

Influência da aplicação de Biochar e Zeólitos na dinâmica do azoto no sistema solo-planta

Camila de Almeida Covalski

*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

Professora Doutora Margarida Arrobas

Co-orientado por

Professora Doutora Morgana Suszek Gonçalves

Professor Doutor Manuel Ângelo Rosa Rodrigues

Bragança

2018

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida.

Quero agradecer em especial a minha mãe Ivani, meu pai Telmo e a minha irmã Nathalia que não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida, sempre me dando apoio, carinho e amor nos momentos mais difíceis e felizes desta caminhada.

A minha orientadora Professora Doutora Margarida Arrobas, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade, paciência, conhecimento transmitido durante todas as etapas da realização deste trabalho e apoio que sempre demonstrou, aqui lhe exprimo a minha gratidão.

Ao Professor Doutor Manuel Angelo Rodrigues, pela co-orientação, e disponibilidade nos trabalhos de campo e o seu apoio na elaboração desta tese.

A Professora Doutora Morgana Suszek Gonçalves, pela co-orientação, confiança para com a minha vinda a Portugal, por instigar o meu interesse pela pesquisa, pelas oportunidades de aprendizagem proporcionadas e o seu apoio na elaboração deste trabalho.

Aos meus professores do Brasil e de Portugal, por todo conhecimento transmitido.

Registro o meu agradecimento ao Laboratório de Solos do IPB, pelo suporte durante as análises para a conclusão desta tese. Agradeço a Rita e a Ana pelo auxílio durante as análises.

Ao Instituto Politécnico de Bragança pela oportunidade de realizar a minha tese. À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade de participar do programa de dupla-diplomação.

A todos os meus familiares, em especial a minha tia/madrinha Elisângela que sempre me apoiou em todos os momentos da minha vida, principalmente com a minha vinda para Portugal. Ao meu avô Osvaldo, que sempre me incentivou nos estudos e tenho certeza que iria ficar muito feliz com mais essa etapa cumprida. A minha avó Aneides por todo o apoio e dedicação

durante a minha vida e também nesta jornada acadêmica. A Kelly, minha tia querida, que apesar de nós conhecermos à pouco tempo, não mediu esforços para me ajudar a realizar esta etapa.

A Fernanda, minha amiga de alma, por todo o companheirimo, cumplicidade e apoio em todos esses anos de amizade, até mesmo longe. A Izabella, minha amiga da vida, por sempre me apoiar e ajudar em todas as minhas decisões. E a todos os meus amigos que me ajudaram de alguma forma a realizar este trabalho.

Agradeço ao Matheus, um grande amigo que a universidade me proporcionou e que quero levar para a vida, o qual sempre me ajudou no decorrer desta jornada. Aos meus flatemates, Guilherme, Matheus, Polyana e Fernanda, por serem minhas companhias diárias e por todos os momentos de diversão que tornaram o meu tempo aqui em Bragança mais feliz, pois ficar longe da família não é uma tarefa fácil.

Por fim, agradeço a todos que de certa forma contribuíram e continuam a contribuir para minha formação acadêmica e preparação para a vida.

Resumo

O azoto é um nutriente essencial para o desenvolvimento das plantas, sendo muitas vezes limitada a sua disponibilidade em sistemas de cultivo. Por este motivo, a adição de azoto em forma de fertilizante é comum na agricultura. Elevadas aplicações de azoto no solo, associadas com a sua elevada mobilidade no sistema solo-planta-atmosfera, podem resultar em diversos prejuízos econômicos, na saúde humana, animal e no meio ambiente. Neste sentido, o biochar e zeólitos são condicionadores que estão sendo estudados, tendo em vista controlar a disponibilidade deste nutriente no solo. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da aplicação de biochar e zeólitos na disponibilidade de azoto aplicado na forma de ureia para as plantas. Os tratamentos utilizados foram: Solo (S), Solo + Ureia (SU), Solo + Ureia + Biochar (SUB), Solo + Ureia + Zeólitos (SUZ) e Solo + Ureia + Biochar + Zeólitos (SUBZ), aplicados em 3 ensaios distintos: dois com plantas teste (alface e azevém), e o terceiro sem plantas em que se acompanhou a evolução de nitratos e fosfatos no solo recorrendo a resinas de troca aniônica. Foram feitas 4 repetições de cada tratamento em cada ensaio. Os ensaios decorreram nas estufas do Instituto Politécnico de Bragança em vasos com 3 kg de solo. Todos levaram uma adubação de base com macro e micronutrientes. À exceção do tratamento S, a quantidade de azoto aplicado em cada vaso foi de 360 mg, fracionado 2 vezes. A quantidade de biochar e zeólitos foi de 20 gramas por vaso. Fizeram-se dois ciclos de alface e 4 cortes no azevém. Nas plantas (azevém e alface) avaliou-se a produção de matéria seca, concentração de nutrientes, eficiência de uso de N. No solo das alfases, avaliou-se, no fim do segundo ciclo, o teor de nutrientes, pH e matéria orgânica. Nas resinas de troca aniônica avaliou-se a concentração de nitratos e fosfatos. Os dados foram submetidos à análise de comparação múltipla de médias de Tukey ($\alpha = 0,05\%$). A produção de biomassa diferiu em cada um dos ensaios. Nos dois ciclos de alface não se verificaram diferenças significativas na produção de biomassa nos diferentes tratamentos. No azevém a produção foi significativamente superior nos tratamentos com condicionadores, especialmente com zeólitos. A aplicação de zeólitos contribuiu para o aumento da concentração de potássio nos tecidos vegetais. No solo a aplicação de biochar aumentou o teor de matéria orgânica e a aplicação de zeólitos aumentou a concentração de potássio. Ambos os condicionadores aumentaram a capacidade de troca catiónica, mas o efeito não foi muito significativo dada a natureza do solo usado no ensaio, com valores adequados para este parâmetro. No ensaio com resinas constatou-se a menor disponibilidade de nitratos e fosfatos nos solos com os condicionadores. Os zeólitos tiveram efeito mais marcado na redução da disponibilidade de fosfatos. Os resultados apontam para uma maior eficiência dos zeólitos no controle de nutrientes no solo, mas esse controle pode estar associado à natureza do ião. A resposta das culturas à aplicação dos condicionadores parece depender da espécie e do tempo em que permanecem no solo.

Palavras-chaves: Condicionadores do solo, análise foliar, análise do solo, membrana de troca aniônica.

Abstract

Nitrogen is an essential nutrient for the development of plants, and their availability in cropping systems is often limited. For this reason, the addition of nitrogen as fertilizer is common in agriculture. High nitrogen applications in the soil, associated with its high mobility in the soil-plant-atmosphere system, can result in several economic, in human, animal and environmental health damages. In this sense, the biochar and zeolites are conditioners that are being studied, in order to control the availability of nitrogen in the soil. In this context, the objective of this study was to evaluate the effect of the application of biochar and zeolites on the availability of nitrogen applied in the form of urea to the plants. The treatments used were: Soil (S), Soil + Urea (SU), Soil + Urea + Biochar (SUB), Soil + Urea + Zeolites (SUZ) and Soil + Urea + Biochar + Zeolites applied in three distinct treatments: two of them with test plants (lettuce and ryegrass), and the third without plants in which the evolution of nitrates and phosphates in the soil was monitored using anion exchange resins. Four replicates of each treatment were made in each assay. The experiments were carried out in the greenhouses of the Polytechnic Institute of Bragança in pots with 3 kg of soil. All of them took a basic fertilization with macro and micronutrients. Except for the S treatment, the amount of nitrogen applied in each pot was 360 mg, fractionated in 2 times. The amount of biochar and zeolites was 20 grams per pot. There were two cycles of lettuce and four cuts of ryegrass. In the plants (ryegrass and lettuce) the dry matter production, nutrient concentration, N use efficiency were evaluated. At the end of the second cycle, the nutrient, pH and organic matter content were evaluated. In the anion exchange resins, the concentration of nitrates and phosphates was evaluated. The data were submitted to the Tukey averages multiple comparison ($\alpha = 0.05\%$). Biomass production differed in each of the trials. In both lettuce cycles there were no significant differences in biomass production in the different treatments. In ryegrass, production was significantly higher in treatments with conditioners, especially with zeolites. The application of zeolites contributed to the increase of potassium concentration in plant tissues. In the soil, the biochar application increased the organic matter content and the zeolite application increased the potassium concentration. Both conditioners increased the cation exchange capacity, but the effect was not very significant due to the nature of the soil used in the test, with values suitable for this parameter. In the resin test, a lowest availability of nitrates and phosphates in soils with the conditioners was observed. The presence of zeolites resulted on reducing the availability of phosphates. The results indicate a higher efficiency of the zeolites in soil nutrient control, but it may be related to the nature of the ion. The behaviour of the plants to the application of conditioners seems to depend on the species and on the time they remain in the soil.

Key-words: Soil conditioners, leaf analysis, soil analysis, anion exchange membrane.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE TABELAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. CICLO DO AZOTO NO SOLO	4
3.1.1. Imobilização do azoto mineral	5
3.1.2. Mineralização	5
3.1.2.1. Aminização	6
3.1.2.2. Amonificação	6
3.1.4. Perdas do azoto a partir do sistema solo planta.....	7
3.1.4.1 Desnitrificação	7
3.1.4.2. Volatilização de amoníaco.....	8
3.1.4.3. Quimiodesnitrificação	9
3.1.4.4. Lixiviação.....	9
3.1.4.5. Erosão	9
3.2 CONDICIONADORES DO SOLO	10
3.2.1 Biochar	10
3.2.2 Zeólitos.....	12
3.3 PLANTAS INDICADORAS.....	14
3.3.1 Alface	14
3.3.2 Azevém.....	16
4 MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	18
4.2. CARATERIZAÇÃO EDAFOCLIMÁTICA.....	18
4.2.1 Caracterização do clima	19
4.2.2 Caraterização do solo.....	19
4.3 CARATERIZAÇÃO DO BIOCHAR E ZEÓLITOS.....	20

4.4 ADUBAÇÃO DO SOLO DOS VASOS	20
4.5 ALFACE	21
4.6 AZÉVEM	22
4.7 RESINAS	23
4.8 MANUTENÇÃO DO ENSAIO.....	24
4.8.1. Rega.....	24
4.8.2. Combate a infestantes e pragas.....	24
4.9 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLOROFILA.....	24
4.10 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	25
4.10.1 Análise da biomassa (alface e azevém)	25
4.10.2 Análises de solos.....	26
4.11 RESINAS	28
4.12 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 ENSAIO COM ALFACE	30
5.1.2 Propriedades do solo após dois ciclos de alface	30
5.1.2.1 pH.....	30
5.1.2.2 Matéria Orgânica	32
5.1.2.3 Fósforo e potássio	33
5.1.2.4 Complexo de Troca	34
5.1.2.5 Micronutrientes	37
5.1.3 Produção de matéria seca.....	38
5.1.4 Concentração de macronutrientes nos tecidos vegetais	40
5.1.4.1 Azoto	40
5.1.4.2 Fósforo, potássio, cálcio e magnésio	44
5.1.5 Concentração de micronutrientes nos tecidos vegetais	47
5.1.6 Concentração de nitratos nos tecidos vegetais	49
5.1.7 Avaliação do teor de clorofila.....	51
5.2 AZEVÉM.....	52
5.2.1 Produção de matéria seca.....	52
5.2.2 Concentração de macronutrientes nos tecidos vegetais	54
5.2.2.1 Azoto	54
5.2.2.2 Fósforo, potássio, cálcio e magnésio	58
5.2.3. Concentração de micronutrientes nos tecidos vegetais	60

5.3. RESINAS	61
5.3.1. Nitratos no solo.....	61
5.3.2. Fosfatos no solo	63
6 CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de vegetais de acordo com o teor de nitrato (mg.kg^{-1} de NO_3^-)	15
Tabela 2: Teores máximos de concentração de nitratos (mg.kg^{-1}) permitido em alfaces.	16
Tabela 3: Características físico-químicas iniciais do solo utilizado neste estudo.	19
Tabela 4: Características dos condicionadores do solo utilizado neste estudo.	20
Tabela 5: Concentração de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), acidez de troca (AT) e capacidade de troca catiônica (CTCe) presente no solo das alfaces. Na coluna, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$)...	35
Tabela 6: Concentração média de Boro (B), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) presente no solo das alfaces. Na coluna, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	37
Tabela 7: Concentrações ideais de macronutrientes para as culturas de acordo com o LQARS (2006) e Bryson (2014).	46
Tabela 8: Concentração média de Cobre (Cu), Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Manganês (Mn) nos tecidos da cultura de alface do primeiro e segundo ciclo. Na coluna, e para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).	47
Tabela 9: Concentrações ideais de micronutrientes para as culturas de acordo com o LQARS (2006) e Bryson et al., (2014).	49
Tabela 10: Concentração média de Cu, Fe, Zn e Mn nos tecidos do azevém. Na coluna e para cada conjunto de cortes, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).	60
Tabela 11: Concentração média de nitrato presente nas resinas de troca aniônicas inseridas nos tratamentos sem a presença de plantas em três datas de amostragem. Para cada tratamento, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).	61
Tabela 12: Concentração média de fósforo presente nas resinas de troca aniônicas inseridas nos tratamentos sem a presença de plantas em três datas de amostragem. Para cada tratamento, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos efeitos de biochar sobre a lixiviação de nutrientes.....	12
Figura 2: pH em água (H ₂ O) e em cloreto de potássio (KCl), do solo após os dois ciclos de alface. Para o mesmo tipo de pH, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	30
Figura 3: Teor de matéria orgânica presente no solo após os dois ciclos de alface. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).	32
Figura 4: Concentração média de Fósforo (P ₂ O ₅) e Potássio (K ₂ O) no solo após os dois ciclos de alface. Letras iguais em cada elemento indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	33
Figura 5: Relação entre os valores de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Cálcio (Ca ²⁺) (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹) do solo das alfaces.	35
Figura 6: Matéria seca produzida nos dois ciclos da alface em cada tratamento que estas foram submetidas. Para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	38
Figura 7: Concentração de azoto nos dois ciclos da alface e em cada tratamento. Para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$)...	41
Figura 8: Eficiência de uso do azoto em relação ao tratamento S para os dois ciclos das alfaces nos 4 tratamentos que estas foram submetidas.....	43
Figura 9: Concentração média de P, K, Ca e Mg na matéria seca da alface do primeiro e do segundo ciclo. Para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	45
Figura 10: Concentração média de Nitrato (NO ⁻³) no tecido da cultura de alface dos dois ciclos.	50
Figura 11: Avaliação do teor de clorofila no tecido da cultura de alface do segundo ciclo. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	51
Figura 12: Matéria seca produzida nos quatro cortes do azevém em cada tratamento. As letras minúsculas são os resultados da comparação entre médias para a produção de matéria seca em cada corte do azevém. As letras maiúsculas são resultado da comparação entre médias para a produção acumulada de matéria seca. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).	52
Figura 13: Concentração de azoto nos quatro cortes do azevém e em cada tratamento. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	56
Figura 14: Eficiência de uso do azoto em relação ao solo para quatro cortes do azevém nos 4 tratamentos que estes foram submetidas.....	57
Figura 15: Concentração média de P, K, Ca e Mg no tecido do azevém do primeiro e segundo corte e do terceiro e quarto corte. Para cada tratamento, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).....	59

1 INTRODUÇÃO

A quantidade de azoto em formas nocivas presente no solo, na água e na atmosfera, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido a atividades antrópicas. O azoto é um elemento essencial para os seres vivos e para um bom funcionamento do ecossistema, mas quando em excesso este pode tornar-se um fator poluente, alterando o equilíbrio ecológico (Militão, 2004).

No que se refere às plantas, este é um nutriente essencial para o seu desenvolvimento, sendo por vezes limitada a sua disponibilidade em sistemas de cultivo. Por este motivo, a adição de azoto em forma de fertilizante na agricultura é cada vez mais comum e muitas vezes inevitável. Em muitos casos, não se conhece as exigências das diferentes culturas nem a disponibilidade deste nutriente no solo, o que pode originar aplicações de elevadas quantidades de fertilizantes azotados ao solo de modo a garantir elevados rendimentos (Poletto, 2004).

As elevadas aplicações de azoto no solo, relacionadas com a sua elevada mobilidade no sistema solo-planta-atmosfera, podem resultar em diversos prejuízos económicos, problemas na saúde humana, sanidade animal e no meio ambiente. Os prejuízos económicos ocorrem devido ao valor da produção não aumentar proporcionalmente com a quantidade de azoto aplicado como fertilizante. Em certos casos, a produção das culturas não cobre os gastos com o azoto aplicado em excesso o que pode resultar em prejuízos económicos. Já na saúde humana a presença excessiva de nitrato na água de consumo e em vegetais, devido à lixiviação e a facilidade com que as plantas absorvem azoto além das suas necessidades, podem ocorrer também problemas graves como a metahemoglobinénia (Fernícola & Azevedo, 1981). No meio ambiente, o escoamento superficial do nitrato resulta frequentemente na eutrofização de cursos hídricos, e o processo de destrinificação na emissão do óxido nitroso para atmosfera (Rodrigues & Coutinho, 1995).

Com o objetivo de minimizar estes problemas, a União Europeia, através da Diretiva 91/676, determina que os Estados-Membros elaborem um código de boas práticas agrícolas. Portugal elaborou um código de boas práticas agrícolas (MADRP, 1997) recentemente revisto e publicado na forma de Despacho n.º 1230/2018, no Diário da República, 2.ª série, N.º 25 de 5 de fevereiro de 2018,

que estabelece orientações e diretrizes de caráter geral que visam racionalizar a prática das fertilizações, como também, um conjunto de técnicas culturais que interferem na dinâmica do azoto no solo, tendo em vista minimizar as suas perdas.

Recentemente a investigação tem sido orientada para os condicionadores do solo, tendo em vista melhorar as suas características físico-químicas e aumentar os rendimentos das culturas agrícolas, através de um melhor controle da disponibilidade de nutrientes.

Entre os condicionadores que podem ser utilizados na dinâmica do azoto, têm-se destacado o biochar e os zeólitos. O biochar é um produto rico em carbono, obtido quando uma biomassa ou material orgânico sofre decomposição térmica sob oferta limitada de oxigênio. Este vem sendo utilizado com intuito de reduzir as taxas de aplicação de fertilizantes, devido aos efeitos das suas propriedades na lixiviação de nutrientes e na emissão de óxido nitroso (Lehmann & Josepeh, 2009). Já os zeólitos constituem um grupo com mais de 80 minerais de ocorrência natural, que possuem uma estrutura tridimensional com cavidades interconectadas as quais conferem propriedade e características vantajosas, sobressaindo o seu uso no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta (Werneck, 2008).

Neste trabalho procurou-se perceber de que forma biochar e zeólitos podem auxiliar no controlo da mobilidade do azoto no solo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Na presente pesquisa objetiva-se avaliar a influência da aplicação de biochar e zeólitos na dinâmica do azoto no solo, tendo em vista minimizar as perdas de azoto no sistema solo-planta, aumentando a eficiência de uso deste nutriente e diminuindo os riscos de poluição ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivo específico estuda-se o efeito da aplicação de biochar e zeólitos na disponibilidade de azoto aplicado ao solo na forma de ureia, na produção de biomassa em alface e azevém, na exportação de azoto e na mobilidade de aniões no solo como o nitrato e fosfato, através do recurso a resinas de troca iônica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ciclo do azoto no solo

O azoto (N) é considerado um elemento essencial para as plantas. Faz parte da estrutura dos aminoácidos e das proteínas, integra as moléculas de clorofila, nucleotídeos (ATP, ADP, NAD, e NADP), ácidos nucleicos, purinas, pirimidinas, vitaminas e das coenzimas (Ernani, 2003).

A quantidade de azoto disponível no solo é pequena. Quase todo o azoto presente no solo advém da atmosfera, onde se encontra numa concentração média de 78% (Foth & Ellis, 1988). O azoto ocorre no solo em forma de azoto orgânico, azoto amoniacal e iões de amônio/nitrato. Em geral as plantas absorvem a maior parte do azoto de que necessitam nas formas de amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-) (Havlin et al., 2005).

O azoto é absorvido pelas plantas normalmente pelas raízes, mas também pode ser absorvido pela parte aérea da planta, através dos estomas e micro poros da cutícula exterior das folhas. Pelas raízes o azoto é absorvido geralmente na forma nítrica (NO_3^-) e amoniacal (NH_4^+). Essa preferência além de depender dos fatores genéticos, depende dos fatores ambientais, tais como, o arejamento, proporção relativas das formas de azoto no solo, entre outras. Plantas em solos com baixas temperaturas, mal arejados e ácidos, geralmente, absorvem mais o N – NH_4^+ e já em solos com características normais de temperatura, acidez reduzida e humidade absorvem preferencialmente o N – NO_3^- (Santos, 2015).

O azoto encontra-se no solo na forma mineral e orgânica. Na forma mineral encontra-se em quantidades reduzidas (cerca de 2 a 5%), incluindo as diversas combinações químicas, entre as quais se destacam o azoto molecular, N_2 , NH_4^+ , NO_3^- e o NO_2^- . O azoto na forma orgânica é predominante no solo, o qual constitui cerca de 95 a 98% do azoto presente no solo. A forma orgânica não é absorvida pelas plantas e este facto está associado à sua baixa solubilidade na água. Estas formas orgânicas no solo constituem uma reserva que posteriormente se transforma em azoto mineral, após mineralização (Santos, 2015).

Apesar de existir um vasto e complexo conjunto de moléculas com azoto na forma orgânica no solo, nem todas se conseguem mineralizar. Estima-se que em média cerca de 2/3 são formas estáveis que conseguem passar pelo processo de mineralização. As formas minerais e orgânicas encontram-se em equilíbrio dinâmico no solo, sendo esse equilíbrio dominado pela imobilização de formas minerais e a mineralização das formas orgânicas (Santos, 2015).

3.1.1. Imobilização do azoto mineral

A imobilização do azoto mineral consiste na transformação da sua forma mineral (NH_4^+ e NO_3^-) em formas orgânicas. Esta transformação ocorre devido a ação dos micro-organismos heterotróficos, que decompõe as substâncias orgânicas presente no solo e que neste processo de decomposição pode necessitar do auxílio do azoto mineral. Esse processo ocorre principalmente quando as substâncias orgânicas apresentam mais carbono do que azoto, ou seja, uma elevada relação C/N (Santos, 2015).

Quando a relação carbono/azoto é muito alta (superior a 30), a imobilização do azoto na forma mineral nas etapas iniciais da transformação pode ser bastante acentuada e isso implica na falta de azoto para as plantas. Em casos onde a razão C/N ocorre entre 20 e 30, o substrato orgânico passa a ter azoto suficiente para os micro-organismos e, neste caso, não disponibiliza e não imobiliza o azoto mineral. Quando a matéria orgânica possui uma relação carbono/azoto inferior a 20, ocorre um aumento de azoto mineral no solo, pois o substrato tem azoto suficiente para suprir as necessidades dos micro-organismos. A imobilização é um fenómeno temporário e sua duração está diretamente ligada com o ciclo de vida dos micro-organismos (Santos, 2015).

3.1.2. Mineralização

A fonte primária de azoto no solo é a matéria orgânica presente neste ou do húmus, onde o azoto está na forma orgânica (Cassini, S/D). A mineralização consiste na transformação do azoto orgânico na forma mineral. Essa reação é realizada por micro-organismos, tais como, fungos e bactérias. A mineralização é um processo muito importante para a disponibilidade de azoto no solo pois,

como já foi referido, cerca de 98% do azoto total do solo se encontra na forma orgânica, e tem de ser mineralizado para ser absorvido pelas plantas (Ernani, 2003). A quantidade de azoto mineralizada no solo varia de acordo com o teor de matéria orgânica e com o seu pH, podendo ainda sofrer influência da temperatura, humidade e a atividade dos micro-organismos (Ernani, 2003).

A mineralização do azoto orgânico ocorre em condições de bom arejamento e, de acordo com Santos (2015) segue as seguintes fases: aminização, amonificação e nitrificação, sendo as duas primeiras fases realizadas por meio de micro-organismos heterotróficos e a última por micro-organismos autotróficos. No entanto, recentemente a fase de nitrificação tem sido separada do processo denominado de mineralização por consistir num processo que transforma uma forma mineral (NH_4^+) em outra forma mineral (NO_3) (Havlin et al., 2005). Neste trabalho a nitrificação é abordada como um processo autónomo.

3.1.2.1. Aminização

A população de micro-organismos heterotróficos presente no solo é composta por diversos grupos de bactérias e fungos, cada qual com sua respectiva função de decomposição da matéria orgânica, onde o produto final de um grupo serve de substrato para o seguinte. Esse processo ocorre até a decomposição final da matéria orgânica. Sendo assim, uma das decomposições finais da matéria orgânica é a decomposição hidrolítica das proteínas em que ocorre a liberação de amins, aminoácidos e ureia, sendo esse processo denominado aminização (Havlin et al., 2005).

3.1.2.2. Amonificação

O processo de amonificação é efetuado por micro-organismos heterotróficos denominados de amonificantes. Estes micro-organismos transformam os aminoácidos e as amins em sais amoniacais (Santos, 2015). Nesta etapa ocorre a formação da primeira forma de azoto mineral utilizável pelas plantas: o ião amónio NH_4^+ . Este ião pode ter vários destinos como: i) a conversão a nitritos e nitratos, ii) a absorção direta pelas plantas, iii) imobilizado

por bactérias heterotróficas que decompõem novas porções de matéria orgânica, iv) fixado nas cargas negativas de minerais de argila e v) convertido a NH_3 que sofre volatilização.

Quando o íon NH_4^+ é absorvido e transformado em N orgânico diz-se que sofre *Imobilização*. Se os resíduos orgânicos tiverem uma razão C/N superior a 20/1 contêm azoto insuficiente para o metabolismo microbiano e as bactérias utilizam NH_4^+ e NO_3^- do solo, favorecendo a deficiência deste elemento nas plantas (Havlin et al., 2005).

3.1.3. Nitrificação

A nitrificação é realizada por micro-organismos autotróficos nomeados nitrificantes. Este processo ocorre em duas etapas, onde na primeira a amônia (NH_4^+) é transformada em nitrito (NO_2^-), pelas *nitrosomonas*. Na segunda, as bactérias do género *nitrobacter* atuam convertendo o nitrito NO_2^- em nitrato NO_3^- (Havlin et al., 2005). Normalmente o primeiro passo (formação de nitrito) é mais lento que o segundo passo (formação de nitrato). O íon nitrato rapidamente produzido é muito solúvel na água e não está sujeito a fenómenos de retenção no solo, estando sujeito a perdas por lixiviação. Este é um íon que pode ser facilmente absorvido pelas plantas.

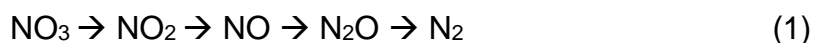
3.1.4. Perdas do azoto a partir do sistema solo planta

O azoto é o nutriente mais móvel no solo de entre os nutrientes responsáveis pelo crescimento das plantas, sendo o mais sujeito a perdas a partir do sistema solo-planta. Quando aplicado em forma de fertilizante, mesmo em condições apropriadas, não mais de dois terços podem ser recuperados por uma cultura ou permanecer no solo durante o crescimento das plantas (Rodrigues & Coutinho, 1995).

3.1.4.1 Desnitrificação

A desnitrificação é um processo que consiste na transformação do azoto nítrico em formas gasosas N_2 e N_2O , que se perdem para a atmosfera (Ernani, 2003). Este processo é realizado por micro-organismos denominados desnitrificantes (Santos, 2015). Essas reações ocorrem apenas em solos saturados com água, ou seja, com baixa quantidade de oxigênio. Assim, os micro-organismos aeróbicos não tem acesso a esse elemento como último acceptor de elétrons, para a conversão de O_2 em CO_2 . Sendo assim, os micro-organismos anaeróbicos entram em ação, utilizando o ião NO_3^- como último acceptor, transformando-o em N_2 e N_2O (Gerik et al., 1998).

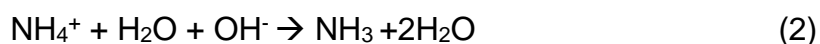
Segundo Fageria (2014) a desnitrificação ocorre da seguinte forma:



O processo de desnitrificação geralmente ocorre em solos com alto teor de matéria orgânica, que permanecem encharcados de água por períodos prolongados e que possuem elevada temperatura (Fageria, 2014). A desnitrificação é considerada um fenômeno biológico denominado de perdas biológicas (Santos, 2015).

3.1.4.2. Volatilização de amoníaco

Os sais de amônia quando em contato com um meio alcalino reagem da seguinte forma:



Se os fertilizantes contendo sais de azoto na forma amônio forem dispostos na superfície de solos alcalinos, a amônia pode ser perdida de acordo com a Equação (2) (Havlin et al., 2005). Neste processo os iões de amônio entram em uma relação de equilíbrio com a amônia (NH_3) na solução do solo. A solução de amônia no solo está sujeita a perdas para a atmosfera e os fatores mais importantes que a afetam nessa perda são o pH e a concentração de NH_4^+ presente no solo (Hatfield & Follett, 2008).

3.1.4.3. Quimiodesnitrificação

A quimiodesnitrificação é conhecida como perda química de azoto no solo. Esta atua sobre os nitritos, onde pode ocorrer transformação de decomposição do nitrito de amônio, reação do ácido nitroso com compostos aminados e a decomposição do ácido nitroso. Essas perdas químicas terão quase sempre um significado reduzido, pois os nitritos são poucos representativos no solo (Santos, 2015).

3.1.4.4. Lixiviação

Uma das perdas mais significativas do sistema solo-planta é a perda pela lixiviação (Fageria, 2014). A lixiviação é o fenómeno mais relevante associado à perda deste elemento em regiões de precipitação elevada ou nos sistemas de agricultura de regadio. Trata-se de um processo onde o azoto se movimenta verticalmente no perfil do solo para profundidades abaixo das zonas exploradas pelas raízes (Ernani, 2003). À medida que a água se move no solo, o ião nitrato em solução se move junto (Fageria, 2014).

A lixiviação do azoto é extremamente preocupante porque este é um nutriente exigido em grandes quantidades pelas plantas e isso resulta na necessidade de se efetuarem diversas aplicações de fertilizantes azotados. A elevada aplicação de fertilizantes azotados, pode resultar na lixiviação do NO_3^- que pode atingir o lençol freático e contaminar as águas subterrâneas, logo, tornando-se um problema de saúde pública e ambiental (Ernani, 2003). Além disso pode contribuir ainda para a eutrofização das águas dos rios e lagos (Havlin et al., 2005).

3.1.4.5. Erosão

Pode-se perder azoto pelo processo de erosão, uma vez que diferentes formas de azoto podem ser arrastadas juntamente com o solo. As camadas superficiais do solo são as mais sensíveis aos processos erosivos. Estas zonas possuem uma maior concentração de matéria orgânica, logo, uma maior

quantidade de azoto que será perdida. Estima-se que as perdas de azoto por erosão possam atingir valores semelhantes aos da lixiviação (Santos, 2015).

3.2 Condicionadores do solo

Os condicionadores do solo são materiais modificadores que visam melhorar as condições físicas e/ou químicas deste. Estes condicionadores variam de acordo com a sua origem e composição. Podem ser sintéticos ou de ocorrência natural orgânica e inorgânica (Hickman & Whitney, 1988).

Atualmente, dentre os condicionadores do solo, o biochar e os zeólitos têm vindo a ser bastante estudados com o intuito de reduzir a aplicação de fertilizantes no solo ou recuperar solos degradados com excesso de metais pesados, entre outros objetivos apresentados em seguida.

3.2.1 Biochar

O biochar é um produto rico em carbono, composto por seis átomos de carbono ligados entre si sem a presença de oxigênio ou hidrogênio e é obtido através da decomposição térmica de uma biomassa ou material orgânico sob oferta limitada de oxigênio, em um processo denominado *pirólise*. Este material distingue-se do carvão convencional devido a sua principal finalidade ser a aplicação ao solo, tendo em vista melhorar a sua produtividade, sequestro de carbono e infiltração da água (Lehmann & Joseph, 2009).

A aplicação do biochar nos solos possui então diversos objetivos dos quais se destacam, para além do aumento da rentabilidade agrícola e do aumento do sequestro do carbono, a diminuição na utilização de fertilizantes, (Ralebitso Senior & ORR, 2016), gestão do risco de poluição e eutrofização do meio ambiente e a restauração de áreas degradadas (Lehmann & Joseph, 2009).

O biochar é um produto com elevada porosidade, geralmente alcalino e apresenta uma elevada superfície específica. Devido a sua forte estrutura aromática, este é de difícil degradação quando comparado com as outras formas de matéria orgânica no solo (Nóbrega, 2011). As características físicas e químicas do biochar podem influenciar ainda outras propriedades, tais como, o

pH através da redução da acidez do solo, melhora a capacidade de troca catiônica, e aumento na capacidade de retenção de água (Lehmann & Joseph, 2009).

A resposta da utilização do biochar nas culturas agrícolas varia de acordo com as características do solo. De um modo geral, as culturas vêm mantendo um bom desempenho, o que resulta na redução da emissão de gases do efeito de estufa e a atenuação da eutrofização em ambientes aquáticos (Lehmann & Joseph, 2009).

Como já foi referido, a presença de óxido nitroso no solo (N_2O) se dá através dos processos microbianos de nitrificação e desnitrificação, onde várias propriedades do solo influenciam ambos os processos, tal como: disponibilidade de azoto, carbono, pH e umidade. A influência do biochar nos processos de transformação do azoto no solo ainda é um tema recente, o qual ainda não está compreendido em sua totalidade (Nobréga, 2011).

A aplicação do biochar no solo proporciona o arejamento deste, logo, acarretando na redução da desnitrificação devido ao aumento na disponibilidade de oxigênio. A alcalinidade das cinzas do biochar induz um aumento no pH do solo, promovendo a conversão de N_2O em N_2 , pois aumenta a atividade das enzimas responsáveis pela redução do N_2O . A imobilização do azoto inorgânico no solo pode ser promovida pela adição de biochar pobre em azoto. A disponibilidade deste nutriente pode aumentar com a adição de biochar rico em azoto. O aumento no número de locais reativos na superfície do biochar pode ocasionar uma maior adsorção de N_2O no solo, no ar e na água (Van zwienten et al., 2009).

A aplicação de biochar nos solos também pode resultar na redução do processo de lixiviação de nutrientes. Vários mecanismos auxiliam nesta atenuação (Figura 1), pois após a aplicação do biochar no solo, a retenção da água aumenta devido as partículas de biochar serem porosas. Algum tempo após a sua aplicação ao solo, a sua agregação melhora e à medida que o biochar vai se ligando com outros constituintes presentes, ocorre um fluxo preferencial da água bem como o transporte de algumas partículas de biochar e, em uma escala menor, novas formas orgânicas vão se ligando ao biochar. Após um tempo, a carga superficial do biochar aumenta e este fenómeno resulta no aumento da troca iônica e no aumento da atividade biológica (Major et al., 2009).

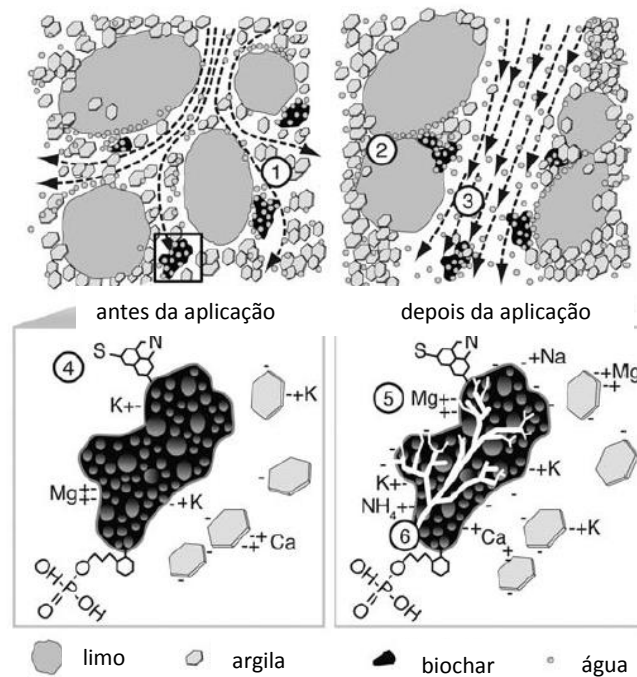


Figura 1: Representação esquemática dos efeitos de biochar sobre a lixiviação de nutrientes. (Major et al., 2009)

São estas propriedades que condicionam a disponibilidade de nutrientes no solo. Assim, a perda de N-inorgânico no início da aplicação do biochar ao solo pode ser mais elevada devido a uma capacidade de troca iônica mais limitada, com o tempo, o biochar poderá ter uma maior influência na diminuição da perda de N pelo aumento da retenção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$. A temperatura de produção do biochar parece ter uma influência decisiva nessa capacidade de retenção, sendo superior em biochars produzidos em elevadas temperaturas (Nobrega, 2011).

3.2.2 Zeólitos

O mineralogista sueco Cronsted publicou em 1756 a descoberta de uma classe de minerais denominada *zeólitos*, sendo que este nome está relacionado com o fenômeno que permitiu a sua descoberta. A estilbite é um mineral que quando aquecido libera água. Por este motivo, a conjugação das palavras gregas *Zeo* (“ferver”) e *Lithos* (pedras ou rocha) resultou na denominação de zeólito (Pescarmona, 2003).

Em uma definição mais simples, os zeólitos são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos, constituídos por átomos de Si e Al ligados entre si,

através de pontes de oxigênio. Os átomos de Si e Al são contidos em um tetraedro, onde estão ligados com quatro átomos de oxigênio nos vértices, como grupos SiO_4 e AlO_4^- . A rede possui um déficit de carga devido a inclusão do Al, pois esse componente tem apenas três elétrons de valência, os quais não são suficientes para balancear a carga total do tetraedro AlO_4^- , mas essa carga negativa é compensada pela inclusão de cátions, conhecidos como metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Os zeólitos possuem a capacidade de permutarem cátions em solução aquosa, devido ao facto de os iões não estarem ligados de forma covalente à estrutura. Assim, possuem a capacidade de trocarem de posição com cátions de outra espécie. Os tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- são então os principais constituintes dos zeólitos e podem se organizar de diversas formas, possibilitando uma multiplicidade de arranjos cristalinos diferentes (Figueiredo, 2007).

Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse na possibilidade de aplicação dos zeólitos na agricultura e na proteção ambiental, devido as suas características físico-químicas únicas. Diversos potenciais usos têm sido conferidos aos zeólitos. De entre eles destaca-se a sua utilização como condicionadores do solo, adubos de liberação lenta, transportadores para inseticidas e pesticidas e agentes de remediação em solos contaminados (Szerement et al., 2014).

Na agricultura, a adição de zeólitos ao solo aumenta a sua capacidade de troca catiônica, o que resulta em um aumento na retenção de nutrientes e do pH, como também no melhoramento das suas características físicas. A capacidade de troca catiônica dos zeólitos melhora a eficiência dos fertilizantes e reduz a lixiviação dos nutrientes, devido ao facto de os elementos essenciais para as plantas ficarem retidos em sua superfície e serem liberados lentamente para a absorção destas (Ming & Allen, 2001).

Na proteção ambiental a presença dos zeólitos no solo também pode atrasar e/ou reduzir a lixiviação de nutrientes na zona das raízes das plantas, contribuindo para a diminuição da migração destes para a água e assim minimizar os processos de eutrofização dos mananciais. Além disso, se o ião NH_4^+ ficar retido em locais permutáveis dos zeólitos de modo a que não esteja acessível para os micro-organismos pode reduzir-se a volatilização do azoto gasoso (Ming & Allen, 2001).

3.3 Plantas indicadoras

Tanto plantas quanto animais podem ser utilizados como indicadores da saúde do solo, mas as plantas são mais adequadas devido as suas raízes absorverem compostos inorgânicos solúveis presentes no solo. As plantas podem ser utilizadas para diagnosticar uma condição particular do solo, a natureza acida ou básica, como também, pode permitir quantificar um componente específico do solo que esteja biodisponível (Pankhurst et al., 1997).

3.3.1 Alface

A *Lactuca sativa*, vulgarmente conhecida como alface é uma planta herbácea, anual e de ciclo cultural relativamente curto. Devido a ser uma espécie de rápido crescimento, curto ciclo cultural e sistema radicular superficial, esta necessita de nutrientes imediatamente disponíveis no solo ou substrato e quando é induzida em um ambiente com excesso de azoto e baixa luminosidade, pode resultar na acumulação de nitratos nas folhas. A absorção total do azoto ocorre após a formação do repolho, onde cerca de 2/3 deste é absorvido (Almeida, 2006).

O excesso de azoto em alfases aumenta o desenvolvimento vegetativo desta. Este aumento pode favorecer o ataque de pragas e doenças (Almeida, 2006). O acúmulo de nitrato no vacúolo celular é genético. Porém, pode ser influenciado por outros fatores, como a disponibilidade do íon na solução nutritiva, a intensidade luminosa, temperatura, umidade relativa do ar, o sistema de cultivo, a época de cultivo e a hora da colheita (Maynard et al., 1976).

De entre as hortaliças folhosas, a alface e o espinafre são das que apresentam melhor capacidade de acúmulo de nitrato. O acúmulo de nitrato nas plantas acontece quando existe um desequilíbrio entre a absorção e assimilação do íon, sendo que o excedente deste é armazenado nos vacúolos. Em condições de baixa luminosidade, a atividade da enzima nitrato redutase diminui, acarretando no acúmulo de nitrato (Maynard et al., 1976).

A acumulação de nitrato em vegetais é influenciada principalmente pelo uso excessivo de adubos nitrogenados e a baixa intensidade luminosa.

Genericamente, os vegetais que mais acumulam nitrato pertencem às famílias Brassicaceae (rúcula, rabanete, mostarda), Chenopodiaceae (beterraba, acelga, espinafre), Asteraceae (alface) e Apiaceae (aipo, salsa). Estas incluem espécies com elevado potencial de acumulação de nitrato, as quais podem ser divididas de cinco classes (Tabela 1) (Santamaria, 2006).

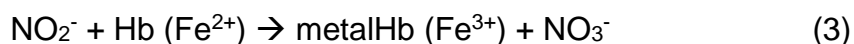
Tabela 1: Classificação de vegetais de acordo com o teor de nitrato (mg.kg⁻¹ de NO₃⁻)

Muito baixo (< 200)		Baixo (200-500)	Médio (500-1000)	Elevado (1000-2500)	Muito elevado (>2500)
Abóbora	Couve de Bruxelas	Abóbora-menina	Couve	Aipo vermelho	Agrião
Alcachofra	Ervilhas	Brócolis	Couve-sabóia	Alho francês	Aipo
Alho	Espargos	Cenoura	Endro	Couve chinesa	Alface
Batata	Fava	Couve-flor	Nabo	Rábano	Alface-de-cordeiro
Batata-doce	Feijão doce	Pepino		Endívias	Acelga
Beringela	Melancia			Funcho	Cerefólio
Cebola	Melão			Salsa	Espinafre
Cogumelos	Tomate				Rabanete

(Adaptado de Santamaria, 2006)

O acúmulo de nitrato em vegetais pode trazer diversos problemas de saúde pública. O nitrato, quando sozinho, é pouco tóxico, mas os nitritos e outros metabolitos associados, como o N-nitroso, pode acarretar efeitos adversos na saúde (Santamaria, 2006). Os compostos N-nitroso possuem poder cancerígeno e são formados pela reação entre nitritos, amins e amidas (Rodrigues, 2006).

A metahemoglobinémia é uma doença, que resulta de o facto dos nitritos reagirem com a hemoglobina (Fe²⁺) para formar meta-hemoglobina (Fe³⁺) e nitrato (Equação 3). Como consequência, o sangue passa a ter a sua capacidade de transporte de oxigênio limitada (Rodrigues, 2006).



Tendo em vista prevenir possíveis problemas de saúde pública, a concentração máxima de nitrato presente em determinados vegetais é regulamentada por legislação comunitária (Marques, 2012). O regulamento (CE) nº 1258/2011, estabelece teores máximos de nitrato em produtos hortícolas

(Tabela 2). Este altera o regulamento (CE) nº 1881/2006, o qual determina limites geralmente não cumpríveis por alguns estados membros da união europeia, devido condições específicas de luminosidade.

Tabela 2: Teores máximos de concentração de nitratos (mg.kg⁻¹) permitido em alfaces.

Géneros alimentícios	Teores máximos (mg NO ₃ .kg ⁻¹)
Alface fresca (<i>Lactuca sativa</i> L.) (alface cultivada em estufa e no campo).	Colhida de 1 de Outubro a 31 de Março:
	Alface cultivada em estufa: 5000
	Alface do campo: 4000
	Colhida de 1 de Abril a 30 de Setembro:
	Alface cultivada em estufa: 4000
	Alface do campo: 3000
Alface do tipo "Iceberg"	Alface cultivada em estufa: 2500
	Alface do campo: 2000

(Adaptado de: Regulamento (CE) nº1258/2011)

A opção pelo uso desta hortícula neste trabalho tem a ver com facto de ser uma hortaliça muito popular, com crescimento rápido e elevada capacidade de acumular nitratos, o que pode facilitar o cumprimento dos objetivos do trabalho em tempo útil no período destinado à realização desta dissertação.

3.3.2 Azevém

O *Lolium multiflorum* Lam., conhecido como azevém, é uma planta bianual, mas que em condições de manejo adequada pode durar vários anos. Trata-se de uma espécie normalmente presente nas pastagens. O sistema radicular de *Lolium multiflorum* é superficial, o que as deixa sensíveis aos efeitos de seca, necessitando de solos férteis para mostrar todo o seu potencial de produção. O azoto é um dos elementos mais importantes para a realização destas produções (Pardo & Garcia, 1991).

Dado que não é uma planta usada na alimentação humana de forma direta, não existe informação detalhada sobre os teores normais em nitratos nos tecidos desta espécie. Trata-se de uma espécie muito usada em ensaios biológicos de esgotamento de nutrientes, devido à sua capacidade de recrescimento após corte efetuado de forma adequada. Por esta razão, foi

selecionada para integrar este estudo, de forma a acompanhar a quantidade de N absorvida pela sua biomassa ao longo do tempo.

.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada, tendo em vista atingir os objetivos propostos.

4.1. Delineamento experimental

Para a realização da pesquisa utilizaram-se cinco tratamentos, que se distinguem devido à composição do material de base para a produção de biomassa. Utilizaram-se as seguintes combinações de substrato:

- 1º: Solo (S)
- 2º: Solo + Ureia (SU)
- 3º: Solo + Ureia + Biochar (SUB)
- 4º: Solo + Ureia + Zeólitos (SUZ)
- 5º: Solo + Ureia + Biochar + Zeólitos (SUBZ)

Este trabalho foi dividido em 3 ensaios, cada um com os mesmos tratamentos anteriores. O primeiro consistiu na utilização da alface como planta indicadora de acumulação de nitratos, tendo em vista avaliar a quantidade de biomassa produzida em função dos tratamentos e a sua composição mineral. O segundo consistiu na utilização do azevém, uma planta multi-corte, usada com o objetivo de absorver, de forma contínua, o nutriente no solo. Pretendia-se avaliar a disponibilidade de azoto no solo ao longo do tempo através da produção de biomassa e da sua composição mineral. No terceiro ensaio não foram utilizadas plantas, pois visou-se acompanhar a evolução dos aniões nitrato e fosfato no solo presentes na forma biodisponível ao longo do tempo, através da inserção periódica de resinas de trocas aniônica. De cada tratamento e em cada ensaio foram efetuadas 4 repetições. O número total de vasos era então de:

$$5 \text{ tratamentos} \times 3 \text{ ensaios} \times 4 \text{ repetições} = 60 \text{ vasos}$$

4.2. Caracterização edafoclimática.

4.2.1 Caracterização do clima

O ensaio decorreu na área das estufas do Instituto Politécnico de Bragança – IPB (Norte de Portugal), com coordenadas 41°47'48,46"N e 6°45'43,25"W e altitude de 674m. Esta região apresenta temperatura média anual de 11,6°C, no mês mais quente, agosto, e temperatura média de 20,3°C. No mês mais frio, janeiro, a temperatura média é de 3,9°C. A precipitação média anual é de 744 mm, tendo o mês mais chuvoso (janeiro) uma média de 100 mm e o mais seco (agosto) 14 mm. Segundo a classificação de Koppen, Bragança possui clima do tipo Csb (clima temperado com verão seco e suave) (IPMA, 2018).

4.2.2 Caracterização do solo

O solo usado na experiência é um regossolo éutrico de origem coluvial, de textura franco-limosa. As suas características iniciais encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Características físico-químicas iniciais do solo utilizado neste estudo.

	Parâmetros	Resultado	
Análise sumária	Matéria orgânica	%	1,62
	pH H ₂ O		5,58
	pH KCl		4,96
	P ₂ O ₅	(mg kg ⁻¹)	124
	K ₂ O	(mg kg ⁻¹)	107
Complexo de Troca	Ca ²⁺		11,29
	Mg ²⁺		3,79
	K ⁺	(Cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0,23
	Na ⁺		0,25
	Acidez de Troca		0,10
CTC ¹		15,66	
Micronutrientes	Boro		0,646
	Cobre		12,60
	Ferro		165,83
	Zinco	(mg kg ⁻¹)	3,38
	Manganês		144,07

¹Capacidade de troca catiônica.

O solo foi coletado num local próximo das estufas do IPB na camada 0-20 cm. Foi crivado num crivo de malha 4 mm e devidamente homogeneizado. Depois foram pesadas porções de 3 kg para cada vaso.

4.3 Caracterização do Biochar e Zeólitos

Os condicionadores usados neste trabalho foram o biochar, comercialmente conhecido por Ecochar, proveniente de biomassa de lenha de poda de acácia, pirolisada a 600 °C. E os zeólitos são um produto comercial da marca Zeocel. As características dos dois produtos encontram-se descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Características dos condicionadores do solo utilizado neste estudo.

Propriedade	Biochar	Zeólitos
Humidade (%)	33	3,29
pH	9,16	6,61
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	948	53,4
C (%)	51,76	2,1
N (%)	0,50	0,00
C/N	103,52	-
Matéria Orgânica (%)	89,02	-
P ₂ O ₅ (%)	0,03	0,09
K ₂ O (%)	0,15	1,49
CaO (%)	-	5,78
MgO (%)	-	0,92
Na ₂ O (%)	-	2,39
B (mg kg ⁻¹)	-	0,41

4.4 Adubação do solo dos vasos

Após esse processo, o solo foi submetido a uma adubação de base, utilizando ureia 45% N como fonte de azoto, superfosfato de cálcio 18% P₂O₅ para adicionar fósforo e cloreto de potássio 60% K₂O como fonte de potássio. Os restantes nutrientes (magnésio, boro, cobre, ferro, zinco e manganês) foram aplicados a partir de um produto comercial, Oligomag. As quantidades de cada

nutriente foram aplicadas de forma a que os nutrientes não fossem limitantes para o crescimento das plantas.

A quantidade de azoto aplicado no solo em cada vaso de 3 kg foi de 360 mg de azoto na forma de ureia, fracionado em 2 vezes. A primeira aplicação da ureia foi efetuada na forma sólida no dia 06 de outubro de 2017 e a segunda em solução no dia 06 de novembro de 2017. Foram aplicados 450 mg de P_2O_5 e K_2O a cada vaso com os adubos superfosfato de cálcio e cloreto de potássio respetivamente, e os restantes nutrientes foram aplicado a partir de uma solução preparada com o produto Oligomag, de acordo com as instruções da embalagem.

A quantidade de biochar e zeólitos aplicados em cada vaso, baseou-se nos dados disponíveis na literatura, onde se recomenda uma aplicação de 10 toneladas por hectare de cada um destes produtos (Milosevic, 2009), o que daria um total de 15 gramas para 3 kg de solo. Tendo em vista realçar a ação dos produtos, essa pesquisa adotou 20 gramas de cada componente em três kg de solo. O pressuposto de cálculo é o conteúdo médio de 2000 toneladas de terra fina em um ha com 20 cm de profundidade (Rowell, 1994).

4.5 Alface

Nesta pesquisa foram efetuados dois ciclos de alface. A plantação das alfaces do primeiro ciclo decorreu no outono, no dia 06 de outubro de 2017. O segundo ciclo iniciou no final do inverno, no dia 18 de março de 2018. Não se semearam as alfaces devido as condições climáticas da época do experimento, com temperaturas muito baixas, tendo-se optado por utilizar mudas nos dois ciclos, pois essas são mais resistentes a fatores exógenos. Devido a estas condições ambientais pouco favoráveis, o ensaio decorreu numa das estufas da Escola Superior Agrária de Bragança.

As mudas de alface foram adquiridas na feira semanal da cidade e vinham acopladas em tubetes, o que facilitou o plantio. No primeiro ciclo antes do plantio das mudas, ocorreu o preparo dos vasos, onde se procedeu à homogeneização da ureia, micronutrientes, biochar e zeólitos, de acordo com cada tipo de tratamento. No segundo ciclo efetuou-se apenas a homogeneização do solo presente em cada vaso, não se tendo aplicado nenhum fertilizante. Para

o plantio das mudas de ambos os ciclos, utilizou-se uma espátula de metal. Com o auxílio desta ferramenta se abriu uma pequena cova em cada vaso, onde posteriormente inseriu o sistema radicular das mudas.

A colheita do primeiro ciclo decorreu no dia 05 de dezembro de 2017 e a do segundo ciclo decorreu a 05 de maio de 2018. No final de cada ciclo as alfices foram cortadas e colocadas em estufa de ventilação forçada, regulada a 70°C, na qual permaneceram por um período de 48 horas até peso constante. Posteriormente determinou-se a massa seca das amostras que foi preparada para as determinações laboratoriais.

4.6 Azévem

Realizou-se o plantio do azevém uma única vez na presente pesquisa, pois era objetivo o esgotamento de nutrientes no solo, através da realização de multi-cortes. O plantio do azevém aconteceu no outono, no dia 06 de outubro de 2017. Como este é um capim, logo uma planta mais resistente a condições ambientais menos favoráveis, este foi semeado.

Antes da sementeira, ocorreu o preparo dos vasos, onde de acordo com o tipo de tratamento, foi homogeneizado o solo com ureia, restantes fertilizantes, biochar e zeólitos. Após esta etapa separaram-se 100 sementes para cada vaso e posteriormente realizou-se a sementeira.

Após a germinação foram mantidas 80 plantas por vaso. Quando as plantas dos tratamentos mais produtivos apresentavam um porte prostrado, realizava-se cortes das plantas a 2 cm da base do solo, para permitir o seu recrescimento. No total foram realizados 4 cortes, nas datas correspondentes a 30, 116, 171, 196 dias após a sementeira. As amostras seguiram para a estufa de ventilação forçada, regulada a 70°C na qual permaneceram por um período de 48 horas até peso constante. Após este período determinou-se a massa seca e prepararam-se as amostras para as determinações laboratoriais.

4.7 Resinas

Utilizaram-se resinas de troca aniônica com o intuito de monitorar a concentração de nitratos e fosfatos presentes no solo ao longo do tempo. As resinas são polímeros orgânicos sólidos e possuem carga eletrostática que é neutralizada por um íon de carga oposta, podendo a sua superfície ser considerada semelhante à dos colóides do solo (Arrobas, 2000). Por este motivo Quian et al. (1992) referem que a resina remove continuamente íões que venham para a solução do solo, impedindo o equilíbrio dos íões entre a fase sólida e a solução. Esta forma de ação é semelhante à forma como as raízes atuam na remoção de íões do solo. As resinas são então consideradas como um índice universal da disponibilidade relativa dos nutrientes (Arrobas, 2000), razão pela qual foram usadas neste trabalho.

As resinas de troca aniônica são da marca BDH e são comercializadas em placas de 12x12 cm. Para a presente pesquisa as placas foram cortadas em tiras de 2x4 cm.

Antes da inserção das resinas ocorreu o preparo dos vasos de forma semelhante aos outros ensaios, ou seja, procedeu-se à homogeneização dos produtos de cada tratamento no solo. As resinas foram sujeitas à colocação de uma linha de nylon para serem facilmente identificadas nos vasos, e previamente saturadas com o anião HCO_3^- a partir de uma solução de NaHCO_3 0,5M, de acordo com a metodologia descrita em Arrobas (2000). Posteriormente foram inseridas no solo com o cuidado de deixar visível a linha.

Para facilitar a inserção das resinas, o solo foi umedecido previamente e com o auxílio de uma pinça de metal e uma pequena espátula de plástico as resinas foram inseridas em cada vaso. As resinas permaneceram nos vasos por um período de 6 dias. Após este período foram retiradas, lavadas em água destilada e colocadas em frascos previamente identificados, com 20 ml de uma solução diluída de ácido clorídrico (0,5 M). Foram depois sujeitas a agitação a 180 rotações por minuto durante 3 horas para que os aniões fossem eluídos para a solução ácida por troca com íões Cl^- . Esta solução foi então usada para determinação da concentração em íões fosfato e nitrato.

As resinas foram inseridas no solo em três datas, os períodos de inserção e remoção destas foi: 18 a 25 de outubro de 2017, 01 a 07 de dezembro de 2017 e 17 a 24 de abril de 2018.

4.8 Manutenção do ensaio

4.8.1. Rega

Após a inserção das mudas de alface e a sementeira do azevém realizou-se uma rega numa quantidade próxima de $2/3$ da capacidade máxima de retenção de água deste solo. A periodicidade era ajustada às condições ambientais e em função do estado hídrico aparente do solo e da planta no momento da rega.

No segundo ciclo a frequência da rega passou a ser diária devido às condições ambientais que tinham agora temperatura ambiente mais elevada, situação que favorecia a evapotranspiração e o rápido esgotamento de água no solo. A quantidade de água aplicada também era feita em função do estado hídrico aparente do solo e da planta.

4.8.2. Combate a infestantes e pragas

O combate de infestantes ocorreu apenas no final do primeiro ciclo das alfaces quando surgiram nos vasos plantas diferentes. Este foi realizado de forma manual. A meio do primeiro ciclo ocorreu um ataque de afídeos e para os combater as alfaces foram pulverizadas com um piretróide de síntese à base de lambda-cialotrina.

4.9 Determinação da concentração de clorofila

A meio do 2º ciclo de alface foi determinada a intensidade da cor verde das alfaces com o objetivo de avaliar o estado nutricional em azoto nestas, usando um aparelho portátil SPAD-502. Este equipamento estima o teor de clorofila, mediante valores previamente padronizados. Como não existem

valores padrão para o estado nutricional azotado da alface, foram registados apenas valores da intensidade do verde das alfaces de cada tratamento.

4.10 Análises físico-químicas

As determinações laboratoriais das amostras da presente pesquisa ocorreram na Unidade de Química Analítica da Escola Superior Agrária e no Centro de Investigação de Montanha (CIMO) do Instituto Politécnico de Bragança.

4.10.1 Análise da biomassa (alface e azevém)

Após a determinação do teor de matéria seca das amostras, estas foram moídas num moinho Cyclotec 1030 FOSS. Quando o tamanho das amostras era demasiado pequeno, estas foram trituradas com as mãos até que as partículas atingissem o tamanho aproximado de 1 mm, de modo a evitar perdas de biomassa no moinho.

Com as amostras moída, passou-se à determinação da concentração de azoto, fósforo, potássio, cálcio e magnésio, cobre, ferro, zinco e manganês na biomassa seca.

Concentração em azoto – Para a determinação da concentração de azoto, utilizou-se o procedimento de Kjeldahl que é dividido em duas etapas: a primeira consiste na digestão da amostra para a converção no N orgânico em $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Para a realização desta análise, pesou-se uma grama das amostras em tubos de digestão, posteriormente adicionaram-se 15 ml de ácido sulfúrico concentrado e duas pastilhas de um catalisador de selénio. Em seguida, as amostras foram posicionadas em um bloco de digestão a uma temperatura de 400°C por 40 minutos. O aquecimento da amostra com o ácido sulfúrico, promove a oxidação e a presença do catalisador aumenta a taxa de oxidação da matéria orgânica pelo ácido. A segunda etapa consiste na determinação do $\text{NH}_4^+\text{-N}$, após a digestão e o período de arrefecimento, os tubos foram encaminhados para o equipamento Kjeltac TM 8400 Autoanalyser FOSS. O digerido é destilado com hidróxido de sódio e a amónia formada e arrastada numa corrente de vapor,

é determinada por titulação com ácido clorídrico numa solução recetora de ácido bórico (Bremner, 1996).

Concentração de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn) – Para a determinação da concentração de P, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn e Mn foram pesadas 0,25 gramas da matéria seca para tubos de digestão próprios para o equipamento de digestão por micro-ondas, CEM MARS XPRESS, com a presença de 10 ml de ácido nítrico concentrado. Após a digestão nítrica diluiu-se solução obtida em 50 ml de água desionizada e partir desta solução foram feitas as determinações. Os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica e o potássio por espectrofotometria de emissão de chama, num equipamento UNICAM. O fósforo foi determinado depois de se promover o desenvolvimento de uma cor azul, usando o método azul de molibdato e o ácido ascórbico como agente redutor (Walinga *et al.*, 1997). Nesta determinação foi utilizado um espectrofotómetro GENESYS e o comprimento de onda de 882 nm.

Concentração de nitratos nas alfaces – Para avaliar a concentração de nitratos no tecido das alfaces, pesaram-se 2,5 gramas de amostra para erlenmeyers e adicionaram-se 50 ml de água deionizada. Os erlenmeyers foram colocados em banho maria a uma temperatura de 50°C, por um período de uma hora. Posteriormente as amostras foram filtradas com papel de filtro whatman 42 e para a determinação da concentração em nitratos foi usado um reflectómetro, RQflex® e tiras teste Reflectoquant® específicas para nitratos. Trata-se de um método adequado para determinar nitratos nas partes comestíveis das plantas, já testado por vários autores (Rodrigues, 2000).

4.10.2 Análises de solos

No final do segundo ciclo das alfaces, após a colheita das alfaces, o solo dos vasos foi homogeneizada e recolheu-se uma amostra de cada vaso para posterior análise. As amostras seguiram para a estufa de ventilação forçada e colocadas a uma temperatura de 45 ° por 48 horas. Depois de seco, o solo foi crivado em um crivo com uma malha de 2mm para obter a fração *terra fina* do solo.

Na fração terra fina realizaram-se várias determinações: matéria orgânica, fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), pH, bases troca (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e acidez de troca (Al^{2+} e H^+), capacidade de troca catiônica e micronutrientes (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}).

Matéria orgânica – Determinou-se a matéria orgânica pelo método analítico de Walkley – Black, que consiste na digestão úmida da matéria orgânica do solo com dicromato de potássio e ácido sulfúrico, durante um período de 30 minutos. Neste período pretende-se avaliar o carbono orgânico facilmente oxidável. Após este período titula-se o dicromato residual com o sulfato de ferro amoniacal e quantifica-se o carbono presente na amostra através da quantidade de dicromato de potássio que não reagiu com o carbono. Estima-se o teor de matéria, multiplicando a percentagem de carbono pelo fator de 1,72, com base na estimativa de que a matéria orgânica do solo contem 58% de carbono (Van Reeuwijk, 2002).

Fósforo e potássio – A extração do fósforo e potássio seguiu o método de Egner-Riehm. Para a realização deste método adicionou-se uma solução de lactato de amónio e ácido acético tamponada a pH 3,7 em uma fração de solo, na proporção de 1:5. A suspensão foi agitada a 180 rotações por minuto durante 2 horas. Após este período filtrou-se as amostras e o fósforo e potássio foram determinados no extrato. Determinou-se o fósforo pelo método azul de molibdato num espectrofotometro com comprimento de onda 880 nm (Van Reeuwijk, 2002). O potássio foi quantificado por fotometria de chama em um fotómetro de chama JENWAY.

pH – Determinou-se o pH dos solos em uma suspensão de solo + água e outra de solo + KCl 1 M, na razão solo/solução de 1:2,5. O solo ficou em contato com as soluções por um período de 2 horas (Van Reeuwijk, 2002) com agitação ocasional. Terminado este tempo utilizou-se um potenciômetro TOLEDO com um eletrodo de vidro para determinar o pH das suspensões.

Capacidade de Troca Catiônica – A capacidade de troca catiônica é o somatório dos catiões nomeados de bases de troca (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e acidez de troca (Al^{2+} e H^+). Esta propriedade do solo foi determinada depois de pesar 2,5 grama de solo para frascos e adicionar com 50 ml da solução de acetado de amónio tamponada a pH 7, agitado durante 30 minutos. Ao fim deste tempo a suspensão foi filtrada e no extrato filtrado, determinou-se a

concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectrometria de absorção atômica e o K^{+} e Na^{+} por espectrometria de emissão de chama, em um equipamento PYE UNICAM, modelo PU9100X (Van Reeuwijk, 2002).

Acidez de troca – Para a determinação da acidez de troca colocou-se 10 gramas de solo em contato com 100 ml de solução de KCl 1 M em agitação por 30 minutos. Após este período filtrou-se a amostra e titulou-se com NaOH 0,1 M e fenolftaleína como indicador.

Micronutrientes – Para a extração dos micronutrientes do solo (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}), agitou-se por meia hora uma amostra de solo com uma solução de acetato de amônio, ácido acético e EDTA, tamponizada a pH 4,65 em uma proporção de 1:5. Após este período filtra-se a amostra e os elementos em solução são determinados recorrendo ao equipamento de espectrofotometria de absorção atômica (Lakanen et al., 1971). Embora não se tenha determinado o boro na biomassa das alfices (porque nem todas as repetições dos tratamentos em estudo tinham amostra suficiente) fez-se essa determinação no solo. A extração do boro foi feita através da adição de uma solução de CaCl_2 a 10 gramas de solo, formando uma suspensão que foi colocada em sacos de plástico, posteriormente selados e colocados em água fervente. A concentração de boro foi determinada pelo método colorimétrico, onde em uma alíquota de extrato se adicionou uma solução de azometina-H para o desenvolvimento da cor. A intensidade da cor foi avaliada em um espectrofotômetro GENESYS no comprimento de onda de 430 nm (Keren, 1996).

As análises de solos não foram feitas nos restantes ensaios (azevém e resinas) uma vez que se pretende avaliar o efeito destes produtos no solo a mais longo prazo e por isso estes vasos mantêm-se em ensaio.

4.11 Resinas

No extrato das resinas de troca aniônica foi avaliada a concentração de fosfatos e nitratos. Para o fósforo utilizou-se o método do azul de molibdato já referido. Para a determinação de nitratos no solo utilizou-se a espectrofotometria UV/VIS no comprimento de onda de 220 nm (Clescerl et al., 1998), em um equipamento SPECTROMETE, modelo T80TUE/VIS.

4.12 Análises estatísticas

A análise dos resultados foi efetuada no programa estatístico JPM e Minitab. Para a análise estatística efetuou-se primeiro a normalidade dos dados utilizando Anderson-Darling, Ryan-Joiner e Kolmogorov-Smirnov. Os dados não normais passaram por transformações box-cox. Após o teste de normalidade procedeu-se à análise de variância. As médias com diferenças significativas foram separadas com o teste de comparação múltipla de médias Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio com alface

5.1.2 Propriedades do solo após dois ciclos de alface

5.1.2.1 pH

A Figura 2 apresenta os valores médios de pH em água (H_2O) e pH em cloreto de potássio (KCl) do solo das alfaces após o cultivo. O valor de pH em água representa a concentração de hidrogeniões presentes na solução do solo e designa-se de acidez ativa (Weil & Brady, 2017). Verifica-se que o valor de pH (H_2O) mais elevado se encontra em S (6,45) e o mais baixo em SUZ (6,17), valores significativamente diferentes entre si.

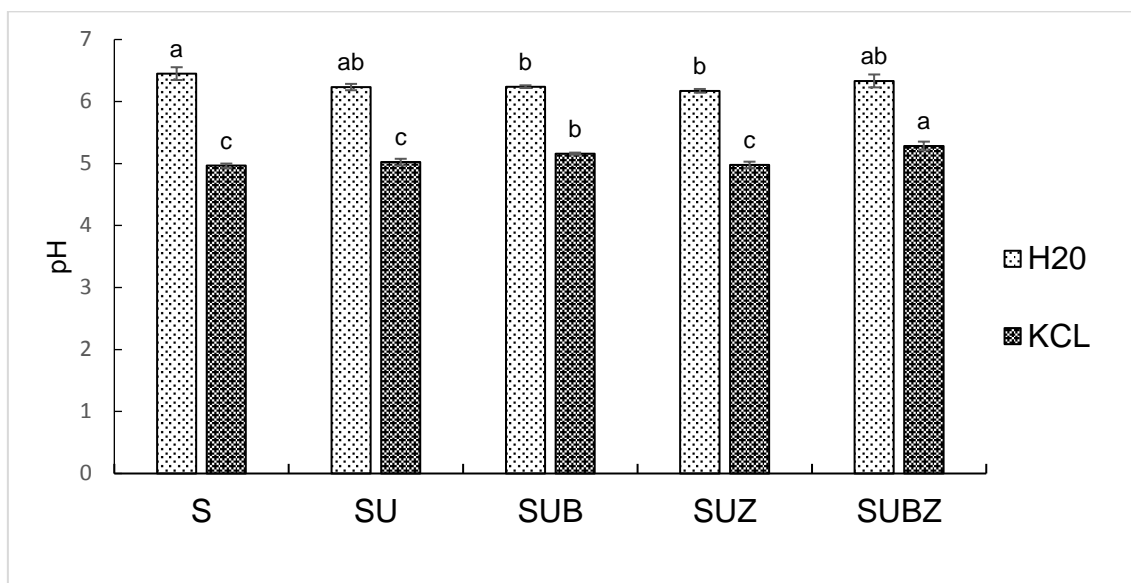


Figura 2: pH em água (H_2O) e em cloreto de potássio (KCl), do solo após os dois ciclos de alface. Para o mesmo tipo de pH, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

O pH (H_2O) mais baixo nos tratamentos com a presença de ureia pode estar associado com o facto da absorção de nutrientes catiônicos pelas plantas, nomeadamente o ião NH_4^+ , liberarem protões que reduzem o pH do solo. Isto geralmente ocorre quando se faz o uso de fertilizantes azotados (Ladeira, 2017; Weil & Brady, 2017). Estes resultados são, de algum modo, inesperados uma

vez que seria expectável que o valor de pH elevado do biochar (Tabela 4) contribuisse para um maior valor de pH dos solos dos tratamentos onde foi aplicado. Agegnehu et al. (2017) reportam aumentos do pH de 7,1 para 8,1, devido a adição de biochar, mas estes aumentos estão associados a aplicação de 39 ton ha⁻¹, valor substancialmente superior às 13,3 ton ha⁻¹ aplicadas neste trabalho. De qualquer forma, estes autores referem ainda trabalhos onde a adição de biochar tem pouca influência no aumento de pH, relacionados com solos de elevada capacidade de troca catiónica, ou seja, em solos com um elevado poder tampão. Este será o caso do solo deste estudo uma vez que a CTC deste é classificada como média (Tabela 3), de acordo com a classificação deste parâmetro em LQARS (2016). De qualquer forma, os valores de pH (H₂O) registados mostram que o solo tem valores classificados como “pouco ácidos”, pois estão sempre acima de 6 (LQARS, 2006). Embora a maioria dos solos portugueses sejam ácidos, em parte da região de Bragança o substrato rochoso predominante é de natureza ultrabásica (Afonso & Arrobas, 2009) o que evita o carácter ácido dos solos que lhe estão associados. Estes valores favorecem a disponibilidade dos nutrientes para as plantas.

O pH em KCl representa a acidez potencial do solo, ou seja, representa a acidez de troca, em que a adição de uma solução de KCl promove a substituição de iões H⁺ e iões Al³⁺ da fase sólida por iões K⁺ (Havlin et al., 2005). Desta forma, os valores de pH_(KCl) obtidos são em geral inferiores aos do pH determinado na suspensão com água e representam a resistência que o solo oferece ao efeito de produtos aplicados, nomeadamente para a correção da acidez. Esta propriedade está normalmente associada ao poder tampão do solo.

O maior valor de pH_(KCl) foi registado no tratamento SUBZ (5,28) e o menor em S (4,97) (Figura 2). O pH_(KCl) de SUZB foi significativamente superior ao dos restantes tratamentos. A associação dos dois tipos de condicionadores deverá ter resultado numa dinâmica de movimentação iónica que contribuiu para a neutralização de cargas, que resultou na menor liberação de iões hidrogénio por troca com iões K⁺ da solução de KCl.

5.1.2.2 Matéria Orgânica

A Figura 3 apresenta o teor de matéria orgânica presente no solo no final do segundo ciclo das alfaces. Pode-se perceber que o tratamento com maior concentração média de matéria orgânica é o SUBZ (2,85 %) e a menor para o SU (2,4 %). Os resultados mostram a influência da aplicação de biochar no teor de matéria orgânica do solo. Na realidade, a introdução de biochar no solo aumenta o seu teor de carbono, contribuindo para o maior valor de matéria orgânica. O efeito conjugado dos dois condicionadores pode ter favorecido o desenvolvimento radicular, potenciando uma maior quantidade de matéria orgânica no solo.

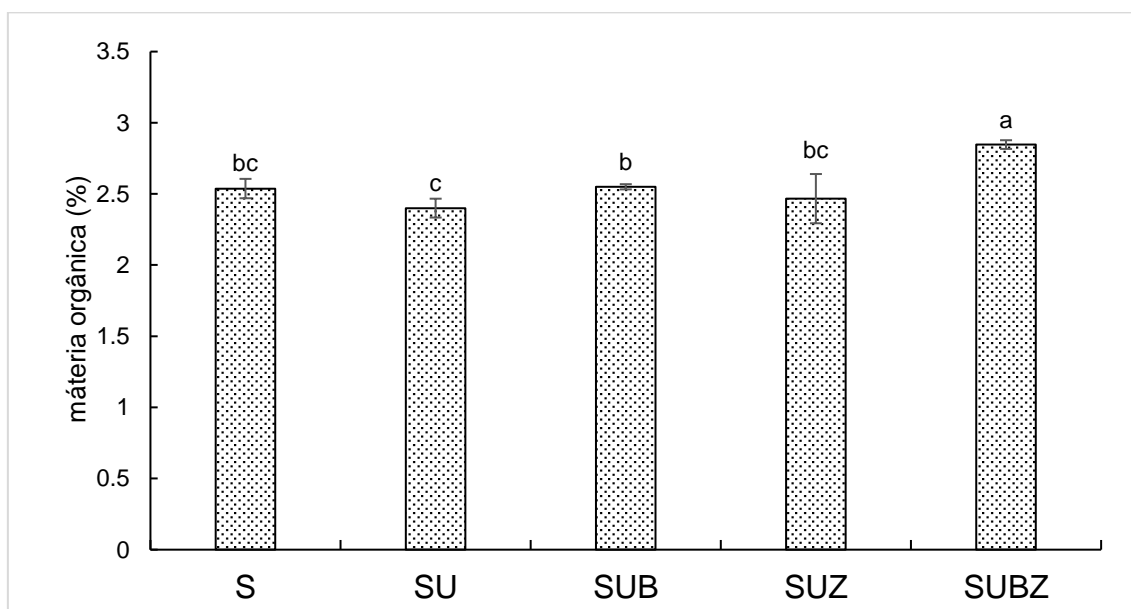


Figura 3: Teor de matéria orgânica presente no solo após os dois ciclos de alface. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Os resultados podem estar ainda associados a algumas características físicas e químicas do biochar, como a alta densidade de carga a qual resulta numa alta retenção de nutrientes e a sua combinação natural com partículas com estrutura química específica, forma complexos mais resistentes à degradação microbiana do que outras matérias orgânicas no solo (Nóbrega, 2011). O efeito do biochar no aumento do carbono do solo foi já observado por vários pesquisadores (Agegnehu et al., 2017).

5.1.2.3 Fósforo e potássio

A Figura 4 representa a concentração média de fósforo e potássio presente no solo após a colheita da alface. Para o fósforo (P_2O_5) tem-se uma maior concentração média no tratamento SUBZ ($125,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e uma menor concentração média para SU ($87,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Os dados obtidos para este nutriente revelaram diferenças significativas entre tratamentos.

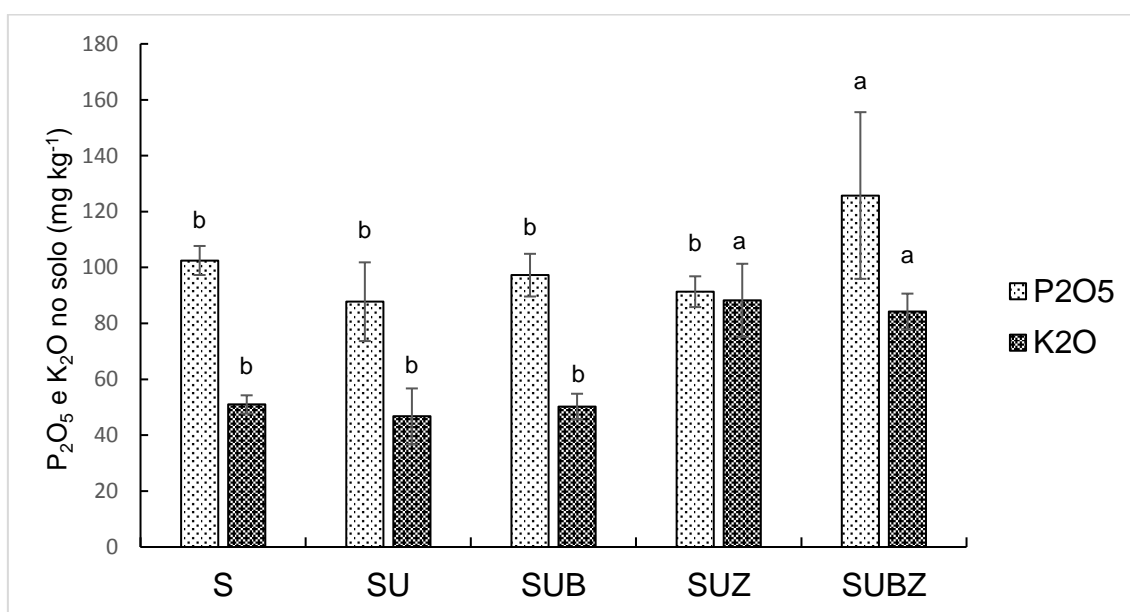


Figura 4: Concentração média de Fósforo (P_2O_5) e Potássio (K_2O) no solo após os dois ciclos de alface. Letras iguais em cada elemento indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

No que respeita ao potássio (K_2O), os maiores valores de K_2O foram registados em SUZ e SUBZ ($88,2$ e $84,25 \text{ mg kg}^{-1}$ respetivamente), tratamentos que não foram significativamente diferentes entre si. Os valores dos tratamentos S, SUB e SU, este último com o valor mais baixo de $46,7 \text{ mg kg}^{-1}$, não diferiram estatisticamente entre si, mas foram significativamente diferentes dos tratamentos SUZ e SUBZ. Os valores mais elevados de potássio dos tratamentos com zeólitos podem estar relacionados com o seu próprio teor em potássio (Tabela 4).

O fósforo é um elemento pouco móvel no solo uma vez que sofre reações que resultam normalmente na redução da sua disponibilidade para as plantas (Havlin et al., 2005). Então, é importante manter a disponibilidade deste nutriente no solo para absorção da planta, pois apesar deste ser estável no solo

e não sofrer perdas por lixiviação, este nutriente está sujeito a perdas por insolubilização, devido a associação com outros compostos que dificilmente o irão libertar para a planta. Este fenómeno geralmente ocorre com maior intensidade em solos ácidos (Santos, 2015). Sendo assim, pode-se observar que o tratamento com a presença conjunta de zeólitos e biochar permitiu que este nutriente se mantivesse mais disponível na solução do solo. Provavelmente, as cargas de superfície retiveram catiões disponíveis no solo, permitindo que o ião fosfato se mantivesse disponível.

No que respeita ao potássio, verificou-se que os dois tratamentos que levaram zeólitos (SUZ e SUBZ) tiveram concentrações significativamente mais elevadas que os restantes (88,25 e 84,25 mg kg⁻¹, respetivamente). O valor mais baixo registou-se em SU (46,75 mg kg⁻¹) e não diferiu significativamente de SUB e S (Figura 4). Sendo assim, com base nos dados obtidos pode-se dizer que os zeólitos tiveram impacto na maior concentração do potássio no solo, contribuindo para maior disponibilidade deste elemento ao longo do tempo. Para isso deve também ter contribuído o teor em potássio na sua composição, como se constata na Tabela 4.

5.1.2.4 Complexo de Troca

Os resultados da análise ao complexo de troca dos solos encontram-se na Tabela 5. Em Portugal os valores dos parâmetros CTC são frequentemente baixos, menores que 10 cmol(+) kg⁻¹ (LQARS, 2006) devido ao carácter maioritariamente ácido dos solos. Na região de Bragança o substrato rochoso é ultrabásico (Afonso & Arrobas, 2009) e o cálcio e o magnésio encontram-se em quantidades significativas nos locais de troca das partículas do solo. É o caso do solo usado neste trabalho, onde o cálcio contribui para 75% do valor de CTC (Figura 5).

Tabela 5: Concentração de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), acidez de troca (AT) e capacidade de troca catiônica (CTC) presente no solo das alfaces. Na coluna, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tratamentos:	Complexo de Troca ($\text{Cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}$)					
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	AT ¹	CTC ²
S	11,94 ^a ± 0,41	4,16 ^a ± 0,43	0,20 ^a ± 0,06	0,27 ^{bc} ± 0,01	0,20 ^a ± 0,08	16,40 ^a ± 1,57
SU	11,34 ^a ± 0,77	4,14 ^a ± 0,37	0,23 ^a ± 0,06	0,26 ^c ± 0,01	0,13 ^a ± 0,05	16,09 ^a ± 0,59
SUB	11,86 ^a ± 0,67	4,57 ^a ± 0,04	0,17 ^a ± 0,04	0,26 ^c ± 0,00	0,10 ^a ± 0	16,31 ^a ± 1,72
SUZ	12,26 ^a ± 0,13	4,80 ^a ± 0,45	0,26 ^a ± 0,04	0,31 ^{ab} ± 0	0,13 ^a ± 0,05	17,76 ^a ± 0,50
SUBZ	12,41 ^a ± 0,53	4,47 ^a ± 0,08	0,25 ^a ± 0,02	0,32 ^a ± 0,01	0,10 ^a ± 0	17,43 ^a ± 0,27

¹Acidez de Troca; ²Capacidade de Troca Catiônica.

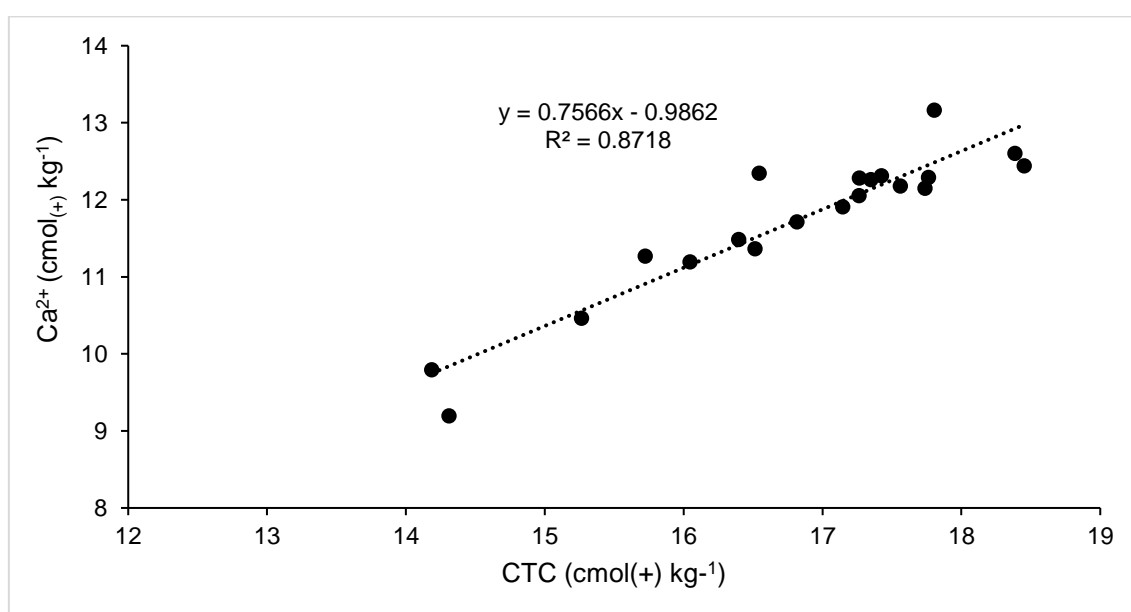


Figura 5: Relação entre os valores de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Cálcio (Ca^{2+}) ($\text{cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}$) do solo das alfaces.

Os maiores valores de cálcio foram registados nos tratamentos com zeólitos, o que pode estar relacionado com a composição deste mineral (Tabela 4). No entanto, a significativa presença de cálcio no solo original não permite que as diferenças sejam significativas entre tratamentos.

Em relação ao magnésio tem-se uma maior concentração para o tratamento SUB ($4,80 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$) e menor para SU ($4,14 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$) (Tabela 5). Neste caso também não se verifica diferença significativa entre os tratamentos pela razão já apresentada, relacionada com a riqueza deste elemento no solo. Para o potássio não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos, sendo que SUZ tem este elemento em maior quantidade ($0,26$

cmol₍₊₎ kg⁻¹) e o SUB em menor (0,17 cmol₍₊₎ kg⁻¹). Os valores mais elevados verificaram-se nos tratamentos com zeólitos como já tinha sido constatado anteriormente no potássio extraído pelo método Égner-Riehm (Figura 4), mas neste caso as diferenças não foram tão expressivas. Nakhli (2017) refere que os zeólitos possuem grande afinidade para este nutriente, em relação aos outros íons, sendo por isso mais difícil remover o potássio dos seus locais de troca. Neste caso, parece que houve um comportamento diferente das soluções extrativas (a do método Égner-Riehm que tem pH 3,5 e a do acetato de amónio que tem pH 7) na remoção do potássio para posterior determinação.

Para o sódio, os tratamentos com zeólitos também apresentam os valores mais elevados. SUBZ é o tratamento com maior concentração deste (0,31 cmol₍₊₎ kg⁻¹) e o SU e SUB menor com (0,26 cmol₍₊₎ kg⁻¹). O tratamento SUBZ possui diferença significativa em relação ao SU e SUB. Assim, pode-se aferir que a combinação de biochar e zeólitos pode ter influenciado na disponibilidade deste nutriente no solo, sobretudo porque o sódio faz parte da composição deste mineral (Tabela 4). O efeito dos zeólitos no aumento da quantidade de sódio no solo foi também registado por outros autores (Sangeetha & Baskar, 2016).

Na acidez de troca do solo não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos (Tabela 5). Os valores são baixos, o que deve estar relacionado com o pH do solo e com as características do complexo de troca já discutidas. Para estes valores de pH as quantidades de H⁺ e Al³⁺ no solo são muito reduzidas (Havlin et al., 2005).

No que respeita aos valores de CTC, a Tabela 5 mostra a inexistência de diferenças significativas entre tratamentos, embora os valores mais elevados estejam associados aos tratamentos com zeólitos (17,76 e 17,43 cmol₍₊₎ kg⁻¹ para SUZ e SUBZ, respetivamente) e o valor mais baixo (16,09 cmol₍₊₎ kg⁻¹) encontra-se associado ao tratamento SU. Agegnehu et al. (2017) referem que, o efeito do biochar em solos com capacidade de troca naturalmente elevada é pouco significativo. As diferenças significativas verificadas ficam então maioritariamente associadas à presença de zeólitos. Uma das propriedades mais importantes dos zeólitos é a sua capacidade de trocar livremente cátions dentro da sua estrutura ao longo do tempo, de forma a que o nutriente fique disponível para as plantas (Ming & Allen, 2001). No Japão, o zeolito clinoptilolita

moído é utilizado na agricultura há mais de um século, com a função de elevar a CTC dos solos e favorecer a retenção de nutrientes como o N e K (Luz, 1995). Devido a sua excepcional capacidade de troca de íons, os zeólitos podem ser usados com sucesso no cultivo de diferentes culturas, entre elas, forrageiras e leguminosas (Burotac, 2002). Neste trabalho, aparentemente os zeólitos estão a contribuir para um maior valor de CTC, mas a inexistência de diferenças significativas deve estar também relacionada com as características do solo já discutidas.

5.1.2.5 Micronutrientes

A Tabela 6 apresenta a concentração dos micronutrientes presente no solo após os dois ciclos de alfaca. Não se registaram diferenças significativas nos teores de boro e manganês. Os micronutrientes mais abundantes no solo foram o manganês e o ferro, situação bastante frequente nos solos de Trás-dos-Montes e também associada à natureza do substrato litológico (Afonso & Arrobas, 2009). Os valores mais elevados de ferro e manganês estiveram associados aos tratamentos com biochar e zeólitos. Parece que este material cede estes elementos ao longo do tempo para a solução do solo. O zinco teve os maiores valores associados à presença de zeólitos e o cobre os maiores valores associados à presença de biochar. Assim, parece haver aqui um fenómeno de afinidade diferenciada destes materiais para diferentes metais presentes no solo. Este tipo de resultados merece maior atenção em trabalhos futuros.

Tabela 6: Concentração média de Boro (B), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) presente no solo das alfases. Na coluna, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tratamentos	Micronutrientes (mg kg ⁻¹)				
	B	Cu	Zn	Fe	Mn
S	0.45 ^a ± 0.18	19.19 ^a ± 1.67	4.73 ^b ± 0.33	75.58 ^b ± 15.76	95.17 ^a ± 21.13
SU	0.51 ^a ± 0.11	17.71 ^{ab} ± 0.95	4.81 ^b ± 0.58	71.00 ^b ± 9.10	96.31 ^a ± 16.08
SUB	0.30 ^a ± 0.07	18.52 ^a ± 0.97	4.84 ^b ± 0.60	91.75 ^{ab} ± 9.60	111.71 ^a ± 12.28
SUZ	0.29 ^a ± 0.10	15.40 ^b ± 0.32	4.89 ^{ab} ± 0.79	109.18 ^a ± 11.33	127.48 ^a ± 15.58
SUBZ	0.34 ^a ± 0.07	18.55 ^a ± 1.54	7.53 ^a ± 2.28	83.57 ^{ab} ± 9.70	109.91 ^a ± 5.42

5.1.3 Produção de matéria seca

A Figura 6 apresenta a produção média de matéria seca obtida nos dois ciclos das alfaces em cada tratamento. Verifica-se um comportamento distinto, embora não marcado, nos dois ciclos para os tratamentos em estudo.

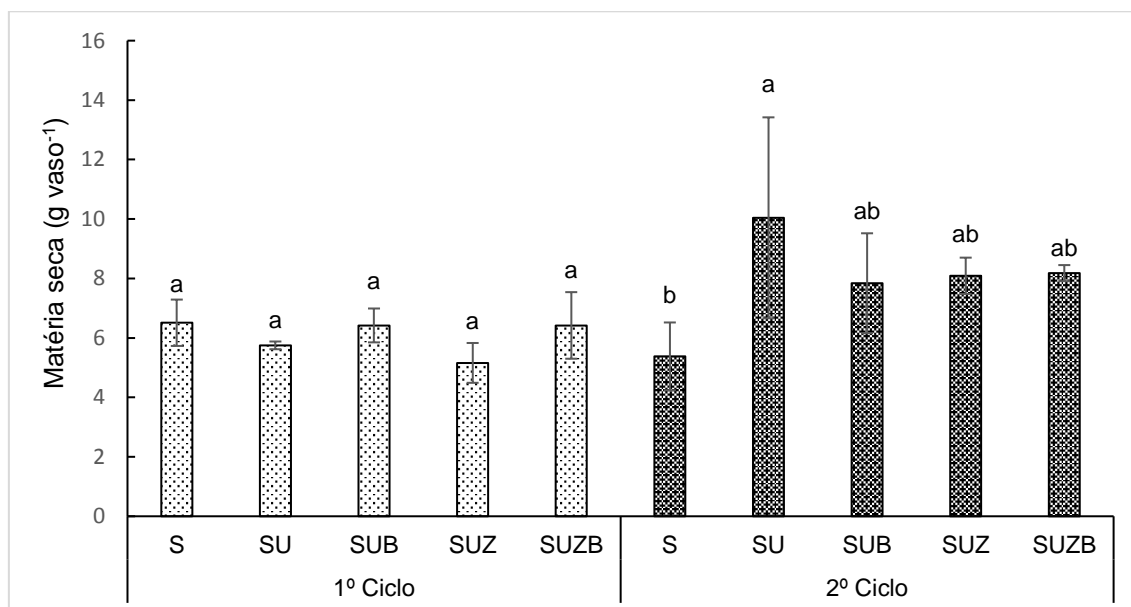


Figura 6: Matéria seca produzida nos dois ciclos da alface em cada tratamento que estas foram submetidas. Para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

A produção da alface foi menor no primeiro ciclo relativamente ao segundo ciclo. Isto pode estar associado com a época do ano em que se procedeu o experimento, pois no primeiro ciclo registaram-se temperaturas mais baixas e menor intensidade da radiação solar. A temperatura influencia em quase todos os fatores responsáveis pelo crescimento das plantas. As temperaturas ótimas para um bom desenvolvimento encontram-se na faixa de 15° a 40° C, variando estes valores de espécie para espécie. Solos com temperaturas muito baixas têm associado um menor crescimento vegetal (Santos, 2015). A acumulação de matéria seca nas plantas depende da radiação interceptada e da eficiência fotossintética. O aumento da intensidade luminosa dá origem a fenômenos de diluição de nutrientes, e promove uma maior acumulação da matéria seca na planta (Rodrigues, 2000).

No que respeita à biomassa produzida no primeiro ciclo, embora a matéria seca não manifeste diferenças significativas entre tratamentos, não

parece verificar-se nenhum efeito suplementar do azoto aplicado na forma de ureia. O resultado faz sentido uma vez que as plantas absorvem o azoto na forma mineral iónica e a ureia é aplicada na forma orgânica ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), necessitando de atividade enzimática (ação da urease) para que se forme NH_4^+ (Weil & Brady, 2017). Os condicionadores biochar e zeólitos parecem ter imobilizado os iões presentes no solo, diminuindo a quantidade disponível para a absorção por parte da planta, resultando numa menor produção da alface.

No segundo ciclo o tratamento com ureia originou a maior produção das alfaves ($10,04 \text{ g vaso}^{-1}$), valor significativamente superior à produção do tratamento sem adição de azoto (S), com $5,38 \text{ g vaso}^{-1}$. As condições ambientais, agora mais favoráveis à atividade enzimática, favoreceram a formação de NH_4^+ , que foi absorvido e originaram maior quantidade de biomassa. Os resultados dos tratamentos com condicionadores foram diferentes dos do primeiro ciclo na medida em que os valores da produção foram agora superiores aos da testemunha S. Aparentemente, zeólitos e biochar libertaram azoto previamente retido (proveniente do solo ou da própria ureia), mas mantêm ainda alguma quantidade retida relativamente ao tratamento que tem apenas ureia. Os condicionadores possuem então um comportamento de fertilizante de liberação lenta, de acordo com as observações de Ming & Allen, 2001.

De acordo com Leggo (2000), a afinidade que os zeólitos possuem para os nutrientes permite que esse mineral possa ser utilizado em substratos orgânicos para estimular o crescimento das culturas. O efeito da adição dos zeólitos no solo para o aumento dos níveis de produção da planta tem sido relatada por vários autores (Ming & Allen, 2001, Szerement et al., 2014). Nos últimos cinco anos registram-se progressos sobre o uso do zeólitos no crescimento das plantas, geralmente nas áreas onde este é misturado com fertilizantes (Ming & Allen, 2001). O uso de zeólitos para melhorar o crescimento das plantas foi relatado pela primeira vez no Japão durante a década de 1960 (Minato, 1968). Neste trabalho, a falta de resultados mais expressivos poderá estar relacionada com as características químicas do próprio solo, nomeadamente a sua CTC original já discutida.

No que respeita ao biochar, a resposta da utilização deste nas culturas agrícolas varia de acordo com as características do solo. De um modo geral, as culturas vêm mantendo um bom desempenho quando é aplicado biochar ao solo

(Lehmann & Joseph, 2009). Lehmann & Rondon (2006), relatam que quando se procedeu à adição de biochar em regiões de solos altamente degradados as culturas apresentaram uma maior produtividade. Haideret et al. (2017) relatam que o biochar pode precisar de mais tempo de residência no solo para produzir efeitos benéficos no crescimento e rendimento das culturas e que estes fatores também variam em diferentes agrossistemas.

Sendo assim, pode-se deduzir-se que o biochar e os zeólitos podem ser mais eficientes no rendimento das culturas a longo prazo e noutros contextos de solos com características mais limitantes ao desenvolvimento das plantas.

5.1.4 Concentração de macronutrientes nos tecidos vegetais

5.1.4.1 Azoto

A Figura 7 apresenta a concentração média de azoto total presente na biomassa do primeiro e segundo ciclos das alfaces. Pode-se notar que a concentração deste nutriente é maior nas alfaces do primeiro ciclo. Este resultado pode estar associado com a aplicação da ureia realizada no início do experimento e também com o efeito de concentração do nutriente numa menor quantidade de biomassa produzida neste primeiro ciclo como já foi referido (Rodrigues, 2000).

Observa-se que no primeiro ciclo o tratamento que possui maior quantidade média de azoto nas plantas é o tratamento SUZ (3,11 %) valor significativamente superior à concentração no tratamento S (2,47 %) (Figura 7). Os tratamentos S e SU não possuem diferenças significativas entre os si mas têm a concentração de N na alface significativamente inferior à da concentração em SUZ. Assim, pode-se dizer que a presença dos zeólitos no solo influenciou de forma mais marcada a disponibilidade do azoto para as alfaces.

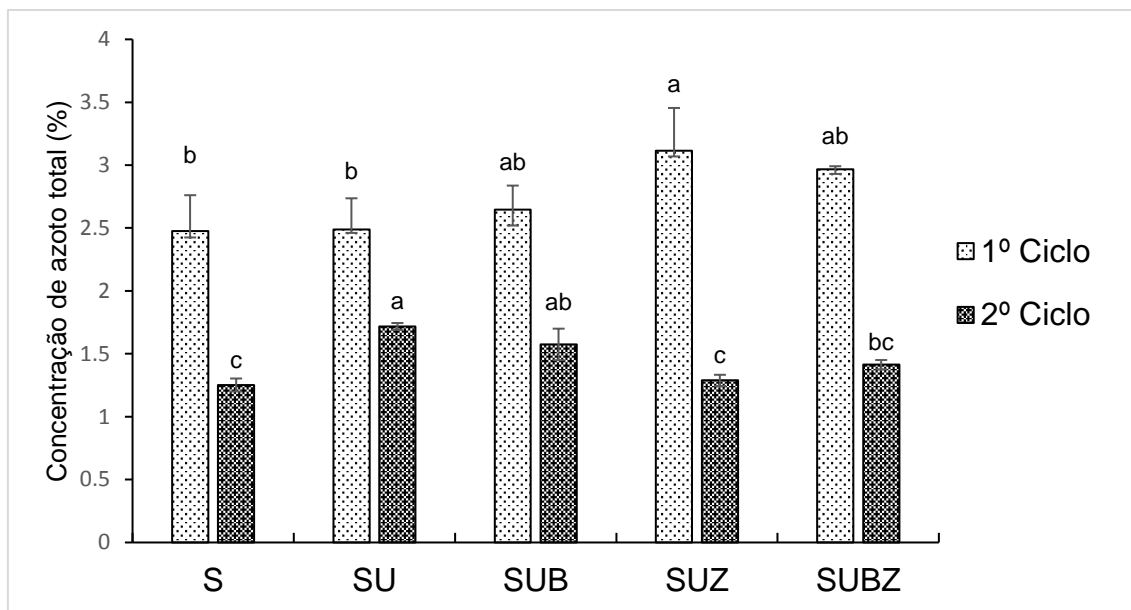


Figura 7: Concentração de azoto nos dois ciclos da alface e em cada tratamento. Para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

De acordo com a Figura 7 verifica-se que no segundo ciclo das alfaces a maior concentração de azoto registou-se agora no tratamento SU (1,72 %) e a menor no tratamento S (1,25 %). O valor da concentração em S foi mais baixo devido ao facto de haver naturalmente menor disponibilidade de azoto, pois não houve aplicação de ureia neste tratamento. O tratamento com ureia manifestou a maior concentração de azoto, resultado da maior disponibilidade de azoto no solo já discutida. Os tratamentos com zeólitos e biochar revelaram uma menor concentração de azoto na matéria seca das alfaces, confirmando o seu papel na retenção deste elemento, contribuindo para a redução de perdas por lixiviação (Bai et al., 2015). O segundo ciclo tem concentrações de azoto mais baixas do que no primeiro ciclo, facto que deverá estar associado a uma produção mais elevada que diluiu a concentração do nutriente (Rodrigues, 2000; Marschner, 2012).

Uma publicação nacional (LQARS, 2006), assim como Bryson et al. (2014), compilam informações sobre níveis adequados para as concentrações de nutrientes nas plantas. Para as alfaces a concentração adequada de azoto vai de 3,5 a 5,0 e 2,5 a 4,0 %, respectivamente, para os autores referidos. Analisando os dados obtidos no primeiro ciclo das alfaces verifica-se que para o padrão português as concentrações de azoto encontram-se abaixo das concentrações adequadas. Já de acordo com Bryson et al. (2014), apenas os

tratamentos SU e S têm resultados abaixo das concentrações adequadas. Sendo assim, pode-se aferir que a presença de condicionadores auxiliou na disponibilidade ideal deste nutriente para as alfaces. Já no segundo ciclo, todos os valores encontram-se na gama deficiente, isto pode estar associado com o facto que se realizou a aplicação da ureia apenas no primeiro ciclo, podendo estar a verificar-se uma situação de deficiência neste nutriente.

Lopes (2014) monitorou o estado nutricional das plantas do projeto agricultura urbana do Instituto Politécnico de Bragança, e em relação ao azoto o autor obteve para alguns vegetais resultados abaixo do padrão de estado nutricional considerado adequado, como é o caso da alface, com concentração entre 0,18 e 0,3 %. Esta concentração baixa pode estar associada com o facto de neste projeto se ter utilizado para a fertilização das culturas, estrumes e restos vegetais compostados. Estes são corretivos orgânicos e destinam-se a corrigir o teor de matéria orgânica no solo e, embora contenham elementos nutritivos, estes estão presentes em quantidades pequenas (Santos, 2015). Neste caso a aplicação de fertilizantes azotados, juntamente com a presença de zeólitos e biochar, poderia aumentar a disponibilidade deste nutriente nestes vegetais.

Na tentativa de perceber qual a influência de cada um dos condicionadores (biochar e zeólitos) na quantidade de azoto absorvida pelas plantas, foi calculada a proporção de nutriente aparentemente recuperado (NAR), usando a Equação 4 (Sangeetha & Baskar, 2016).

$$NAR = \frac{NEf - NEt}{Na} \times 100 \quad (4)$$

NAR – Nutriente aparentemente recuperado

NEf – Nutriente exportado na modalidade fertilizada

NEt – Nutriente exportado na modalidade testemunha, sem o nutriente em estudo

Na – Nutriente aplicado

NE (nutriente exportado) = Produção x concentração do nutriente na produção

A Figura 8 mostra a proporção de azoto recuperado no conjunto dos dois ciclos da alface. Pode-se perceber que a maior eficiência de uso do azoto esteve associada ao tratamento que levou apenas ureia. Isso é devido a ausência de condicionadores que imobilizam o azoto no solo, portanto isso permite que a

biomassa tire mais partido do nutriente aplicado. Mesmo assim, a planta recuperou um valor baixo, de apenas 27,5%. A presença de zeólitos contribuiu para a imobilização de uma fração importante de azoto, pois, a alface recuperou menos de 10% desse. Admite-se ainda que possa ter ocorrido alguma perda de azoto por desnitrificação, associada à rega no período mais frio do primeiro ciclo de alface.

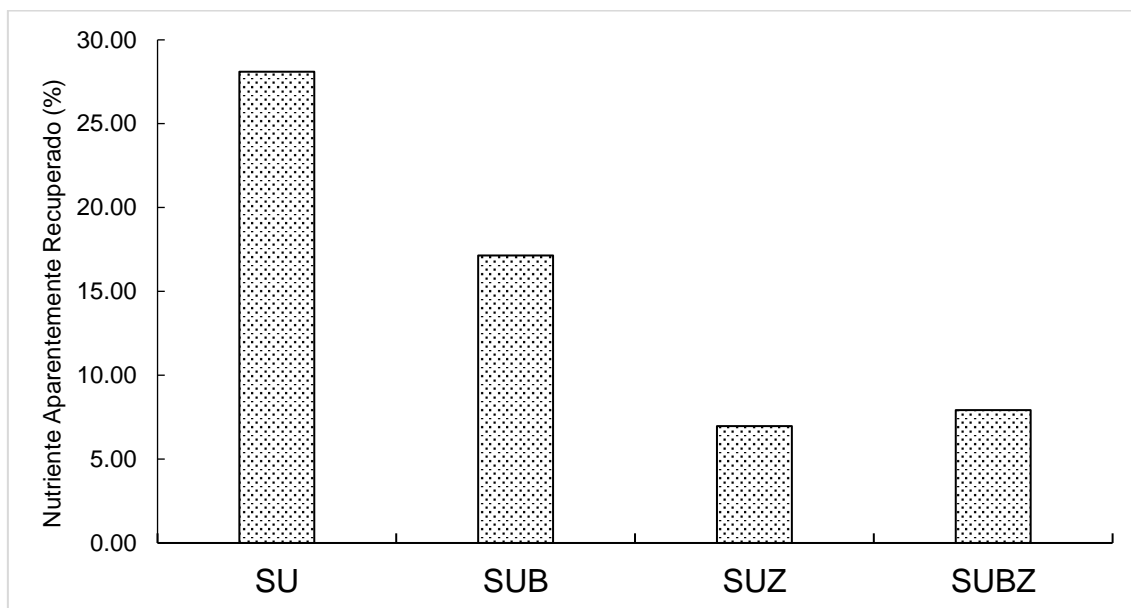


Figura 8: Azoto aparentemente recuperado em relação ao tratamento S para os dois ciclos das alfaces nos 4 tratamentos que estas foram submetidas.

A imobilização do azoto pelos zeólitos pode estar relacionada com a capacidade de troca catiônica deste, pois esta resulta no aumento da retenção de nutrientes, devido estes ficarem retidos em sua superfície e serem liberados lentamente (Ming & Allen, 2001), fenómeno já discutido anteriormente.

Bernardi et al. (2004) realizaram um estudo em que se utilizou zeólitos enriquecidos com NPK no substrato de cultivo pelas culturas de alface, tomate, arroz e uma forrageira. Estes autores usaram 5 tipos de zeólitos enriquecidos. Os resultados obtidos evidenciaram que os zeólitos enriquecidos com NPK funcionaram adequadamente como fonte de liberação lenta, tendo a alface e tomate obtido maior produção neste tratamento.

Obregón-Portocarrero et al. (2015) avaliaram o efeito da aplicação de zeólitos na recuperação de nutrientes e na produtividade do milho. Os autores utilizaram 6 tratamentos com diferentes quantidades de zeólitos, sendo 2 sem a presença de ureia e 4 com ureia. Os resultados obtidos mostraram que a

aplicação de zeólitos aumentou o rendimento do milho em 43,5 % em plantas não fertilizadas e 3,4 % em plantas fertilizadas em relação ao controle, logo, demonstrando uma maior absorção de azoto pelas plantas.

Em um estudo realizado por Bernardi et al. (2008), cujo o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de zeólitos enriquecidos com N, P e K no substrato de cultivo de limoeiro de cravo, os autores concluíram que o uso dos zeólitos enriquecidos aumentou significativamente a produção de matéria seca e a concentração de azoto nas plantas. Os resultados deste ensaio não refletem esta realidade, nem para os tratamentos com biochar nem para os tratamentos com zeólitos, o que poderá estar relacionado com a espécie em estudo e as características do solo.

5.1.4.2 Fósforo, potássio, cálcio e magnésio

A Figura 9 apresenta a concentração média de fósforo, potássio, cálcio e magnésio presente nos tecidos das alfices do primeiro e do segundo ciclo. O macronutriente em menor concentração na matéria seca é o fósforo, situação normal para a maioria das plantas (Bryson et al., 2014). Os teores normais variam entre 0,1 e 0,3% e nunca se registaram níveis de deficiência deste elemento nos tecidos secos da alface, embora nos tratamentos com condicionadores do segundo ciclo as plantas tenham valores médios mais elevados. Os valores variaram entre 0,19% no tratamento S do segundo ciclo e 0,3% no tratamento SUZ do primeiro ciclo. Não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos para as concentrações deste elemento.

Pode-se perceber que de entre estes, o macronutriente que se encontra em maior concentração nas plantas é o potássio. O maior valor médio deste elemento no primeiro ciclo ocorre em S (3,17 %) e no segundo ciclo ocorre em SUZ (4,12%) (Figura 9). No caso do potássio, no primeiro ciclo a concentração foi significativamente mais baixa no tratamento SU, relativamente aos tratamentos com zeólitos que se apresentaram com os valores mais elevados. A tendência manteve-se no segundo ciclo onde as concentrações mais elevadas de potássio se registaram nos tratamentos com zeólitos (SUZ e SUBZ). Estes resultados poderão estar relacionados com o facto de estes minerais conterem

potássio na sua constituição que poderá libertar-se ao longo do tempo, ficando progressivamente disponível para a planta.

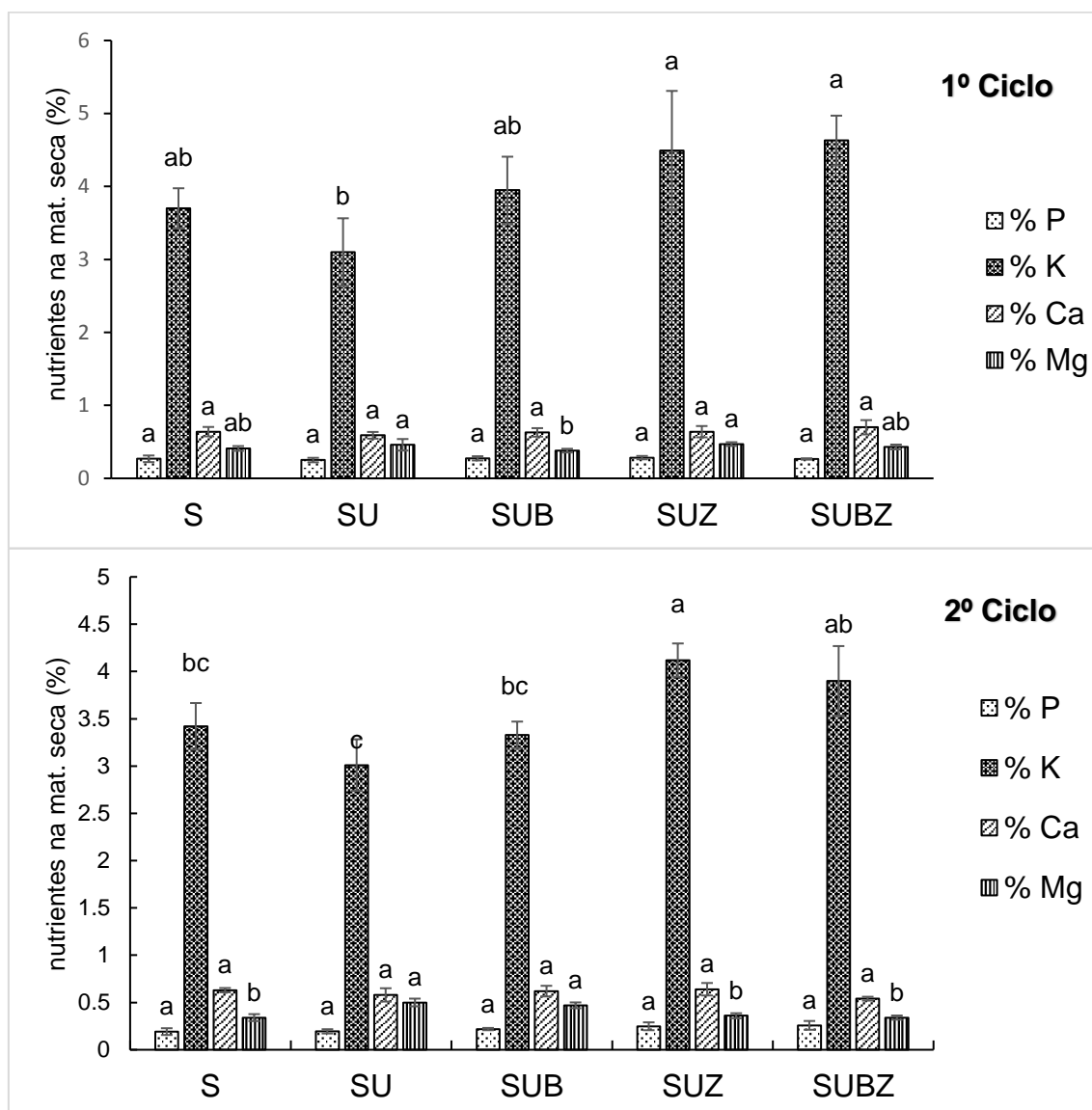


Figura 9: Concentração média de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) na matéria seca da alfafa do primeiro e do segundo ciclo. Para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

O segundo elemento deste grupo com maior concentração nos tecidos é o cálcio. As concentrações variaram entre 0,54% em SUBZ do 2º ciclo e 0,70% no mesmo tratamento do 1º ciclo, mas os valores não diferiram significativamente entre si, ou seja, pode-se dizer que a presença de condicionadores do solo não influenciou a concentração deste nutriente, sobretudo por se tratar de um elemento abundante no solo (Tabela 3).

Para o magnésio, no primeiro ciclo, os valores variaram entre 0,38% em SUB, valor significativamente mais baixo que os valores em SU (onde se registou a concentração mais elevada de 0,48%). Esta concentração não diferiu significativamente da registada em SUZ. No segundo ciclo o valor mais baixo foi verificado em S e SUZB (0,34%) e o mais elevado em SU (0,5%). Este tratamento juntamente com SUB foi significativamente mais elevado que os restantes. Apesar das diferenças verificadas, não se confirmou um padrão consistente de resultados que permita avançar com alguma explicação.

Ao comparar os dois ciclos da alface, o resultado que mais parece destacar-se é o facto de o potássio se encontrar em maior concentração nos tecidos da alface nos tratamentos com zeólitos. A concentração de fósforo manteve-se entre 0,2 e 0,3% nos dois ciclos, revelando alguma estabilidade na concentração. Isto pode estar associado com o facto do fósforo não ser um nutriente móvel no solo. Já a quantidade de cálcio e magnésio também se manteve estável, aspeto que pode estar relacionado com o facto de a sua absorção não ser afetada pela intensidade luminosa (Santos, 2015), para além da sua natural abundância neste solo.

O Manual de Fertilização para as Culturas (LQARS, 2006), apresenta níveis adequados destes nutrientes para a alface (Tabela 7). Comparando as concentrações médias registadas na matéria seca da alface neste trabalho com as concentrações adequadas deste documento, pode-se perceber que as concentrações médias de fósforo, potássio e cálcio para os dois ciclos da alface encontram-se na gama da deficiência. O magnésio é o único que possui concentrações adequadas nos dois ciclos.

Tabela 7: Concentrações ideais de macronutrientes para as culturas de acordo com o LQARS (2006) e Bryson (2014).

	Fósforo (P)	Magnésio (Mg)	Potássio (K)	Cálcio (Ca)
	%			
LQARS (2006)	0,4 a 0,8	0,4 a 0,8	5,5 a 7	2 a 3,5
Bryson et al. (2014)	0,45 a 0,77	0,3 a 0,70	3 a 8,5	0,8 a 1,30

Bryson et al. (2014) também estabelecem valores para concentrações adequadas na matéria seca das alfaces (Tabela 7). De acordo com estes autores, os nutrientes que se encontram em condição de deficiência são o

fósforo e o cálcio. Embora a deficiência de fósforo possa eventualmente explicar-se pela facilidade com que os íons deste nutriente se combinam com cátions do solo em reações que diminuem a sua disponibilidade, a constatação da situação de deficiência para o cálcio não é esperada, considerando os resultados da concentração deste elemento no solo. Provavelmente outras questões estão relacionadas com este fenómeno, nomeadamente eventuais fenómenos de antagonismo iónico desenvolvidos pelas variedades da cultura. As próprias diferenças nas concentrações adequadas, diferentes para os autores, indicam que é necessário mais trabalho para o estabelecimento de concentrações críticas dos nutrientes para a cultura. Os resultados de potássio e magnésio encontram-se na situação de concentrações adequadas e parecem ser mais consensuais. Plantas cultivadas em solo com um pH próximo da neutralidade e um complexo de troca bem provido de nutrientes não terão problemas com nutrição de magnésio (Lopes, 2014).

5.1.5 Concentração de micronutrientes nos tecidos vegetais

A Tabela 8 apresenta a concentração média de cobre, zinco, manganês e ferro nos tecidos das alfices do primeiro e segundo ciclo, respectivamente.

Tabela 8: Concentração média de Cobre (Cu), Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Manganês (Mn) nos tecidos da cultura de alface do primeiro e segundo ciclo. Na coluna, e para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tratamentos:		Micronutrientes (mg kg ⁻¹)			
1º Ciclo	Cu	Zn	Mn	Fe	
S	8.97 ^a ± 0.23	70.4 ^a ± 6.39	98.8 ^a ± 5.48	909.9 ^a ± 336.8	
SU	8.7 ^a ± 0.55	80.1 ^{ab} ± 4.48	86.8 ^a ± 6.17	951.4 ^a ± 260.4	
SUB	10.8 ^a ± 2.39	71.9 ^{ab} ± 12.80	87.2 ^a ± 6.84	1084.4 ^a ± 405.9	
SUZ	11.4 ^a ± 1.42	69.0 ^{ab} ± 14.98	97.7 ^a ± 7.36	1174.9 ^a ± 456.5	
SUBZ	9.3 ^a ± 0.64	55.3 ^b ± 8.1	95.6 ^a ± 10.23	922.4 ^a ± 394.2	
2º Ciclo					
S	7.50 ^a ± 0.60	42.02 ^a ± 5.54	81.96 ^{ab} ± 6.73	306.38 ^a ± 161.4	
SU	8.34 ^a ± 0.66	35.96 ^{ab} ± 0.85	79.20 ^{ab} ± 5.59	177.86 ^a ± 38.5	
SUB	8.28 ^a ± 1.08	36.52 ^{ab} ± 2.90	87.23 ^a ± 5.42	422.67 ^a ± 255.2	
SUZ	7.87 ^a ± 0.58	28.03 ^b ± 2.86	80.65 ^{ab} ± 5.39	358.58 ^a ± 93.1	
SUBZ	7.53 ^a ± 0.27	36,00 ^{ab} ± 8.70	70.36 ^b ± 5.42	262.16 ^a ± 134.3	

Pode-se notar que o elemento com menor concentração na matéria seca da alface é o cobre. Não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos.

Em relação ao zinco, no primeiro ciclo, a menor concentração na matéria seca verifica-se em SUBZ (55,27 mg kg⁻¹) e maior em SU (80,1 mg kg⁻¹), valores estatisticamente diferentes entre si. Os tratamentos S, SUB e SUZ não mostraram diferenças significativas e são semelhantes a SU e SUBZ. No segundo ciclo, o tratamento SUZ mostrou concentrações significativamente inferiores (28,03 mg kg⁻¹) ao S (42,01 mg kg⁻¹) e se tem a ausência de diferenças significativas destes com os demais tratamentos. Assim, parece que o uso de zeólitos pode ter influenciado na absorção deste nutriente. Este resultado é contraditório com o verificado no solo, uma vez que a maior disponibilidade deste micronutriente no solo verificou-se nos tratamentos com zeólitos (Tabela 6).

A maior concentração de manganês registou-se no tratamento S (98,8 mg kg⁻¹) e a menor no SU (86,7 mg kg⁻¹). Para este parâmetro não se registaram diferenças significativas nos dois ciclos.

A concentração média de ferro no tecido das alfaces variou entre 922 e 1175 mg kg⁻¹ da matéria seca no primeiro ciclo de alfaces e entre 177 e 358 mg kg⁻¹ no segundo ciclo. Trata-se de um elemento naturalmente muito abundante no material litológico e por isso há sempre uma quantidade elevada disponível para absorção (Tabela 3). Embora as concentrações sejam elevadas, não são conhecidos fenómenos de toxicidade por ferro nas plantas. Em cada um dos ciclos não se registaram diferenças significativas devido a uma grande variabilidade nos resultados obtidos.

A menor concentração nos tecidos no segundo ciclo pode estar relacionada com o facto de o ferro ter sofrido reações de precipitação ao longo do tempo de ensaio, fenómeno que ocorre quando se verifica situação de pH superior a 5,5, como é o caso (Weil & Brady, 2017), diminuído a disponibilidade para absorção. Por outro lado, a maior quantidade de biomassa produzida no segundo ciclo pode ter originado um fenómeno de diluição do elemento, como já foi referido. A presença de condicionadores no solo não parece ter condicionado significativamente este elemento.

A Tabela 9 apresenta as concentrações consideradas adequadas para estes nutrientes na alface. Comparando os valores com os obtidos neste trabalho, apenas se verificaram valores muito elevados de ferro nos tecidos.

Tabela 9: Concentrações ideais de micronutrientes para as culturas de acordo com o LQARS (2006) e Bryson et al. (2014).

	Ferro	Manganês	Zinco	Cobre
	mg kg ⁻¹			
LQARS (2006)	40 a 100	11 a 250	20 a 250	5 a 25
Bryson et al. (2014)	50 a 150	55 a 110	25 a 60	6 a 16

5.1.6 Concentração de nitratos nos tecidos vegetais

A Figura 10 apresenta a concentração de nitrato no tecido das alfaces do primeiro e segundo ciclo. Pode-se perceber que a concentração de nitrato nas alfaces do primeiro ciclo encontra-se mais elevada, sendo que o tratamento que possui uma maior concentração média é o SUZ (5600 mg kg⁻¹ de NO₃⁻) e a menor é o S (1050 mg kg⁻¹ de NO₃⁻). Este resultado está de acordo com a maior concentração de azoto verificada neste tratamento. Houve diferença significativa entre os tratamentos, sendo que a utilização de condicionadores do solo influenciou a absorção de nitrato pelas plantas. Para o segundo ciclo das alfaces o tratamento SUB possui uma maior quantidade deste ião nutriente (1575 mg kg⁻¹) e o S a menor (645 mg kg⁻¹ de NO₃⁻). Para este ciclo, o teste estatístico não apontou diferenças significativas entre os tratamentos.

As diferentes concentrações de nitrato no primeiro e segundo ciclo da alface devem estar relacionadas com a aplicação da ureia no início do tratamento, pois o teor de nitrato decresce com o tempo. Isto ocorre devido a redução da disponibilidade de azoto mineral no solo (Rodrigues, 2000). Outro fator poderá ter sido a época em que se procedeu os experimentos, pois a redução da luz contribui para o acúmulo de nitrato nos vegetais, devido a nitrato redutase ser uma enzima influenciada pela luz. De acordo com Marschner (2012), a radiação é um dos fatores que mais interferem no acúmulo de nitrato em vegetais.

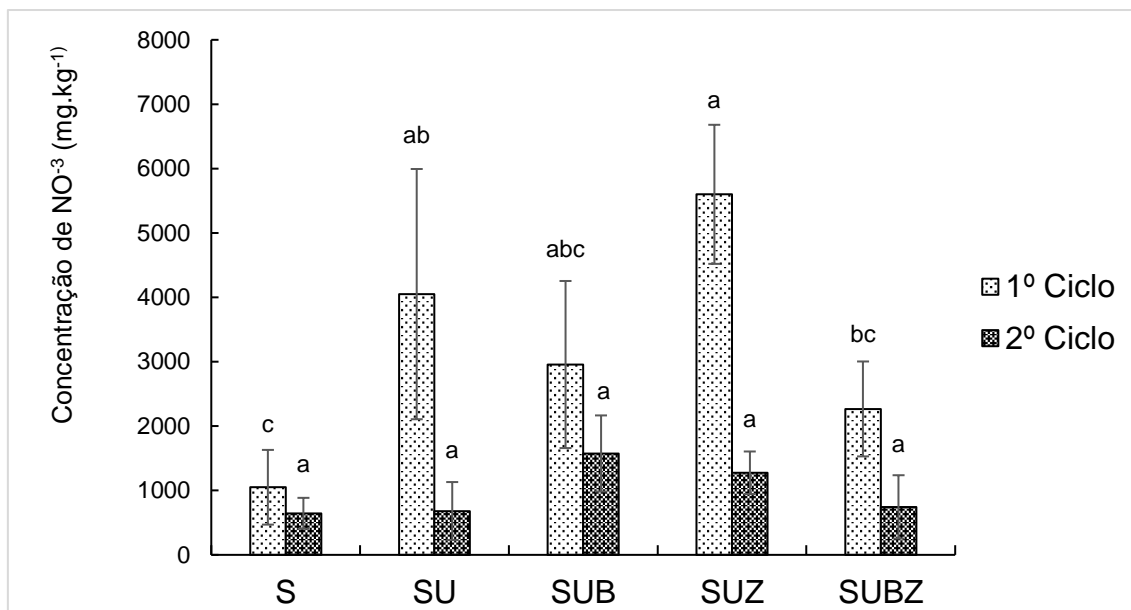


Figura 10: Concentração média de Nitrato (NO_3^-) no tecido da cultura de alface dos dois ciclos. Na coluna, e para cada ciclo, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Para este nutriente observa-se que no primeiro ciclo das alfaces o zeólitos não retiveram o azoto em sua superfície, deixando-o disponível para absorção. Em um estudo realizado por Moradzadeh et al. (2014), cujo o objetivo era investigar o efeito dos zeólitos de potássio sobre a sorção e retenção de nitrato e iões de amónio em um solo argiloso e arenoso, obteve-se como resultado que os zeólitos de potássio aumentam a retenção de catiões no solo como o ião amónio, deixando o ião nitrato disponível para as plantas, como neste estudo.

Já biochar liberou pouco azoto para as plantas em relação aos zeólitos no primeiro ciclo, mas no segundo ciclo esta situação se diferencia, pois encontra-se uma maior concentração de nitrato no tratamento SUB. Sendo assim, para este parâmetro, nota-se que o biochar é um produto de liberação lenta, diferente dos zeólitos que liberam mais rapidamente o nutriente.

Devido aos efeitos adversos que os compostos de N-nitrosos podem causar a saúde humana e os vegetais serem os responsáveis pela ingestão de 60 a 90 % de nitratos nas dietas atuais, a União Europeia definiu limites máximos deste nutriente em alguns vegetais (Rodrigues, 2006). De acordo com o regulamento (CE) N^o 1258/2011 (Tabela 2), para o primeiro ciclo, apenas o tratamento SUZ ultrapassou o teor máximo de nitrato permitido em alfaces, pois este possui uma concentração de 5600 mg kg⁻¹ de NO_3^- . Já no segundo ciclo

das alfaces nenhum tratamento ultrapassou o valor máximo estabelecido. Sendo assim, nas condições deste trabalho, pode-se verificar-se que para o cumprimento da legislação o biochar é o produto mais indicado, pois este libera azoto para transformação em nitrato em menor quantidade ao longo do tempo.

5.1.7 Avaliação do teor de clorofila

A Figura 11 apresenta os valores das leituras com o aparelho SPAD 502 nas alfaces do segundo ciclo, que pretendem dar indicação relativa à intensidade do verde das plantas, ou seja, do teor de clorofila presente. Pode-se perceber que a maior quantidade de clorofila se encontra em SU (15,72) e a menor no tratamento S (9,23), como seria de esperar. Estatisticamente, o tratamento SU tem valores significativamente superiores em relação ao S, ou seja, a presença de ureia alterou a concentração deste nutriente nas plantas e permitiu a maior concentração destes pigmentos. Os tratamentos SUB, SUZ e SUBZ não diferiram entre si nem entre S e SU, embora os menores valores SPAD indiquem que os condicionadores podem reduzir a disponibilidade deste nutriente que não pode ser absorvido.

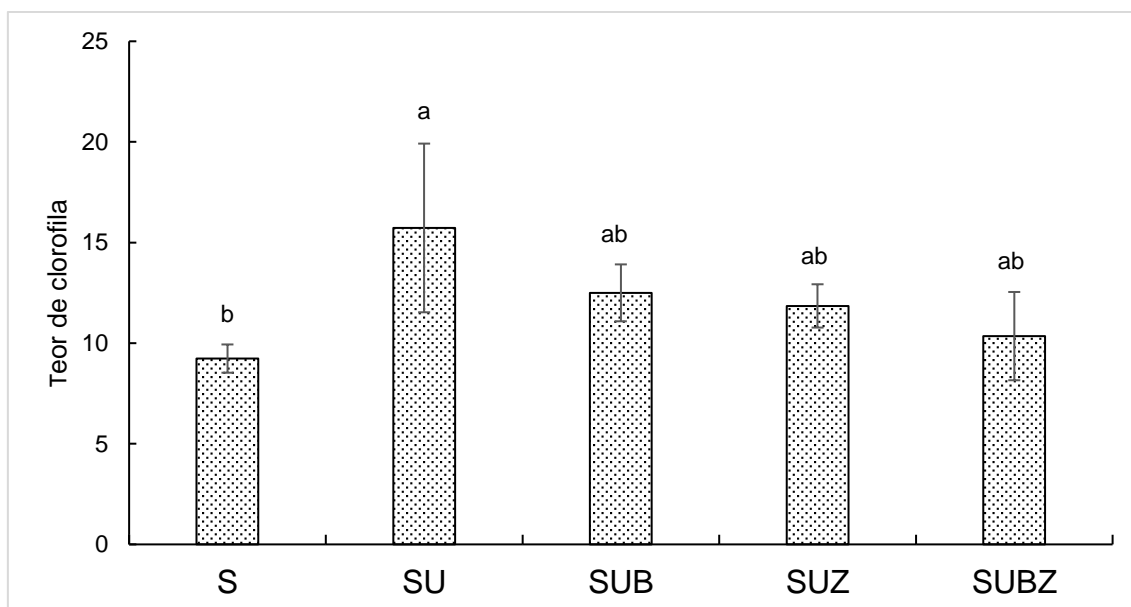


Figura 11: Avaliação do teor de clorofila no tecido da cultura de alface do segundo ciclo. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Os pigmentos fotossintéticos, são responsáveis pela coloração verde das plantas e não se encontram isolados nos cloroplastos. Estão associadas as proteínas que formam estruturas complexas, onde se encontra a maior parte do azoto presente nas células (Lopez-cantareno et al., 1994). A redução do teor de clorofila pode indicar um déficit de azoto nas plantas, que como consequência pode ter uma redução na taxa fotossintética (Mehouachi & Lemeur, 1993). Sendo assim, considerando este parâmetro, pode-se perceber que os condicionadores do solo podem ter retido azoto em sua superfície, disponibilizando-os lentamente para os vegetais, e diminuindo a quantidade absorvida pela alface.

5.2 Azevém

5.2.1 Produção de matéria seca

A Figura 12 apresenta os valores de matéria seca acumulada, produzida nos quatro cortes do azevém e em cada tratamento a que o experimento foi submetido. Para o primeiro corte desta cultura tem-se a menor produção de matéria seca no tratamento SUB (2,86 g vaso⁻¹) e a maior para SU (3,82 g vaso⁻¹). As diferenças começam a ter proporção mais visível a partir do segundo corte.

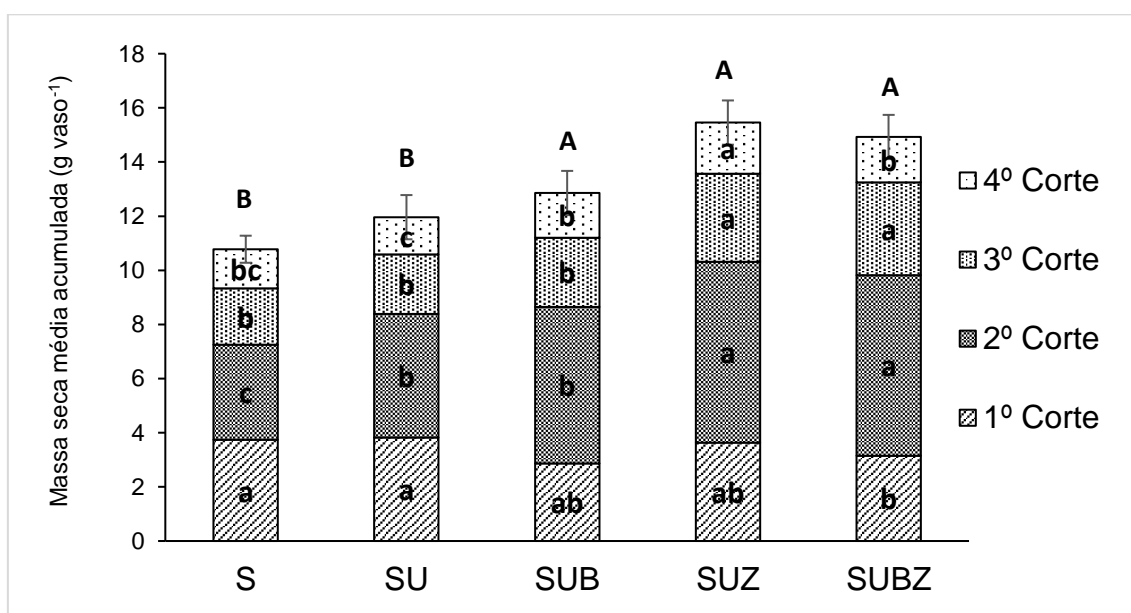


Figura 12: Matéria seca produzida nos quatro cortes do azevém em cada tratamento. As letras minúsculas são os resultados da comparação entre médias para a produção de matéria seca em cada corte do azevém. As letras maiúsculas são resultado da comparação entre médias para a produção acumulada de matéria seca. Letras iguais indicam a ausência de diferenças

significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Para o segundo corte do azevém (Figura 12), a maior produção média ocorreu em SUZ (6,67 g vaso⁻¹) e a menor para S (3,51 g vaso⁻¹). Na comparação entre médias verifica-se que os tratamentos SUB, SUZ e SUBZ possuem diferenças significativas em relação a S e SU. Neste caso é notável que a presença de biochar e zeólitos alterou a produção de biomassa. O terceiro corte possui uma maior produção em SUBZ (3,42 g vaso⁻¹) e menor em S (2,08 g vaso⁻¹). Os tratamentos S, SU E SUB diferem estatisticamente dos tratamentos SUZ e SUBZ, o que leva a perceber que os zeólitos disponibilizam nutrientes em maior quantidade para as plantas de forma gradual ao longo do tempo. A maior produção média de matéria seca no quarto corte ocorre em SUZ (1,89 g vaso⁻¹) e menor no SU (1,37 g vaso⁻¹). O tratamento SUZ possui diferença significativa em relação aos restantes tratamentos, assim como SUB e SUBZ são diferentes de SU. Desta forma é notável a influência do biochar e zeólitos, na produção da matéria seca.

Em relação a produção acumulada de matéria seca (Figura 12) tem-se a maior produção para SUZ (15,4 g vaso⁻¹) e a menor para o S (10,7 g vaso⁻¹). Estatisticamente, os tratamentos S e SU diferem significativamente dos tratamentos SUB, SUZ e SUBZ, ou seja, na produção acumulada o uso do biochar e zeólitos afetou significativamente as condições de desenvolvimento do azevém.

Com base nos resultados obtidos percebe-se que a aplicação de condicionadores afetou de forma positiva e significativa a produção de azevém, num efeito mais marcado do que na produção de alface. Uma das explicações para este resultado está relacionada com a absorção contínua deste elemento pela cultura já que os vasos tiveram sempre plantas a crescer, ao contrário dos vasos com alfaces que estiveram um período entre dezembro e março sem nenhum órgão vegetativo de absorção.

Os zeólitos influenciaram na produção do azevém de forma mais expressiva do que o biochar, promovendo um melhor crescimento das plantas. De acordo com Polat et al. (2004), o uso dos zeólitos na agricultura melhora a eficiência dos fertilizantes utilizados, o que acarreta em um melhor

desenvolvimento das plantas. Devido a capacidade dos zeólitos aumentar a capacidade de troca catiônica do solo ou a capacidade de retenção de nutrientes, pode promover aumentos significativos na produção da planta (Ming & Allen, 2001).

Já para o biochar pode-se observar um comportamento de maior imobilização de nutrientes. O rendimento da cultura no solo dos diferentes tratamentos responde ao biochar de maneira diferente. Existem casos em que o biochar pode ou não aumentar o rendimento das culturas. Nas situações em que o biochar não aumenta o rendimento, este pode ser utilizado para diminuir a taxa de aplicação de fertilizantes, pois o seu efeito sobre a menor lixiviação de nutriente e emissões de óxido nitroso pode ser usado para fins de proteção ambiental e não diretamente para fins agronômicos (Blackwell et al., 2009).

No tratamento S o resultado é o esperado. É o tratamento que tem uma menor produção de matéria seca acumulada, resultado que deve estar associado com o facto do tratamento não ter recebido ureia. Em relação ao tratamento com a presença de ureia, observou-se que no primeiro corte a quantidade de massa seca foi alta e no decorrer do segundo, terceiro e quarto corte esta quantidade diminuiu, resultado que pode estar associado com o facto do azoto ser um nutriente muito móvel no solo e estar sujeito a perdas a partir do sistema solo-planta, nomeadamente por desnitrificação e lixiviação. Quando aplicado em forma de fertilizante, mesmo em condições apropriadas, não mais de dois terços podem ser recuperadas por uma cultura ou permanecer no solo durante o crescimento das plantas (Rodrigues & Coutinho, 1995).

Levando em consideração estes aspectos, pode-se aferir que neste estudo que para maiores produções pode recomendar-se a aplicação de zeólitos, pois estes otimizam o processo de absorção das plantas. De notar que, como já foi referido, este efeito não foi tão marcado na produção de alface, o que acrescenta a variável espécie no comportamento dos nutrientes no solo em presença de condicionadores.

5.2.2 Concentração de macronutrientes nos tecidos vegetais

5.2.2.1 Azoto

A Figura 13 apresenta a concentração média de azoto presente em todos os cortes do azevém. Para os 3º e 4º cortes os resultados aparecem associados ao somatório da matéria seca destes dois cortes devido ao facto de não se ter recolhido matéria seca suficiente em cada vaso para fazer todas as determinações. Assim, após a pesagem da matéria seca, procedeu-se à junção do material vegetal dos dois cortes em cada tratamento. Para o primeiro corte do azevém tem-se a maior concentração de azoto no tratamento SUZ (4,22 %) e menor no S (3,51 %). Neste caso os tratamentos SUB, SUZ e SUBZ possuem diferença significativa em relação a S, e assim pode-se aferir que o uso de condicionadores do solo pode ter influenciado na disponibilidade deste nutriente.

Em relação ao segundo corte do azevém a maior concentração de azoto encontra-se no tratamento SUB (1,47 %) e a menor em SU (1,14 %). Do ponto de vista estatístico, os tratamentos SUB e SUBZ são diferentes de S e SU. Para o terceiro e quarto corte tem-se uma maior quantidade média deste nutriente em SU (0,92 %) e menor no SUBZ (0,78 %). Neste corte a presença de condicionadores reduziu a disponibilidade de azoto para as plantas. Também neste se verifica que uma influência do biochar e zeólitos na assimilação em azoto pela planta. É possível que nos tratamentos sem condicionadores esteja agora disponível para as plantas algum azoto proveniente da mineralização da matéria orgânica do solo e este azoto é agora imobilizado nas superfícies elétricas dos condicionadores com os zeólitos a exercerem um efeito um pouco mais pronunciado na retenção deste nutriente. Aller et al. (2016) referem que apesar dos progressos na compreensão do ciclo do N em solos onde foi aplicado biochar, a informação disponível acerca da sua evolução no solo não está ainda suficientemente aprofundada para se prever os efeitos líquidos ao longo do tempo. Latifah et al. (2017) assinalam a elevada afinidade dos zeólitos para o ião amónio e a sua retenção limita a disponibilidade para as plantas e o processo de nitrificação, contribuindo para a redução da perda do ião nitrato por lixiviação.

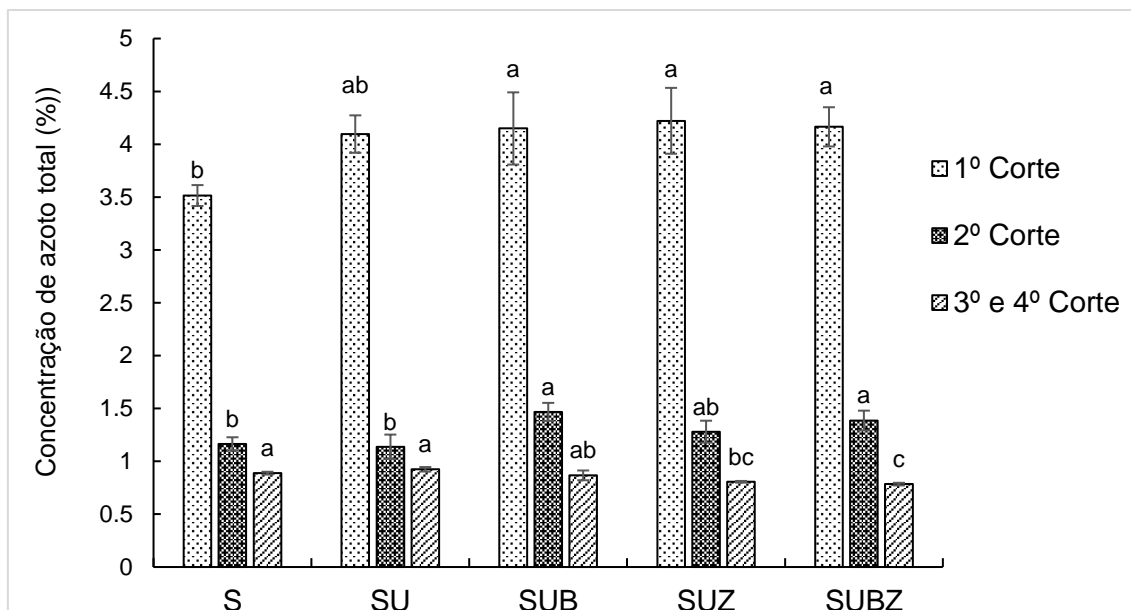


Figura 13: Concentração de azoto nos quatro cortes do azevém e em cada tratamento. Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Comparando os quatro cortes do azevém nota-se que a disponibilidade do azoto descrese do primeiro para o terceiro e quarto em todos os tratamentos, resultados que podem estar associados à aplicação da ureia, que foi realizada no início do experimento. É notável que no primeiro corte o tratamento que disponibilizou mais azoto para as plantas foi SUZ, com a presença de zeólitos, resultado diferente do verificado no segundo corte onde a maior concentração deste nutriente encontra-se em SUB. Já no terceiro corte nota-se um comportamento de imobilização em ambos condicionadores, resultados que sublinham as dúvidas que ainda persistem sobre o efeito dos condicionadores na disponibilidade de N ao longo do tempo.

A Figura 14 exibe a fração de azoto aparentemente recuperado pelo azevém no final dos 4 cortes. Para esta forma de ocupação do solo verifica-se que as plantas do tratamento sem a presença de biochar e zeólitos consumiram menos azoto, o que pode estar associado com a elevada mobilidade deste no solo. Em relação ao biochar pode-se aferir que este condicionador esteja imobilizando o azoto no solo de forma diferente do que ocorre com o zeólitos, que de entre os tratamentos neste estudo é o que permitiu uma maior eficiência da planta no uso de azoto aplicado (45%).

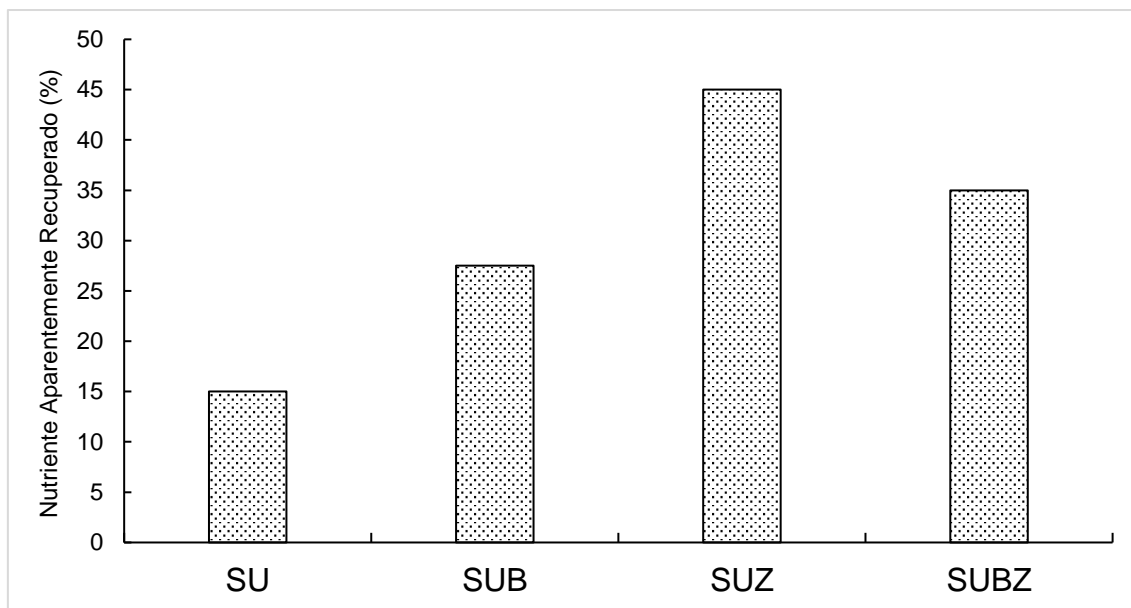


Figura 14: Eficiência de uso do azoto em relação ao solo para quatro cortes do azéveem nos 4 tratamentos que estes foram submetidas.

É possível que o biochar possa estar retendo azoto em sua superfície e disponibilizando para a planta de maneira gradativa. Vários estudos apontam que a aplicação de biochar resulta na redução da lixiviação, pois este tem uma área interna reativa que promove a retenção de água e nutrientes, diminuindo a percolação destes abaixo da zona das raízes (Verheijen et al., 2010). Existem ainda controvérsias sobre o efeito do biochar na fertilidade do solo. Alguns estudos relatam que o biochar aumentou a capacidade de absorção de nutrientes pelas plantas e assim reduziu as perdas de nutrientes pelo processo de lixiviação (Cai & Chang, 2015). Outros estudos apontam que a adição de biochar pode limitar a disponibilidade de azoto no solo, reduzindo assim a produtividade das culturas temporariamente (Lehmann et al., 2006). O efeito da aplicação do biochar na fertilidade do solo depende de muitos fatores, tal como, matéria prima, condições de pirolise, padrões de aplicação, propriedades do solo e condições ambientais (Chan & Zu, 2009).

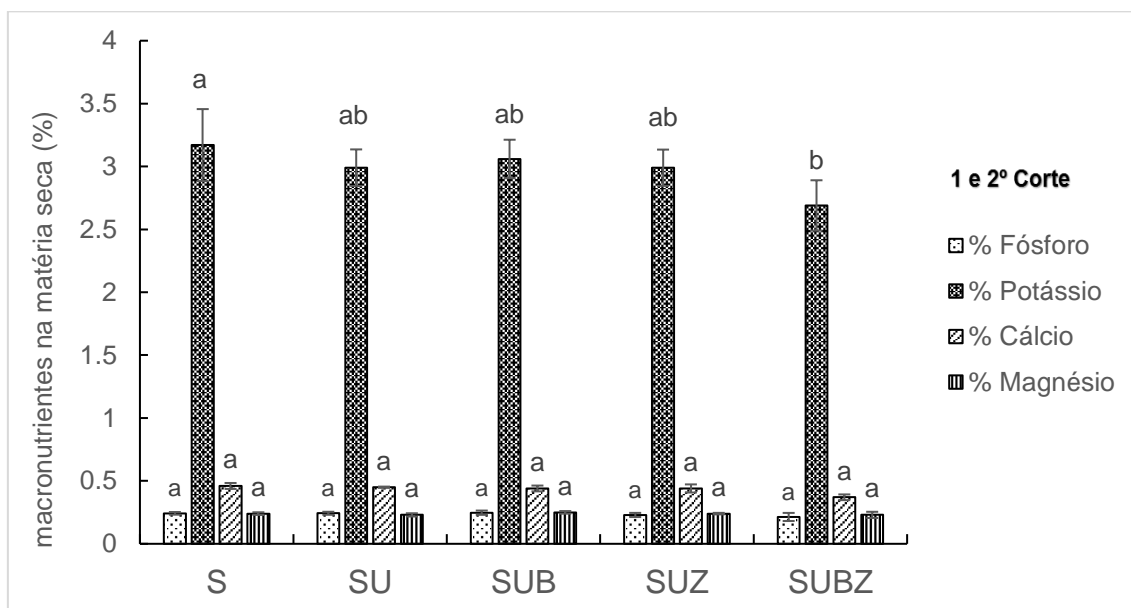
Já com os zeólitos a eficiência de uso foi maior, ou seja, ao contrário do que pode ter ocorrido no tratamento apenas com a ureia, o azoto não se perdeu no solo e ficou disponível para as plantas absorverem em maior quantidade. Isto ocorre devido as suas propriedades únicas de troca de cátions, onde o azoto pode ser trocado por cátions presentes na estrutura dos zeólitos (Ming & Allen, 2001). Milosevic & Milosevic (2009) realizaram um estudo cujo objetivo era

avaliar a influência de fertilizantes orgânicos (esterco bovino) e inorgânicos (NPK) com zeólitos nas propriedades do solo, crescimento vegetativo e produtividade de macieiras. O autor obteve como resultado que a combinação de fertilizantes com zeólitos aumentou significativamente a disponibilidade de azoto para as plantas.

Arrobas et al. (2006) avaliaram o efeito de fertilizantes minerais e orgânicos na produção do azevém e concluíram que o processo de liberação lenta do azoto afeta a assimilação deste em culturas anuais de ciclo curto, uma vez que podem ficar privadas de azoto no decorrer das fases importantes do seu desenvolvimento. Neste contexto, os zeólitos poderiam auxiliar nesta assimilação do azoto, uma vez que neste experimento ele otimizou o uso deste nutriente pela cultura do azevém.

5.2.2.2 Fósforo, potássio, cálcio e magnésio

A análise para determinação da composição mineral da matéria seca do azevém foi efetuada em duas fases, juntando a matéria seca do 1º e 2º corte para uma determinação e a matéria seca do 3º e 4º cortes para a segunda determinação. Os resultados encontram-se na Figura 15. Esta Figura apresenta as concentrações médias de P, K, Ca e Mg do 1º e 2º cortes e no 3º e 4º cortes do azevém, respetivamente.



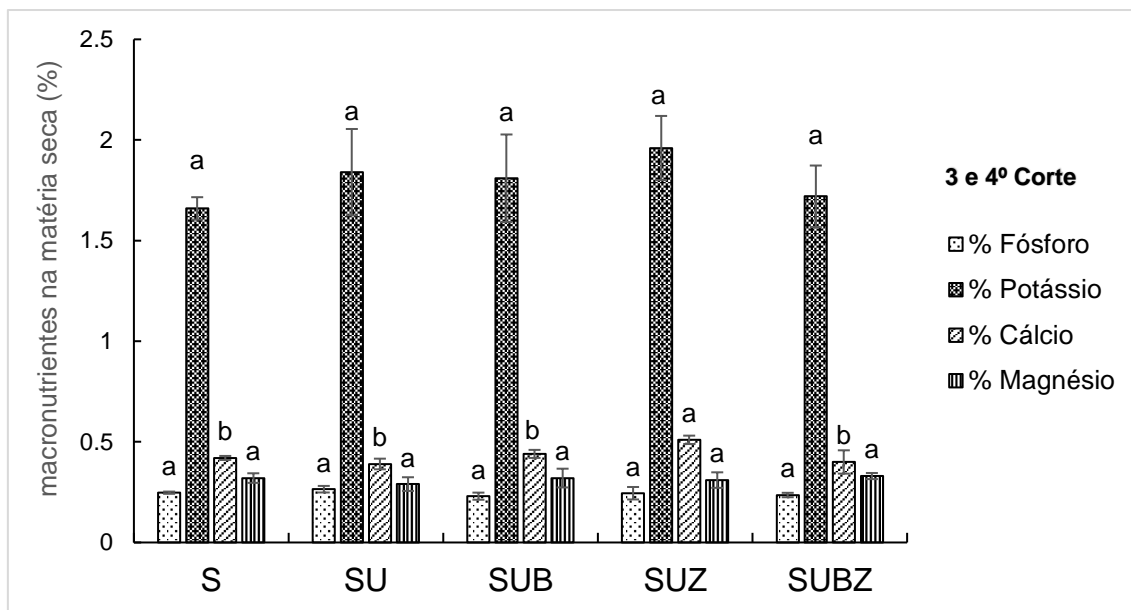


Figura 15: Concentração média de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) no tecido do azevém do primeiro e segundo corte e do terceiro e quarto corte. Para cada tratamento, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Em relação ao fósforo percebe-se que este está na gama dos 0 a 0,5% em todos os tratamentos e a adição de biochar e zeólitos não influenciou a sua disponibilidade, pois não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos.

O potássio teve concentrações significativamente diferentes entre SUBZ (o valor mais baixo de 2,69 %) e S (o valor mais alto de 3,17%), valores do 1º e 2º corte. No 3º e 4º corte não se registaram diferenças significativas entre os tratamentos.

No que respeita ao cálcio, não se registaram diferenças significativas entre os tratamentos nos dois primeiros cortes, mas nos dois últimos cortes a concentração em SUZ (0,51%) foi significativamente superior às restantes. Mais uma vez parece que os zeólitos influenciam a dinâmica deste nutriente.

Para esta cultura não se verificaram diferenças significativas na concentração de magnésio em ambos os momentos de análise, embora se tenha verificado um aumento do teor nos tecidos dos últimos cortes. A maior concentração encontra-se no tratamento SUBZ no 3º e 4º corte (0,33%) e a menor em SUBZ e SU (0,23%).

Comparando os quatro cortes, observa-se que a disponibilidade dos nutrientes se diferenciou do primeiro e segundo corte para o terceiro e quarto. O

potássio diminuiu a concentração em todos os tratamentos. Já o fósforo manteve-se estável em ambos os cortes, talvez por este ser um nutriente pouco móvel no solo e a baixa concentração de fósforo se deve ao facto das plantas absorverem pouco deste nutriente. Em geral estas possuem concentrações entre 0,1 e 0,4 % da matéria seca (Santos, 2015).

O cálcio e o magnésio mantiveram alguma estabilidade, facto que pode também estar relacionado com a espécie. As gramíneas possuem menor capacidade de absorver catiões bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) do que iões monovalentes (NH_4^+ , K^+) devido às características da sua raiz (Santos, 2015).

5.2.3. Concentração de micronutrientes nos tecidos vegetais

A Tabela 10 apresenta as concentrações médias de cobre, ferro, zinco e manganês, presentes no conjunto da matéria seca de cada 2 cortes. Nota-se que o micronutriente em maior concentração é o ferro e o menos concentrado é o cobre, à semelhança do que já tinha sido verificado para a alface.

Para este conjunto de elementos não se verificou nenhuma influência significativa da presença dos condicionadores, uma vez que não se verificaram diferenças significativas nas concentrações dos nutrientes entre tratamentos, apesar da diminuição generalizada da sua concentração na análise dos 3º e 4º cortes.

Tabela 10: Concentração média de cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn) nos tecidos do azevém. Na coluna e para cada conjunto de cortes, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tratamentos:	Micronutrientes (mg kg^{-1})			
	Cu	Fe	Zn	Mn
1º e 2º Corte				
S	8,31 ^a ± 0,86	170,46 ^a ± 70,15	38,90 ^a ± 2,91	82,78 ^a ± 3,51
SU	8,00 ^a ± 0,75	130,37 ^a ± 58,54	27,68 ^b ± 2,74	78,11 ^a ± 6,62
SUB	7,72 ^a ± 0,64	253,12 ^a ± 89,16	26,24 ^b ± 3,32	76,13 ^a ± 6,21
SUZ	8,05 ^a ± 1,07	237,78 ^a ± 127,13	30,17 ^b ± 3,26	83,34 ^a ± 3,69
SUBZ	6,70 ^a ± 1,15	132,73 ^a ± 47,042	25,50 ^b ± 5,93	72,44 ^a ± 2,43
3º e 4º Corte				
S	3,66 ^a ± 0,91	66,21 ^a ± 2,35	12,18 ^a ± 2,05	91,13 ^{ab} ± 7,93
SU	2,71 ^a ± 0,68	64,24 ^a ± 9,77	12,00 ^a ± 1,43	112,4 ^a ± 17,40
SUB	2,66 ^a ± 0,73	61,07 ^a ± 8,12	11,98 ^a ± 3,06	94,57 ^{ab} ± 13,17

SUZ	1,92 ^a ± 0,19	69,12 ^a ± 12,33	12,61 ^a ± 1,78	91,48 ^{ab} ± 6,06
SUBZ	2,92 ^a ± 0,83	78,99 ^a ± 3,73	11,47 ^a ± 0,94	71,26 ^b ± 8,17

Os elementos ferro, cobre, zinco e manganês são micronutrientes catiões, a disponibilidade destes para as plantas dependem do pH, do estado de oxidação que se encontram e da possibilidade de formarem complexos estáveis com compostos orgânicos. Em solos com o pH pouco ácido, micronutrientes catiões são precipitados, formando compostos isolúveis de reduzida utilização das plantas (Santos, 2015).

5.3. Resinas

5.3.1. Nitratos no solo

A Tabela 11 apresenta as concentrações de nitrato nas três datas de inserção das resinas de troca aniônica. Pode-se observar que as concentrações mais baixas de nitrato se encontram na primeira dada e as mais altas na terceira. De acordo com esta Tabela, para a primeira data o tratamento que possui uma maior concentração de nitratos é SU com diferenças significativas para SUZ e SUB.

Tabela 11: Concentração média de nitrato presente nas resinas de troca aniônicas inseridas nos tratamentos sem a presença de plantas em três datas de amostragem. Para cada tratamento, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tratamentos:	Nitratos (mg L ⁻¹)		
	1º Data (18 a 25 de outubro de 2017)	2ª Data (01 a 07 de dezembro de 2017)	3ª Data (17 a 24 de abril de 2018)
S	68,49 ^{bc} ± 16,65	113,75 ^{cd} ± 11,42	348,26 ^a ± 24,37
SU	148,03 ^a ± 13,85	236,86 ^a ± 10,34	347,47 ^a ± 11,56
SUB	55,94 ^c ± 20,85	180,13 ^b ± 17,97	299,30 ^a ± 11,11
SUZ	72,64 ^{bc} ± 21,89	130,62 ^c ± 12,56	288,89 ^a ± 45,28
SUBZ	104,03 ^{ab} ± 18,21	101,66 ^c ± 10,53	319,36 ^a ± 28,51

Estes valores estão relacionados com a ureia inserida ao solo, sem nenhum produto protetor aplicado. Os condicionados aplicados de forma isolada diminuiriam a disponibilidade de nitrato de forma significativa, provavelmente por

terem retido o íon amônio resultante da hidrólise da ureia, impedindo-o de evoluir para a forma nítrica. Efeito semelhante foi verificado na segunda data de amostragem, agora com diferença significativa também para SUBZ.

Já para a terceira dada a maior quantidade média de nitratos encontra-se no tratamento S e a menor em SUZ, embora sem diferenças significativas entre tratamentos. Nesta data os valores de nitratos no solo foram substancialmente mais elevados que nas datas anteriores. Estes resultados podem estar relacionados com as condições favoráveis para mineralização da matéria orgânica e também para a nitrificação do íon amônio liberado. Estes fenômenos devem ter contribuído para uma elevada concentração do nitrato no solo, superior à capacidade de retenção das resinas que parecem ter ficado saturadas, o que justifica a inexistência de diferenças entre tratamentos. Provavelmente nesta data as resinas não poderão estar seis dias no solo e terão que ser retiradas mais cedo.

Devido às cargas negativas que nitrato possui, este se move livremente na solução do solo, não ficando retido nas superfícies sólidas (Latifah et al., 2017). Sendo assim, nota-se que em todas as datas, as concentrações de nitrato nos tratamentos com a presença de condicionadores são sempre inferiores ao tratamento com a presença apenas de ureia. Estes resultados sugerem que o biochar e os zeólitos pode estar retendo o azoto no solo na forma amoniacal, contribuindo para a diminuição da concentração de nitratos presentes e minimizando potenciais riscos de lixiviação deste íon. Na terceira data, apesar da aparente saturação das resinas, os valores dos tratamentos com condicionadores tendem a ser menores que os tratamentos S e SU. Provavelmente, doses maiores dos condicionadores referente as aplicadas poderão ser mais eficientes na diminuição das quantidades deste nitrato em solução.

Outros fatores podem estar a condicionar os resultados como sejam a própria natureza dos condicionadores. O biochar parece ter potencial para fixar nitrato através do processo de sorção. Em um estudo realizado por Yang (2017), produziu-se biochar a partir de diferentes biomassas para avaliar a sua potencial eficiência na fixação do íon nitrato. Estes autores concluíram que a sorção do nitrato foi maior em biochar produzido com temperaturas mais elevadas de pirólise. A temperatura de produção do biochar poderá então condicionar o tipo

de resposta deste produto no solo. Por outro lado, o próprio grau de pureza do biochar também influencia a sua capacidade de retenção iônica. Haideret et al. (2017), relata que a aplicação de grandes quantidades de biochar puro não carregado de nutrientes em solos arenosos, pode reduzir a lixiviação de nitrato.

5.3.2. Fosfatos no solo

A Tabela 12 apresenta as concentrações médias de íons fosfato presentes no solo nas três datas de inserção das resinas. Para a primeira dada pode-se verificar que a maior quantidade deste nutriente se encontra em SU e a menor no SUZ. Estatisticamente, os tratamentos S, SUB e SUZ não possuem diferença significativa, mas são diferentes de SU. Sendo assim, pode-se aferir que a presença de condicionadores contribuiu para a diminuição da disponibilidade de íons fosfato no solo. Já para a segunda dada tem-se uma maior concentração no solo dos tratamentos SU e SUBZ e a menor no SUZ. Pode-se dizer que a presença de zeólitos diminuiu a concentração de fósforo no solo. Nesta altura a concentração de fosfatos foi substancialmente inferior à registrada nas outras datas. Em relação à terceira data parece ter sido o biochar a disponibilizar maior quantidade de íons fosfato.

Tabela 12: Concentração média de fósforo presente nas resinas de troca aniônicas inseridas nos tratamentos sem a presença de plantas em três datas de amostragem. Para cada tratamento, letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Tratamentos	Fósforo (mg L ⁻¹)		
	1 ^o Data (18 a 25 de outubro de 2017)	2 ^a Data (01 a 07 de dezembro de 2017)	3 ^a Data (17 a 24 de abril de 2018)
S	0,15 ^b ± 0,04	0,10 ^{bc} ± 0,01	0,12 ^c ± 0,01
SU	0,83 ^a ± 0,67	0,19 ^a ± 0,04	0,22 ^b ± 0,02
SUB	0,25 ^b ± 0,11	0,15 ^{ab} ± 0,04	0,28 ^a ± 0,02
SUZ	0,15 ^b ± 0,03	0,06 ^c ± 0,02	0,17 ^b ± 0,01
SUBZ	0,38 ^{ab} ± 0,12	0,19 ^a ± 0,05	0,19 ^b ± 0,016

Comparando os resultados das diferentes datas nota-se que a concentração de fosfatos é maior na primeira data (pouco tempo após a aplicação dos fertilizantes), diminuem na segunda data, provavelmente devido a

reações com componentes do solo, nomeadamente catiões, e volta a aumentar na terceira data, provavelmente associado a fenómenos de mineralização de compostos orgânicos, que podem ter contribuído para a solubilização de compostos fosfatados. No que respeita ao efeito dos condicionadores, parece verificar-se um efeito mais acentuado na imobilização do fósforo no tratamento com zeólitos. O fósforo não é um elemento instável no solo, mas está sujeito a perdas por insolubilização, devido a associação com outros compostos que dificilmente irão libera-lo para a planta (Santos, 2015). A fixação do fósforo no solo ocorre por meio de reações de adsorção e precipitação. A adsorção é a reação dominante e geralmente ocorre devido à presença de óxidos hidratados de ferro e alumínio. No entanto, vários estudos mostram que o fósforo pode ser lixiviado do solo sob diferentes condições, principalmente quando este é aplicado em elevadas concentrações (Nakhli, 2017). A existência de compostos no solo que possam contribuir para evitar a sua lixiviação é muito importante pois pode diminuir os riscos de eutrofização das águas.

Um estudo realizado por Chen et al. (2018) teve como objetivo investigar o efeito do biochar derivado da madeira na retenção e transporte do fósforo em solos ácidos e alcalinos. Os autores obtiveram como resultado que o biochar pode aumentar a retenção de fósforo em solos ácidos, mas reduzir em solos alcalinos. A retenção deste elemento nos solos ácidos ocorre devido a reações deste elemento com o ferro para originar fosfatos de ferro, compostos muito estáveis, de reduzida solubilidade (Havlin et al., 2005).

O estudo do comportamento dos iões fosfatos no solo onde foram aplicados condicionadores também necessita de atenção mais detalhada em futuros trabalhos.

6 CONCLUSÕES

O efeito da aplicação dos condicionadores na biomassa produzida variou em cada um dos ensaios deste trabalho. Nos dois ciclos da alface não se verificaram diferenças significativas na produção, mas no azevém a produção foi significativamente superior nos tratamentos com condicionadores, em especial com zeólitos. Estes resultados estão relacionados com a permanência da cultura no solo. A proporção de N utilizado pela cultura da alface foi menor nos tratamentos com condicionadores, mas foi bastante superior na cultura do azevém, em especial nos tratamentos com zeólitos. Este mineral disponibiliza de forma gradual o nutriente, que pode ser usado de forma contínua por uma cultura permanente como é o caso do azevém. A aplicação de zeólitos contribui para maior concentração de potássio na biomassa produzida.

No solo, a aplicação de biochar aumentou o teor de matéria orgânica. Em relação a aplicação de zeólitos, o mesmo aumentou a quantidade de potássio disponível. Já a adição dos dois tipos de condicionadores resultou em um aumento da capacidade de troca catiónica, mas o efeito não foi muito expressivo devido às características iniciais do solo, já por si com boa capacidade de troca catiónica. Parece haver afinidade diferenciada entre biochar e zeólitos para os micronutrientes catiões do solo.

O ensaio com resinas mostrou um efeito significativo dos condicionadores (zeólitos e biochar) na redução da quantidade de nitratos no solo. Este resultado sugere que a sua aplicação pode contribuir para a diminuição dos riscos de poluição associados à lixiviação de nitratos. Referidos condicionadores também reduziram a disponibilidade de fosfatos no solo, em especial na presença de zeólitos. No entanto, este ião sofre diversos tipos de reações e a evolução da sua concentração no solo depende de fenómenos de adsorção/solubilização que ocorrem ao longo do tempo. Este assunto sugere maior atenção em estudos futuros.

REFERÊNCIAS

- Afonso, N., Arrobas, M. (2009). Contribuição para a Elaboração da Carta de Solos da Cidade de Bragança. *Livro de Actas, Qualidade do Ambiente Urbano: Novos Desafios*, Instituto Politécnico de Bragança: 136 – 142
- Agegnehu, G., Srivastava, A.K, Bird, M. I. (2017). The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Applied Soil Ecology*, n 119, 156–170.
- Agrícolas, M. C. D. B. P. (1997). Para a protecção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola. *Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas*, 64 p.
- Aller, M. F. (2016). *Biochar properties: Transport, fate, and impact. Critical reviews in environmental science and technology*, 46, 1183-1296.
- Almeida, D. (2006). *Manual de culturas hortícolas*. Editorial Presença, Lisboa, v 2.
- Arrobas, M. (2000). Fraccionamento do fósforo em solos de Portugal: Sua relação com a fertilidade do solo. Tese de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. 270 p.
- Arrobas, M., Rodrigues, M.A., Tomás, P. (2006). Efeito de fertilizantes minerais e orgânicos na produção de azevém (*Lolium multiflorum* L.): Eficiência de utilização de azoto. In: II Congresso Ibérico da Ciência do Solo. Huelva. p. 166.
- Bai, S.H., Reverchon, F., Xu, C-Y., Xu, Z., Blumfield, T.J., Zhao, H., Van Zwieten, L., Wallace; H. M. (2015). Wood biochar increases nitrogen retention in field settings mainly through abiotic processes. *Soil Biology & Biochemistry*, 90, 232-240.
- Bernardi, A. D. C., Werneck, C. G., Haim, P. G., Rezende, N. G. A. M., Paiva, P. R. P., & Monte, M. D. M. (2008). Crescimento e nutrição mineral do porta-enxerto limoeiro'cravo'cultivado em substrato com zeólita enriquecida com NPK. *Embrapa Pecuária Sudeste*.
- Bernardi, A. D. C., Werneck, C., HAM, P., Rezende, N., de Amorim, H. S., Barros, F. D. S. & Monte, M. D. M. (2004). Avaliação agrônômica de substratos contendo zeólita enriquecida com nitrogênio, fósforo e potássio. *Embrapa Solos-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*.
- Blackwell, P., Riethmuller, G., Collins, M. Biochar Application to Soil. 207 – 222. In Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2009). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. *Earthscan*. 449 p.
- Bremner, J.M. (1996). Nitrogen Total. In: Methods of Soil Analysis. Part 3 - Chemical Methods. SSSA Book Series. 5: 1085- 1121.

- Bryson, G.; Mill, H.; Sasseville, D.; Jones Jr, B.; Baker, S. (2014). *Plant Analysis Handbook III*. Micro-Macro Publishing, Inc
- Butorac, A., Basic, F., Mesic, M., Kistic, I., & Filipan, T. (2002). Crop response to the application of special natural amendments based on zeolite tuff. *Rostlinna Vyroba-UZPI* (Czech Republic).
- Butorac, A., Mesic, M., Filipan, T., Butorac, J., Basic, F., & Kistic, I. (2002). The influence of special natural amendments based on zeolite tuff and different lime materials on some soil chemical properties. *Rostlinna vyroba*, v 3, n 48, 133-139.
- Cai, Y., Chang, S. X. Biochar Effects on Soil Fertility and Nutrient Cycling. In Ok, Y. S., Uchimiya, S. M., Chang, S. X., & Bolan, N. (Eds.). (2015). *Biochar: Production, characterization, and applications*. CRC Press.
- Cassini, S. T. (s.d.). *Ciclo do azoto*. Universidade Federal do Espirito Santo, Espirito Santo.
- Chan, K.Y., Xu, Z. Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. In Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Earthscan. 449p.
- Chen, M., Alim, N., Zhang, Y., Xu, N., & Cao, X. (2018). Contrasting effects of biochar nanoparticles on the retention and transport of phosphorus in acidic and alkaline soils. *Environmental Pollution*, 239, 562-570.
- Clescerl, L., Greenberg, A.E., & Eaton, A.D. (1998). *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) (20 ed.).
- de Fernícola, N. A., & de Azevedo, F. A. (1981). Metemoglobinemia e nitrato nas águas. *Revista de Saúde pública*, 15(2), 242-8.
- Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. Physical Properties of Biochar. 13 - 29. In Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2009). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Earthscan. 449 p.
- Ernani, P. R. (2003). Disponibilidade de nitrogênio e adubação nitrogenada para a macieira. UDESC.
- Europeia L. 320/15. Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia.
- Europeia, U. (2006). Regulamento (CE) n. 1881/2006 da Comissão, de 19 de Dezembro de 2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. *Jornal Oficial Da União Européia*, Bruxelas, 20.
- Fageria, N. K. (2014). *Nitrogen management in crop production*. CRC press.

- Figueiredo, H. (2007). Reutilização catalítica de biosorventes suportados em zeólitos (Doctoral dissertation).
- Foth, H. D., & Ellis, B. G. (1988). *Soil fertility*. John Wiley and Sons Inc.
- Gerik, T. J., Oosterhuis, D. M., & Torbert, H. A. (1998). Managing cotton nitrogen. *Adv Agron*, 64, 115-147.
- Haider, G., Steffens, D., Moser, G., Müller, C., & Kammann, C. I. (2017). Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. *Agriculture, ecosystems & environment*, 237, 80-94.
- Haideret, G., Steffens, D., Moser, G., Müller, C., & Kammann, C. I. (2017). Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. *Agriculture, ecosystems & environment*, 237, 80-94.
- Hatfield, J. L., & Follett, R. F. (Eds.). (2008). *Nitrogen in the environment*. Elsevier.
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & Beaton, J. D. (2005). *Soil fertility and fertilizers*. Pearson Prentice Hall.
- Hickman, J. S., & Whitney, D. A. (1988). *Soil conditioners*. Cooperative Extension Service, Kansas State University.
- IPMA. (2018). Boletim Climatológico Mensal: Portugal continental. Lisboa: Instituto português do mar e da atmosfera.
- Keren, R. (1996). Boron. *In Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical Methods-SSSA. Book series nº 5.
- Lakanen, E., & Ervio, R. (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Accta Agr*. 123, p. 223-232.
- Latifah, O., Ahmed, O. H., & Majid, N. M. A. (2017). Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. *Geoderma*, 306, 152-159.
- Leggo, P. J. (2000). An investigation of plant growth in an organo-zeolitic subst
- Chen, M., Alim, N., Zhang, Y., Xu, N., & Cao, X. (2018). Contrasting effects of biochar nanoparticles on the retention and transport of phosphorus in acidic and alkaline soils. *Environmental Pollution*, 239, 562-570.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2009). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. *Earthscan*. 449p.

- Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review. *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 11(2), 403-427.
- Lopes, H. G. A. (2014). Avaliação do estado nutricional e do teor em metais pesados de plantas cultivadas nas hortas sociais do Instituto Politécnico de Bragança (master's thesis).
- Lopes-Cantarero, I., Lorente F. A., Romero, L. (1994). Are chlorophylls good indicators of nitrogen and phosphorus levels. *Plant Nutri.* V 6, n 19, 979 – 900. In: Rodrigues, M. A. (2000). Gestão do azoto na cultura da batata (Tese de Doutoramento). Universidade de Trás-os-Montes, Alto Douro, Portugal.
- LQARS. (2006). *Manual de fertilização das culturas*.
- Luz, A.B. Zeolitas: Propriedades e usos industriais. (1995). Série: Tecnologia Mineral, v. 68, 37 p.
- Major, J., Steiner, C., Downie, A., Lehmann, J. Biochar Effects on Nutrient Leaching. 271 - 292. In Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2009). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. *Earthscan*. 449p.
- Marques, M. A. M. (2012). A influência das práticas culturais nos níveis de nitratos em vegetais (Doctoral dissertation, Universidade Técnica de Lisboa. Faculdade de Medicina Veterinária).
- Marschner, H. (2012). Marschner's mineral nutrition of higher plants. *Academic press*.
- Maynard, D. N., Barker, A. V., Minotti, P. L., Peck, N. H. (1976). Nitrate Accumulation in Vegetables. *Advances in Agronomy*, 26, 71 – 118.
- Mehouach, T., Lemeur, R. (1993). Effect of nutritional stress on photosynthesis rate of potato (*Solanum tuberosum* L) p. 541 – 546. In: Rodrigues, M. A. (2000). Gestão do azoto na cultura da batata (Tese de Doutoramento). Universidade de Trás-os-Montes, Alto Douro, Portugal.
- Militão, C. M. T. (2004). Estudo do ciclo do azoto: Uma Aplicação para o ensino.
- Milosevic, T., & Milosevic, N. (2009). The effect of zeolite, organic and inorganic fertilizers on soil chemical properties, growth and biomass yield of apple trees. *Plant Soil Environ*, v 12, n 51, 528-535.
- Minato H (1968) Characteristics and uses of natural zeolites. *Koatsugasu*, 5, 536-547
- Ming, D. W., Allen, E. R. Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture, and Environmental Soil Remediation. In Bish, D. L., & Ming, D. W. (2001). Natural

- zeolites: occurrence, properties, applications. *Mineralogical Society of America*. 670 p.
- Moradzadeh, M., Moazed, H., Sayyad, G., & Khaledian, M. (2014). Transport of nitrate and ammonium ions in a sandy loam soil treated with potassium zeolite—Evaluating equilibrium and non-equilibrium equations. *Acta Ecologica Sinica*, v 6 ,n 34, 342-350.
- Muslera Pardo, E., & Ratera García, C. (1991). *Praderas y forrajes*. Producción y aprovechamiento, 449-492.
- Nakhli, S. A. A., Delkash, M., Bakhshayesh, B. E., & Kazemian, H. (2017). Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(12), 464.
- Nóbrega, Í. P. C. (2011). Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo (Doctoral dissertation, ISA/UTL).
- Obregón-Portocarrero, N., Díaz-Ortiz, J. E., Daza-Torres, M. C., & Aristizabal-Rodríguez, H. F. (2016). Efecto de la aplicación de zeolita en la recuperación de nitrógeno y el rendimiento de maíz. *Acta Agronómica*, v 1, n 65, 24-30.
- Pankhurst, C., Doube, B. M., & Gupta, V. V. S. R. (1997). Biological indicators of soil health. *Wallingford*. 4, v 541, 3 p.
- Pardo, E. M, & García, C. R. (1991). *Praderas y forrajes*. Producción y aprovechamiento, 449-492.
- Pescarmona, P. P. (2003). An exploration of Silsesquioxanes and Zeolites using High-Speed experimentation. Universita di Torino (PhD).
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, A. N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, v 1, n 12, 183-189.
- Poletto, N. (2004). *Disponibilidade de nitrogênio no solo e sua relação com o manejo da adubação nitrogenada*. (Doctoral dissertation, Dissertação (Mestrado em Fitotecnia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 119 p.
- Quian, P., J.J. Schoenau & Huang, W.Z. (1992). Use of ion exchange membranes in routine soil testing. *Soil Science and Plant Analysis*. 23, 1791-1804.
- Ralebitso-Senior, T. K., & Orr, C. H. (2016). *Biochar Application: Essential Soil Microbial Ecology*. Elsevier.
- Regulamento (CE) nº 1258/2011, de 2 de Dezembro de 2011, *Jornal Oficial da União*.

- Rodrigues, M. A. (2000). Gestão do azoto na cultura da batata (Tese de Doutoramento). Universidade de Trás-os-Montes, Alto Douro, Portugal
- Rodrigues, M. A. (2005). Utilização de fertilizantes e qualidade de produtos vegetais: o problema dos nitratos. Curso Qualidade e Segurança Alimentar em Produtos de Origem Vegetal, 17-22.
- Rodrigues, M. A., & Coutinho, J. (1995). Eficiência de utilização do azoto pelas plantas.
- Rowell, D.L. (1994). Soil Science. Methods & Applications. *Harlow: Longman Group UK.*
- Rowell, D.L. (1994). Soil Science: Methods & Applications. *Routledge.* 370 p.
- Sangeetha, C., Baskar, P. (2016). Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review. *Agricultural Reviews*, v 2, n 37, 101-108 p.
- Santamaria, P. (2006). Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v 1, n 86, 10-17.
- Santos, J. D. (2001). Fertilização & ambiente. Publicações Europa América.
- Szerement, J., Ambrozewicz-Nita, A., Kedziora, K., & Piasek, J. (2014). Use of zeolite in agriculture and environmental protection. *A short review.* 666 p.
- Van Reeuwijk. (2002). Procedures for soil analysis. Sixth edition. ISRIC. FAO.
- Van Zwieten, L., Singh, B., Joseph, S., Kimber, S., Cowie, A., & Chan, Y. Biochar and Emissions of Non-CO2 Greenhouse Gases from Soil. 227 - 243. In: Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Earthscan. 449 p.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. *A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions.* 162 p.
- Walinga, I., van Vark, W., Houba, V.J.G., van der Lee, J.J. (1997). Soil and Plant Analysis: Plant analysis procedures. *Landbouwniversiteit Wageningen.*
- Weil, R.R., Brady, C. (2017). The nature and properties of soils. 15 ed. Columbus: Pearson.
- Werneck, C. G. (2008). Perdas por Volatilização e Eficiência Agronômica da Mistura de Uréia com Zeolita Natural Aplicada na Cultura da Roseira (*Rosa* spp.).

Yang, J., Li, H., Zhang, D., Wu, M., & Pan, B. (2017). Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. *Science of The Total Environment*, 592, 758-765.