.

Tabela 17 - Exportação dos metais pesados (mg kg^{-1}).

Tratamento	Cádmio	Crómio	Níquel	Chumbo
S	$0,001 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,03 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,07 \pm 0,0 \text{ d}$	$0,001 \pm 0,0 \text{ b}$
SN	$0,003 \pm 0,0 \text{ b}$	$0,11 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,38 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,004 \pm 0,0 \text{ a}$
SN B	$0,005 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,10 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,31 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,003 \pm 0,0 \text{ a}$
SN Z	$0,005 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,11 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,38 \pm 0,1 \text{ a}$	$0,003 \pm 0,0 \text{ a}$
SN RSU	$0,004 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,10 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,25 \pm 0,0 \text{ bc}$	$0,003 \pm 0,0 \text{ a}$
SN RSU B	$0,005 \pm 0,0 \text{ a}$	$0,10 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,27 \pm 0,0 \text{ bc}$	$0,003 \pm 0,0 \text{ a}$
SN RSU Z	$0,005 \pm 0,0 \text{ ab}$	$0,08 \pm 0,0 \text{ b}$	$0,20 \pm 0,0 \text{ c}$	$0,003 \pm 0,0 \text{ a}$

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.2.2 Ensaio com aplicação da solução de metais pesados

5.2.2.1 Produção de massa seca

Na Figura 14 é apresentado o ensaio 90 dias após o plantio e na Figura 15, os resultados da produção em gramas de massa seca por vaso em cada corte e o valor total.

Percebe-se na Figura 15 que o tratamento S apresentou a menor biomassa em todos os cortes, sendo que o maior valor de massa seca obtido por esse tratamento foi no corte 1, com $0,16 \text{ g vaso}^{-1}$, e o menor valor foi no corte 5, com $0,04 \text{ g}$ de massa seca. Estes resultados estão relacionados com a falta de fertilização deste tratamento. Com relação aos outros tratamentos, no primeiro corte verificou-se a produção significativamente mais elevada no tratamento SN, com massa seca de $0,30 \text{ g}$, que deve estar relacionado com a maior disponibilidade de nutrientes neste tratamento, já que não existe a influência de condicionadores para imobilizar os nutrientes. Por essa razão, a produção do primeiro corte foi inferior nos restantes tratamentos. Ao longo do ensaio, as maiores produções foram estando associadas aos tratamentos com condicionadores. O tratamento com zeólitos foi o que produziu maior quantidade de massa seca total ($3,76 \text{ g vaso}^{-1}$), o que está de acordo com a maior quantidade de nutrientes liberada no ensaio de lixiviação. A presença de biochar parece disponibilizar menor quantidade de nutrientes já que a produção total foi significativamente inferior à produção do tratamento SN MP Z.

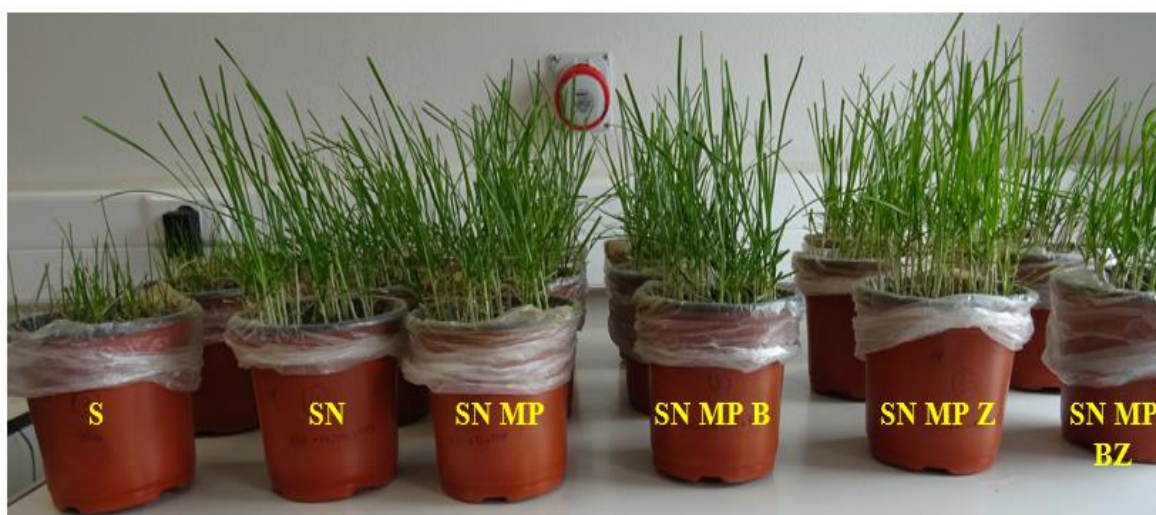


Figura 14 - Azevém no ensaio com solução de metais pesados, 90 dias após o plantio.

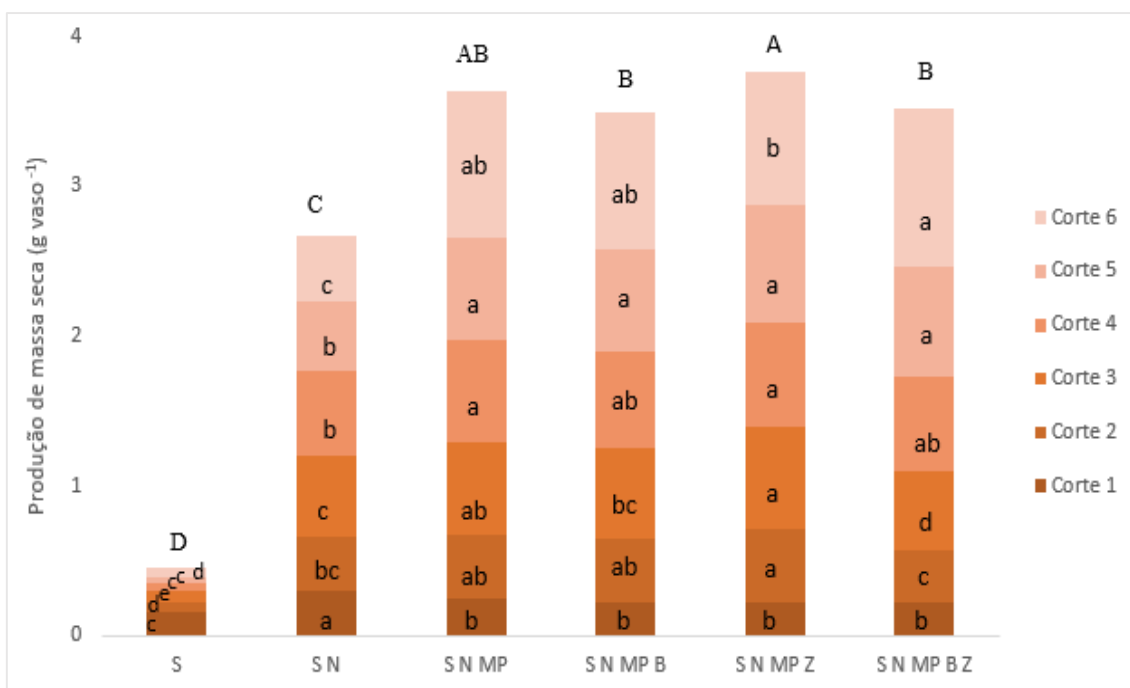


Figura 15 - Massa seca por corte e acumulada (g vaso⁻¹).

Letras minúsculas no interior indicam a diferença na produção entre cortes e maiúsculas sobre as colunas refletem as diferenças entre a produção total dos diferentes tratamentos verificadas pelo teste de comparação de médias de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$. Médias seguidas da mesma letra não são significativamente diferentes).

5.2.2.2. Exportação de elementos pela massa seca

Com relação à exportação dos macronutrientes, exposto na Tabela 18, percebe-se a influência dos zeólitos no aumento da disponibilidade do nutriente K para o azevém, pois os tratamentos contendo este produto tiveram maior absorção do metal pela biomassa. Assim, o tratamento SN MP Z teve exportação de K significativamente maior que os outros tratamentos (229,48 mg kg⁻¹), seguido do tratamento SN MP BZ com 202,48 mg kg⁻¹. Relativamente ao Ca, os tratamentos SN MP e SN MP B não diferiram estatisticamente entre si com relação à exportação do metal pelo azevém (cerca de 24 mg kg⁻¹), enquanto o tratamento S apresentou o menor valor de exportação (1,76 mg kg⁻¹). Para este nutriente, a maior quantidade de Ca exportado nas produções destes tratamentos poderá estar relacionada com um efeito de concentração do nutriente numa produção que foi menor relativamente à do tratamento SN MP Z. Já para o Mg, o tratamento com maior valor de exportação foi SN MP (25,45 mg kg⁻¹), o que leva a acreditar que os condicionadores imobilizaram algum deste elemento. O tratamento que apresentou o menor valor foi o tratamento S com 1,95 mg kg⁻¹.

Tabela 18 - Exportação dos macronutrientes (mg kg⁻¹).

Tratamento	Potássio	Cálcio	Magnésio
S	14,19 ± 0,5 e	1,76 ± 0,0 e	1,95 ± 0,0 e
SN	147,23 ± 8,3 c	14,31 ± 0,3 d	14,18 ± 0,9 d
SN MP	82,36 ± 3,5 d	24,05 ± 0,5 a	25,45 ± 0,6 a
SN MP B	82,66 ± 4,6 d	24,04 ± 1,0 a	22,87 ± 1,4 b
SN MP Z	229,48 ± 3,4 a	22,13 ± 0,1 b	18,70 ± 0,3 c
SN MP BZ	202,48 ± 4,9 b	20,46 ± 0,2 c	17,72 ± 0,5 c

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Com relação à exportação dos micronutrientes, apresentada na Tabela 19, percebe-se que o tratamento SN MP apresentou valores significativamente superiores de exportação de Fe, Mn e Cu, seguido dos tratamento contendo zeólitos. No caso do Zn, a significativamente maior quantidade exportada este associada ao tratamento SN MP Z.

No que respeita ao metais pesados, os valores de exportação de Cd e Ni, apresentados na Tabela 20, indicam que o tratamento SN MP Z aumentou significativamente a absorção destes metais pelo azevém. Apesar da diferença estatística, os valores de exportação do tratamento SN MP são próximos aos valores obtidos pelo tratamento SN MP Z. Com relação à exportação do Cd os menores valores de exportação foram obtidos pelos tratamentos SN MP BZ e por S.

Tabela 19 - Exportação dos micronutrientes (mg kg⁻¹).

Tratamento	Ferro	Manganês	Zinco	Cobre
S	0,05 ± 0,0 e	0,03 ± 0,0 e	0,02 ± 0,0 d	0,01 ± 0,0 c
SN	0,28 ± 0,0 d	0,31 ± 0,0 d	0,14 ± 0,0 c	0,05 ± 0,0 b
SN MP	0,42 ± 0,0 a	0,73 ± 0,1 a	0,16 ± 0,0 b	0,07 ± 0,0 a
SN MP B	0,32 ± 0,0 c	0,42 ± 0,0 c	0,16 ± 0,0 b	0,07 ± 0,0 ab
SN MP Z	0,35 ± 0,0 bc	0,63 ± 0,0 b	0,19 ± 0,0 a	0,07 ± 0,0 ab
SN MP BZ	0,36 ± 0,0 b	0,34 ± 0,0 cd	0,17 ± 0,0 b	0,06 ± 0,0 c

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tabela 20 - Exportação dos metais pesados (mg kg⁻¹).

Tratamento	Cádmio	Crômio	Níquel	Chumbo
S	0,00 ± 0,0 e	0,02 ± 0,0 b	0,07 ± 0,0 d	0,00 ± 0,0 b
SN	0,01 ± 0,0 c	0,15 ± 0,0 a	0,48 ± 0,0 c	0,01 ± 0,0 a
SN MP	0,02 ± 0,0 b	0,17 ± 0,0 a	0,62 ± 0,0 b	0,01 ± 0,0 a
SN MP B	0,02 ± 0,0 ab	0,15 ± 0,0 a	0,61 ± 0,0 b	0,01 ± 0,0 a
SN MP Z	0,02 ± 0,0 a	0,16 ± 0,0 a	0,70 ± 0,0 a	0,01 ± 0,0 a
SN MP BZ	0,00 ± 0,0 d	0,16 ± 0,0 a	0,61 ± 0,0 b	0,01 ± 0,0 a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não são significativamente diferentes pelo teste de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Para a exportação do Cr e Pb os valores de exportação não diferiram significativamente entre os tratamentos, exceto no tratamento S onde se obtiveram os menores valores de exportação.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Os resultados obtidos no ensaio de lixiviação com o uso de RSU compostado e com a solução de metais pesados apresentaram variação no comportamento de alguns elementos entre ensaios, resultado da influência da presença da matéria orgânica compostada. Roveda et al. (2014), que investigaram também a relação entre a matéria orgânica contaminada e a formação de complexos organometálicos observaram menor disponibilização de metais quando associado à matéria orgânica do que quando associado a compostos minerais.

A quantidade de macronutrientes (K, Na, Ca e Mg) lixiviada cai na segunda data, por um lado devido à perda ocorrida na primeira data mas também ao efeito de adsorção exercido pelos condicionadores zeólitos e biochar e pelo RSU. A partir da 3ª lixiviação nota-se um genérico aumento da quantidade lixiviada, resultado da libertação gradual dos elementos previamente retidos, em especial nos tratamentos com zeólitos. Tal comportamento deve estar relacionado com a capacidade dos zeólitos reterem estes cátions para depois os libertarem lentamente para o solo, funcionando como um fertilizante de libertação gradual (Ramesh e Reddy, 2011). Desta forma, os zeólitos contribuem para a redução de perdas dos nutrientes, sendo esta uma das principais funções da aplicação dos zeólitos no solo (Jakkula e Wani, 2018). Além disso, os resultados obtidos neste trabalho também estão de acordo com os de Jakkula e Wani (2018) na medida em que os zeólitos aumentaram a disponibilidade de K^+ no solo, atuando como uma reserva deste elemento.

A liberação dos macronutrientes por parte dos zeólitos associados à solução de metais pesados ou ao RSU pode ser explicada pela presença de Al^{3+} no lugar do Si^{4+} nos tetraedros da sua estrutura (substituições isomórficas), situação que gera um excesso de carga negativa, compensada por outros cátions, como K^+ , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} e que podem ser trocados por outros metais presentes no meio (Bish e Ming, 2001; Singh e Kalamdhad, 2019).

Com relação ao uso do biochar, tanto na presença das fontes de metais pesados quanto sozinho, percebe-se menor concentração de macronutrientes lixiviada, o que pode estar relacionado com a capacidade do biochar em retardar o processo de degradação da matéria orgânica nativa do solo, resultando na disponibilidade gradual dos cátions como

observado por Oshunsanya e Aliku (2016). Estes autores referem ainda que a duração do biochar no solo pode sofrer variações de acordo as condições do local, voltando a disponibilizar os elementos previamente retidos, ao longo do tempo. Acresce o facto de se tratar de um composto de elevada CTC, o que também contribui para a retenção dos elementos minerais do solo (Havlin et al., 2014). Também é de se notar que o uso de biochar e zeólitos juntos (SN MP BZ) aumentaram a imobilização dos macronutrientes, embora a imobilização esteja mais relacionada com a presença de biochar. Assim, a conjugação dos dois tipos de condicionadores pode ser estudada mais especificamente, no sentido de se perceber a forma de libertação gradual dos nutrientes, garantindo um fornecimento regular e impedindo a sua perda do solo por lixiviação.

A presença de RSU aumentou a liberação dos macronutrientes, o que pode ser justificado pelo seu conteúdo nestes elementos e por processos de mineralização da matéria orgânica, como observado por Singh e Kalamdhad (2019). Também é notável, de forma generalizada, o comportamento de maior liberação total dos macronutrientes pelo tratamento SN RSU quando comparado com os tratamentos com biochar ou zeólitos, apresentando alguma influência dos condicionadores. Os picos apresentados já nas datas finais do ensaio, tanto na presença do RSU como da solução dos metais pesados, devem estar relacionados à mineralização da matéria orgânica nativa do solo, pois a esta altura (mês de abril) o ambiente apresentava condições favoráveis ao processo (Brady e Weil, 2013).

Referente aos tratamentos sem a presença de condicionadores do solo (tratamentos S e SN) pode-se perceber a maior concentração dos macronutrientes lixiviados nas datas iniciais do ensaio, resultados de acordo com as observações de Ramesh e Reddy (2011) e Houben et al. (2013).

Com relação à lixiviação dos micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu), o Fe apresentou um comportamento de acordo com os resultados dos trabalhos de Silva e Ranno (2005) e Schimidt et al. (2013) que observaram que a variação nas condições do solo, como alagamento (comparável ao ensaio de lixiviação) resulta em um aumento da concentração de Fe^{2+} na solução do solo, visível já nas datas finais do ensaio, tornando-o solúvel e disponível. Tal fenómeno foi bastante perceptível no tratamento S. De forma geral, para o Fe, o ensaio utilizando a solução de metais pesados apresentou variação significativa entre os tratamentos, sendo que os que tinham condicionadores foram os que menos liberaram o metal. No ensaio com RSU praticamente não se verificaram diferenças significativas, o que indica que a matéria orgânica presente no composto não aumentou a

liberação deste metal. Milhome et al. (2018) observaram em seus estudos que a presença de matéria orgânica contribuiu para a retenção dos metais Fe e Mn, tal como o observado neste trabalho. O facto de a presença de RSU não aumentar a liberação de Mn e também de Zn deve estar associada à formação de complexos com a matéria orgânica ou com as substâncias húmicas presentes no composto, como observado por Singh e Kalamdhad (2019), reduzindo a mobilidade destes metais.

Já com relação ao ensaio utilizando a solução de metais pesados, percebe-se a imobilização destes metais pelos condicionadores, principalmente pelo biochar. Tal comportamento também foi relatado por Nardon (2015) quando utilizou um biochar produzido a partir de cascas de frutas.

Para o Cu foi observado comportamento parecido (com o Mn e o Zn) no ensaio utilizando a solução de metais pesados, onde se percebe a influência dos condicionadores na retenção dos metais. Singh et al. (2016) observaram a retenção de Cu pelos zeólitos, justificada pela alta CTC que este mineral apresenta. Deng et al. (2017) utilizaram biochar em diferentes valores de pH para verificar o comportamento na adsorção de cátions e observaram que para valores mais altos de pH a adsorção do Cu foi maior devido à desprotonação de grupos funcionais. Por outro lado, a presença de RSU aumentou a liberação de Cu, o que deve estar relacionado à grande quantidade do metal presente no composto, que foi liberado de acordo com sua degradação no solo.

Relativamente à lixiviação dos metais pesados, a começar pelo Cd, o perfil de lixiviação do Cd não revelou influência marcada da presença de RSU na quantidade lixiviada do solo a partir da segunda data. Os valores mais elevados podem estar relacionados com as características do próprio solo e dos nutrientes adicionados que potencializam as trocas de metais nos sítios de troca, nomeadamente na matéria orgânica nativa do solo. Para a quantidade total lixiviada, esta foi significativamente superior no caso do tratamento com RSU (SN RSU). Apesar das quantidades lixiviadas mais baixas, relativamente aos demais metais, de notar que a quantidade lixiviada relativamente à introduzida na forma de RSU teve os valores mais elevados, que variaram entre 63,5% no tratamento com biochar e 95,2% no tratamento com zeólitos (SN RSU Z). Dos elementos estudados, este metal apresentou a maior mobilidade. No ensaio com MP e na quantidade total lixiviada, o tratamento com biochar (SN MP B) apresentou a menor concentração, se comparada aos tratamentos com adição de metais, indiciando algum efeito de retenção deste metal. Mas à semelhança dos resultados registados no ensaio com RSU, este

elemento também foi o que sofreu maior lixiviação (entre 65% em SN MP B e 78% em SN MP BZ, a par de SN MP). Alguns autores referem que a textura do solo apresenta grande importância na redução do Cd^{2+} , de forma que solos argilosos apresentaram maior retenção deste metal que solos arenosos (Ramesh e Reddy, 2011). Outros, como Houben et al. (2013) afirmam que, de acordo com seus estudos, pelo uso do biochar, a redução da concentração de Cd foi de 2,5 vezes maior que no tratamento sem biochar. Fellet et al. (2011) e Beesley e Marmiroli (2011) também notaram redução na biodisponibilidade de Cd e de Pb após a aplicação do biochar. Este solo possui uma quantidade significativa de areia (54%) o que pode justificar a mobilidade deste metal neste solo. De qualquer forma estes resultados devem ser vistos com precaução, dadas as quantidades muito baixas detetadas.

No que respeita ao Cr também o RSU foi responsável pela introdução de maior quantidade deste metal no solo tendo sido o efeito mais visível em 6 DAM. A percentagem de Cr libertado por lixiviação variou entre 3,7 e 5,6% da quantidade introduzida no solo. De qualquer forma, percebe-se que a presença de RSU reduz ligeiramente a retenção deste metal, pois como já observado, a presença de matéria orgânica pode resultar em variação na dinâmica de adsorção dos metais. Kolodyn'ska et al. (2012) e Patra et al. (2017) em seus estudos relataram que a maior adsorção do Cr se dá em pH mais baixo e em biochar produzido em temperaturas mais baixas, sendo o oposto do observado para os outros metais. A temperatura em que o biochar é produzido afecta as características estruturais, morfológicas, elementares e as propriedades do biochar. Além disso, o comportamento heterogêneo do Cr principalmente no ensaio com RSU pode ser explicado pela capacidade do Cr em reagir em meios ácidos ou básicos (*anfotericidade*), aumentando sua mobilidade (Haroun et al., 2009). No ensaio com a solução MP a quantidade total lixiviada variou entre 2,8 e 3,2% da quantidade adicionada, o que revela um elevado poder de imobilização deste elemento quer do solo quer dos condicionadores em foco.

Também a maior quantidade de Ni lixiviada esteve maioritariamente associada aos tratamentos com RSU. Este composto mascarou o efeito da presença dos condicionadores, uma vez que também contribui para as trocas iónicas do solo por possuir igualmente elevada CTC (Mirsal, 2008). No entanto, comparando com a quantidade adicionada no RSU ($2,88 \text{ mg kg}^{-1}$) verifica-se que a quantidade total lixiviada neste período de 6 meses variou entre 28 e 31% da quantidade adicionada, tendo ficado retido à volta de 70%. No ensaio com MP, e tal como o esperado, a maior quantidade lixiviada

esteve associada à adição de metais sem biochar. Verificou-se um efeito significativo da presença deste condicionador na imobilização deste metal, já que, à exceção dos tratamentos sem adição de metais, foi a sua presença que esteve associada à menor quantidade de Ni lixiviado. A imobilização do Ni pelo biochar está de acordo com o estudo de Shen et al. (2017) em que os investigadores observaram que a rápida adsorção de Ni por diversos tipos de biochar é função da difusão intra-partículas, em que as partículas finas de biochar adsorvem os metais pesados mais rapidamente. As características do biochar, como porosidade, variam de acordo com o material de origem e as características do processo de pirólise (Lehmann e Joseph, 2015) com consequências na intensidade dos fenómenos de retenção de metais. Quando comparada a porcentagem de Ni retido neste ensaio, associado à presença de biochar ou zeólitos, verificou-se que, embora tenha sido adicionada maior quantidade na solução de metais ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$) comparativamente à quantidade aplicada na forma de RSU ($2,88 \text{ mg kg}^{-1}$) nota-se agora um efeito mais acentuado da presença destes condicionadores já que a quantidade lixiviada variou entre 8 (S N MP BZ) e 11% (S N MP Z), valores de perdas por lixiviação substancialmente mais baixos do que no caso do ensaio com RSU onde foi lixiviada uma quantidade que variou entre 28 e 31% do total adicionado.

Yang et al. (2019) observaram que a área superficial do biochar tem grande influência na retenção de Ni, pois além do aumento do pH, ocorre a precipitação do metal na superfície do biochar, sendo a adsorção química o principal factor relacionado à retenção deste metal pelo biochar. Também Shen et al. (2017) afirmam que a rápida adsorção de Ni por diversos tipos de biochar se deve à difusão intra-partículas, em que as partículas finas de biochar adsorvem os metais pesados mais rapidamente. Tais características também são decorrentes das condições adotadas no processo de pirólise. Os zeólitos, por sua vez apresentaram retenção significativa de Ni apenas quando aplicados sem fonte de metais pesados (SN Z). De forma geral, percebe-se que a presença de RSU mascarou o efeito dos condicionadores, retendo em média 70% de Ni nos tratamentos com RSU e condicionadores.

No caso do Pb a maior quantidade lixiviada esteve genericamente associada à presença de biochar e zeólitos em ambos os ensaios (RSU e MP). Foram os tratamentos com estes produtos que acumularam a maior quantidade de Pb lixiviado. Tal comportamento não está de acordo com as observações de outros investigadores. Haroun et al. (2009) observaram a imobilização dos metais pesados pelo uso do biochar em seus estudos, apresentando uma concentração 3,8 vezes menor de Pb que no solo controle.

Konkiene e Baltrenaite (2016) reportam a imobilização do Pb pelo biochar embora refiram também que a adsorção deste metal varia em função do tamanho dos poros do condicionador. De qualquer forma, em relação às 3,7 mg kg⁻¹ adicionadas com RSU, a quantidade lixiviada representou 8,7 (0,32 mg L⁻¹ no tratamento SN RSU) a 10,8% (0,40 mg L⁻¹ no tratamento SN RSU B). No caso do ensaio com MP, a quantidade total lixiviada representou valores que variaram entre 11,1% (S N MP B) e 15,4% (S N MP Z) da quantidade adicionada na solução de metais. De notar que a quantidade lixiviada em S N MP B não foi significativamente diferente dos tratamentos com e sem adição de metais pesados, resultado relacionado com a já identificada presença dos metais no solo.

6.2 ENSAIO BIOLÓGICO

Verificaram-se diferenças na quantidade total de biomassa produzida no ensaio biológico, no que respeita à presença ou ausência de RSU. Embora este composto tenha nutrientes na sua composição, verificou-se uma menor disponibilidade de nutrientes que se deve a dois factos: o primeiro está relacionado com a elevada CTC deste material compostado já que se trata do componente do solo mais eletronegativo (Osman, 2013). A adição de matéria orgânica ao solo contribui para o aumento da quantidade de cargas negativas que adsorveram os nutrientes adicionados na forma de fertilizantes, reduzindo a sua disponibilidade a curto prazo. A sua disponibilidade para as plantas vai depender de fenómenos de troca e dos próprios mecanismos de absorção nas raízes. Por outro lado, a disponibilidade para as plantas dos nutrientes do composto orgânico depende da atividade microbiana que atua lentamente neste material estabilizado, decompondo-o a uma taxa média de 2% ao ano. Por este motivo a matéria orgânica é considerada um componente que influencia o comportamento dos contaminantes no solo (Pepper e Brusseau, 2006) e também um fertilizante de liberação gradual dos nutrientes, de acordo com os pressupostos de Trenkel (2010), já referidos.

Assim, no ensaio com RSU, a produção foi mais elevada quando se aplicaram os nutrientes na forma mineral sem adição de RSU ou condicionadores, situação esta já constatada em vários trabalhos de outros investigadores que verificaram que a presença de matéria orgânica realiza a liberação mais lenta dos nutrientes (Dammato Junior et al., 2006 e Cunha et al., 2015). Rodrigues et al. (2010) e Hric et al. (2016) também registaram

valores superiores de produção de biomassa nos tratamentos utilizando fertilizantes minerais, comparado com a aplicação de fertilizantes na forma orgânica.

Nos tratamentos com RSU as produções foram ligeiramente superiores no último corte, o que poderá estar relacionado então com fenómenos de mineralização da matéria orgânica que libertou maior quantidade de nutrientes, como já havia sido constatado no ensaio da lixiviação. De notar que nesta altura as condições ambientais eram mais favoráveis à atividade microbiana (nomeadamente em termos de temperatura).

Apesar disso, a adição de matéria orgânica ao solo resulta em propriedades mais favoráveis para o desenvolvimento vegetal já que tem a capacidade de repor macro e micronutrientes necessários às plantas, além de conferir melhor estrutura ao terreno, aumentando sua fertilidade, sendo importante sua manutenção no solo. Além disso, ajudam a controlar a disponibilidade de nutrientes adicionados na forma de fertilizantes minerais, que disponibilizam os nutrientes em altas concentrações, muitas vezes altamente solúveis e que podem ser rapidamente absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados com maior facilidade (Ronquim, 2010).

No caso do ensaio onde foi aplicada a solução de metais pesados apenas com os condicionadores biochar e zeólitos verificou-se que a adição dos metais pesados estimulou a troca iónica com os elementos nutrientes, já que a disponibilidade de nutrientes na solução do solo depende também da quantidade de elementos presentes que estimulam os processos de adsorção e dessorção dos locais de troca (Havlin et al., 2014). Estes fenómenos resultaram nas produções mais elevadas. Por outro lado, a produção dos tratamentos com adição de nutrientes e condicionadores significativamente mais baixa (ainda assim significativamente mais elevada que no tratamento SN) verificou-se no tratamento com adição de biochar. A presença de biochar no solo aumenta o teor de carbono orgânico do solo, o que de alguma forma poderá consituir um efeito semelhante ao da adição de matéria orgânica já discutido e que justifica os resultados obtidos. Ok et al. (2016) referem que a adição de biochar aumenta a fertilidade do solo e constitui um dos principais meios para o sequestro de carbono da atmosfera. Albuquerque et al. (2013) observaram vários efeitos positivos associados à adição de biochar ao solo, refletidos no aumento significativo da capacidade de campo, ou seja, na disponibilidade de água para as plantas, e na redução a densidade do solo, o que facilita a penetração das raízes. Estes autores também observaram menor produção de biomassa nas plantas crescidas em solo com biochar, mas foi notado aumento da produção de sementes. No caso do azevém, neste

estudo e como informação complementar, notou-se o desenvolvimento de flores somente nos vasos onde o biochar foi aplicado (tratamentos SN MP B e SN RSU B).

A aplicação de zeólitos contribuiu para maior produção de biomassa, comparada com a aplicação de biochar. Diversos estudos mostram os benefícios da aplicação de zeólitos na agricultura. Cairo et al. (2017) estudaram a influência da aplicação de zeólitos na produção de cana-de-açúcar e observaram que a aplicação desses minerais combinada a fertilizantes orgânicos originaram os maiores valores de produção. O comportamento deve estar relacionado com melhorias na estrutura do solo. Além disso, os autores observaram ainda que houve melhor aproveitamento da água da chuva pela planta, pela maior capacidade de retenção de água do solo, considerando benéfica a aplicação de zeólitos em solos áridos ou semi-áridos. De acordo com Bish e Ming (2001) o uso de zeólitos vem sendo sugerido como técnica para aumentar a eficiência das fertilizações, para além de reduzir a lixiviação de nutrientes. Os nutrientes essenciais às plantas sofrem trocas nos sítios de troca dos zeólitos e são disponibilizados lentamente.

Desta forma, é reforçada a utilidade da aplicação de algum condicionador ao solo de forma a otimizar a aplicação dos nutrientes na forma de fertilizantes como foi verificado por outros autores (Cunha et al. 2015; Hayyat et al., 2016), sendo esta uma das principais funções da aplicação dos zeólitos no solo (Jakkula e Wani, 2018).

Os resultados diferenciados nos valores de produção dos ensaios refletiram-se na quantidade de nutrientes exportada, ou seja, na quantidade de nutrientes acumulada na matéria seca.

Com relação à exportação dos macronutrientes (K, Ca e Mg) o resultado mais relevante a assinalar é o aumento da quantidade de K exportada nos tratamentos com zeólitos. Damian et al. (2013) em seus estudos observaram que a presença de clinoptilolite, associada ou não à matéria orgânica, aumenta a disponibilidade de K no solo devido à substituição deste metal por outros cátions na estrutura dos zeólitos. Já com relação ao biochar percebe-se menor exportação deste elemento, quando comparado aos zeólitos. Uma explicação para a imobilização do K são as trocas iônicas que ocorrem nos grupos carboxílicos presentes na superfície do biochar (Hassan e Carr, 2018). A presença de RSU também tem associada uma exportação elevada de K para a biomassa do azevém e deve estar associada quer ao conteúdo do composto em RSU, quer à atração do K^+ para os locais de troca negativamente carregados, presentes na superfície do húmus, sendo este trocável e prontamente disponibilizado para as plantas (Brady e Weil, 2013).

Comportamento semelhante foi observado para o Ca e Mg, com exceção dos tratamentos com RSU onde se verificaram menores valores de exportação. Estes resultados devem estar relacionados com maior absorção de K^+ pelo azevém. Brady e Weil (2013) explicam que o alto consumo de K^+ pode reduzir a absorção de Ca^{2+} e Mg^{2+} , o que pode resultar em desequilíbrios nutricionais, facto que também pode estar associado ao menor crescimento das plantas dos tratamentos contendo RSU. Estas diferenças mantiveram-se também no ensaio com adição de MP, onde a presença de zeólitos, e por isso a existência de maior quantidade de K, tem associadas as exportações significativamente mais reduzidas de Ca e Mg. De qualquer forma, as gramíneas, onde se inclui o azevém, possuem valores baixos de CTC radicular e por isso absorvem preferencialmente iões monovalente, como é o caso do ião K^+ (Marschner, 2012).

Já com relação aos micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu) notou-se que, de uma forma geral, a presença de metais pesados (solução de metais pesados ou o RSU compostado) aliado aos condicionadores reduziu a exportação destes metais, já que foi o tratamento SN MP que apresentou os maiores valores de exportação destes micronutrientes. Aparentemente a presença de metais pesados resultou numa disputa nos sítios de troca dos condicionadores, reduzindo a exportação dos micronutrientes. Além disso, SN B e SN Z (tratamentos sem aplicação de metais pesados) apresentaram exportação significativa de Fe e Cu. Chen et al. (2018) referem que o biochar tem capacidade para adsorver pequenas quantidades de Cu^{2+} e Zn^{2+} . Tal comportamento foi notado neste ensaio, onde os tratamentos contendo biochar apresentaram, de forma geral, menor quantidade de Cu e Zn exportados na biomassa de azevém. É de se lembrar que esses dois metais são considerados micronutrientes para as plantas pois são necessários em pequenas quantidades (em grandes quantidades podem ser tóxicos) (Brady e Weil, 2013).

A menor exportação dos micronutrientes nos tratamentos com RSU também deve estar associada à sua retenção pela matéria orgânica compostada. A formação de quelatos com Fe, Mn, Zn e Cu faz com que esses metais sejam disponibilizados gradualmente, de acordo com sua estabilidade, que está relacionada com a tenacidade com que um ião metálico está ligado ao quelato (Brady e Weil, 2013). Com relação aos zeólitos, Fosso-Kankeau et al. (2014) observaram que a presença de macronutrientes influencia a adsorção de Cu^{2+} devido à disputa nos locais de troca. Essa relação foi observada neste trabalho, pois o tratamento SN MP Z apresentou menor exportação de Ca e Mg e maior de Cu, acontecendo o inverso com SN RSU Z, em comparação com os restantes tratamentos.

Por fim, relativamente aos metais pesados, a começar pelo Cd, no ensaio com RSU compostado não se registaram grandes diferenças entre os tratamentos, mostrando que a presença de RSU não aumentou a liberação deste metal. Já no ensaio utilizando a solução de metais pesados, o uso de biochar e zeólitos juntos foi eficiente na retenção deste metal, mas o uso individual dos condicionadores apresentou comportamento oposto ao esperado, aumentando a exportação deste metal pesado pelo azevém. Em seus estudos, Park et al. (2011) observaram que a presença de biochar reduziu em cerca de 80% a acumulação de Cd nas folhas de mostarda. Tian et al. (2017) também obtiveram resultados semelhantes, onde, quanto maior a dose de biochar aplicada ao solo, menor absorção de Cd pelas plantas. Damian et al. (2013) presenciaram aumento e posterior queda das concentrações de Cd no azevém quando aplicado zeólitos ao solo. Os autores também observaram que a maior quantidade de metais pesados ficou retida nas raízes das plantas, que funciona como uma barreira para a movimentação dos metais pesados para as partes aéreas da planta. No entanto, por vezes, as raízes podem liberar ácidos, facilitando a solubilização dos compostos e a movimentação dos metais. Já Selim (2011) afirma que a complexação e adsorção dos metais pesados pelas substâncias húmicas, como ácidos fúlvicos, reduzem a disponibilidade dos metais pesados no solo. No entanto, as concentrações registadas na matéria seca são muito baixas o que torna difícil tirar conclusões inequívocas sobre o efeito destes condicionadores na quantidade exportada deste metal.

Com relação ao Cr, os tratamentos em que se utilizou a solução de metais pesados apresentaram comportamentos semelhantes. No ensaio com RSU nota-se retenção por parte do biochar no tratamento SN RSU B. A menor exportação deve estar associada à capacidade do biochar em realizar trocas catiônicas, como já citado acima e da matéria orgânica em se ligar aos metais. No que respeita ao Ni, nota-se também um comportamento oposto ao esperado, onde os zeólitos em SN MP Z e SN Z e o biochar em SN B aumentaram a exportação deste metal para o azevém, enquanto a presença de RSU reduziu a exportação. Roveda et al. (2014) mencionam a formação de complexos entre Ni e a matéria orgânica, onde a aplicação de composto orgânico contaminado por Ni aumentou a retenção deste metal, não o deixando disponível às plantas. Ou seja, embora o composto possa ser uma fonte deste metal, tem também papel de imobilizador de Ni.

Para o Pb, os tratamentos não apresentaram diferenças significativas, mesmo na presença das duas fontes de metais pesados. Apesar disso, as quantidades exportadas foram próximas às quantidades exportadas pelos tratamentos S e SN, onde não foram adicionados metais pesados ao solo (somente as quantidades de Pb já contidas no solo).

Onder et al. (2006) realizaram o plantio de azevém em solos com diferentes concentrações de metais pesados e observaram que a quantidade de Pb contida na planta foi sempre inferior à contida no solo, mesmo com altas concentrações do metal. Nascimento et al. (2014) que estudaram as respostas de diferentes gramíneas à presença de Pb, observaram que as plantas que absorveram maior quantidade do metal apresentaram menor crescimento, mas que foram encontradas maiores concentrações do metal nas raízes das plantas, sendo estes órgãos locais preferenciais de acumulação. Raskin et al. (1997) explicam que alguns metais são insolúveis, como o Pb, e não conseguem se mover livremente no sistema vascular da planta, pois podem ser imobilizados no apoplasto e simplasto (estruturas relacionadas com o movimento da seiva nas raízes das plantas) pela formação de sulfatos, carbonatos e fosfatos precipitados.

Por outro lado, a resistência do azevém (*Lolium multiflorum* L.) aos metais pesados foi relatada por Klumpp et al. (2009). Os autores observaram que esta é uma planta utilizada como bioindicador de elementos traços por apresentar alta capacidade de acumulação de substâncias tóxicas sem apresentar lesões visíveis. Esta é uma das razões para diversos estudos analisarem a tolerância do azevém aos metais pesados com o objetivo de o utilizar na fitorremediação de solos contaminados (Klumpp et al., 2009).

7. CONCLUSÕES

Neste estudo foram implementados dois ensaios, um de lixiviação e um de plantio de biomassa, de forma a avaliar os objetivos propostos inicialmente, que se resumem na avaliação do efeito da aplicação de condicionadores do solo (RSU compostado, biochar e zeólitos) na biodisponibilidade de metais. Como principais conclusões podem destacar-se as seguintes:

i) No ensaio de lixiviação, a presença de RSU aumentou a liberação dos macronutrientes K, Na, Ca e Mg. O composto mascarou a ação dos condicionadores biochar e zeólitos que, quando aplicados isoladamente, imobilizaram maiores quantidades destes metais, com o biochar a revelar maior capacidade de retenção. O uso dos dois condicionadores juntos apresentou resultados satisfatórios em termos destes nutrientes, referente a libertação gradual.

Com relação aos micronutrientes e metais pesados, o RSU não apresentou grande influência na liberação destes, com exceção do Cu e Ni, pois verificou-se maior quantidade liberada na presença deste produto. A aplicação de RSU ao solo deve, por isso, ser acompanhada de uma monitorização dos níveis destes metais no solo. Na ausência de RSU os condicionadores biochar e zeólitos imobilizaram maiores quantidades destes metais com maior imobilização de K, Na, Mg, Ca, Mn e Pb por parte do biochar e maior imobilização de Fe e Cd por parte dos zeólitos. Os maiores valores lixiviados estiveram associados à presença da solução de metais pesados sem os condicionadores e ao tratamento S. A adição destes condicionadores parece ser então uma alternativa para a redução da quantidade lixiviada destes metais.

ii) Com relação à produção de biomassa, os tratamentos com RSU apresentaram menores produções devido à liberação mais lenta dos nutrientes. No entanto, o facto de ter disponibilizado maior quantidade dos macronutrientes faz dele um fertilizante, ainda que de libertação gradual. O mesmo aconteceu para os tratamentos com biochar. Os zeólitos apresentaram disponibilização mais rápida dos nutrientes para as plantas, o que se refletiu numa maior produção. Também se nota que os maiores valores de produção estão relacionados com os tratamentos de fertilização mineral, que apesar de disponibilizar maiores quantidades de nutriente, as perdas também são mais elevadas.

Do ponto de vista da nutrição das plantas, os zeólitos parecem libertar os nutrientes mais de acordo com o ritmo de absorção, funcionando como fertilizantes de libertação lenta. O mesmo se pode dizer relativamente ao biochar mas a retenção aparentemente

mais forte dos metais por este condicionador pode limitar a quantidade de nutriente disponível para as plantas.

No que respeita à exportação de nutrientes, a quantidade exportada acompanhou a produção, ou seja, quanto maior a produção maior foi a exportação de nutrientes. Por isso os tratamentos com RSU e biochar apresentaram os valores mais baixos.

Portanto, por meio deste trabalho notou-se que a aplicação de RSU não apresentou grande influência na liberação de Cd, Cr e Pb e reduziu a exportação de Ni, apesar de aumentar a lixiviação deste último. O RSU tem caráter de condicionador do solo uma vez que apresentou imobilização de determinados metais além da liberação gradual de nutrientes. Os condicionadores biochar e zeólitos também apresentaram liberação gradual dos nutrientes, destacando-se o biochar, que apresentou maior imobilização tanto na lixiviação como na produção de biomassa, enquanto a aplicação dos zeólitos resultou em maior produção de massa seca. Os condicionadores apresentaram retenção dos metais pesados, de forma geral, de Cd, Cr e Ni.

REFERÊNCIAS

- Abbaspour, A., Golchin, A. (2011). Immobilization of heavy metais in contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite. *Environ. Earth Sci.*, 63:935-943.
- Akimkhan, A. M. (2012). Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite. Chapter 10. *Intech Open*. 261-282.
- Alburquerque, J. A., Salazar, P., Barrón, V., Torrent, J., del Campillo, M. C., Gallardo, A., Villar, R. (2013). Enhanced wheat yield by biochar addition under diferente mineral fertilization levels. *Agron. Sustain. Dev.*, 33:475-484.
- Aller, F. (2016). Biochar properties: transport, fate, and impact. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec. Journal*, 46:14-15, 1183-1926.
- Almeida, B. G. (2008). Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo. Piracicaba: Universidade de São Paulo. Tese de doutoramento. 104 p.
- APA - Agência Portuguesa Do Ambiente. (2018). Resíduos Urbanos: Relatório Anual 2017. Amadora.
- Arao, T., Ishikawa, s., Muramaki, M., Abe, K., Maejima, Y., Makino, T. (2010). Heavy metal contamination of agricultural soil contermesures in Japan. *Paddy Water Environ.*, 8:247-257.
- Beesley, L., M. Marmiroli. (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, cádmium and zinc by biochar. *Environ. Pollut.*, 159:474-480.
- Bezerra, P. S. S.; Takiyama, L. R.; Bezerra, C. W. B. (2009). Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amaz.*, 39(3):639-648.
- Bish, D. L.; Ming, D. W. (2001). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. *Reviews in Mineralogy*, v.45. 670 p.
- Brady, N. C.; Weil, R. R. (2013). Elementos da Natureza e Propriedades dos solos. 3. ed. Bookman. 627 p.
- Cairo, P. C., Armas, J. M., Artiles, P. T., Martin, B. D., Carrazana, R. J., Lopez, O. R. (2017). Effects of zeolite and organic fertilizers on soil quality and yield of sugarcane. *AJCS*, 11(06):733-738.
- Campos, M. C. C. (2010). Atributos dos solos e risco de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiência*, Guarapuava, 6(3):547-565.
- Chen, D., Liu, X., Bian, R., Cheng, K., Zhang, X., Zheng, J., Joseph, S., Crowley, D., Pan, G., Li, L. (2018). Effects of biochar on availability and plant uptake of heavy metals – A meta-analysis. *Journal Environ. Manage.*, 222:76-85.

Cooper, M., Zanon, A. R., Reia, M. Y., Morato, R. W. (2010). Compostagem e reaproveitamento de resíduos orgânicos agroindustriais: teórico e prático. Série Produtor Rural, Edição Especial. Piracicaba: USP/ESALQ, 35 p.

Cunha, T. J., Mendes, A. M. S., Giongo, V. (2015). Capítulo 9: Matéria orgânica do solo. (ALICE). Recurso Solo: propriedades e usos: São Carlos. Cubo.

Damian, F., Damian, G., Lacatusu, R., Postolache, C., Iepure, G., Jelea, M., Nasui, D. (2013). The Heavy Metals Immobilization in Polluted Soils from Romania by the Natural Zeolites. Carpath. J. Earth and Env., 8(4):231-250.

Dammato Junior, E. R., Villas Bôas, L. V., Leonel, S., Fernandes, D. M. (2006). Alterações em propriedades de solos adubados com doses de compost orgânico sob cultivo de bananeira. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal, 28(3):546-549.

Decreto-Lei n.º 73/2011 do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.

Decreto-Lei n.º 103/2015 de 15 de junho. Diário da República nº 114/2015 – Série I. Ministério do Ambiente, Lisboa.

Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B. (2017). Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. J. Colloid Interface Sci., 15:506:355-364.

Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. (2009). Physical Properties of Biochar. In: Lehmann, J. and Joseph, S., Eds., Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Earthscan, London, 13-32.

Duarte, A. C., Cachada, A., Rocha-Santos, T. (2017). Soil Pollution: From Monitoring to Remediation. 1. ed. Elsevier, 2017. 312 p.

EEA - European Environment Agency (2014). Progress in management of contaminated sites. Copenhagen.

Epstein, E. (1997). The Science of composting. 1. ed. Florida: CRC Press LLC.

Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci., 280:309-314.

FAO & ITPS. Food and Agriculture Organization of the United Nations & Intergovernmental Technical Panel on Soils. (2015). Status of the World's Soil Resources (SWSR) - Main Report. Rome, Italy.

Fellet, G., L. Marchiol, G. Delle Vedove and A. Peressotti. (2011). Application of biochar on mine: Effects and perspectives for land reclamation. Chemosphere, 83:1262-1267.

Fijałkowski, K., Kacprzak, M., Grobelak, A., Placek, A. (2012). The influence of selected parameters on the mobility of heavy metals in soils. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 15(1):81-92.

- Fischer, D., Glaser, B. (2012). Synergisms between compost and biochar for sustainable soil amelioration. *Intech Open*, 167-198.
- Fitzpatrick, E. A. (1986). *An Introduction to Soil Science*. 2. ed. Longman Scientific & Technical.
- Fosso-Kankeu, E.; Reitz, M.; Waanders, F. (2014). Selective Adsorption of Heavy and Light Metals by Natural Zeolites. 6th Int'l Conf. Of Green Technology, Renewable Energy and Environmental Engg. (ICGTREEE'2014). Cape Town (SA). 167-170.
- Ghazavi, R. (2015). The application effects of natural zeolite in soil runoff, soil drainage and some chemical soil properties in arid land area. *IJIAS*, 13(1):172-177.
- Giller, K. E., Witter, E., McGrath, S. P. (2009). Heavy metals and soil microbes. *Soil Biol Chem.*, 41:2031-2037.
- Glisic, I. P., Milosevic, T. M, Glisic, I. S., Milisevic, N. T. (2009). The effect of natural zeolites and organic fertilisers on the characteristics of degraded soils and yield of crops grown in wester Serbia. *Land Degrad. Dev.*, 20:33-40.
- GSST - Glossary of Soil Science Terms. (2008). Soil Science Society of America, Inc. Madison, WI, USA.
- Gworek, B. (1992). Lead inactivation in soils by zeolites. *Plant Soil*, 143:71-74.
- Haroun, M., Idris, A., and Omar, S. (2009). Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. *J. Hazard. Mater.*, 65:111–119.
- Hassan, M. M., Carr, C. M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209:201–219.
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., Beaton, J. D. (2014). *Soil fertility and nutrient management: An introduction to nutrient management*. 8th ed. Pearson, Upper Saddle River, New York.
- Hayyat, A., Javed, M., Rasheed, I., Ali, S., Shahid, M. J., Rizwan, M., Javed, M. T., Ali, Q. (2016). Chapter 14: Role of Biochar in Remediating Heavy Metals in Soil.. 421-438.
- Heredia, W., Peirano, P., Borie, G., Aguilera, M. (2002). Soil Organic Matter – Metal Interactions in Chilean Volcanic Soils Under Different Agronomic Management. *Commun. Soil Sci. Plan.*, 33:13-14.
- Houben, D., Evrard, L., Sonnet, P. (2013). Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cádmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, 92:1450-1457.

Hric, P., Jančovič, J., Kovár, P., Vozár, L. (2016). The comparison of organic and inorganic fertilizers influence on selected indicators of turf growth-production process. *Acta Agric. Slov.*, 107(2):373-383.

Huang, P. M., Li, Y., Sumner, M. E. (2012). *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes*. 2 ed. CRC Press.

IAPMEI – Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação. (2015). *Sistemas de Incentivo à Economia Circular*. Comissão Europeia. Luxemburgo.

IARC – International Agency for Research on Cancer. (2019). *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-24*.

INE - Instituto Nacional De Estatísticas. (2016). *Estatísticas dos Resíduos 2014*. Edição 2016. Lisboa.

IUPAC - International Union of Pure Applied Chemistry. (2002). “Heavy Metals” – A Meaningless Term? *Pure Appl. Chem.*, 74(5):793-807.

Jakkula, V. S., Wani, S. P. (2018). Zeolites: Potential soil amendments for improving nutrient and water use efficiency and agriculture productivity. *Chem. Commun.*, 8:119.

Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *Brit. Med. Bull.*, Oxford, 68:167-182.

Jha, B.; Singh, D. N. (2016). Chapter 2: Basic of zeolites. In: *Fly Ash Zeolites*. Springer Science+Business Media Singapore. 5-31.

Kiehl, E. J. (2002). *Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto*. 3. ed. Piracicaba. 171 p.

Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Breuer, J., Vergne, F., Sanz, M. J., Rasmussen, S., Ro-Poulsen, H., Artola, A. R., Penuelas, J., He, S., Garrec, J. P., Calatayud, V. (2009). Airborne trace element pollution in 11 European cities assessed by exposure of standardised ryegrass cultures. *Atmos. Environ.*, 43:329-339.

Kołodyn´ska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapin´ski, W., Hubicki, Z. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Eng. J.*, 197:295-305.

Konkiene, J., E. Baltreinaite, E. (2016). Biochar as adsorbent for removal of heavy metals ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from aqueous phase. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13:471-482.

Kumar, D., Srikantaswamy, S. (2014). Factors Affecting on Mobility of Heavy Metals in Soil Environment. *IJSRD*, 2(03).

Leal, M. F. C. (1996). *Determinação de Metais Pesados em Água do Mar e Algas Macroscópicas da Costa Norte de Portugal*. Dissertação de Mestrado (Química). Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto.

- Lehmann, J., Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. 2. ed. Derby: Saxon Graphics Ltd. 438 p.
- Lehmann, J., Silva Jr., J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon Basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil*, 249:343–57.
- Marschner, P. (2012). *Marschner's Mineral Nutrition of higher plants*. 3d. ed. Elsevier Ltd. 651 p.
- Martin, S., Griswold, W. (2009). *Human Health Effects of Heavy Metals*. Environmental Science and Technology Briefs for Citizens. HSRC, 1-6.
- Martins, C. A. S., Nogueira, N. O., Ribeiro, P. H., Rigo, M. M., Candido, A. O. (2011). A dinâmica de metais traço no solo. *R. Bras. Agroci.*, 17(3-4):383-391.
- Milhome, M. A. L., Holanda, J. W. B., de Araújo Neto, J. R., do Nascimento, R. F. (2018). Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. *RVQ*, 10(1).
- Mirsal, I. A. (2008). *Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation*. 2. ed. Berlim: Springer. 309 p.
- Nardon, C. A. (2015). Immobilisation of arsenic, copper, manganese and lead in gold mine tailings by oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars. Master dissertation, Universiti Putra Malaysia.
- Nascimento, S. S., Silva, E. B., Alleoni, L. R. F., Graziotti, P. H., Fonseca, F. G., Nardis, B. O. (2014). Availability and accumulation of lead for forage grasses in contaminated soils. *J. Soil Sci. Plant Nut.*, 14(4):783-802.
- Ok, Y. S., Uchimiya, S. M., Chang, S. X., Bolan, N. (2015). *Biochar: production, characterization, and applications*. 1. ed. CRC Press.
- Onder, S., Dursun, S., Gerzin, S., Demirbas, A. (2006). Determination of Heavy Metals Pollution in Grass and Soil of City Centre Green Areas (Konya, Turkey). *Polish J. of Environ. Stud.*, 16(1):145-154.
- Oshunsanya, S. O., Aliku, O. (2016). Chapter 6: Biochar Technology for Sustainable Organic Farming. In: *Organic Farming: A Promising Way of Food Production*. IntechOpen. 111-129.
- Osman, K.T. (2013). *Soils. Principles, properties and management*. Springer. 272 p.
- Pansini, M. (1996). Natural Zeolites as cations exchangers for environmental protection. *Mineral Deposita*, 31:563-575.
- Park, J. H., Choppala, G., Bolan, N. S., Chung, J. W., Chuasavathi, T. (2011). Biochar Reduces the Bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil.*, 348:439-451.

Patra, J. M., Panda, S. S., Dhal, N. K. (2017). Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review. IJRBS, 6(1):1-7.

Pepper, I. L., Brusseau, M. L. (2006). Physical-Chemical Characteristics of Soils and The Subsurface. In: Pepper, J.L., Gerba, C.P., Bruseau, M. Eds. Environmental & Pollution Science, Elsevier, Inc.

Pepper, I. L., Gerba, C. P., Brusseau, M. L. (1996). Pollution Science. 1. ed. Academic Press. 397 p.

PERSU - Plano Estratégico Para Os Resíduos Urbanos. (2014). PERSU 2020 “Uma fonte renovável de recursos”.

Porta Casanellas, J., Reguerín, M. L-A, Laburu, C. R. (2003). Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 3ª ed. Ediciones Mundi-Prensa.

PROSAB - Programa De Pesquisa Em Saneamento Básico. (1999). Manual prático para a compostagem de biossólidos. Rio de Janeiro. 84p.

Ramesh, K., Reddy, D. D. (2011). Chapter 4: Zeolites and their potential uses in agriculture. Adv. Agron., 113:219-241.

Raskin, I., Smith, R. D., Salt, D. E. (1997). Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. Curr. Opin. Biotechnol., 8:221-226.

Regulamento 2003/2003 Do Parlamento Europeu E Do Conselho de 13 de Outubro de 2003. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, Luxemburgo, 22 nov. 2003.

Resíduos Do Nordeste. (2019). Corretivo Orgânico FERTI TRÁS-OS-MONTES.

Rhodes, C. J. (2007). Zeolites: Physical Aspects and Environmental Applications, Annual Reports Program Section “C”: J. Phys. Chem. A., 103:287.

Rhodes, C. J. (2010). The Properties and Applications of Zeolites. Science Progress, 93(3):1-63.

Ribeiro, M. A. C. (2013). Contaminação do Solo por Metais Pesados. Lisboa: Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Dissertação de Mestrado (Engenharia do Ambiente).

Rodrigues, M. A, Santos, H., Ruivo, S., Arrobas, M. (2010). Slow-release N fertilisers are not an alternative to urea for fertilisation of autumn-grown tall cabbage. Eur. J. Agron., 32(2):137-143.

Ronquim, C. C. (2010). Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 8. Embrapa Monitoramento por Satélite. Campinas. 30 p.

- Roveda, L. F., Cuquel, F. L., Motta, A. C. V., Melo, V. F. (2014). Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 18(8):819-825.
- Rowell, D.L. (1994). *Soil Science. Methods & Applications*. Harlow: Longman Group UK.
- Santos, J. Q. (2015). *Fertilização, Fundamentos agroambientais da utilização dos adubos e corretivos*. Publindústria.
- Schmidt, F., Fortes, M. A., Wesz, J., Buss, G. L., Sousa, R. O. (2013). Impacto do manejo da água na toxidez por ferro no arroz irrigado por alagamento. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:1226-1235.
- Schmidt, H. (2008). *Ways of making Terra-Preta: Biochar Activation*. Ithaka-Journal.
- Selim, H. M. (2011). *Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone*. CRC Press, Taylor & Francis Group. 298 p.
- Shaw, J. (1989). *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. 1 ed. CRC Press. 286 p.
- Shen, Z., Zhang, Y., McMillan, O., Jin, F., Al-Tabaa, A. (2017). Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24:12809-12819.
- Sherene, T. (2010). Mobility and Transport of Heavy Metals in Polluted Soil Environment. *Biological Forum – An International Forum*, 2(2):112-121.
- Silva, L. S., Ranno, S. K. (2005). Calagem em solos de várzea e a disponibilidade de nutrientes na solução do solo após alagamento. *CR*, 35(5):1054-1061.
- Singer, M. J., Munns, D. N. (2002). *Soils an Introduction*. 5. ed. Prentice Hall.
- Singh, J., Kalamdhad, A. S. (2019). Bioavailability, leachability, chemical speciation, and bioremediation of heavy metals in the process of composting. CRC Press, Taylor & Francis Group. 171 p.
- Singh, J., Kalamdhad, A. S., Lee, B. (2016). Effects of Natural Zeolites on Bioavailability and Leachability of Heavy Metals in the Composting Process of Biodegradable Wastes. InTechOpen.
- SIPS - School Integrative of Plant Science. (2017). *Comprehensive Assessment of Soil Health*. 3. ed. New York: Cornell University.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2005). *Fundamentos De Química Analítica*. Tradução Da 8ª edição norte americana. Thomson. 1124 p.

Taraqqi-A-Kamal, A. (2013). A review of the sciences and concepts of biochar: its environmental and agronomic benefits and potential role in food security through the mitigation of climate change impacts and the sustainable soil management. Thesis for Master degree.

Terra Filho, M., Kitamura, S. (2006). Câncer pleuropulmonar ocupacional. J. Bras. Pneumol., 32:60-68.

Tian, D., Liu, A., Xiang, Y. (2017). Chapter 4: Effects of Biochar on Plant Growth and Cadmium Uptake: Case Studies on Asian Lotus (*Nelumbo nucifera*) and Chinese Sage (*Salvia miltiorrhiza*). IntechOpen.

Thies, J. E., Rillig, M. (2009). Characteristics of biochar: Biological Properties. In: Lehmann, J. and Joseph, S., Eds., Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Earthscan, London, 13-32.

Trenkel, M. E. (2010). Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. IFA - International Fertilizer Industry Association, Paris, France.

Van-Camp. L., Bujarrabal, B., Gentile, A-R., Jones, R.J.A., Montanarella, L., Olazabal, C. and Selvaradjou, S-K. (2004). Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

Vaněk, A., Borůvka, O., Drábek, M., Mihaljevič, M., Komárek, M. (2005). Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. Plant Soil Environ. 51. 316-351.

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van Der Velde, M., Dias, I. (2010). Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties processes and functions. JRC Scientific and Technical Reports.

Vogel, A. I. (1981). Química Analítica Qualitativa. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou.

Wallace, A., Terry, R. E. (1998). Handbook of Soil Conditioners: substances that enhance the physical properties of soil. New York: Marcel Dekker, INC.

Weil, R., Brady, N. C. (2016). The Nature and Properties of Soils. 15. ed. Columbus: Pearson.

Yang, L., He, L., Xue, J., Wu, L., Ma, Y., Li, H., Peng, P., Li, M., Zhang, Z. (2019). Highly efficient nickel (II) removal by sewage sludge biochar supported α -Fe₂O₃ and α -FeOOH: Sorption characteristics and mechanisms. PLoS ONE, 14(6).