

Efeito da aplicação de biochar e zeólitos na imobilização de metais pesados em solos e na biodisponibilidade de nutrientes em azevém (*Lolium multiflorum*, L.)

Matheus de Oliveira Toloto

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 Rodrigues

Professor Doutor Mauricio Santos

Bragança

2022

AGRADECIMENTOS

Dedico aqui os meus mais singelos cumprimentos, com especial destaque àqueles que de alguma maneira, direta ou indiretamente, fizeram parte da construção da minha jornada até o presente momento, aqueles que estiveram ao meu lado oferecendo suporte nos momentos difícil de pusilanimidade que a vida nos desafia e também nos períodos de alegria com um abraço verdadeiro e um sorriso genuíno de satisfação com as nossas conquistas.

Ressalto primeiramente e com maior importância os meus queridos familiares por tudo aquilo que me ensinaram sobre o mundo, sobre a ética e boa conduta para com o próximo, tanto no âmbito pessoal quanto profissional, nomeadamente aos meus pais, Marcelo Augusto Toloto e Nilma de Oliveira Toloto, que nunca mediram esforços para fazer possível a minha jornada e cuja índole sempre destacou-se pela importância de valorizar as oportunidades que a vida nos propicia e estar preparado para seus ensinamentos, principalmente com os nossos erros, sem menosprezar os semelhantes e compreender o sentimento de empatia e complacência para que todos possam evoluir juntos e constantemente. Em segundo lugar, mas não menos importante, ao meu irmão Gabriel de Oliveira Toloto, que pelo próprio cerne da palavra, se fez presente durante toda minha vida, sendo um fiel companheiro durante nossa infância, compartilhando de momentos especiais que jamais esquecerei, apesar da distância geográfica que se estabeleceu entre nós desde muito cedo, o reconhecimento e a compaixão alheia sempre estive presente entre nós. Dedico de todo o meu coração, ao amor e carinho aos meus avós Neusa, Newton, Hortêncio e Maria José, sem eles nada disso teria se concretizado, aos meus tios, tias, primos e primas por serem pessoas ativamente presente na minha vida.

À minha excelentíssima primeira-dama, Claudia Lima, pelo apoio emocional que todo ser humano necessita, pela confidencialidade, companheirismo e amor dedicados por uma causa mútua, pela sua compreensão racional nas mais adversas situações.

Ainda, trago a singela homenagem a todos os meus professores que estiveram presentes desde a infância até os dias atuais, sempre trazendo o conhecimento de maneira clara e didática de um modo infável para que eu pudesse conquistar o que sempre almejei, com destaque especial nesse trabalho à professora Margarida

Arrobas, uma pessoa excepcional, com elucida capacidade compreensiva e empática, confiou em mim desde o começo e não mediu esforços para fazer deste trabalho o melhor possível. À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e o Instituto Politécnico de Bragança (IPB) pelas oportunidades recrudescentes.

Aos meus verdadeiros amigos que me acolheram com tertúlia durante meu período de graduação na República Albergue, pelas vicissitudes de experiências que ainda escaldam às boas lembranças e aos amigos que Bragança proporcionou, em especial aqueles que me acolheram em seu lar.

Finalizo aqui meu panegírico para agradecer também a todos que se dedicam à fazer desse mundo um lugar melhor, no que tange os âmbitos sociais, ambientais, econômicos, saúde, saneamento básico, educação e desenvolvimento sustentável para as próximas gerações.

Muito obrigado!

RESUMO

O presente trabalho busca, a partir de métodos práticos, encontrar alternativas com soluções pertinentes aos impactos ambientais de larga escala, relacionados com a recuperação de solos contaminados por metais pesados e a problemática da gestão de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) em Portugal. Para isso recorreu-se à aplicação ao solo de condicionadores naturais, como o mineral zeólitos e os desenvolvidos através da pirólise de uma matéria-prima orgânica na ausência de oxigênio, conhecidos como biochar. Ambos os condicionadores apresentam características físico-químicas que podem melhorar significativamente as propriedades do solo, com destaque para a imobilização de metais pesados, contaminantes oriundos de atividades industriais ou da adubação desadequada com aditivos orgânicos provenientes da compostagem dos RSU e compostos fertilizantes inorgânicos. Devido à sua alta porosidade e densidade de carga elétrica, esses condicionadores são capazes de adsorver e liberar lenta e constantemente nutrientes essenciais para as plantas sem que haja impactos negativos no ecossistema. Neste trabalho foram desenvolvidos dois ensaios: o primeiro, um ensaio de lixiviação em tubos verticais com solo, ao qual foram adicionados condicionadores, composto de RSU, nutrientes e uma solução de metais pesados (MP). A quantidade de MP aplicada foi cerca de cinco vezes superior à permitida pelo Decreto-Lei 103/2015 vigente no país, quer os adicionados no composto de RSU quer os adicionados na forma de solução. Este primeiro ensaio teve o objetivo de avaliar o potencial de imobilização e retenção de nutrientes e metais pesados pelos condicionadores ao longo do tempo. O outro foi um ensaio biológico em vasos, com os mesmos tratamentos aplicados nos tubos de lixiviação, usando uma gramínea como planta teste, o azevém (*Lolium multiflorum* Lam.). O objetivo foi avaliar a absorção de nutrientes e metais pesados, acumulados na biomassa vegetal produzida, com o intuito de quantificar o potencial de toxicidade de corretivos orgânicos oriundos da valorização orgânica dos RSU e o papel do biochar e zeólitos na dinâmica da biodisponibilidade de nutrientes e imobilização desses metais. Foram realizados dois cortes na biomassa aérea e analisada os parâmetros de qualidade do solo após os cortes. Como resultados principais notou-se, no ensaio de lixiviação que a adição de RSU aumentou a liberação dos elementos potássio, sódio, cálcio, magnésio ferro, cobre, manganês, níquel e chumbo. Os zeólitos estiveram associados à maior disponibilidade dos elementos potássio, sódio, cálcio e magnésio, com especial destaque para o potássio. A presença de RSU mascarou o efeito dos zeólitos e biochar na imobilização dos metais pesados. No ensaio sem RSU verificou-se um efeito significativo destes condicionadores na redução da quantidade lixiviada de metais pesados. A adição de RSU ao solo melhorou o estado da sua fertilidade, nos parâmetros avaliados. Sem a presença de RSU verificou-se um efeito positivo da presença de biochar e zeólitos na imobilização de metais pesados, deixando também o solo em melhores condições. No entanto, parece haver mecanismos diferenciados dos dois tipos de condicionadores nos fenômenos de retenção/liberação de metais já que, de uma maneira geral, o biochar apresentou maior capacidade de imobilização de níquel e cádmio, e os zeólitos contribuíram para a imobilização de chumbo no solo. No ensaio biológico constatou-se o elevado valor fertilizante do composto de RSU, já que as maiores produções de biomassa estiveram associadas aos tratamentos com este composto. A presença de zeólitos disponibilizou maior quantidade de nutrientes. A adição de biochar e zeólitos ao solo imobilizou metais pesados adicionados na forma de solução.

Palavras-chave: Biochar; Zeólitos; Resíduos Sólidos Urbanos; Metais Pesados; Imobilização; Biodisponibilidade

ABSTRACT

The present research seeks, from practical methods, to find alternatives with reasonable solutions to large-scale environmental impacts, related to recovery of soils contaminated by heavy metals and the problematic management of Municipal Solid Waste (MSW) in Portugal. For this purpose, natural conditioners were applied to the soil, such as the mineral zeolites and those developed through the pyrolysis of an organic raw material in the absence of oxygen, known as biochar. Both conditioners present physical-chemical characteristics that can significantly improve soil properties, with emphasis on the immobilization of heavy metals, contaminants from industrial activities or from inappropriate fertilization with organic additives from the composting of MSW and inorganic fertilizer compounds. Due their high porosity and electrical charge density, these conditioners are capable of adsorbing and releasing slowly and constantly essential nutrients to plants without negative impacts on the ecosystem. In this work, two tests were developed: the first, a leaching test in vertical tubes with soil, conditioners, MSW compost, nutrients, and a heavy metal (HM) solution were added. The amount of HM applied was about five times higher than allowed by the Decreto-Lei 103/2015 in force in the country, even for those added in the MSW compost and those added in solution form. This first trial aimed to evaluate the potential immobilization and retention of nutrients and heavy metals by the conditioners over time. The other was a biological pot experiment, with the same treatments applied in the leaching tubes, using a ryegrass as test plant (*Lolium multiflorum* Lam.). The goal was to evaluate the uptake of nutrients and heavy metals, accumulated in the plant biomass produced, in order to quantify the potential toxicity of fertilizers from the organic valorization of MSW and the presence of biochar and zeolites in the availability of nutrients and heavy metals immobilization dynamics. Two cuts were made in the aerial biomass and the soil quality parameters were analyzed after the cuts. The main results of the leaching test showed that the addition of MSW increased the release of potassium, sodium, calcium, magnesium, iron, copper, manganese, nickel, and lead. The zeolites were related to higher availability of the elements potassium, sodium, calcium, and magnesium, with special emphasis on potassium. The presence of MSW masked the effect of zeolites and biochar in the immobilization of heavy metals. In the test without MSW, there was a significant effect of these conditioners in reducing the leached amount of heavy metals. The addition of MSW to the soil improved its fertility status in the parameters evaluated. Without the presence of MSW there was a positive effect of the presence of biochar and zeolites in the immobilization of heavy metals, also giving the soil a better condition. However, it seems that there are different mechanisms for the two types of conditioners in terms of retention/release of metals, in general, biochar showed a greater capacity to immobilize nickel and cadmium, and zeolites contributed to the immobilization of lead in the soil. In the biological test, the high fertilizing power of the MSW compost was verified, as the highest biomass productions were associated with the treatments with this compost. The presence of zeolites made more nutrients available. The addition of biochar and zeolites to the soil immobilized heavy metals added in solution form.

Key words: Biochar; Zeolites; Urban Solid Waste; Heavy Metals; Immobilization; Bioavailability.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTSA DE TABELAS	ii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1. MATERIA ORGÂNICA DO SOLO	5
3.2. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	7
3.3. METAIS PESADOS	9
3.4. CONDICIONADORES AMBIENTAIS	11
3.4.1. BIOCHAR	11
3.4.2. ZEÓLITOS	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	16
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CONDICIONADORES	17
4.2.1. BIOCHAR E ZEÓLITOS	17
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO RSU	17
4.4. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	18
4.4.1. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO	21
4.4.2. ENSAIO BIOLÓGICO	23
4.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	24
5. RESULTADOS	24
5.1. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO	24
5.1.1. ENSAIO COM RSU COMPOSTADO	25
5.1.1.1. MACRONUTRIENTES	25

5.1.1.1.	MICRONUTRIENTES	29
5.1.1.2.	METAIS PESADOS	33
5.1.1.3.	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DO SOLO	37
5.1.2.	TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE METAIS PESADOS	42
5.1.2.1.	MACRONUTRIENTES.....	42
5.1.2.2.	MICRONUTRIENTES	44
5.1.2.3.	METAIS PESADOS	47
5.1.2.4.	ANÁLISE ÀS PROPRIEDADES DO SOLO	49
5.2.	ENSAIO BIOLÓGICO	52
5.2.1.	TRATAMENTO COM RSU	53
5.2.1.1.	PRODUÇÃO DE BIOMASSA	53
5.2.1.2.	ANÁLISE FOLIAR	54
5.2.2.	TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE METAIS PESADOS	58
5.2.2.1.	PRODUÇÃO DE BIOMASSA SECA	58
5.2.2.2.	ANÁLISE FOLIAR	60
6.	CONCLUSÃO	62
7.	REFERÊNCIAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Ilustração do fluxo de resíduos animais e vegetais e a decomposição da matéria orgânica.....	6
FIGURA 2. Identificação da origem do lançamento de metais pesados nas águas residuais no continente Europeu	10
FIGURA 3: Quantidade de artigos publicados contendo as palavras “Biochar” e “Heavy Metals” no título, resumo e/ou palavras-chave de 2014 a 2022.	13
FIGURA 4. Classificação e determinação dos diferentes mercados para aplicação prática dos zeólitos.....	15
FIGURA 5. Ensaio de lixiviação instalado.....	22
FIGURA 6. Vasos de azevém semeados (esquerda) e já prontos para o corte das plantas (direita)	23
FIGURA 7. Concentração dos macronutrientes lixiviados no ensaio de RSU.....	27
FIGURA 8. Concentração dos micronutrientes lixiviados no ensaio de RSU	30
FIGURA 9. Concentração dos metais pesados lixiviados no ensaio de RSU	34
FIGURA 10. Concentração dos macronutrientes lixiviados no ensaio com MP	43
FIGURA 11. Concentração de micronutrientes lixiviados no ensaio com MP	45
FIGURA 12. Concentração de metais pesados lixiviados no ensaio com MP	48
FIGURA 13. Biomassa seca de azevém por corte e acumulada	54
FIGURA 14. Biomassa seca de azevém por corte e acumulada	59

LISTSA DE TABELAS

TABELA 1. Valores máximos admissíveis para teores de metais pesados em material fertilizante com componente orgânica de diferentes classes de acordo com o Decreto-Lei 103/2015	8
TABELA 2. Quantidades máximas de metais pesados que podem ser incorporadas anualmente nos solos (Decreto-Lei 103/2015)	10
TABELA 3. Produção do mineral zeólitos no biênio 2019/2020 (em toneladas).....	15
TABELA 4. Características do solo.....	16
TABELA 5. Características dos condicionadores Biochar e Zeólitos	17
TABELA 6. Características do composto de RSU.....	18
TABELA 7. Designação das siglas de nomeação por tipo de tratamento.....	19
TABELA 8. Quantidade de nutrientes adicionada por kg de solo a partir da solução	20
TABELA 9. Quantidade dos metais pesados aplicado no solo.....	20
TABELA 10. Contagem de dias após início do ensaio de lixiviação	22
TABELA 11. Concentrações médias totais de macronutrientes lixiviados (mg L^{-1}) ..	28
TABELA 12. Concentrações médias totais de micronutrientes lixiviados (mg L^{-1}) ...	32
TABELA 13. Concentrações médias totais de metais pesados lixiviados (mg L^{-1})...	36
TABELA 14. Parâmetros gerais do solo após ensaio de lixiviação com RSU	38
TABELA 15. Concentração de macronutrientes no solo após ensaio de lixiviação com RSU.....	40
TABELA 16. Concentração de micronutrientes no solo após ensaio de lixiviação (mg kg^{-1})	40
TABELA 17. Concentração de metais pesados no solo após ensaio de lixiviação (mg kg^{-1})	41
TABELA 18. Concentrações médias totais de macronutrientes lixiviados (mg L^{-1}) ..	44
TABELA 19. Concentrações médias totais de micronutrientes lixiviados (mg L^{-1}) ...	46
TABELA 20. Concentrações médias totais de metais pesados lixiviados (mg L^{-1})...	49
TABELA 21. Parâmetros gerais do solo após ensaio de lixiviação com solução MP	50
TABELA 22. Concentração de macronutrientes no solo após ensaio de lixiviação com MP	51

TABELA 23. Concentração de micronutrientes no solo após ensaio de lixiviação com MP (mg kg^{-1})	51
TABELA 24. Concentração de metais pesados no solo após ensaio de lixiviação com MP (mg kg^{-1})	52
TABELA 25. Concentração de macronutrientes na matéria seca.	55
TABELA 26. Concentração de micronutrientes na matéria seca.....	56
TABELA 27. Concentração de metais pesados na matéria seca	57
TABELA 28. Concentração de macronutrientes na matéria seca	60
TABELA 29. Concentração de micronutrientes na matéria seca.....	61
TABELA 30. Concentração de metais pesados na matéria seca	62

1. INTRODUÇÃO

A produção agrícola eficiente em larga escala é a base das atividades de alta performance no meio rural como meios de alcançar um aumento de produtividade e otimizar a quantidade de biomassa produzida com a finalidade de prover alimentos para o consumo humano. Por outro lado, de acordo com o relatório de projeções populacionais mundial realizado pela Comissão sobre População e Desenvolvimento da ONU em 2019, a população mundial ronda atualmente 7,7 bilhões e estima-se uma população mundial para 2050 de, aproximadamente, 9,7 bilhões de habitantes (Nations, 2019), ou seja, haverá um aumento de 2 bilhões de pessoas só nos próximos 30 anos. Seguindo essas diretrizes incondicionais, os sistemas agrícolas vão exigir um aumento quantitativo dessa produtividade (Shah & Wu, 2019) para garantir alimento suficiente para essa população.

No entanto, para prover as necessidades alimentares globais paralelamente ao desenvolvimento sustentável do meio urbano, os cultivos devem ser precisos e produtivos, desde a preparação do solo para o cultivo até ao transporte e distribuição (Mogale et al., 2017). Enquanto as atividades com alta eficiência agrícola são necessárias para satisfazer a atual demanda por alimentos, há alguns inconvenientes como barreiras que vão além do espaço físico escasso para o cultivo. Esses inconvenientes na grande maioria das vezes são a dificuldade na irrigação e infertilidade do solo (Nyssen et al., 2015).

Ao que tange a qualidade do solo, infelizmente, nem todos os tipos de solos são apropriados para atividades agrícolas. Alguns têm textura mais arenosa, ou seja, partículas granulares dominantes com diâmetro de 2 a 0,05 mm, solos que têm alto potencial de infiltração, impedindo assim a retenção de água onde as raízes das plantas são mais abundantes e ativas; ou podem ter uma textura argilosa, com diâmetro granular dominante menor que 0,002 mm, dificultando a infiltração da água (Kovačević & Vujasinović, 2021) e o desenvolvimento radicular. De uma maneira geral, modificar as variantes hidráulicas do solo, como a taxa de infiltração e condutividade hidráulica, é um processo que pode influenciar também o movimento e disponibilidade de nutrientes no solo (Wang et al., 2014). Portanto, há um alto interesse da comunidade científica para otimizar as propriedades do solo com o

objetivo de aumentar a eficiência da produção agrícola aliada a disponibilidade de nutrientes para as plantas (Anderson et al., 2009).

Um desafio em relação à eficiência na produtividade enfrenta ainda outros obstáculos, entre eles, o uso e ocupação do solo. A mudança entre as áreas propícias à agricultura para áreas urbanas pavimentadas, por décadas vem se transformando numa questão ambiental impactante negativamente (Tonne et al., 2021), fato esse que implica em uma diminuição gradual da taxa de infiltração de água no solo e consequentemente um aumento do escoamento superficial (*runoff*), potencializando os efeitos da erosão.

Uma vez que as partículas presentes nas camadas mais expostas do solo são carregadas mais facilmente, essas são transportadas diretamente para os níveis topográficos inferiores. Como efeito dramático disso, os elementos que serviriam de suporte para o desenvolvimento das plantas deixam de estar estão presentes e logo vão apresentar um problema ambiental adverso nos meios limnológicos, com aumento de turbidez da água e excesso de nutriente para as algas, causando assoreamento e eutrofização das águas superficiais (RPC, 2005).

Outro inconveniente preocupante na eficiência da produção agrícola é a capacidade do solo em reter nutrientes, tanto macronutrientes, como por exemplo nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) ou magnésio (Mg), assim como micronutrientes, por exemplo, cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn) (Cavalcante et al., 2018; Liberado & Barros, 2020). A presença desses nutrientes na zona radicular das culturas agrícolas promove um aumento da biomassa. Entretanto, para aumentar o teor de nutrientes e, consequentemente, a produtividade, é necessário trabalhar com fertilizantes, podendo esses serem de origem orgânica ou inorgânica. No que respeita a alguns fertilizantes inorgânicos, dada a sua solubilidade, podem causar impactos ambientais quando uma quantidade elevada de iões (nomeadamente nitratos e fosfatos) vai para cursos de água, lagos ou albufeiras, contribuindo para a sua eutrofização. Também, os fertilizantes fosfatados, produzidos a partir de rochas como a apatite, contêm algum cádmio na sua composição contribuindo para o aumento deste metal pesado no solo se usados em quantidades elevadas (Bizarro et al., 2008).

Paralelamente à problemática da recuperação de solos contaminados por metais pesados (MP), há ainda outro tópico ambientalmente impactante e que, se gerido de forma adequada e eficiente, pode contribuir para uma solução ambientalmente sustentável e economicamente viável. A problemática em questão relaciona-se com os resíduos sólidos urbanos (RSU) (Tominac et al., 2021) . A fração orgânica do RSU tem alto potencial de valorização financeira e ambiental, uma vez que pode ser compostado e comercializado como produto fertilizante orgânico, retornando à cadeia econômica através de práticas sustentáveis de economia circular.

Vale ressaltar, entretanto, que o RSU, como condicionador ambiental, é um material orgânico estabilizado com significativo teor de nutrientes. Porém, devido a práticas desadequadas relacionadas com a deposição dos RSU nos contentores e/ou pela ausência de consciência ambiental na educação nas diversas classes sociais, há muitas vezes contaminações da fração orgânica pelo descarte incorreto de lâmpadas, pilhas e baterias de uso domiciliar nesses contentores (Pereira & Fernandino, 2019). Trata-se de materiais com alto potencial toxicológico devido a sua composição química, causando, assim uma contaminação por MP nos compostos finais de RSU (Bilardi et al., 2018).

Nesse sentido, a fim de otimizar a quantidade de nutrientes absorvida pelas plantas e minimizar os impactos ecossistêmicos diretos e indiretos, alguns condicionadores ambientais vêm sendo amplamente estudados e aplicados com intuito de otimizar a qualidade dos solos (Lim et al., 2016). Entre eles encontra-se o biochar e o mineral zeólito, atualmente com maior potencial de comercialização (Norman, 2017; Shyam et al., 2022).

De uma maneira geral, os condicionadores ambientais têm chamado muito a atenção da comunidade científica a nível mundial nas últimas décadas, devido ao seu fácil manuseio e custos relativamente baixos de aplicação, além de se tornar uma alternativa ambientalmente sustentável afim de praticar a economia circular de acordo com o guia de propostas de sustentabilidade para a Agenda 2030 dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (Organização das Nações Unidas, 2018) e do Pacto Ecológico Europeu (Comissão Europeia, 2019).

É neste âmbito que se enquadra este trabalho, no sentido de avaliar o potencial dos condicionadores biochar e zeólitos na imobilização de Metais Pesados (MP)

provenientes de materiais orgânicos dos resíduos sólidos urbanos (RSU) que sofreram o processo de compostagem para que, uma vez estabilizados, possam ser aplicados ao solo. É por isso objetivo geral deste trabalho avaliar o impacto da aplicação destes condicionadores no controlo da biodisponibilidade MP para as plantas. Paralelamente, avalia-se o seu impacto na disponibilidade de outros elementos identificados como nutrientes para as plantas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Considerando o enquadramento feito, definiu-se como objetivo geral a avaliação dos efeitos da presença dos condicionadores ambientais (biochar e zeólitos) na eficiência da imobilização de metais pesados e disponibilidade de nutrientes no solo através de um ensaio de lixiviação e de um ensaio biológico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar, através do ensaio de lixiviação, o potencial de retenção de nutrientes pelos condicionadores ambientais biochar e zeólitos;
- Avaliar, pelo ensaio biológico, a biodisponibilidade de metais pesados e nutrientes através da quantidade acumulada na biomassa de azevém (*Lolium multiflorum*, L.);
- Avaliar o potencial de toxicidade de corretivos orgânicos oriundos da valorização orgânica dos resíduos sólidos urbanos;
- Comparar os resultados obtidos com outros estudos semelhantes a fim de avaliar o cenário global da temática.

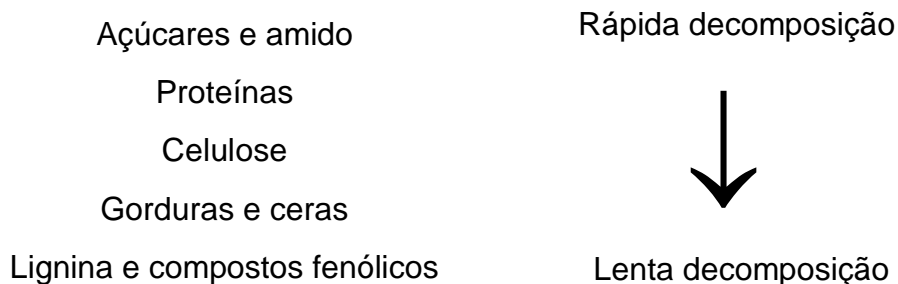
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. MATERIA ORGÂNICA DO SOLO

Conceitualmente, a Matéria Orgânica (MO) no solo se caracteriza por um conjunto de resíduos orgânicos de origem vegetal e/ou animal que se encontram em diferentes estágios de decomposição na natureza e são formados por longas cadeias de carbono (Lavallee et al., 2020).

O resíduo vegetal, enquanto fresco, contém aproximadamente 3/4 de água e, quando artificialmente seco até remover toda a água, tem a sua composição elementar essencialmente de Carbono (C), Oxigênio (O) e Hidrogênio (H) (Johnston et al., 2009). Em relação aos tipos de compostos em que são classificados, na maioria são, açúcares, celulose, proteínas, gorduras e ceras e lignina.

Cada um desses tipos de compostos possui uma taxa de decomposição diretamente relacionadas com o tamanho e a complexidade das moléculas de formação. Por exemplo, em solos naturalmente aeróbios, o processo de oxidação começa pelas espécies de microrganismos especializados em quebrar as longas cadeias de polissacarídeos em cadeias menores e depois em moléculas de glicose (Haddix et al., 2011). As moléculas de lignina são as mais longas e complexas, possuem centenas de anéis fenólicos interligados e são consideradas as mais resistentes à decomposição (Piaszczyk et al., 2020). Por serem tão variadas e terem ligações fortes, apenas poucos microrganismos conseguem quebrar suas cadeias moleculares.



As partículas orgânicas no solo mais estáveis, ou seja, aquelas que já se encontram nos últimos estágios de decomposição pela atividade microbiana, recebem a designação de *húmus*. Na FIGURA 1 apresenta-se um resumo do processo.

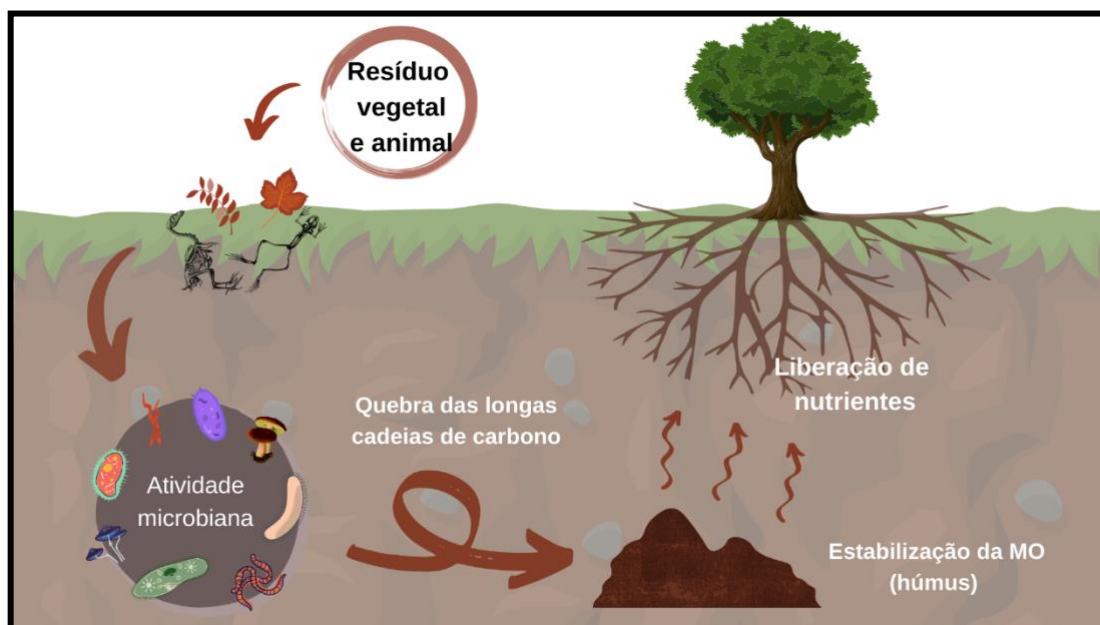


FIGURA 1. Ilustração do fluxo de resíduos animais e vegetais e a decomposição da matéria orgânica

A fração de MO humificada no solo, percentualmente, não apresenta quantidade significativa relativamente aos restantes constituintes. Em média, representa 5% dos constituintes do solo. Porém, este componente do solo possui funções essenciais no que diz respeito à sua influência ecossistêmica nas propriedades físicas, químicas e biológicas (Minasny & McBratney, 2018). De uma maneira geral, está diretamente relacionada com a capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de retenção de água uma vez que as partículas de água (molécula polar) são atraídas pelas partículas carregadas negativamente do húmus (Chen & Solovitch, 1988). Além disso, as partículas coloidais do húmus (aquelas com diâmetro inferior a 2 μm) e sua elevada área superficial propiciam um ambiente ideal para a retenção de cátions numa forma que são facilmente absorvidos pelos sistemas radiculares das plantas (Adamczyk et al., 2019) e impedem que os mesmos sejam percolados pela ação da água. Além disso, após degradação microbiana, o húmus liberta nutrientes que estão armazenados como constituintes deste material orgânico do solo (Minasny & McBratney, 2018).

A importância da MO pode ser definida como contribuidora da manutenção da biodiversidade, já que se relaciona diretamente com a capacidade de suporte à vida microbiana. Também pode aumentar a resistência ao stress nos solos, como o controle de erosão, através da reciclagem de nutrientes e estabilidade dos agregados, permitindo uma maior taxa da infiltração de água por conta do arejamento propiciado, e atua como um filtro ambiental devido às cargas negativas das partículas coloidais que imobilizam os MP (Sidhu, 2018) e outras substâncias com potencial de toxicidade. De uma maneira geral, a MO é um componente complexo e dinâmico, exerce uma influência significativa no comportamento dos solos, nas suas propriedades e funções do ecossistema como um todo.

3.2. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

É uma realidade europeia, a demanda urgente por meios e métodos de uma gestão de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) eficiente e planejada a curto, médio e longo prazo (Oficial et al., 1999). A realidade em Portugal não é diferente. Porém, o histórico ambiental em relação à exploração dos recursos naturais fez com que se desenvolvessem políticas públicas temporalmente duradouras e baseadas em fatores, como a dispersão geográfica, demografia e condições socioeconômicas de cada localidade (Marçal & Ferreira, 2020).

Esses fatores citados refletem direta e indiretamente nas ações adotadas em termos de recolha, transporte, triagem, destinação e disposição final desses resíduos urbanos, gerando sua revalorização na economia circular ou destinação final nos aterros sanitários (Tominac et al., 2021).

Em Portugal, o objetivo principal frente ao Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU 2030) (Presidência do Conselho de Ministros, 2020; República, 2019) é a diminuição da quantidade dos resíduos destinados aos aterros sanitários e aumentar quantitativamente o percentual de reciclagem, o que já tem apresentado resultados satisfatórios na otimização da eficiência tecnológica nas instalações em funcionamento (Marçal & Ferreira, 2020).

Existem no país entidades gestoras denominadas como Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos (SGRU) que estão espalhadas por todo território nacional sendo 18 delas de tratamento mecânico e biológico e apenas 10 dessas infraestruturas efetuam compostagem para o tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. Em relação à valorização orgânica, são utilizados diferentes métodos, sendo que todos apresentam, a montante do tratamento biológico, um tratamento mecânico destinado a separar resíduos oriundos da recolha indiferenciada (Marçal & Ferreira, 2020), ou seja, todo o resíduo que não se pode reincluir na cadeia produtiva pela ausência de tecnologia suficiente ou pela inviabilidade financeira.

Portanto, nesse sistema adicional do processo mecânico de separação de resíduos provenientes da recolha indiferenciada, algumas vezes, por falta de consciencialização ambiental de uma população carente de recursos educativos, ainda é possível encontrar resíduos descartados incorretamente (Pereira & Fernandino, 2019), como por exemplo pilhas e baterias as quais contém alta toxicidade devido as altas concentrações de metais pesados presentes na sua composição (Bilardi et al., 2018).

O composto final produzido através da valorização orgânica dos resíduos sólidos urbanos, tem como finalidade a adubação de culturas agrícolas arbóreas e arbustivas, que em Portugal é regulado de acordo com o Anexo II do Decreto-Lei 103/2015. Este decreto estabelece as regras relativas à colocação no mercado dos adubos e corretivos agrícolas e à sua aplicação no solo, de forma a que não se ultrapassem os limites estabelecidos para as quantidades máximas de metais pesados que se pode incorporar anualmente no solo. De acordo com este decreto, o composto orgânico com origem nos RSU, em geral enquadrado na classe IIA, não deve ultrapassar os teores de metais pesados expressos na TABELA 1.

TABELA 1. Valores máximos admissíveis para teores de metais pesados em material fertilizante com componente orgânica de diferentes classes de acordo com o Decreto-Lei 103/2015

Parâmetro	Material Fertilizante (mg.kg ⁻¹ de matéria seca)			
	Classe I	Classe II	Classe II A	Classe III
Cádmio (<i>Cd</i>)	0,7	1,5	3	5
Chumbo (<i>Pb</i>)	100	150	300	500
Cobre (<i>Cu</i>)	100	200	400	600
Crómio (<i>Cr</i>)	100	150	300	400
Mercúrio (<i>Hg</i>)	0,7	1,5	3	5
Níquel (<i>Ni</i>)	50	100	200	200
Zinco (<i>Zn</i>)	200	500	1000	1500

3.3. METAIS PESADOS

Metais pesados são elementos da tabela periódica com peso atômico relativamente alto e alta toxicidade (Appenroth, 2010) e se distinguem dos não-metais por suas propriedades físicas, como a habilidade de conduzir calor e uma resistência elétrica diretamente proporcional à temperatura (Ali et al., 2019).

Alguns deles são considerados contaminantes presentes no solo, como no caso do Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Cádmio (Cd) e são considerados altamente tóxicos (Appenroth, 2010). Já outros metais pesados são considerados micronutrientes essenciais para as plantas, como o Cobre (Cu), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Zinco (Zn). Porém, simultaneamente, também são considerados contaminantes quando presentes em excesso no solo (Qayyum, 2020).

Essa presença em demasia conduz a uma escala gradativa de problemas ambientais e à saúde pública (Ali et al., 2019; Ali & Khan, 2019). Apesar de alguns íons, em baixas concentrações, serem essenciais para o metabolismo das células, uma vez em excesso, esses elementos são bioacumulativos na cadeia alimentar e bioamplificáveis (Ali et al., 2019) e portanto a sua não-biodegradabilidade no meio ambiente e alta toxicidade trazem consequências devastadoras à saúde: o acúmulo de metais no corpo tem efeitos negativos, causando doenças cardiovasculares, cancro, danos cognitivos irreversíveis, anemia crônica, afeta o sistema nervoso, danificam o cérebro, a pele e os ossos (Jiang et al., 2020).

Por serem bons condutores de calor passaram a ser utilizados industrialmente em larga escala, como o urânio para gerar energia nuclear e o Ni e Mg para fazer baterias de uso popular para carros e telefones celulares por exemplo. Essa demanda exigiu que as mineradoras explorassem cada vez mais os recursos naturais (Papadopoulou et al., 2020), fazendo com que o rápido crescimento econômico desse setor, aliado à rápida expansão industrial resultassem numa contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas (Luo et al., 2020; Weissmannová & Pavlovský, 2017). Visto como um problema de escala global, a European Environmental Agency (EEA), em 2010, na Diretiva 2010/75/EU (European Council, 2010) estipulou metas regulatórias legais para a diminuição do lançamento de alguns metais pesados nos solos, água e ar.

No caso de Portugal os limites estão estipulados pelo Decreto-Lei 103/2015 e seguem os valores da TABELA 2, onde se apresentam as quantidades máximas de metais pesados que se pode incorporar nos solos anualmente.

TABELA 2. Quantidades máximas de metais pesados que podem ser incorporadas anualmente nos solos (Decreto-Lei 103/2015)

Parâmetro	Valores máximos das quantidades que se podem incorporar por ano nos solos (grama por hectare e por ano)
Cádmio (<i>Cd</i>)	30
Chumbo (<i>Pb</i>)	2250
Cobre (<i>Cu</i>)	3000
Crómio (<i>Cr</i>)	3000
Mercúrio (<i>Hg</i>)	30
Níquel (<i>Ni</i>)	900
Zinco (<i>Zn</i>)	7500

Considerada a grande problemática da presença em excesso dos metais pesados nos solos e nas águas, é necessário identificar as principais fontes poluentes associadas e então fazer uma gestão adequada para inibir a fonte poluidora e mitigar os efeitos já causados (Sidhu, 2018). Na FIGURA 2 é possível identificar a origem da contaminação das águas residuais e a partir desses dados elaborar propostas de gestão e tratamento das águas.

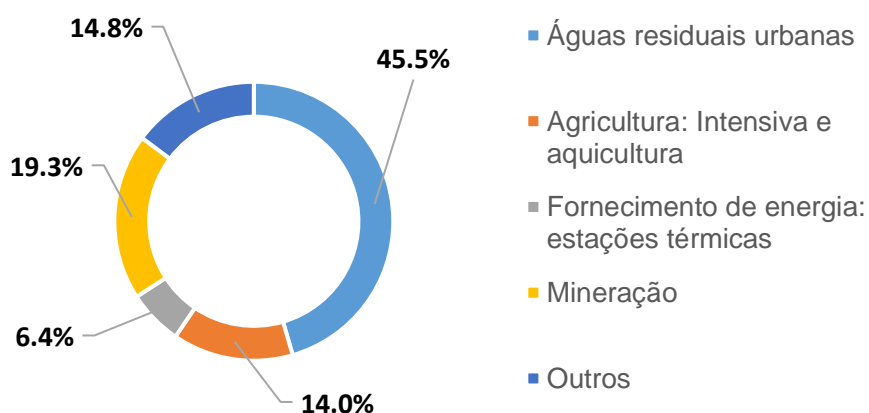


FIGURA 2. Identificação da origem do lançamento de metais pesados nas águas residuais no continente Europeu

Fonte: Adaptado de Diretiva 2010/75/EU (European Council, 2010)

No meio urbano, essas fontes têm origem principalmente no descarte e destinação final incorreto dos resíduos domésticos, principalmente pilhas, baterias, lâmpadas e tintas (Pereira & Fernandino, 2019), e quando destinados aos tratamentos biológicos de compostagem em larga escala pelas centrais de valorização orgânica contaminam o composto final que vai ser futuramente reincorporado nos solos (Amouei et al., 2020; Singh, 2018).

3.4. CONDICIONADORES AMBIENTAIS

Os condicionadores ambientais relacionados com o controle e recuperação de solos contaminados, por definição, são materiais que quando adicionados e misturados homogeneamente no solo podem potencializar a imobilização de certos contaminantes, contribuindo assim para a remediação dos solos contaminados (LAHORI et al., 2017; Rodrigues, 2020). Além disso, apresentam características físico-químicas que melhoram as propriedades hidráulicas do solo, aumentando o teor de umidade, e facilitam a retenção e distribuição de nutrientes para as plantas (Tonne et al., 2021)

Nos últimos anos vêm-se destacando como alternativa economicamente viável para aplicação em larga escala, além de serem ambientalmente sustentáveis e contribuírem para a economia circular (Shah & Wu, 2019).

3.4.1. BIOCHAR

O biochar é um material sólido rico em carbono, o qual pode ser obtido através de diversos métodos de conversão termoquímica da matéria orgânica, sendo a pirólise com oferta limitada de oxigênio, o mais amplamente conhecido e utilizado (Bian et al., 2019). Ultimamente tem sido obtido em unidades de dimensão industrial. A origem da matéria prima para realização da pirólise provém de uma vasta gama de diferentes tipos de biomassa, incluindo resíduos de madeira e da agricultura. O seu produto final apresenta características físicas extremamente importantes, tais como, alta porosidade e baixa densidade aparente em relação ao solo (Kavitha et al., 2018).

A sua aplicabilidade nos solos pode alterar positivamente algumas propriedades como o pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e biodisponibilidade de nutrientes (Palansooriya et al., 2019). Obviamente, essas propriedades variam, dependendo das condições do processo de pirólise e do tipo de material orgânico utilizado (Kloss et al., 2012) e conseqüentemente os seus efeitos no meio inserido. Por exemplo, (Bouqbis et al., 2018) relataram ótima capacidade de retenção de água com biochar originário de lenhas.

Devido sua alta porosidade, o biochar tem capacidade de aumentar a retenção de água no solo, o que o torna extremamente importante na produção agrícola e nos ecossistemas funcionais, especialmente em regiões áridas (Edeh et al., 2020). Nesse sentido, o biochar pode desempenhar funções excepcionais devido sua relação direta com as propriedades hidráulicas do solo (Lim et al., 2016), trazendo assim benefícios indiretos como o controle da poluição dos cursos da água (Edeh et al., 2020).

Em relação aos impactos ambientais, afim de evitar transtornos ecossistêmicos oriundos das atividades antrópicas industriais em larga escala (Carvalho, 2018), diversos estudos têm focado no potencial do biochar para otimizar o sequestro de carbono no solo (Yadav et al., 2017), assim como a sua diversidade de potenciais cooperativos à fertilidade e rendimento na agricultura (Cornelissen et al., 2018; Shaaban et al., 2018) e avaliação da imobilização dos metais pesados (Lahori et al., 2017).

No âmbito dos solos contaminados com metais pesados, a gestão e recuperação é desafiadora devido aos efeitos adversos no meio ambiente (vide secção 2.3 sobre metais pesados). No entanto, diversos métodos tradicionais de recuperação dos solos contaminados por MP têm sido alvo de discussão da comunidade científica. A grande maioria dos métodos ainda apresentam desvantagens significativas, como inviabilidade prática-financeira e perturbação ambiental. Mais recentemente, o biochar têm sido alvo de considerações atrativas e além de ser ambientalmente amigável para a remediação de solos contaminados com MP (Lahori et al., 2017) devido às suas características físico-químicas.

Ainda, o biochar pode ser produzido a partir de RSU, resíduos industriais, estrume e cama de frango, lama de efluentes e até carcaças de animais (Yang et al., 2015); tornando-o assim mais atrativo, visto que pode solucionar duas problemáticas: a

gestão de resíduos sólidos e a remediação de solos contaminados por metais pesados (Kiran et al., 2017), tornando-se assim uma alternativa ambientalmente sustentável e altamente promissora na melhora da qualidade dos solos (Lahori et al., 2017).

Analisando a bibliometria é possível observar que o número de estudos contendo as palavras “biochar + heavy metals” no título, resumo e/ou palavras-chave na base de dados de jornais indexados (de acordo com Web of Science de 2014 a 2022) retornaram um aumento de pesquisas progressivamente relacionadas ao tema (FIGURA 3).

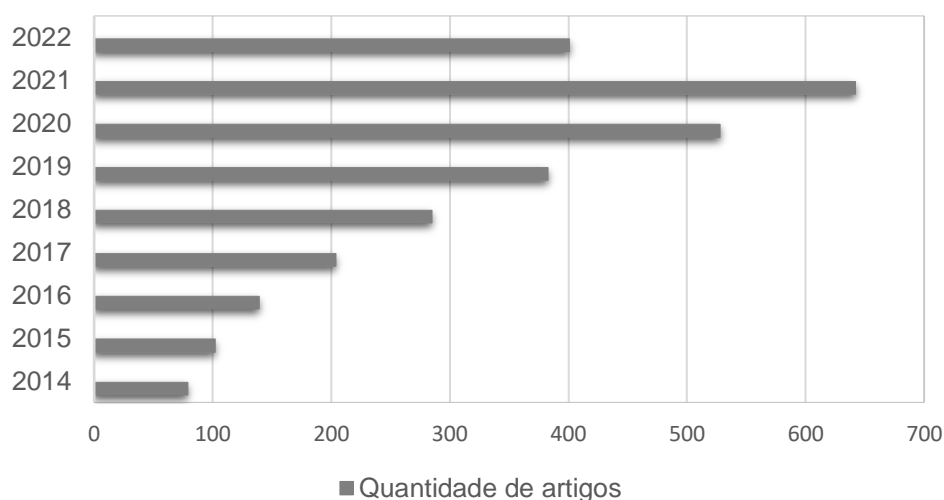


FIGURA 3: Quantidade de artigos publicados contendo as palavras “Biochar” e “Heavy Metals” no título, resumo e/ou palavras-chave de 2014 a 2022.

Fonte: Adaptado de Scopus (acesso em 10 de junho de 2022)

Esta evolução prova o crescente interesse neste tipo de materiais, pelos resultados positivos da sua presença no solo espelhados nos trabalhos publicados.

3.4.2. ZEÓLITOS

O mineral zeólito é um aluminossilicato constituído por ligações químicas cujos anéis se juntam a formar canais e cavidades porosos, fato esse que o distingue de outros minerais silicatados (Litaor, 2017), sendo que existem mais de 50 e 150 formas naturais e sintéticas, respectivamente (Jha, 2016). Esses minerais são caracterizados pela facilidade na retenção e disponibilidade de água e troca catiônica sem mudanças

estruturais (Santasnachok et al., 2015). O uso do zeólitos na remediação de solos contaminados otimiza a troca iônica, adsorção e propriedades catalíticas no solo. Os zeólitos enriquecidos com nutrientes têm sido amplamente utilizados na agricultura. Através deles, alguns nutrientes podem ser trocados e liberados no solo para as plantas, reduzindo a sua perda por lixiviação (Guaya et al., 2020). Adicionalmente, a sua aplicação reduz drasticamente a absorção dos metais pesados pelas plantas por imobilizá-los nas suas cavidades porosas (Golia et al., 2017).

Esse mineral tem sido utilizado numa larga gama de aplicações industriais, incluindo recuperação de solos contaminados, nutrição animal, aquacultura, materiais de construção, armazenamento de energia térmica solar, adsorção, absorção e troca iônica nos solos (Li et al., 2017). Os diferentes mercados podem ser observados de acordo com a FIGURA 4, estando entre esses, a aplicação na agricultura o maior potencial de volume de mercado (Szerement et al., 2021). Além disso, os zeólitos são considerados condicionadores inorgânicos com alto potencial de melhora nos parâmetros físico-químicos dos solos, uma vez que contribui diretamente para a otimização das propriedades hidráulicas e o aumento da capacidade de troca catiônica, como a infiltração e a condutividade elétrica (Gholizadeh-sarabi & Sepaskhah, 2013; Nakhli et al., 2017).

Historicamente, os zeólitos vêm sendo explorados nos Estados Unidos e no Japão em escala industrial desde a década de 1950 (Boles, 1972). Mais recentemente, devido à um estímulo comercial e uma demanda emergente, fizeram com que aumentassem mais ainda as empresas exploradoras desse recurso (Szerement et al., 2021). Em 2019 e 2020, a produção de zeólitos alcançou uma média anual de aproximadamente 1.100.00 toneladas, sendo a China o maior produtor (TABELA 3) (Ore et al., 2021).

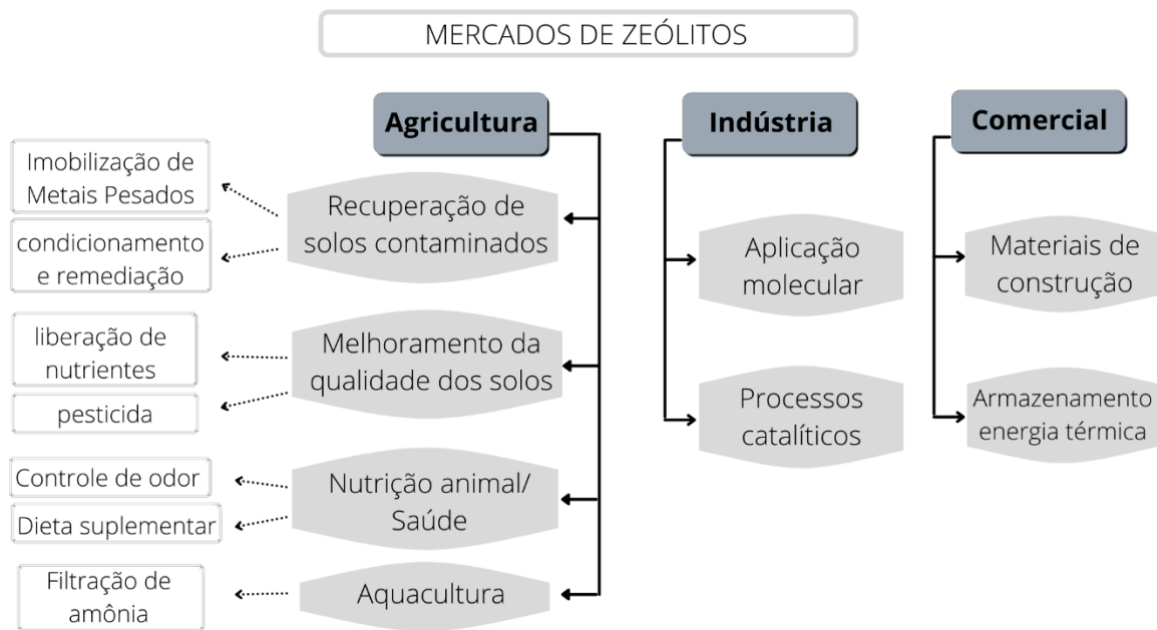


FIGURA 4. Classificação e determinação dos diferentes mercados para aplicação prática dos zeólitos

Fonte: Adaptado de (Elliot & Zhang, 2005; Li et al., 2017)

TABELA 3. Produção do mineral zeólitos no biênio 2019/2020 (em toneladas)

	2019	2020
Estados Unidos	87.800	88.000
China	320.000	320.000
Cuba	53.000	53.000
Indonésia	130.000	130.000
República da Coreia	144.000	140.000
Nova Zelândia	100.000	100.000
Rússia	35.000	35.000
Eslováquia	117.000	120.000
Turquia	60.000	60.000
Outros países	53.120	53.000
Total mundial (aproximadamente)	1.090.000	1.100.000

Fonte: Adaptado de Ore et al., 2021.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de atingir os objetivos propostos foram elaborados dois ensaios, sendo o primeiro um ensaio de lixiviação com o intuito de avaliar os efeitos da presença dos condicionadores na lixiviação de nutrientes e dos metais pesados; e um ensaio

biológico, tendo o azevém como planta teste, na avaliação da quantidade de nutrientes e metais pesados absorvidos e acumulados na biomassa, ou seja, uma avaliação de fator de transferência do solo para cultura.

Os ensaios foram realizados no Centro de Investigação de Montanha (CIMO) no Instituto Politécnico de Bragança (IPB), na cidade de Bragança, localizada na região nordeste de Portugal.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O solo usado neste ensaio é um solo originado a partir de granito, recolhido na Serra da Nogueira, perto de Bragança. As suas características gerais encontram-se na TABELA 4. Trata-se de um solo ácido, com um teor médio de matéria orgânica com uma textura onde domina a areia e, por isso, com uma muito baixa capacidade de troca catiônica, ou seja, com baixa capacidade de retenção de cátions.

TABELA 4. Características do solo

Parâmetro	Unidade	
Matéria Orgânica	%	2,01
pH H ₂ O		4,85
pH KCl		3,87
P ₂ O ₅	mg kg ⁻¹	52
K ₂ O	mg kg ⁻¹	50
K ⁺	cmol (+) kg ⁻¹	0,12
Na ⁺	cmol (+) kg ⁻¹	0,18
Ca ⁺⁺	cmol (+) kg ⁻¹	0,26
Mg ⁺⁺	cmol (+) kg ⁻¹	0,22
AT	cmol (+) kg ⁻¹	1,40
CTCe	cmol (+) kg ⁻¹	2,18
B	mg kg ⁻¹	0,95
Fe	mg kg ⁻¹	13,1
Zn	mg kg ⁻¹	0,27
Cu	mg kg ⁻¹	0,23
Mn	mg kg ⁻¹	2,32
argila	%	2,00
limo	%	9,05
areia	%	88,95
textura		Arenoso Franca

O solo foi seco ao ar e passado por um crivo de 2 mm para ser posteriormente usado no ensaio de lixiviação e no ensaio biológico.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CONDICIONADORES

4.2.1. BIOCHAR E ZEÓLITOS

O biochar é um produto produzido pela empresa Ibero Massa Florestal com denominação comercial de ECOCHAR e tem sua matéria prima originária na lenha de poda de acácia. Os zeólitos, por sua vez, são do tipo clinoptilolite (aluminossilicato hidratado), comercializado pela empresa Zeocel com a marca FERTICEL (TABELA 5).

TABELA 5. Características dos condicionadores Biochar e Zeólitos

Propriedade	Biochar	Zeólitos
Humidade (%)	33,00	3,29
pH	9,16	6,61
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	948,00	53,40
C (%)	51,76	2,10
N (%)	0,50	0,00
C/N	103,52	-
Matéria Orgânica (%)	89,02	-
SiO ₂ (%)	-	63
Al ₂ O ₃ (%)	-	11,57
P ₂ O ₅ (%)	-	0,09
K ₂ O (%)	-	1,49
CaO (%)	-	5,78
MgO (%)	-	0,92
Na ₂ O (%)	-	2,39

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO RSU

O RSU já compostado, foi fornecido pela empresa Resíduos do Nordeste, a qual é responsável pela recolha dos resíduos urbanos de treze municípios na região nordeste de Portugal. O composto produzido é comercializado com a designação de “corretivo orgânico Ferti Trás-os-Montes” e de acordo com o Decreto-Lei 103/2015

(Portaria nº 319/2016 de 15 de dezembro, 2016) é classificado e comercializado como classe IIA. Esta classificação é-lhe atribuída por causa do valor de cádmio que se situa na classe IIA a partir 3 mg kg⁻¹. Note-se que os valores de todos os parâmetros seguem os valores normais deste tipo de composto orgânico, considerando o histórico existente no Laboratório de Solos da Escola Superior Agrária de Bragança.

TABELA 6.Características do composto de RSU

Propriedade	Unidades	
Humidade	%	12,6
pH		8,21
Condutividade	µS cm ⁻¹	4200
C	%	24,43
N	%	1,47
C/N		16,62
Matéria Orgânica	%	42,02
P ₂ O ₅	%	1,15
K ₂ O	%	1,77
CaO	%	13,02
MgO	%	1,9
Cu	mg kg ⁻¹	264
Fe	mg kg ⁻¹	15637
Zn	mg kg ⁻¹	640
Mn	mg kg ⁻¹	648
Ni	mg kg ⁻¹	66
Pb	mg kg ⁻¹	125
Cd	mg kg ⁻¹	3,38
Cr	mg kg ⁻¹	144

A concentração dos elementos é determinada na base seca do composto

4.4. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foram elaborados dois ensaios neste trabalho: um ensaio de lixiviação e um ensaio biológico. Para ambos foi preparada uma solução base de elementos classificados de nutrientes no sentido de simular uma adubação. Foi considerado o composto de RSU como uma fonte de metais pesados. Dado que neste composto apenas o cádmio se encontra em concentrações que classificam o composto na classe IIA, foi acrescentada uma extensão do ensaio com aplicação de uma solução com metais

pesados, como será descrito a seguir. Os ensaios foram organizados de maneira a otimizar os tratamentos tanto na logística de espaço físico quanto na organização prática, seguindo a nomenclatura da TABELA 7, sendo que cada um dos ensaios foi realizado em triplicata.

TABELA 7. Designação das siglas de nomeação por tipo de tratamento

Tratamento com Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)		Tratamento com Metais Pesados (MP)	
Solo	S	Solo	S
Solo + Nutrientes	SN	Solo + Nutrientes	SN
Solo + Nutrientes + RSU	SN RSU	Solo + Nutrientes + MP	SN MP
Solo + Nutrientes + Biochar	SN B	Solo + Nutrientes + MP + Biochar	SN MP B
Solo + Nutrientes + Zeólitos	SN Z	Solo + Nutrientes + MP + Zeólitos	SN MP Z
Solo + Nutrientes + RSU + Biochar	SN RSU B		
Solo + Nutrientes + RSU + Zeólitos	SN RSU Z		

À exceção do tratamento testemunha (Solo - S), todos os outros tratamentos tiveram a adição dos nutrientes ao solo nas quantidades expressas na TABELA 8.

Foram usados fertilizantes comerciais para o doseamento destes elementos (um composto com 10% de cada um dos elementos N, P₂O₅ e K₂O, e um com os restantes elementos com a designação de OligoMag).

A quantidade de RSU adicionada ao solo teve como ponto de partida o Decreto-Lei 103/2015 que permite uma aplicação de compostos orgânicos provenientes da fração orgânica de RSU de, no máximo, 10 ton ha⁻¹. No entanto, e com o objetivo de potenciar a disponibilidade de metais pesados no solo a partir deste tipo de produto orgânico, a quantidade aplicada foi equivalente a 50 ton ha⁻¹, uma quantidade 5 vezes superior à permitida legalmente para a qualidade IIA. Os cálculos foram elaborados levando em consideração a estimativa de que em um hectare com 20 cm de profundidade há aproximadamente 2000 toneladas de solo (Rowell, 1994), ou seja, foram feitos na base de aplicação de 50000 kg de composto em 2000000 kg de solo.

TABELA 8. Quantidade de nutrientes adicionada por kg de solo a partir da solução

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

A partir da quantidade de composto aplicada ao solo, foi contabilizada a quantidade de metais pesados potencialmente introduzida no solo. A quantidade aplicada a partir de uma solução de metais pesados preparada especificamente para o efeito seguiu o pressuposto de aplicação de 5 vezes a quantidade máxima recomendada no Decreto-Lei n.º 103/2015 (TABELA 9).

TABELA 9. Quantidade dos metais pesados aplicado no solo

Elemento	Valor máximo (1) (mg kg⁻¹)	Quantidade aplicada a partir do RSU (mg kg⁻¹)	Quantidade aplicada a partir da solução (mg kg⁻¹)
Cádmio	0,015	0,074	0,077
Crômio	1,125	3,146	5,624
Níquel	1,500	1,440	7,500
Chumbo	0,450	2,730	2,250

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

A quantidade de biochar aplicada foi feita de acordo com as recomendações da International Biochar Initiative, equivalente a 40 toneladas /ha. Também a quantidade de zeólitos aplicada foi equivalente a 40 toneladas/ha (Wang et al., 2020). Os cálculos de adaptação para as quantidades de solo usadas nos ensaios foram de acordo com os pressupostos de Rowell (1994) como tinha já sido referido para o caso do composto orgânico.

4.4.1. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Para o ensaio de lixiviação foram pesados separadamente 36 porções de solo, contendo cada uma 200 g. No solo foram misturadas porções individuais de RSU, biochar, e zeólitos, com a nomeação correspondentes aos tratamentos da TABELA 7 e de acordo com os cálculos já referidos.

Relativamente ao RSU, foram pesadas porções de 5 g, o que equivale a 25 g.kg⁻¹ (visto que será misturado com 200 g de solo), equivalentes a 50 ton ha⁻¹.

Além disso, foram pesadas 9 porções de 4 g de biochar e o mesmo procedimento foi feito para o zeólitos.

Realizadas as respectivas combinações e homogeneização da mistura, foram acomodadas em tubos de PVC com altura aproximada de 20 cm e diâmetro de 4 cm, cada uma nomeada devidamente com o respectivo tratamento do ensaio (TABELA 7). Cada um dos tubos levou na sua parte inferior um tecido de algodão, preso com uma borracha, a fim de evitar que o solo caísse e apenas o lixiviado passasse; os tubos foram acomodados verticalmente sobre um funil de vidro contendo um papel filtro Whatman™ 42 circular, com diâmetro de 125 mm, e colocados então numa proveta de vidro.

Após instalado o suporte para o experimento, e com os tubos devidamente acomodados, foi adicionada a todos os tubos a solução de nutrientes considerados essenciais ao crescimento e desenvolvimento das plantas (TABELA 8). Como já foi referido, o objetivo deste ensaio está relacionado com a avaliação do potencial de imobilização dos condicionadores dos nutrientes aplicados na forma de adubos e na forma de composto orgânico de RSU. Além disso, no ensaio de MP também foi adicionada uma solução com MP contendo Ni, Cd, Cr e Pb, de forma a aplicar por kg de solo uma quantidade cinco vezes superior à quantidade permitida pelo Decreto-Lei 103/2015, conforme explicado anteriormente, para acentuar o efeito potencialmente contaminante e de forma a evidenciar claramente o efeito dos condicionadores.

Com o ensaio devidamente instalado e já com nutrientes e MP (FIGURA 5) foram realizadas um total de seis lixiviações, tendo o ensaio um prazo total de 165 dias. Em cada uma das lixiviações foram adicionados 100mL de água destilada em cada tubo, sendo que na primeira lixiviação foi adicionada uma quantidade suficiente de água

para que o solo ficasse completamente saturado (cerca de 200 mL). Após cada lixiviação, o lixiviado foi armazenado em frascos que foram identificados e acomodados no refrigerador até o momento da análise. Os dias referentes à cada uma das análises estão identificadas na TABELA 10 a seguir a partir da data de montagem do ensaio.

Nos lixiviados procedeu-se à determinação dos cátions: cálcio, magnésio, potássio, cobre, ferro, zinco, manganês, chumbo, níquel, cádmio e crômio. Nas determinações foi usado um equipamento de espectrofotometria de absorção atômica.

TABELA 10. Contagem de dias após início do ensaio de lixiviação

Designação	Acrônimo	Dias após o início
Lixiviação 1	L1	1
Lixiviação 2	L2	16
Lixiviação 3	L3	36
Lixiviação 4	L4	93
Lixiviação 5	L5	120
Lixiviação 6	L6	165

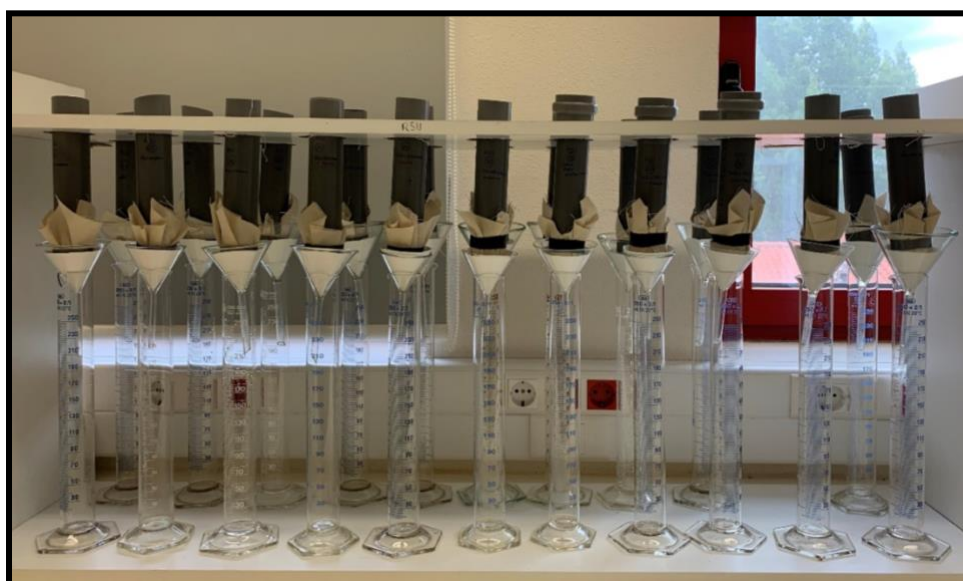


FIGURA 5. Ensaio de lixiviação instalado

4.4.2. ENSAIO BIOLÓGICO

Como também já foi referido, o ensaio biológico foi instalado para avaliação da quantidade de nutrientes extraída pela cultura teste, ou seja, para testar a capacidade de imobilização de nutrientes e metais pesados por parte dos condicionados. Foram pesadas porções de 1 kg de solo. No solo foram misturados os nutrientes, os condicionadores (20 gramas de cada), o composto de RSU (25 gramas) e os metais pesados de acordo com os tratamentos já descritos para o ensaio de lixiviação. A planta usada foi o azevém (*Lolium multiflorum* Lam.).

Com os vasos prontos, foram adicionadas aproximadamente 50 sementes de azevém em cada um deles. Após a germinação foi monitorizada a necessidade de rega que foi efetuada com uma quantidade de água equivalente a 2/3 da capacidade de retenção do solo. Quando as plantas apresentavam um aspeto prostrado procedeu-se ao seu corte, deixando cerca de 2 cm de altura para permitir à planta que voltasse a crescer (FIGURA 6).



FIGURA 6. Vasos de azevém semeados (esquerda) e já prontos para o corte das plantas (direita)

As plantas cortadas foram acomodadas em envelopes de papel e colocados numa estufa com ventilação forçada a 70 °C por 48 h e depois pesados (para determinação do peso seco). Depois de secas foram moídas num moinho com um crivo de 1 mm. Foram depois mineralizadas com ácido nítrico num digestor de amostras por micro-ondas e no digerido procedeu-se à determinação da concentração dos minerais num equipamento de espectrofotometria de absorção atómica. Procedeu-se à determinação dos catiões: cálcio, magnésio, potássio, cobre, ferro, zinco, manganês, chumbo, níquel, cádmio e crómio.

4.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Em cada ensaio foram efetuadas análises de variância nos resultados dos elementos lixiviados, na biomassa produzida e no teor de elementos na matéria seca da biomassa do azevém. Sempre que foram identificadas diferenças significativas foi aplicado o teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$)

5. RESULTADOS

5.1. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Nesse tópico são apresentados os resultados relacionados às quantidades de macro, micronutrientes e metais pesados lixiviados nos ensaios contendo aplicação de RSU compostado mesclado no solo e no ensaio com adição de uma solução de metais pesados. Cada tratamento é avaliado de maneira independente, e os elementos estão agrupados de acordo com a sua classificação em termos de quantidade absorvida pelas plantas. Assim, o primeiro grupo contém os elementos designados de macronutrientes (potássio, cálcio, sódio e magnésio); no segundo grupo incluem-se os micronutrientes (ferro, manganês, zinco e cobre), considerados elementos essenciais para os seres vivos em pequenas quantidades, e por último o terceiro grupo onde se incluem os metais pesados: cádmio, crómio, níquel e chumbo,

sendo esse grupo normalmente relacionado aos potenciais de toxicidade para os seres vivos.

5.1.1. ENSAIO COM RSU COMPOSTADO

5.1.1.1. MACRONUTRIENTES

Os macronutrientes avaliados no ensaio de lixiviação são apresentados na FIGURA 7 (I, II, III e IV), na qual é possível observar através de um gradiente temporal destacado nas seis lixiviações: o potássio (K), o sódio (Na), cálcio (Ca) e o magnésio (Mg). As respectivas datas referentes ao ensaio de lixiviação (L1 a L6) estão descritas na seção 4.4.1 (TABELA 10).

Potássio: em relação ao K, na FIGURA 7 (I) destaca-se a maior quantidade lixiviada em L1 para os tratamentos de SN, seguido pelos tratamentos com RSU. Após esse período há uma estabilização da quantidade lixiviada e um ligeiro aumento em L4 para o tratamento S N RSU B (75,39 mg L⁻¹). Durante todo o período de ensaio os menores valores de potássio lixiviado estão relacionados com o tratamento S, o qual não houve qualquer incremento externo de macronutrientes. O tratamento S N Z apresentou em L1 o menor resultado de lixiviação com 98,83 mg L⁻¹ enquanto o SN foi o maior e lixiviou 469,93 mg L⁻¹, valores significativamente diferentes entre si. Ainda, é possível observar que os tratamentos com RSU contribuíram para uma maior quantidade lixiviada de potássio em L1, valores que não se diferenciaram estatisticamente entre si.

O aumento de K lixiviado em L4 possivelmente está associado com a mineralização de compostos orgânicos do RSU, devido a condições ambientais favoráveis para tal fenômeno, como observado por Singh & Kalamdhad (2019), resultando assim a maior biodisponibilidade de nutrientes no meio, principalmente nos tratamentos SN RSU B e SN RSU que se diferenciaram estatisticamente dos outros tratamentos. Ao final do ensaio o tratamento S registrou a menor quantidade total lixiviada, enquanto o tratamento SN RSU B registrou a maior concentração total (TABELA 11), destacando assim o papel do RSU na introdução de potássio no solo.

A presença de zeólitos, quando não associados ao RSU, contribuiu de forma evidente para a redução da quantidade de K lixiviada. Esse comportamento está relacionado à capacidade dos zeólitos imobilizarem esses cátions, o que permite usá-los como um fertilizante de liberação gradual (Guaya et al., 2020; Ramesh & Reddy, 2011). Além disso, outros estudos apresentaram resultados semelhantes, na medida que os zeólitos aumentaram a disponibilidade do íon K no solo, atuando como uma reserva desse macronutriente (Jakkula & Wani, 2018), contribuindo, dessa maneira, positivamente para a redução das perdas de K por lixiviação.

No que respeita o Na, na FIGURA 7 (II) em L1, os tratamentos com RSU foram os maiores influenciadores da elevada quantidade lixiviada, com valores significativamente diferentes dos demais tratamentos, sendo SN RSU B e SN RSU Z os que apresentaram concentrações mais elevadas com 237,59 mg L⁻¹ e 226,51 mg L⁻¹, respectivamente. Vale destacar, ainda em L1, que os tratamentos SN Z e SN B apresentaram diferença significativa quando não combinados com RSU e foram os tratamentos que mais imobilizaram o Na, tendo suas concentrações lixiviadas em média de 38,36 mg L⁻¹. O mesmo aconteceu para a segunda lixiviação (L2).

Em relação às concentrações totais de Na lixiviadas (TABELA 11) os tratamentos que não levaram RSU tiveram as menores concentrações de sódio, sem diferenças significativas entre si. Quanto aos tratamentos que levaram RSU, verificou-se uma lixiviação total mais elevada com valores estatisticamente diferentes das que não levaram RSU, sendo SN RSU B a maior concentração seguido do SN RSU Z.

O perfil de lixiviação do Ca na FIGURA 7 (III) apresenta uma elevada lixiviação para S N RSU Z em L1 (262,21 mg L⁻¹), com valor significativamente diferente dos demais tratamentos, seguido de uma queda gradual até o fim do ensaio. Ainda, os tratamentos contendo RSU, biochar e zeólitos, em L2, apresentaram uma diferença significativa na maior quantidade lixiviada quando comparado aos tratamentos com RSU sem os condicionadores, sendo SN RSU Z o com maior concentração lixiviada (171,44 mg L⁻¹). Em L5 e L6 os tratamentos contendo RSU tiveram uma queda expressiva da quantidade lixiviada apesar de não apresentarem diferenças significativas entre os tratamentos sem RSU, sendo que em L6 o tratamento SN RSU Z novamente lixiviou o maior valor (30,64 mg L⁻¹) seguido pelo tratamento SN RSU B (26,15 mg L⁻¹).

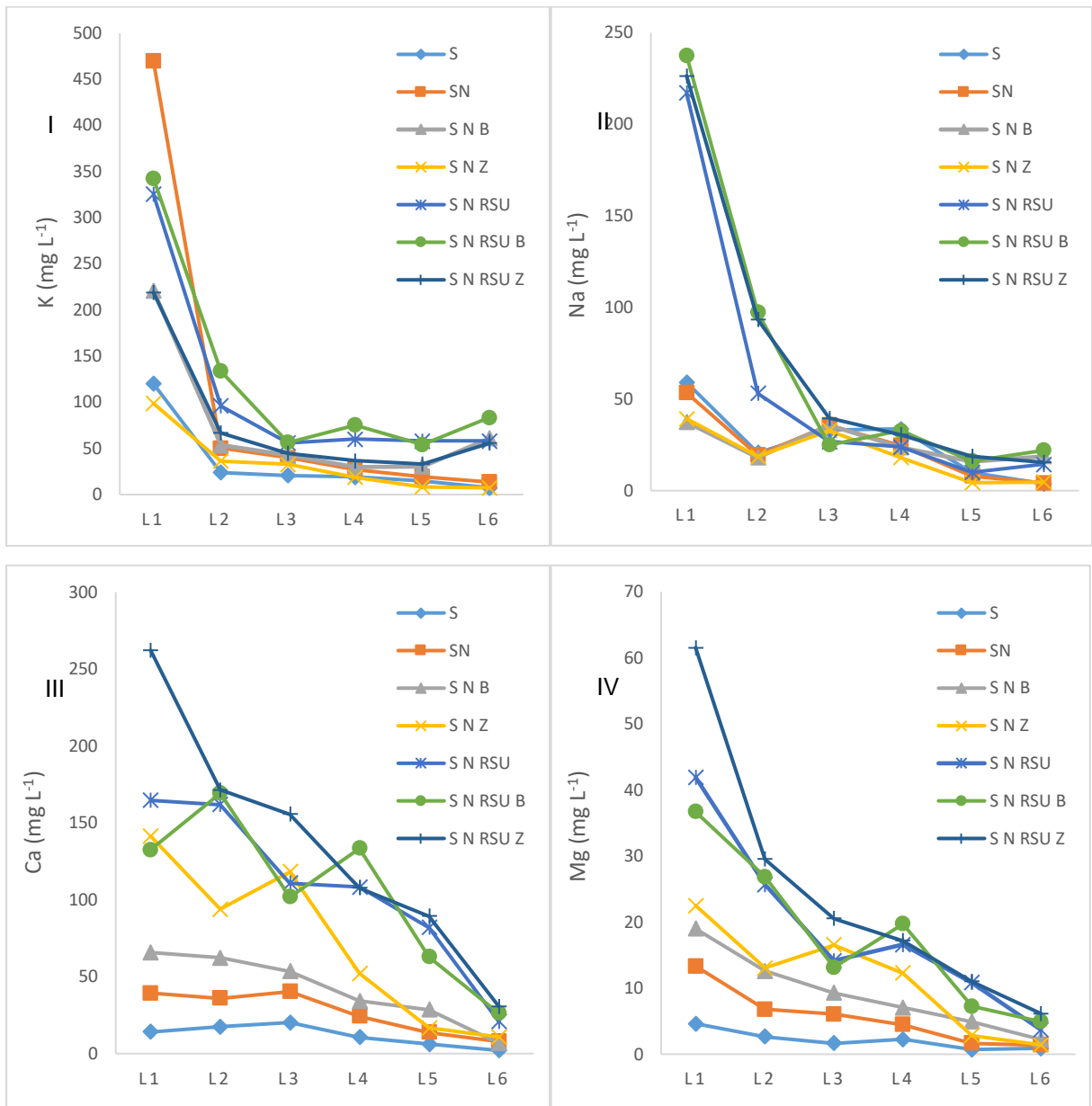


FIGURA 7. Concentração dos macronutrientes lixiviados no ensaio de RSU

Vale destacar que em L4 há um pico de lixiviação no tratamento SN RSU B, atingindo 133,33 mg L⁻¹. Assim como ocorreu para o K, destaca-se o fenômeno de mineralização de compostos orgânicos. Aparentemente, o biochar contribui mais para a liberação mais rápida dos nutrientes para a solução do solo.

O Mg lixiviado aparece na FIGURA 7 (IV) e apresenta um perfil de lixiviação que se assemelha ao do sódio para os ensaios relacionados ao RSU em L1 e L2, seguido de uma estabilização gradual até o fim do ensaio, principalmente para o tratamento S N

RSU Z, no qual a quantidade lixiviada em L1 (61,53 mg L⁻¹), foi significativamente diferente dos outros tratamentos. Já em L2, para o mesmo tratamento, a quantidade lixiviada é de 29,53 mg L⁻¹, não sendo significativamente diferente quando comparada aos ensaios com RSU. Exceto em L1, em todas as outras lixiviações os valores registrados para os tratamentos com RSU não se diferenciam estatisticamente entre si, sendo esses tratamentos os que apresentaram maior quantidade total de magnésio lixiviado, como é possível observar na TABELA 11.

TABELA 11. Concentrações médias totais de macronutrientes lixiviados (mg L⁻¹)

Tratamento	Potássio	Sódio	Cálcio	Magnésio
S	210,58 ± 35,32 d	160,17 ± 15,25 c	75,29 ± 7,15 e	12,81 ± 1,49 e
SN	627,26 ± 68,89 b	145,49 ± 9,25 c	172,02 ± 29,29 de	33,66 ± 5,85 d
S N B	438,05 ± 43,25 c	149,49 ± 13,39 c	256,71 ± 48,95 d	55,07 ± 8,76 c
S N Z	212,55 ± 0,93 d	118,08 ± 3,78 c	468,24 ± 13,16 c	68,60 ± 2,26 c
S N RSU	655,33 ± 25,13 ab	345,57 ± 10,93 b	674,58 ± 121,67 b	112,78 ± 16,74 b
S N RSU B	767,41 ± 72,02 a	430,92 ± 45,64 a	696,31 ± 107,50 ab	108,53 ± 8,96 b
S N RSU Z	459,84 ± 27,87 c	424,51 ± 18,17 a	835,28 ± 15,04 a	145,94 ± 5,80 a

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 uma maneira geral, a presença do RSU como condicionador apresentou um aumento na liberação dos macronutrientes, fato que pode ser justificado pela sua composição química e pelo processo de mineralização da matéria orgânica, como destacado por Singh & Kalamdhad (2019).

Com relação ao tratamento contendo RSU e biochar (SN RSU B), percebe-se uma maior quantidade de potássio lixiviada, o que pode estar relacionado com a capacidade do biochar em agilizar o processo de degradação da matéria orgânica oriunda do RSU, resultando na disponibilidade gradual dos cátions como observado por Oshunsanya & Aliku (2016). Estes autores destacam que a ação do biochar no solo pode sofrer alterações dependendo das condições físico-químicas do solo e da condição geográfica local, continuando a disponibilizar os elementos previamente retidos, ao longo do tempo. Soma-se o fato de ser um composto de elevada CTC, o que também contribui para a biodisponibilidade temporal dos elementos minerais do solo (Havlin, 2020; Wang et al., 2020).

5.1.1.1. MICRONUTRIENTES

Na FIGURA 8 (I, II, III e IV) é possível observar os valores de micronutrientes ao longo das seis lixiviações realizadas, sendo esses o ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu). E na TABELA 12 são apresentadas as concentrações totais lixiviadas em cada um dos tratamentos para os micronutrientes em questão.

Observando a FIGURA 8 (I), a maior quantidade de ferro lixiviada inicialmente está associada aos tratamentos contendo RSU, principalmente em L1 e L2, sendo SN RSU B o qual mais lixiviou com $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,09 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Os tratamentos sem RSU apresentaram um aumento significativo na quantidade lixiviada em L4. Em L5 e L6 todos os tratamentos apresentaram uma queda na quantidade lixiviada apesar dos tratamentos zeólitos e biochar (SN RSU Z e SN RSU B) apresentarem valores significativamente superiores aos restantes em L6, com $0,084 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,083 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

As maiores concentrações totais de ferro lixiviadas (TABELA 12), estão maioritariamente associadas aos tratamentos contendo RSU, sendo o SN RSU Z e SN RSU B os que apresentaram quantidades lixiviadas. Os tratamentos SN Z e SN B apresentaram as menores quantidades lixiviadas, valores esses que diferem estatisticamente os tratamentos contendo RSU dos demais. Dessa maneira, é possível observar o potencial de imobilização do Fe pelo biochar e zeólitos separadamente do RSU, uma vez que os tratamentos contendo RSU se mostraram menos eficientes na imobilização, principalmente quando combinado com biochar ou zeólitos. Estes resultados estão relacionados com o conteúdo em ferro no RSU. O aumento generalizado da quantidade de ferro lixiviada em L4 poderá ser a consequência da redução do ferro em presença da água, que ficou mais disponível nessa altura por fenômenos de libertação a partir dos condicionadores e da mineralização do RSU (Bonanomi et al., 2017; Wang et al., 2020). Ainda assim, é possível que haja uma quantidade significativa de ferro a ser liberada em condições ambientais favoráveis (Singh & Kalamdhad, 2019), normalmente associadas à presença de água já que a humidade reduz o ferro e torna-o mais móvel no solo.

Relativamente ao manganês, observado na FIGURA 8 (II), em todas as lixiviações as maiores quantidades registrada são oriundas dos tratamentos sem RSU. Na primeira lixiviação o tratamento SN apresentou a maior quantidade lixiviada, com valor

de 1,85 mg L⁻¹ e o tratamento SN RSU B a menor concentração lixiviada com 0,28 mg L⁻¹, valores esses estatisticamente diferentes entre si. Nota-se que a caracterização ácida do solo contém uma quantidade importante de manganês facilmente extraível (TABELA 4). Por esse motivo, a adição de nutrientes catiões em SN deverá ter promovido a troca com iões Mn associados às cargas negativas do solo, permitindo a lixiviação da maior quantidade deste metal.

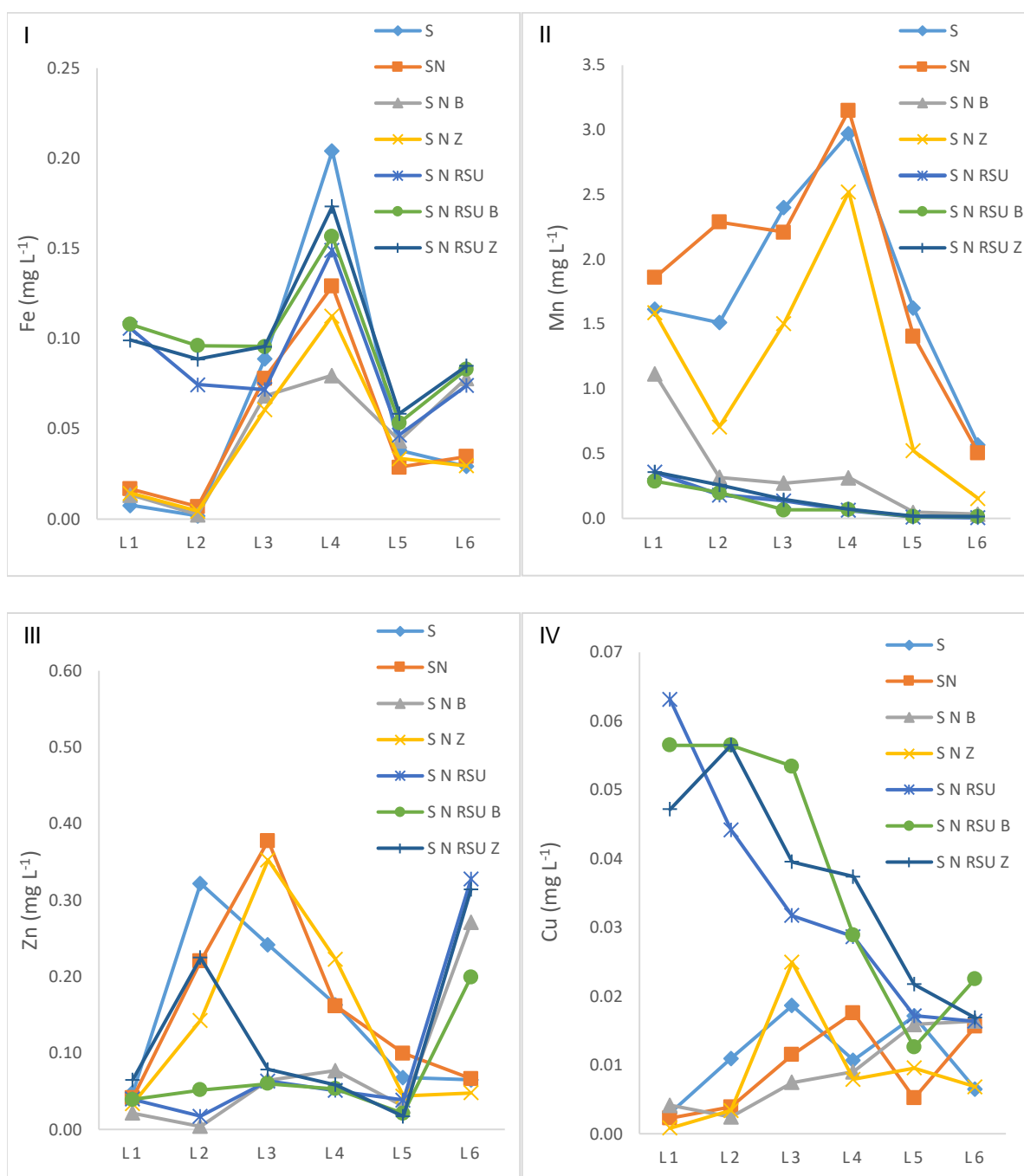


FIGURA 8. Concentração dos micronutrientes lixiviados no ensaio de RSU

É válido destacar que a presença do RSU não aumentou a liberação de Mn no solo, pois deve estar associado a formação de complexos com a matéria orgânica presentes no composto (Singh & Kalamdhad, 2019), como destaca a lixiviação em L4, onde os tratamentos sem RSU tiveram um pico de lixiviação, com exceção do SN B. Ainda, Milhome (2018) também observaram em seus estudos que a presença de matéria orgânica contribuiu significativamente na retenção de Mn, assim como observado nesse ensaio onde destaca-se o efeito positivo, sobretudo do RSU e do biochar, uma vez que imobilizaram o Mn no solo.

Em relação ao zinco, na FIGURA 8 (III), na primeira lixiviação as concentrações nos lixiviados não diferenciam estatisticamente entre si, com valores médios aproximados de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, nota-se que logo na segunda lixiviação (L2) o comportamento da concentração lixiviada é levemente diferente dos demais elementos, sendo que o tratamento S teve um aumento de quase dez vezes na quantidade lixiviada atingindo uma concentração de $0,322 \text{ mg L}^{-1}$, seguido por um ligeiro aumento das concentrações nos tratamentos SN RSU Z, SN e SN Z com concentrações de $0,22 \text{ mg L}^{-1}$, $0,21 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, com exceção dos tratamentos SN RSU e SNB que tiveram concentrações reduzidas ($0,017 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,003 \text{ mg L}^{-1}$), valores esses que se diferenciam significativamente dos demais. Em L3 os tratamentos SN e SN Z continuam a aumentar a concentração lixiviada, atingindo $0,37 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,35 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto os demais tratamentos diminuíram significativamente. Nas lixiviações seguintes (L4 e L5) todos os tratamentos apresentam uma queda na concentração e apenas em L6 os tratamentos contendo RSU, biochar e zeólitos apresentam uma elevada concentração lixiviada com valores estatisticamente diferentes dos demais. Esses resultados evidenciam o comportamento, principalmente do RSU e do biochar, como condicionadores no solo, pois mantiveram o Zn imobilizado até a última lixiviação quando houve uma elevação na concentração provavelmente associada ao processo de mineralização da matéria orgânica presente nos condicionadores e no RSU (Singh & Kalamdhad, 2019).

No que se refere as quantidades totais lixiviadas de zinco, na TABELA 12 é possível notar que as menores concentrações lixiviadas estão associadas aos tratamentos contendo RSU ou biochar, evidenciando uma vez mais o comportamento positivo do RSU e do biochar na imobilização desse metal. Wang (2021) verificaram também o mesmo efeito positivo para o biochar a curto e médio prazo (1 a 5 anos). Entretanto,

ênfatizam o fato de que devido as alterações climáticas, o biochar pode perder seu efeito positivo após alguns anos e voltar a lixiviar esse micronutriente. Ainda, Milhorne et al. (2018) encontraram uma forte relação na lixiviação desse elemento pela presença do RSU em solos ácidos, evidenciando assim o bom uso desses condicionadores no solo.

TABELA 12. Concentrações médias totais de micronutrientes lixiviados (mg L⁻¹)

Tratamento	Ferro	Manganês	Zinco	Cobre
S	0,370 ± 0,050 b	10,699 ± 0,968 a	0,907 ± 0,127 a	0,067 ± 0,011 b
SN	0,295 ± 0,028 bc	11,426 ± 0,798 a	0,966 ± 0,063 a	0,056 ± 0,006 b
SNB	0,286 ± 0,005 bc	2,102 ± 0,163 c	0,468 ± 0,074 c	0,055 ± 0,002 b
SNZ	0,256 ± 0,031 c	7,002 ± 0,358 b	0,842 ± 0,159 a	0,053 ± 0,018 b
SNRSU	0,522 ± 0,014 a	0,757 ± 0,123 c	0,536 ± 0,160 bc	0,201 ± 0,012 a
SNRSUB	0,593 ± 0,006 a	0,647 ± 0,017 c	0,424 ± 0,058 c	0,230 ± 0,034 a
SNRSUZ	0,600 ± 0,072 a	0,866 ± 0,062 c	0,758 ± 0,041 ab	0,219 ± 0,009 a

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Relativamente ao Cu, na FIGURA 8 (IV) é notória a distinção visual entre os tratamentos com RSU dos demais. Inicialmente, o tratamento SN RSU apresenta a maior quantidade lixiviada (0,063 mg L⁻¹) enquanto os tratamentos sem RSU apresentaram uma média na concentração de 0,002 mg L⁻¹, valor esse com diferenças significativas entre os tratamentos com RSU. Entretanto, o perfil da concentração lixiviada pelos tratamentos com RSU ao longo do tempo apresentaram uma queda gradual, como no caso do SN RSU e SN RSU. Ainda, é possível observar que em L3 o tratamento SN Z teve um pico de lixiviação (0,024 mg L⁻¹). Vale destacar que durante todo o ensaio do perfil de lixiviação do cobre, os tratamentos contendo RSU mais zeólitos ou biochar estiveram associados às maiores concentrações lixiviadas do elemento, enquanto os tratamentos SN, SNZ e SNB tiveram as menores concentrações totais lixiviadas (TABELA 12), com média de 0,055 mg L⁻¹ e os tratamentos com RSU tiveram uma média de lixiviação total de 0,217 mg L⁻¹, sendo esses resultados significativamente diferentes entre si. Logo, é possível destacar que a presença de biochar e zeólitos com RSU não se mostrou eficaz para imobilizar cobre no solo. Este resultado deve estar relacionado com a afinidade do metal para as superfícies sólidas que o podem reter, que será menor do que no caso de outros cátions.

Deng et al. (2017) utilizaram biochar em diferentes condições de pH e observaram uma maior adsorção de Cu em condições básicas. Considerando que os resultados aqui avaliados estão associados a um solo ácido, é compreensível que haja maior relação na quantidade lixiviada de Cu mesmo na presença do biochar. Ainda, Milhome et al. (2018) demonstraram que a presença de RSU aumentou a liberação de Cu no meio, uma vez que esse elemento está associado a produção de equipamentos eletrônicos, muitas vezes descartados incorretamente junto com os resíduos orgânicos (Luo et al., 2020).

Em resumo, considerando a totalidade elementos lixiviados, a presença de RSU colocou quantidades significativamente mais elevadas de ferro e cobre no solo. Aparentemente o biochar tem maior afinidade para a imobilização de zinco.

5.1.1.2. METAIS PESADOS

Para avaliar o teor de lixiviação dos elementos metais pesados num gradiente temporal definido é possível observar a FIGURA 9 (I, II, III e IV), onde são apresentados os perfis dos elementos cádmio (Cd), crômio (Cr), níquel (Ni) e chumbo (Pb). Na TABELA 13 são apresentadas as concentrações totais lixiviadas de cada um dos metais pesados.

No que se refere ao cádmio, as duas primeiras lixiviações não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos, com uma média de 0,002 mg L⁻¹ em cada uma das lixiviações. Entretanto, em L3 os tratamentos contendo RSU mais zeólitos ou biochar apresentaram um pico de lixiviação, para logo em seguida (L4) recuperarem os valores iniciais lixiviados, com exceção do SNZ que teve um valor significativamente maior que os demais tratamentos (0,006 mg L⁻¹) em L4. Sobre a quantidade total lixiviada de cádmio (TABELA 13), as maiores concentrações estão associadas aos tratamentos contendo zeólitos, enquanto as menores concentração totais lixiviadas estão associadas aos tratamentos SN B e SN RSU. Penido et al. (2019) também obtiveram resultados de redução na concentração de Cd lixiviado pelo uso do biochar feito a partir da lenha de eucalipto. Outros estudos também apontaram uma notória redução na biodisponibilidade de Cd e Pb quando aplicado biochar (Abbas et al., 2017; He et al., 2019).

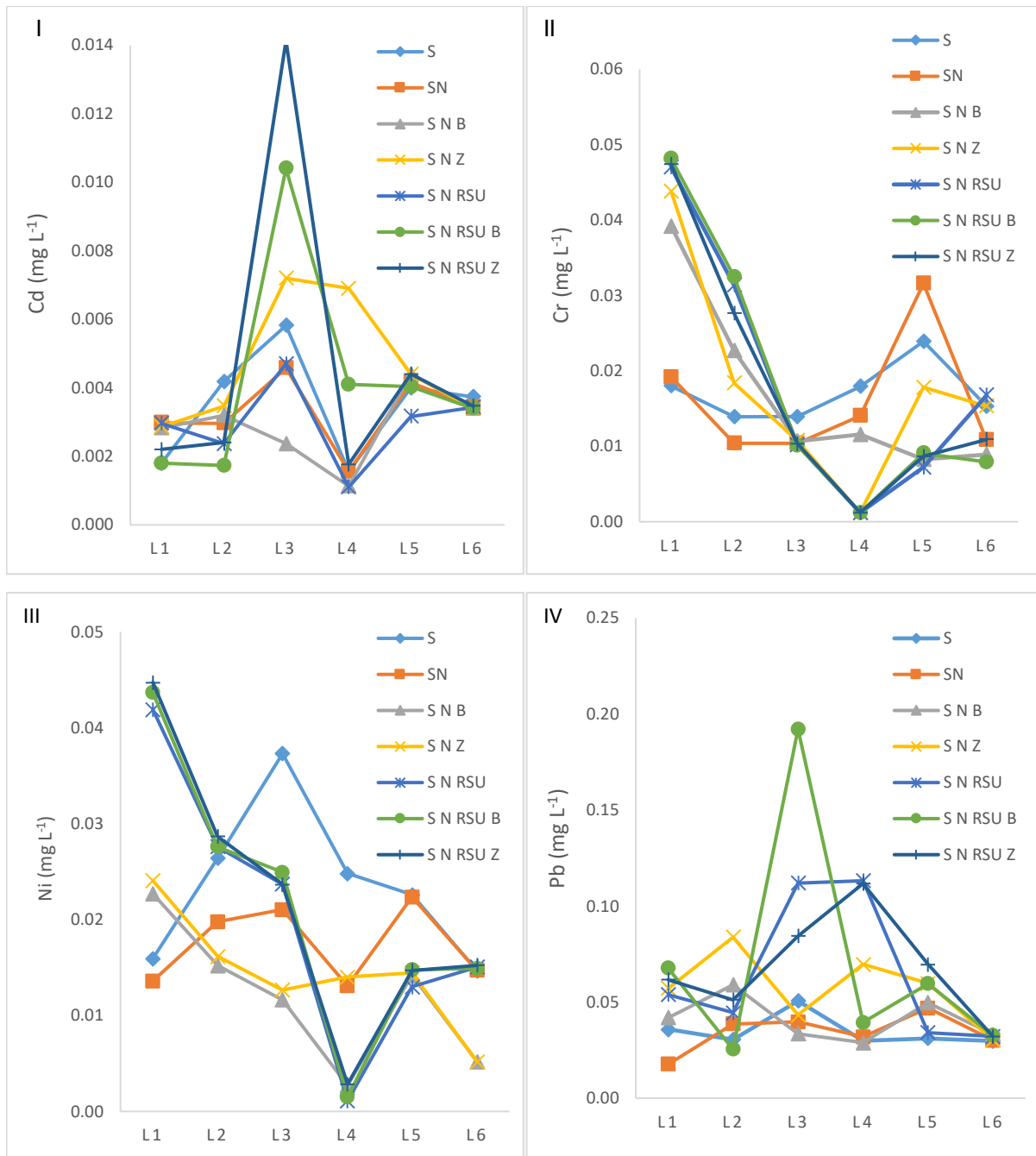


FIGURA 9. Concentração dos metais pesados lixiviados no ensaio de RSU

O Cr apresentou um comportamento inicial que evidenciou negativamente o uso dos condicionadores. Na primeira lixiviação as maiores concentrações estão associadas principalmente aos tratamentos com RSU, zeólitos e biochar (FIGURA 9 (II)), com diferenças significativas dos restantes tratamentos. Na sequência, em L2, L3 e L4 todos os tratamentos contendo condicionadores apresentaram uma queda gradual até atingir a menor concentração lixiviada com média de 0,012 mg L⁻¹ em L4,

enquanto S e SN se mantiveram com concentrações constantes (entre 0,010 e 0,017 mg L⁻¹). Quanto as quantidades totais lixiviadas de crômio o maior valor está associado ao tratamento SN RSU e o menor valor ao tratamento SN (0,114 mg L⁻¹ e 0,097 mg L⁻¹, respectivamente). De maneira geral, não houve diferenças significativas entre os tratamentos, como pode-se observar na TABELA 13. Kołodyńska et al. (2012) e Wang et al. (2021) relataram em seus estudos que a maior adsorção de Cr é evidente em solos ácidos, o que explica a heterogeneidade das concentrações totais lixiviadas no ensaio.

Relativamente ao níquel na FIGURA 9 (III), durante todas as lixiviações os tratamentos com RSU apresentaram um comportamento semelhante. De L1 a L4 com RSU apresentaram uma queda gradual até atingir a mínima de 0,001 mg L⁻¹ (SN RSU) enquanto nessa mesma data o tratamento S atingiu o seu pico com concentração lixiviada de 0,024 mg L⁻¹, com diferença significativa dos demais tratamentos. Quanto as concentrações totais de níquel lixiviadas, observa-se na TABELA 13 que justamente o tratamento S teve o maior resultado, seguido pelos tratamentos com RSU, enquanto os menores valores registrados foram para SN B e SN Z, significativamente inferiores aos tratamentos com RSU. Assim, evidencia-se o uso do biochar e zeólitos como imobilizadores do metal pesado níquel, assim como foi destacado no estudo de Shen et al. (2017), no qual foi observado a rápida adsorção de Ni por diversos tipos de biochar. É evidente que o material de origem do biochar influencia nas características físico-químicas do mesmo, influenciando diretamente na intensidade de retenção dos metais pesados (Wang et al., 2021).

Note-se, no entanto, que os valores destes três metais são valores baixos.

No perfil de lixiviação do Pb (FIGURA 9 (IV)) verifica-se que este metal foi lixiviado numa maior quantidade, relativamente aos anteriormente abordados, com destaque para os tratamentos com RSU. Em todos os tratamentos foi registrado um comportamento muito semelhante em L1, sem diferenças significativas entre eles, com uma média de 0,048 mg L⁻¹. Em L3 o tratamento SN RSU B teve um pico de lixiviação, atingindo 0,192 mg L⁻¹ enquanto a menor concentração lixiviada na mesma data esteve associado ao tratamento SN B com 0,033 mg L⁻¹. Logo em L4 o tratamento SN RSU B volta ao padrão inicial e apenas os tratamentos SN RSU e SN RSU Z continuam com uma lixiviação significativamente superior aos demais (0,113

mg L⁻¹ e 0,111 mg L⁻¹, respectivamente). Entretanto, na última lixiviação (L6), as concentrações entre todos os tratamentos não se mostraram significativamente diferentes e tiveram uma média de lixiviação de 0,031 mg L⁻¹. Relativamente às quantidades totais lixiviadas de chumbo (TABELA 13), os tratamentos contendo RSU tiveram concentrações significativamente superiores aos demais. De uma maneira geral, a maior quantidade de Pb lixiviada esteve associada à presença de RSU. (Penido et al., 2019) destacaram uma imobilização eficiente do Pb pelo uso de biochar feito a partir da lenha de eucalipto, enquanto, por outro lado, He et al. (2019) enfatizaram a variação na imobilização do Pb pelo biochar em função do tamanho dos poros do condicionador.

TABELA 13. Concentrações médias totais de metais pesados lixiviados (mg L⁻¹)

Tratamento	Cádmio	Crômio	Níquel	Chumbo
S	0,021 ± 0,002 bc	0,103 ± 0,018 a	0,142 ± 0,010 a	0,208 ± 0,007 b
SN	0,019 ± 0,001 c	0,097 ± 0,017 a	0,105 ± 0,009 bc	0,205 ± 0,041 b
S N B	0,017 ± 0,002 c	0,101 ± 0,003 a	0,072 ± 0,003 d	0,246 ± 0,015 b
S N Z	0,028 ± 0,003 a	0,107 ± 0,007 a	0,087 ± 0,001 cd	0,344 ± 0,023 a
S N RSU	0,018 ± 0,001 c	0,114 ± 0,006 a	0,122 ± 0,003 ab	0,390 ± 0,016 a
S N RSU B	0,025 ± 0,002 ab	0,109 ± 0,005 a	0,127 ± 0,009 a	0,417 ± 0,037 a
S N RSU Z	0,028 ± 0,004 a	0,106 ± 0,006 a	0,130 ± 0,017 a	0,411 ± 0,057 a

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 uma maneira geral, a aplicação do RSU contribuiu para incorporação dos metais pesados chumbo, níquel e crômio e na biodisponibilidade dos macro e micronutrientes potássio, sódio, cálcio, magnésio, ferro e cobre, principalmente quando associado a algum outro condicionador, mascarando assim o efeito positivo do biochar e do zeólitos, como é possível observar no caso do cálcio, magnésio, ferro, cobre e níquel, principalmente, cujo os tratamentos SN Z e SN B contribuíram significativamente para a imobilização e biodisponibilidade desses elementos, quando não estão associados ao RSU.

Os resultados mais evidentes para este grupo de catiões são então o facto de RSU colocar no solo quantidades significativas de chumbo e níquel.

5.1.1.3. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DO SOLO

Na TABELA 14 apresentam-se os resultados das análises referentes às propriedades do solo após a realização do ensaio de lixiviação com RSU. Relativamente à matéria orgânica, os tratamentos contendo RSU apresentaram as maiores porcentagens com diferenças significativas dos tratamentos sem RSU, variando de 2,48% a 1,99%, respectivamente para os tratamentos SN RSU Z e SN B. Genericamente a adição de RSU contribuiu para o aumento do teor de matéria orgânica devido a sua origem (Kołodziejńska et al., 2012; Wang et al., 2021). Ainda, de acordo com a TABELA 5 o biochar em suas condições iniciais possui 89,02% de MO e os tratamentos contendo esse condicionador não necessariamente aumentaram a quantidade de MO final no solo.

No que diz respeito ao pH H₂O, a presença do RSU destaca um aumento significativo dos valores comparados aos tratamentos sem RSU, colocando o solo com valores próximos a neutralidade. Este resultado está diretamente relacionado com o teor de cálcio deste composto que contribuiu para a melhoria da condição ácida inicial do solo. Ainda, os tratamentos contendo biochar sem a adição do RSU (SN RSU B) apresentaram valores de pH H₂O significativamente superiores aos tratamentos com zeólitos sem RSU (SN RSU Z). Este resultado deve-se também às características deste material que é o resultado de uma pirólise. Este processo liberta minerais das estruturas orgânicas queimadas que ficam retidos nas suas cargas negativas e são posteriormente libertados com efeitos positivos nas características químicas do solo. Aparentemente, a natureza mineralógica dos zeólitos contribuiu para a regulação do pH.

Para o pH KCl também se observa que os tratamentos com RSU contribuíram para regulação do pH do solo, com diferenças significativas dos demais tratamentos

Em relação ao teor de fósforo no solo (expresso em P₂O₅), os valores variaram entre 33,33 e 310,66 mg kg⁻¹ nos tratamentos S e SN RSU Z, respectivamente. A presença do RSU evidencia uma vez mais a sua importância na disponibilidade de fósforo, uma vez que os maiores teores se encontram ligados aos tratamentos com esse fertilizante, com diferenças significativas para os tratamentos sem RSU, resultados semelhantes aos obtidos por Milhome et al., (2018). Foi o tratamento testemunha (S) o que apresentou concentração significativamente inferior a todos os

tratamentos. Vale destacar que nos tratamentos sem RSU, o biochar apresentou quantidades reduzidas desse elemento, apesar de não haver diferenças significativas, assim como destacaram outros trabalhos realizados com biochar (Arrobas et al., 2022).

No que se refere ao potássio no solo (expresso em K₂O), os tratamentos com zeólitos apresentaram os valores mais elevados, principalmente quando associado ao RSU, com diferença significativa dos demais tratamentos. Esse fato está diretamente relacionado com a quantidade inicial de potássio presente na estrutura desse condicionador, como observado na TABELA 5, representando assim uma dose adicional desse nutriente no meio.

TABELA 14. Parâmetros gerais do solo após ensaio de lixiviação com RSU

Tratamento	MO (%)	pH H ₂ O	pH KCl	P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	K ₂ O (mg kg ⁻¹)	CTC (cmol (c) kg ⁻¹)	AT (cmol (c) kg ⁻¹)
S	1,93 e ±0,02	4,6 c ±0,20	4,34 bc ±0,03	33,33 c ±2,64	27 c ±2,3	1,92 d ±0,20	1,43 ab ±0,2
S N	2,07 d ±0,11	4,68 c ±0,08	4,25 c ±0,01	82,3 b ±18,55	44,6 c ±2,39	1,72 d ±0,20	1,16 ab ±0,19
S N B	1,99 e ±0,02	5,27 b ±0,19	4,45 b ±0,04	89,0 b ±4,36	84,33 c ±4,04	1,98 d ±0,24	0,97 b ±0,25
S N Z	2,37 c ±0,02	4,83 c ±0,03	4,23 ec ±0,01	107,0 b ±33,96	304 b ±7,55	2,97 c ±0,17	1,53 a ±0,15
S N RSU	2,43 b ±0,01	6,81 a ±0,09	6,22 a ±0,09	285,3 a ±6,81	218,3 b ±4,93	6,12 b ±0,29	0,13 c ±0,06
S N RSU B	2,45 ab ±0,01	6,89 a ±0,29	6,37 a ±0,11	306,3 a ±6,11	271 b ±13,53	6,13 b ±0,27	0,17 c ±0,06
S N RSU Z	2,48 a ±0,02	7,04 a ±0,03	6,33 a ±0,01	310,6 a ±11,37	494,6 a ±84,32	7,84 a ±0,48	0,20 c ±0

Letras iguais 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 à capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, essa é uma importante propriedade química a ser analisada. Esta é normalmente influenciada pela presença de condicionadores e fertilizantes no solo (Figueiredo et al., 2015; Havlin, 2020). Uma vez que a CTC expressa a quantidade de cargas negativas no solo, traduzidas na quantidade de cátions como Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ e os catiões ácidos de troca (AT), Al³⁺ e H⁺, que o solo pode reter nas suas cargas negativas sob determinadas condições, observa-se que justamente os maiores valores de CTC estão associados aos tratamentos que apresentaram maior quantidade de matéria orgânica e tiveram pH mais próximo da neutralidade, indicando que as partículas coloidais de humus no solo conseguem reter esses nutrientes para as plantas pois não há presença dos iões H⁺ e Al³⁺ livres no meio para se ligar às partículas coloidais (Adamczyk et al., 2019; Chen & Solovitch, 1988). Portanto, é notório que os

tratamentos contendo RSU tiveram os maiores valores de CTC sendo o tratamento SN RSU Z o maior deles com diferença significativa dos demais tratamentos (TABELA 14). Destaca-se o aumento da CTC relacionada ao RSU pelo fato de haver uma contribuição na adição de cargas negativas ao solo oriundo do húmus da MO na sua composição (Adamczyk, et al., 2019; Piaszczyk et al., 2020). Nos tratamentos sem RSU, destaca-se mais uma vez o uso do zeólitos, tratamento que apresentou valores significativamente superiores comparado aos outros tratamentos sem RSU. Alguns estudos destacam o uso dos zeólitos natural e dos zeólitos fabricados a partir de cinza de carvão no uso da agricultura como reguladores de pH e aumentaram a CTC no solo, além de diminuir a adsorção e o transporte de metais pesados devido as suas propriedades físico-químicas (Fu et al., 2020; Montesano et al., 2022; Szerement et al., 2021)

Vale destacar que a presença do biochar sem RSU não se mostrou significativo no aumento da CTC, com valores que não diferiram significativamente dos resultados dos tratamentos sem condicionadores. Os resultados aqui obtidos vão contra alguns estudos, os quais observaram o efeito positivo do biochar no aumento da CTC no solo (Głąb et al., 2021). Entretanto, outros estudos também encontraram resultados semelhantes aos aqui obtidos (Bolognesi et al., 2021; Lahori et al., 2020), o que destaca mais uma vez que o material de origem do biochar pode ser significativamente decisivo dependendo dos objetivos esperados para cada uso (Wang et al., 2021).

No que se refere à acidez de troca (AT), como fica evidente pelos resultados de CTC, as menores concentrações estão associadas aos tratamentos com RSU, com concentrações significativamente inferiores aos demais, uma vez que o aumento do pH nestes tratamentos levou à imobilização dos cátions H^+ e Al^{3+} , fenômenos conhecidos e amplamente divulgados (Brady, 2008).

Na TABELA 15 encontram-se os valores dos cátions que definem parte da capacidade de troca catiônica do solo, uma vez que os cátions ácidos (AT) fazem parte da TABELA 14. É possível observar na TABELA 15 que os maiores valores de macronutrientes no solo estão relacionados justamente aos tratamentos na presença do RSU e dos condicionadores, principalmente os zeólitos, O tratamento SN RSU Z mostrou concentrações significativamente superiores dos demais tratamentos para todos os macronutrientes.

TABELA 15. Concentração de macronutrientes no solo após ensaio de lixiviação com RSU

Tratamento	K (cmol (c) kg ⁻¹)	Na (cmol (c) kg ⁻¹)	Ca (cmol (c) kg ⁻¹)	Mg (cmol (c) kg ⁻¹)
S	0,068 c ±0,017	0,076 b ±0,012	0,221 c ±0,038	0,125 d ±0,017
S N	0,114 c ±0,026	0,082 b ±0,007	0,224 c ±0,031	0,133 d ±0,026
S N B	0,168 c ±0,004	0,089 b ±0,005	0,557 c ±0,015	0,168 c ±0,004
S N Z	0,602 b ±0,013	0,124 b ±0,009	0,563 c ±0,113	0,146 cd ±0,014
S N RSU	0,510 b ±0,006	0,110 b ±0,004	4,822 b ±0,326	0,547 b ±0,006
S N RSU B	0,509 b ±0,022	0,108 b ±0,006	4,826 b ±0,176	0,52 b ±0,022
S N RSU Z	1,128 a ±0,011	0,387 a ±0,169	5,494 a ±0,257	0,629 a ±0,011

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Vale destacar que o biochar sem a presença do RSU não se mostrou efetivo para retenção e disponibilidade de potássio, apresentando valores significativamente inferiores aos tratamentos com RSU e zeólitos.

No que diz respeito aos micronutrientes, TABELA 16, são apresentados os elementos ferro, manganês, zinco e cobre. Nota-se, de uma maneira geral, que os tratamentos com RSU foram os responsáveis pela colocação de uma quantidade significativamente maior no solo. A presença de biochar ou zeólitos não distinguiu de forma significativa a quantidade destes micronutrientes que ficou no solo. No entanto, no caso do zinco, o tratamento SN RSU B destaca-se com concentrações significativamente superiores aos restantes tratamentos. Yang, et al. (2015) encontrou resultados semelhantes quando usou biochar derivado da carcaça de porco, enquanto, por outro lado, quando usou biochar feito a partir da planta de tabaco, a biodisponibilidade de zinco no solo diminuiu significativamente.

TABELA 16. Concentração de micronutrientes no solo após ensaio de lixiviação (mg kg⁻¹)

Tratamento	Fe	Mn	Zn	Cu
S	14,39 b ±1,09	0,77 b ±0,19	1,02 c ±0,12	0,46 b ±0,12
S N	15,85 b ±1,78	1,03 b ±0,14	1,18 c ±0,17	0,65 b ±0,09
S N B	17,26 b ±3,61	2,04 b ±0,29	1,23 c ±0,2	0,64 b ±0,06
S N Z	15,94 b ±1,88	1,59 b ±0,1	1,65 c ±0,08	0,5 b ±0,0
S N RSU	54,90 a ±6,48	13,13 a ±1,74	5,79 b ±0,33	2,46 a ±0,15
S N RSU B	47,23 a ±2,71	11,41 a ±2,19	7,89 a ±1,54	2,50 a ±0,06
S N RSU Z	48,90 a ±10,83	13,31 a ±3,01	5,95 ab ±1,1	2,26 a ±0,5

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Na TABELA 17 é possível observar as concentrações de metais pesados após a realização do ensaio de lixiviação para os elementos cádmio, crômio, níquel e chumbo.

A adição de RSU aumentou de forma significativa os teores de Cd e Pb no solo. Os outros elementos não revelaram diferenças significativas entre si. A concentração de Cd no tratamento SN RSU B se mostrou a mais elevada, com valores significativamente superiores ao tratamento SN RSU Z.

O elemento crômio apresentou concentrações abaixo do nível de detecção, portanto não pode ser um parâmetro avaliação nesse caso.

Já para o chumbo, foi o tratamento SN RSU B o que teve maior concentração (2,84 mg kg⁻¹) ainda que sem diferenças para os demais tratamentos

TABELA 17. Concentração de metais pesados no solo após ensaio de lixiviação (mg kg⁻¹)

Tratamento	Cd	Cr	Ni	Pb
S	0,04 c ±0,027	0,085 ±0,0	0,194 a ±0,0	0,35 b ±0,091
S N	0,024 c ±0,0	0,085 ±0,0	0,194 a ±0,0	0,41 b ±0,091
S N B	0,024 c ±0,0	0,085 ±0,0	0,194 a ±0,0	0,68 b ±0,0
S N Z	0,024 c ±0,0	0,085 ±0,0	0,194 a ±0,0	0,75 b ±0,117
S N RSU	0,106 ab ±0,028	0,085 ±0,0	0,339 a ±0,125	2,65 a ±0,117
S N RSU B	0,122 a ±0,0	0,085 ±0,0	0,339 a ±0,125	2,84 a ±0,309
S N RSU Z	0,057 bc ±0,028	0,085 ±0,0	0,194 a ±0,0	2,58 a ±0,422

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Segundo o Decreto-Lei 103/2015 (Portaria nº 319/2016 de 15 de dezembro, 2016), que dispõe sobre os valores máximos admissíveis de metais pesados para solos com pH próximo a 5, verifica-se que as concentrações aqui encontradas para os elementos considerados MP, estão todas abaixo do limite, ou seja, estão abaixo do potencial de toxicidade.

5.1.2. TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE METAIS PESADOS

5.1.2.1. MACRONUTRIENTES

De acordo com a FIGURA 10 (I, II, III, IV) é possível observar as concentrações dos macronutrientes potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) lixiviados ao longo da distribuição temporal de 165 dias de L1 a L6 (TABELA 10).

Primeiramente, na FIGURA 10 (I), destaca-se o macronutriente potássio, cujo perfil de lixiviação é inicialmente mais elevado em todos os tratamentos, especialmente para o SN e o SN MP que se diferenciaram significativamente dos outros tratamentos ($469,93 \text{ mg L}^{-1}$ e $365,85 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente). Entretanto, de L2 em diante todos os tratamentos apresentaram uma queda expressiva na quantidade lixiviada, com concentrações abaixo de 75 mg L^{-1} . Apenas em L6 o tratamento SN B teve um ligeiro aumento na quantidade lixiviada com $61,14 \text{ mg L}^{-1}$ diferenciando-se significativamente dos outros tratamentos. De maneira geral o comportamento de lixiviação do potássio foi semelhante ao obtido no ensaio com RSU. A maior quantidade lixiviada esteve agora associada ao tratamento com adição de nutrientes (SN), como se pode ver na TABELA 18. A presença de zeólitos tem associados os menores valores totais lixiviados, excluindo o tratamento S onde não houve adição de nutrientes.

A presença de zeólitos, assim como no ensaio com RSU, quando não associado à solução de metais pesados, como no caso do SN Z, contribuiu de forma eficiente para reduzir a quantidade de potássio total lixiviada, esse comportamento está relacionado à propensão dos zeólitos imobilizarem os cátions, funcionando como um fertilizante de liberação lenta (Guaya et al., 2020).

Em relação ao sódio, na FIGURA 10 (II), quando comparado ao ensaio com RSU (FIGURA 7 (II)), esse apresenta uma concentração lixiviada inicialmente bastante inferior apesar do comportamento ser semelhante. Ainda que não haja diferenças significativas entre os tratamentos de L1 a L4. Já em L5, os tratamentos contendo o condicionador biochar destacaram-se dos demais tratamentos, atingindo $15,86 \text{ mg L}^{-1}$ para o tratamento SN B e $15,34 \text{ mg L}^{-1}$ para SN MP B, valores esses significativamente diferentes dos demais. Ainda, em L6 o tratamento SNB tem um ligeiro aumento ($18,78 \text{ mg L}^{-1}$). Assim como no ensaio do RSU, esse fenômeno é originário da mineralização de compostos orgânicos presentes no condicionador biochar, como também foi observado em outros estudos (Wang et al., 2020).

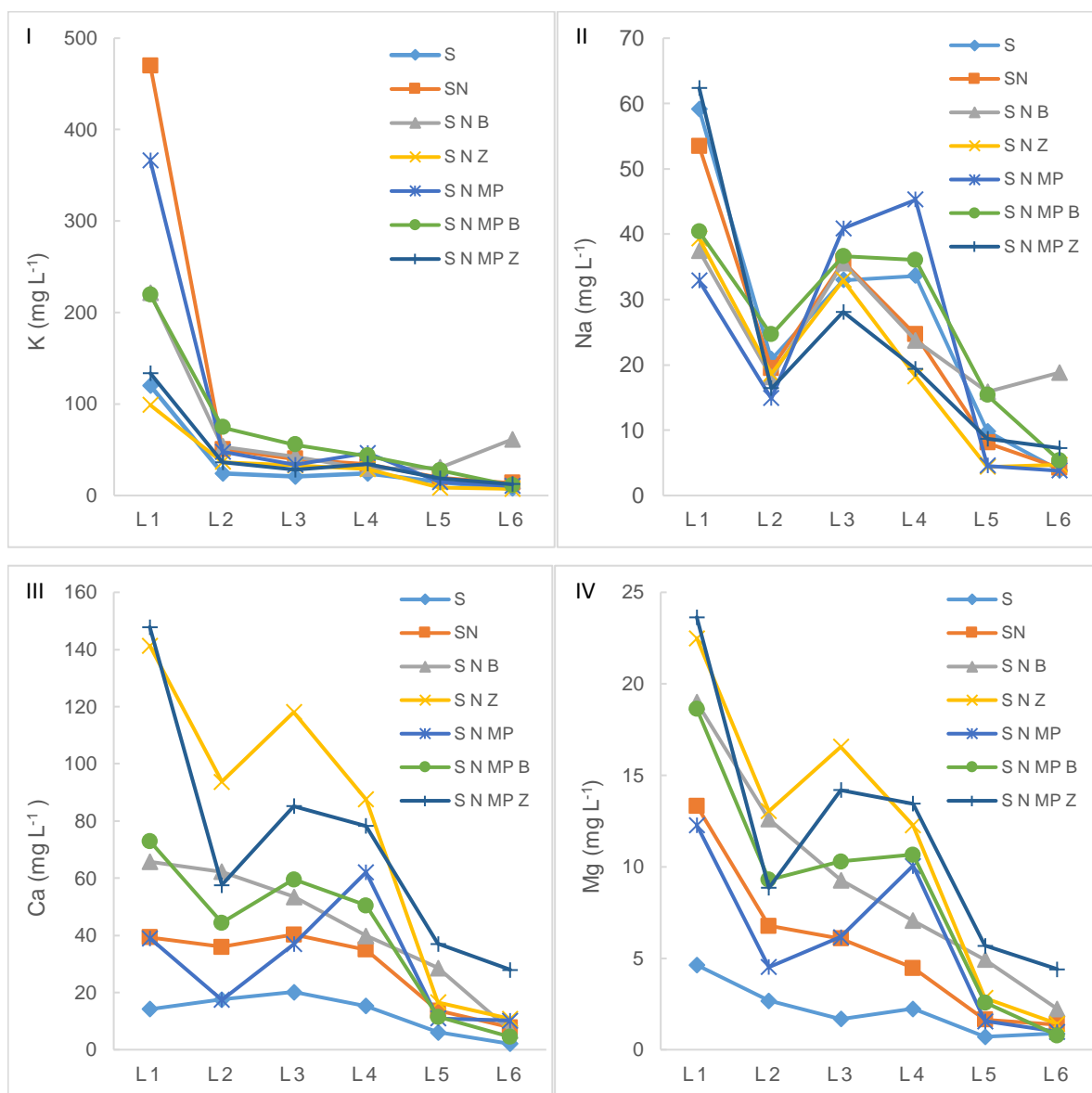


FIGURA 10. Concentração dos macronutrientes lixiviados no ensaio com MP

A presença de zeólitos (SN Z e SN MP Z) limitou a quantidade de sódio lixiviada já que estes tratamentos têm associados os menores valores totais lixiviados, à semelhança do que se verificou no caso do potássio.

Já para o Ca, na FIGURA 10 (III), os tratamentos contendo zeólitos são significativamente superiores em L1, seguido por uma queda em L2 e novamente um aumento em L3, liberando o que havia sido previamente retido, enquanto os outros tratamentos tiveram um comportamento gradual de redução na quantidade lixiviada ao longo do ensaio. Vale destacar, entretanto, que as maiores quantidades totais lixiviadas de Ca estiveram associadas aos tratamentos com biochar e zeólitos, principalmente quando associados à solução de metais pesados. O magnésio, na

FIGURA 10 (IV) apresentou um comportamento semelhante ao Ca e as maiores quantidades totais lixiviadas também estão associadas aos tratamentos com biochar e zeólitos. Tal comportamento, pode-se explicar devido as substituições isomórficas estruturais dos condicionadores, situação que gera um excedente de cargas negativas e podem ser substituídas por outros metais presentes no solo (Edeh et al., 2020; Guaya et al., 2020; Wang et al., 2020).

A própria composição dos zeólitos deverá ter contribuído para a maior quantidade total de cálcio e de magnésio lixiviadas. Este comportamento diferente do verificado para o potássio e sódio sugere um mecanismo diferente para a retenção destes elementos por parte deste condicionador.

TABELA 18. Concentrações médias totais de macronutrientes lixiviados (mg L⁻¹)

	K	Na	Ca	Mg
S	210,58	160,17	75,29	12,81
SN	627,26	145,49	172,02	33,66
S N B	438,05	149,49	256,71	55,07
S N Z	212,55	118,08	468,24	68,60
S N MP	518,49	142,18	176,53	35,56
S N MP B	431,00	158,27	243,37	52,23
S N MP Z	263,10	142,09	433,90	70,22

5.1.2.2. MICRONUTRIENTES

Com relação ao perfil de lixiviação dos micronutrientes ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu), apresentados na FIGURA 11 (I, II, III, IV), os três primeiros (Fe, Mn e Zn) tiveram resultados gráficos semelhante ao ensaio contendo RSU, enquanto o Cu apresentou um comportamento levemente diferente.

Relativamente ao Fe, durante todo o ensaio, os tratamentos praticamente não apresentaram diferença significativa entre si, sendo que o tratamento S que não levou adição de nutrientes ou solução de metais pesados apresentou a maior concentração total de Fe lixiviado ao final do ensaio. Nesse caso, assim como no ensaio com RSU, os tratamentos contendo biochar e zeólitos não se destacaram eficientemente para retenção do Fe, fato esse que destaca uma vez mais a fortemente a associação do

Fe (e do Mn) à formação de complexos com a matéria orgânica oriunda do RSU, como observado por Singh & Kalamdhad (2019). Por outro lado, Wang et al. (2021) encontrou uma relação positiva pela presença do biochar para imobilizar os micronutrientes, o que vai de acordo com os resultados aqui obtidos, no qual o biochar está associado a menor concentração total lixiviada de Fe quando comparado aos tratamentos com zeólitos.

O Mn, apresentado na FIGURA 11 (II), por sua vez, teve uma forte relação de imobilização pelos condicionadores, sendo que o biochar e zeólitos apresentaram a melhor retenção do micronutriente em questão durante todo o ensaio, tendo um maior destaque pelo biochar, como tinha sido já constatado.

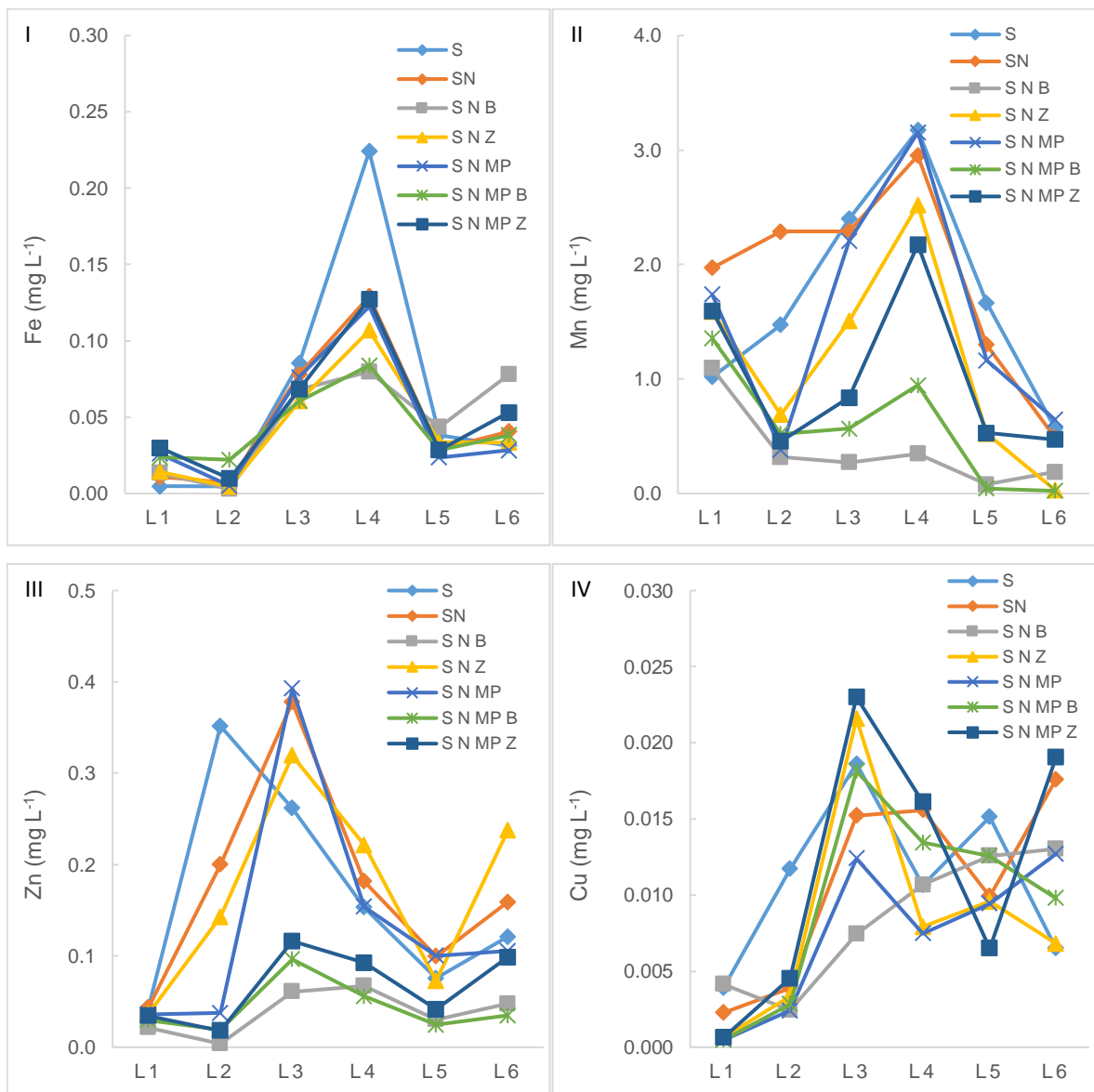


FIGURA 11. Concentração de micronutrientes lixiviados no ensaio com MP

Num estudo realizada por Abbas et al. (2017), os pesquisadores utilizaram biochar produzido a partir da palha de arroz e apresentaram resultados de maior retenção de Zn e Mn no solo. Esses resultados vão de acordo com esse estudo, uma vez que tanto o Mn, quanto o Zn, apresentado na FIGURA 11 (III), destacam o biochar como o melhor condicionador na retenção desses micronutrientes, uma vez que as menores concentrações totais lixiviadas estão associadas aos tratamentos com esse condicionador.

No que se refere ao comportamento das curvas de lixiviação do micronutriente cobre, observado na FIGURA 11 (IV), os tratamentos seguem um padrão nas lixiviações. Entretanto, durante todo o ensaio o tratamento SN B foi aumentando gradativamente a quantidade lixiviada, saindo de 0,002 mg L⁻¹ em L2 para 0,013 mg L⁻¹ em L6. Já para os tratamentos contendo zeólitos, esses também saíram do mínimo em L2 para um pico expressivo em L3 (0,022 mg L⁻¹) e logo em seguida uma queda na concentração lixiviada. Destaca-se que o tratamento SN MP Z apresentou a maior concentração lixiviada enquanto a menor concentração esteve associada ao tratamento SN MP sem nenhum condicionador. Também, durante todo o ensaio os valores de concentração registrados entre os ensaios não se diferenciaram significativamente entre si.

Olhando agora para a TABELA 19, com os resultados dos totais lixiviados, pode ver-se um padrão com pouca variação no ferro, já que este elemento não foi adicionado.

TABELA 19. Concentrações médias totais de micronutrientes lixiviados (mg L⁻¹)

	Fe	Mn	Zn	Cu
S	0,394	10,719	0,946	0,064
SN	0,303	11,49	1,121	0,068
SN B	0,285	2,078	0,427	0,049
SN Z	0,256	6,942	0,8	0,051
SN MP	0,278	10,393	0,858	0,045
SN MP B	0,257	3,325	0,267	0,058
SN MP Z	0,313	6,063	0,411	0,07

No que respeita ao manganês verifica-se um efeito significativo da presença dos condicionadores na imobilização deste elemento. Destaca-se o papel do biochar na

maior imobilização deste elemento pois são os tratamentos SNB e SN MP B os que mostram a menor quantidade total lixiviada. O biochar também parece imobilizar maior quantidade de zinco, mas a presença dos condicionadores não fez variar de forma significativa o cobre.

5.1.2.3. METAIS PESADOS

Relativamente à lixiviação de metais pesados, a começar pelo perfil do metal Cd, na FIGURA 12 (I), esse apresentou um comportamento muito semelhante ao ensaio com RSU, apesar de ser evidente um leve pico para o tratamento SN MP em L3, significativamente superior aos demais, enquanto os outros tratamentos apresentaram um pico mais sutil também em L3, mas sem apresentar diferenças significativas entre si. Nesse estudo, assim como destacado por outros pesquisadores (Abbas et al., 2017; Golia et al., 2017), tanto o biochar quanto os zeólitos apresentaram potencial para imobilização de Cd no solo, fato que se torna mais evidente quando se compara as concentrações totais de Cd lixiviada para cada tratamento.

Para o perfil de lixiviação do Cr, observado na FIGURA 12 (II), é visível logo em L1 uma concentração significativamente superior para o tratamento SN MP ($1,59 \text{ mg L}^{-1}$) e uma alta concentração também para os outros tratamentos com metais pesados. Essas concentrações atingem valores extremamente mais elevados quando comparados ao ensaio com RSU. Entretanto, em L2 observa-se uma queda na concentração lixiviada seguida de uma estabilização até o final do ensaio. Vale ressaltar que os tratamentos contendo SN MP e SN MP B estiveram associados às maiores concentrações totais lixiviadas, seguido pelo SN MP Z, portanto, destacando assim o uso potencial dos zeólitos para imobilização do Cr. Kołodzyńska et al. (2012), Wang et al. (2021) e Guaya et al. (2020) evidenciaram em seus estudos que a maior adsorção do Cr pelo biochar ou zeólitos acontece em solos com pH ácido, o que vai contra os resultados obtidos nesse estudo, uma vez que os tratamentos na presença desses condicionadores não apresentaram nenhum potencial de adsorção e não se diferenciaram significativamente dos outros tratamentos. Entretanto, os autores também destacam que um biochar produzido em temperaturas mais baixas pode ser mais eficiente na imobilização de metais no solo, uma vez que a temperatura em que

esse condicionador é produzido afeta suas características físico-químicas e consequentemente a sua mobilidade no solo (Wang et al., 2021).

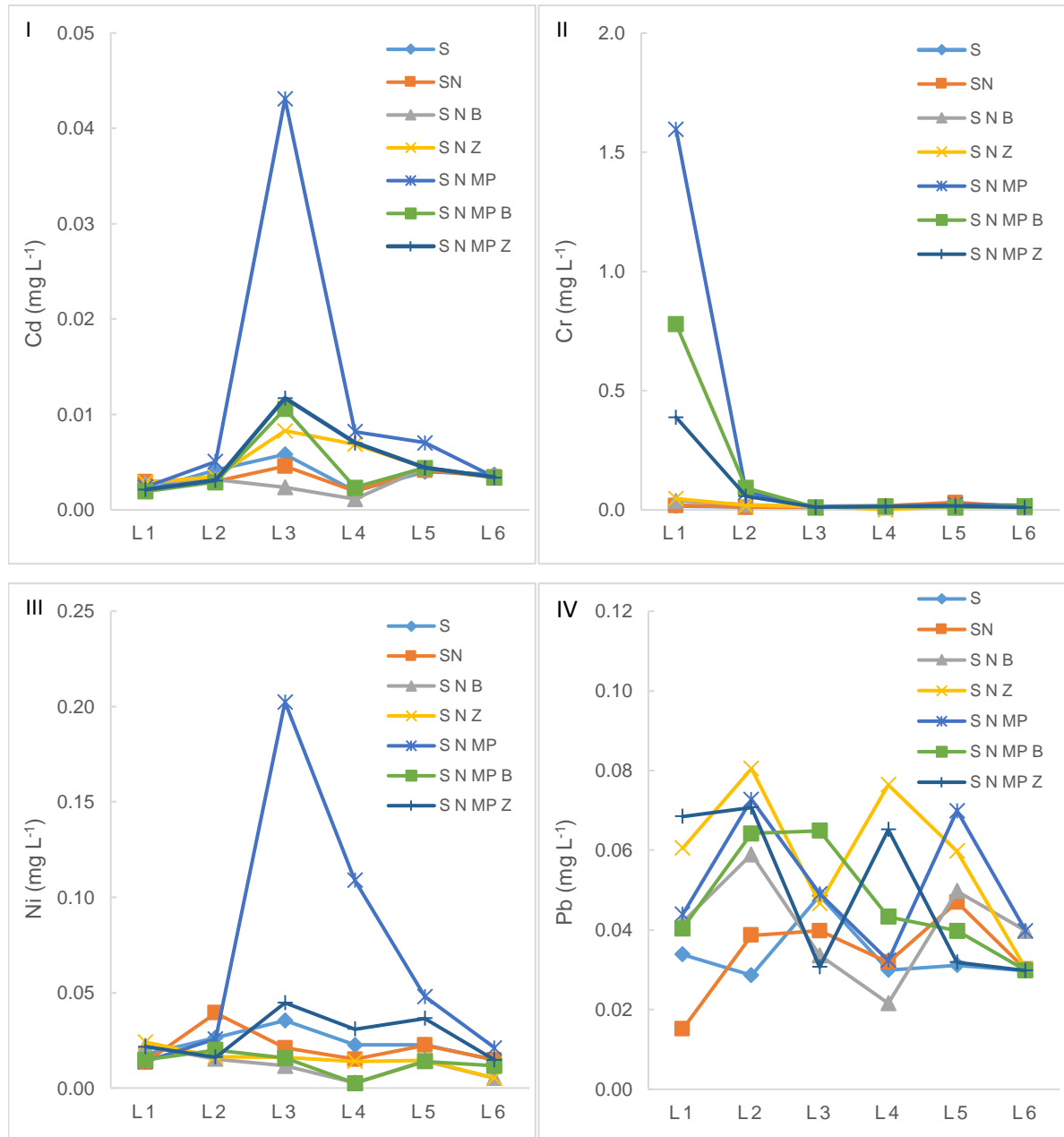


FIGURA 12. Concentração de metais pesados lixiviados no ensaio com MP

No que respeita o Ni, na FIGURA 12 (III) com exceção ao tratamento SN MP, os outros tiveram um comportamento muito semelhante ao ensaio com RSU, sendo que o tratamento SN MP B durante todo o ensaio esteve associado as menores concentrações lixiviadas, na qual as menores concentrações totais lixiviadas foram dos tratamentos com biochar (SN B e SN MP B). Yang et al. (2019) observaram que

a área superficial do biochar tem grande influência na imobilização de Ni, pois ocorre a precipitação na superfície do condicionador. Já os zeólitos, apresentaram retenção significativa de Ni quando comparados ao tratamento SN MP.

Relativamente ao Pb, observado na FIGURA 12 (IV), de uma maneira geral, apresentaram concentrações inferiores quando comparados ao ensaio com RSU, com um perfil de lixiviação bastante variado. Entretanto, durante todo o ensaio com a solução de MP não houve diferenças significativas entre os tratamentos em nenhuma das lixiviações. Alguns autores encontraram uma forte relação de imobilização de Pb quando aplicado biochar (He et al., 2019), comportamento esse que contrariam os resultados aqui obtidos, o que pode ser explicado pelo método de produção do biochar, assim como o material de origem (Kołodyńska et al., 2012; Wang et al., 2021).

Na TABELA 20, destaca-se o papel de biochar e zeólitos na imobilização dos metais pesados adicionados na forma de solução, revelando este efeito benéfico que poderão ter no solo, sobretudo se tiver um baixo teor de matéria orgânica, confirmando resultados obtidos por outros investigadores anteriormente referidos.

TABELA 20. Concentrações médias totais de metais pesados lixiviados (mg L⁻¹)

	Cd	Cr	Ni	Pb
S	0,022	0,096	0,137	0,208
SN	0,02	0,095	0,108	0,205
SN B	0,017	0,106	0,068	0,246
SN Z	0,029	0,111	0,09	0,354
SN MP	0,069	1,713	0,426	0,318
SN MP B	0,025	0,948	0,082	0,276
SN MP Z	0,032	0,726	0,165	0,297

5.1.2.4. ANÁLISE ÀS PROPRIEDADES DO SOLO

Na TABELA 21 apresenta-se os resultados das análises referentes às propriedades do solo após a realização do ensaio de lixiviação com a solução de MP. No que diz respeito à matéria orgânica (MO), uma variação de 1,99 a 2,15%, respectivamente para os tratamentos S e SN MP Z. com diferenças significativas entre si. Quanto ao pH H₂O e pH KCl, para ambos o tratamento SN MP B foi significativamente superior,

mas ainda assim, com valores dentro da classificação de ácido, respectivamente 5,4 e 4,4. Este resultado tinha sido já registado no ensaio com RSU, indicando que o uso desse condicionador pode colocar no solo minerais associados à sua composição, como também já foi referido.

O fósforo (expresso em P_2O_5) não teve diferenças significativas entre os tratamentos com a exceção do S (testemunha), na qual não foi adicionado a solução de nutrientes e MP. O potássio (expresso em K_2O), apresentou concentração significativamente superior no tratamento SN MP Z, uma vez que há, na composição dos zeólitos grande quantidade desse elemento (TABELA 5), como observado também no ensaio com RSU.

TABELA 21. Parâmetros gerais do solo após ensaio de lixiviação com solução MP

Tratamento	MO (%)	pH H ₂ O	pH KCl	P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	K ₂ O (mg kg ⁻¹)	CTC (cmol (c) kg ⁻¹)	AT (cmol (c) kg ⁻¹)
S	1,99 c ±0,02	4,6 b ±0,15	4,34 b ±0,01	33,3 b ±1,15	27 c ±1,73	1,92 b ±0,20	1,43 ab ±0,25
SN	2,07 b ±0,02	4,69 b ±0,02	4,25 c ±0,01	82,2 ab ±25,9	44,67 c ±2,5	1,72 b ±0,20	1,16 ab ±0,23
SN MP	2,20 a ±0,01	4,67 b ±0,15	4,26 c ±0,01	91,6 a ±7,5	42,67 c ±2,08	1,83 b ±0,02	1,23 ab ±0,06
SN MP B	2,18 a ±0,02	5,42 a ±0,06	4,42 a ±0,01	104,3 a ±18,9	95,33 b ±4,04	2,24 b ±0,19	1,1 b ±0,17
SN MP Z	2,15 a ±0,01	4,79 b ±0,06	4,25 c ±0,02	87,6 a ±25,8	279 a ±18	3,29 a ±0,23	1,63 a ±0,21

Letras iguais 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 valor de capacidade de troca catiônica verificou-se que os condicionadores aumentaram a capacidade de troca do solo e os zeólitos tiveram um efeito significativo na capacidade do solo para reter catiões, embora numa dimensão menor que na presença de maior quantidade de matéria orgânica, como se verificou com a presença de RSU. A ausência deste material resultou também na ausência de efeito na redução da acidez de troca (AT).

Os macronutrientes (TABELA 22), nomeadamente potássio, sódio, cálcio e magnésio, de uma maneira geral, distingue-se claramente o efeito benéfico da presença dos condicionadores biochar e zeólitos, principalmente o segundo. Tanto para o potássio quanto o sódio o tratamento SN MP Z apresentou concentrações significativamente superiores aos demais tratamentos, enquanto para o cálcio e magnésio, tanto o SN MP B quanto o SN MP Z apresentaram valores significativamente superior aos demais tratamentos. Assim, o aumento de cálcio e

magnésio esteve muito relacionado com a adição dos condicionadores ao solo. Em nenhum dos macronutrientes a presença da solução de MP se fez prejudicial a ponto de apresentar diferenças significativas.

TABELA 22. Concentração de macronutrientes no solo após ensaio de lixiviação com MP

Tratamento	K (cmol (c) kg ⁻¹)	Na (cmol (c) kg ⁻¹)	Ca (cmol (c) kg ⁻¹)	Mg (cmol (c) kg ⁻¹)
S	0,068 c ±0,017	0,076 c ±0,012	0,221 b ±0,038	0,125 c ±0,017
S N	0,113 bc ±0,026	0,083 bc ±0,007	0,224 b ±0,031	0,133 bc ±0,026
S N MP	0,111 bc ±0,018	0,078 c ±0,003	0,295 b ±0,034	0,111 c ±0,018
S N MP B	0,212 b ±0,003	0,098 b ±0,004	0,665 a ±0,034	0,164 ab ±0,003
S N MP Z	0,647 a ±0,017	0,132 a ±0,008	0,708 a ±0,048	0,171 a ±0,017

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 micronutrientes ferro, manganês, zinco e cobre, apresentados na TABELA 23, de uma maneira geral, não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos. Destaca-se apenas o elemento Mn, no qual os tratamentos contendo condicionadores tiveram concentrações significativamente superiores aos tratamentos S e SN.

TABELA 23. Concentração de micronutrientes no solo após ensaio de lixiviação com MP (mg kg⁻¹)

Tratamento	Fe	Mn	Zn	Cu
S	14,39 a ±1,09	0,75 b ±0,19	1,02 a ±0,12	0,47 ab ±0,12
S N	15,82 a ±1,78	1,03 b ±0,14	1,2 a ±0,17	0,65 a ±0,09
S N MP	16,23 a ±2,03	1,37 ab ±0,33	1,06 a ±0,26	0,44 ab ±0,06
S N MP B	14,04 a ±1,95	1,98 a ±0,35	1,17 a ±0,31	0,44 ab ±0,06
S N MP Z	15,04 a ±1,41	1,92 a ±0,19	1,16 a ±0,08	0,34 b ±0,06

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

No que diz respeito aos metais pesados cádmio, crômio, níquel e chumbo, observados na TABELA 24, para os dois primeiros não se verificaram diferenças significativas entre os tratamentos. Já para o elemento níquel, concentrações mais elevadas foram observadas nos tratamentos SN MP e SN MP B. Era esperado o tratamento SN MP apresentar concentrações superiores, uma vez que não há presença de condicionadores para imobilizar os MP no solo (Palansooriya et al., 2019;

Qayyum, 2020). Entretanto, o tratamento SN MP B contradiz outros estudos semelhantes, no qual a presença do biochar imobiliza esse elemento (He et al., 2019; Wang et al., 2020). Todavia, vale destacar que o fato do solo apresentar condições ácidas e baixa CTC (TABELA 21) inviabiliza a imobilização desse catião nas partículas carregadas negativamente no solo (Bolognesi et al., 2021; Lahori et al., 2017). Ainda, o elemento chumbo apresentou concentrações significativamente superiores nos tratamentos com a solução de MP, destacando-se a ineficiência do biochar e zeólitos para imobilizar esse metal. Mais uma vez parece haver aqui fenômenos de afinidade destes condicionadores para os diferentes iões que valerá a pena estudar com mais detalhe em trabalhos futuros.

TABELA 24. Concentração de metais pesados no solo após ensaio de lixiviação com MP (mg kg⁻¹)

Tratamento	Cd	Cr	Ni	Pb
S	0,04 a ±0,027	0,085 a ±0,0	0,194 b ±0,0	0,351 b ±0,091
S N	0,024 a ±0,0	0,085 a ±0,0	0,194 b ±0,0	0,418 b ±0,091
S N MP	0,057 a ±0,028	0,134 a ±0,043	0,411 a ±0,0	1,161 a ±0,309
S N MP B	0,073 a ±0,0	0,134 a ±0,043	0,411 a ±0,0	1,430 a ±0,117
S N MP Z	0,057 a ±0,028	0,11 a ±0,043	0,339 ab ±0,125	1,161 a ±0,117

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Assim como se verificou no ensaio com RSU, nesse caso, de acordo com o Decreto-Lei 103/2015 (Portaria nº 319/2016 de 15 de dezembro, 2016), que dispõe sobre os valores máximos admissíveis de metais pesados para solos com pH próximo a 5, verifica-se que as concentrações encontradas estão todas abaixo do potencial de toxicidade.

5.2. ENSAIO BIOLÓGICO

No que se refere ao ensaio biológico, foram levados em consideração os parâmetros de produção do azevém ao longo dos ensaios com RSU e metais pesados, através da massa seca produzida em dois cortes de biomassa aérea e quantidade transferida de macro, micronutrientes e metais pesados do solo para biomassa aérea total. No sentido de melhor se interpretarem os resultados, deve

referir-se que a solução de nutrientes e de metais pesados só foi aplicada após o primeiro corte com o objetivo de avaliar logo no primeiro corte o contributo do RSU compostado como fertilizante.

5.2.1. TRATAMENTO COM RSU

5.2.1.1. PRODUÇÃO DE BIOMASSA

Com o intuito de apresentar e discutir os dados referentes à produção de biomassa aérea do azevém, esse tópico apresenta os valores obtidos em gramas de biomassa seca de forma individualizada e acumulada, considerando os dois cortes realizados (FIGURA 13).

No que diz respeito ao primeiro corte, a produção média de biomassa variou entre 0,51 g de matéria seca por vaso no tratamento SN B e 1,12 g no tratamento SN RSU. De forma clara, os tratamentos com RSU estiveram associados às produções significativamente mais elevadas. Não se verificaram diferenças significativas entre os restantes tratamentos. No segundo corte, já com o efeito da aplicação dos nutrientes, a produção variou entre 0,26 g de matéria seca por vaso no tratamento testemunha (S) e 1,933 g no tratamento SN RSU B. O efeito significativo da presença do RSU compostado manteve-se, mas, desta vez, o tratamento S que não levou qualquer tipo de nutriente apresentou-se com o valor significativamente mais baixo. Os tratamentos com a solução de nutrientes não diferiram entre si, mas com valores de produção significativamente diferentes dos tratamentos com RSU e o tratamento S.

De acordo com a FIGURA 13 o tratamento que apresentou menor produção de biomassa foi no tratamento S com valor acumulado de 0,85 g vaso⁻¹ o que confirma a reduzida fertilidade do solo, uma vez que nesse tratamento não houve adição da solução de nutrientes ou condicionadores ambientais. A maior produção acumulada foi registrada para o tratamento SN RSU com 3,03 g vaso⁻¹, seguido pelo tratamento SN RSU B e SN RSU Z, com produção total de 2,92 g vaso⁻¹ e 2,91 g vaso⁻¹ respectivamente. Os tratamentos com RSU tiveram produções significativamente mais elevadas e o solo sem aditivos teve o valor significativamente mais baixo, fato que confirma o efeito benéfico da adubação para o solo em questão, ou seja, a

presença do RSU demonstra ser uma importante fonte de nutrientes para as plantas e o biochar e os zeólitos como condicionadores favorecem a liberação de nutrientes no meio além de demonstraram uma tendência para imobilizar parte dos elementos nutrientes liberados por mineralização (Litaor, 2017; Oshunsanya & Aliku, 2016), como também foi ressaltado em outros estudos (Głab et al., 2021; Mahesh et al., 2018).

O estado da fertilidade deste solo é evidenciado pelo valor mais baixo de produção em S e pelo efeito significativo da adição de nutrientes. O efeito da presença de RSU como fertilizante é então sublinhado pelo valor de produção significativamente mais elevado associado à sua presença no solo (FIGURA 13).

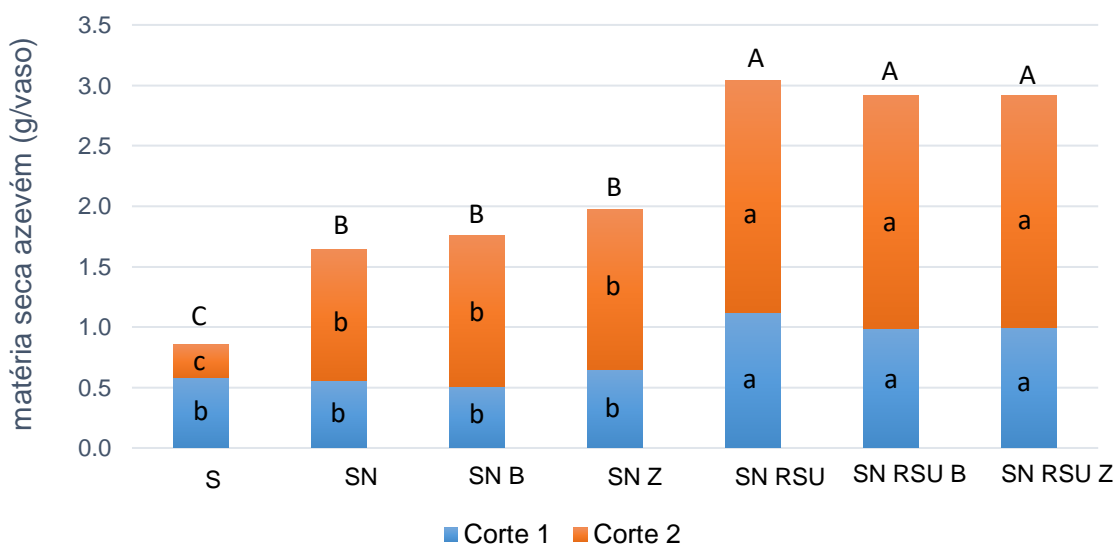


FIGURA 13. Biomassa seca de azevém por corte e acumulada

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

5.2.1.2. ANÁLISE FOLIAR

As determinações de metais na matéria seca para o ensaio com RSU seguiram o padrão das que foram feitas no solo. Podem ver-se as concentrações dos catiões macronutrientes na TABELA 25, os micronutrientes na TABELA 26 e na TABELA 27 a concentração dos metais pesados.

No que respeita aos macronutrientes (potássio, cálcio e magnésio), pode ver-se que no primeiro corte a concentração em potássio foi significativamente superior nos tratamentos com RSU, onde as concentrações ultrapassaram os 4%. Foram os tratamentos S e SN os que apresentaram os valores significativamente menores, com concentrações a rondar 1,5%. Já no segundo corte, a adição de nutrientes resultou na ausência de diferenças significativas na concentração de K entre os tratamentos, com exceção do tratamento S que se apresentou com a concentração significativamente menor de potássio na matéria seca (2,4%).

As maiores concentrações de cálcio no tecido do primeiro corte estiveram associadas ao tratamento SN RSU Z, resultado de acordo com a composição de RSU e zeólitos que contêm uma quantidade significativa deste elemento (TABELA 5 e TABELA 6 do material e métodos). No segundo corte, a maior concentração se deu novamente ao tratamento SN RSU Z, com valores significativamente superior aos demais, enquanto por outro lado as menores concentrações apresentadas foram para os tratamentos S, SN e SNB, com valores inferiores a 0,25%.

TABELA 25. Concentração de macronutrientes na matéria seca.

Tratamento	K (%) - 1º corte	Ca (%) - 1º corte	Mg (%) - 1º corte
S	1,53 c ±0,29	0,32 cd ±0,06	0,57 a ±0,03
SN	1,59 c ±0,16	0,27 d ±0,04	0,57 a ±0,1
SN B	2,86 b ±0,27	0,37 bcd ±0,05	0,41 b ±0,01
SN Z	3,16 b ±0,36	0,44 ab ±0,03	0,39 bc ±0,03
SN RSU	4,57 a ±0,14	0,42 abc ±0,02	0,27 c ±0,01
SN RSU B	4,53 a ±0,28	0,45 ab ±0,04	0,29 c ±0,01
SN RSU Z	4,39 a ±0,09	0,49 a ±0,05	0,29 c ±0,01
Tratamento	K (%) - 2º corte	Ca (%) - 2º corte	Mg (%) - 2º corte
S	2,41 b ±0,08	0,20 c ±0,01	0,36 a ±0,01
SN	3,72 a ±0,18	0,18 c ±0,03	0,23 b ±0,02
SN B	3,99 a ±0,21	0,21 c ±0,02	0,22 bc ±0,01
SN Z	3,83 a ±0,19	0,29 b ±0,0	0,23 b ±0,0
SN RSU	3,64 a ±0,14	0,32 b ±0,01	0,2bc ±0,03
SN RSU B	3,71 a ±0,22	0,3 b ±0,01	0,19 c ±0,0
SN RSU Z	3,65 a ±0,09	0,37 a ±0,03	0,21 bc ±0,01

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Relativamente ao magnésio, as maiores concentrações nos tecidos foram encontradas nos tratamentos sem adição de nutrientes ou condicionadores, tanto no primeiro quanto no segundo corte. Provavelmente isto deve-se ao efeito de concentração destes nutrientes nos tratamentos menos produtivos. Nos restantes há um efeito de diluição do nutriente numa maior produção (Marschner & Rengel, 2011).

De qualquer forma, os resultados parecem evidenciar ainda alguma imobilização deste elemento por parte dos condicionadores biochar e zeólitos.

No que respeita aos micronutrientes, no primeiro corte os resultados mais relevantes são os seguintes:

TABELA 26. Concentração de micronutrientes na matéria seca

Tratamento	Fe (mg kg ⁻¹) 1º corte	Mn (mg kg ⁻¹) 1º corte	Zn (mg kg ⁻¹) 1º corte	Cu (mg kg ⁻¹) 1º corte
S	203,8 ab ±123,4	117,73 a ±17,21	21,62 c ±0,32	3,96 b ±0,01
SN	163,2 ab ±50,17	107,7 a ±8,72	20,74 c ±1,13	2,79 b ±0,01
SN B	376,2 a ±150,57	44,33 b ±3,96	27,33 b ±1,46	2,04 b ±0,7
SN Z	195,8 ab ±95,18	104,95 a ±20,88	24,23 bc ±2,42	3,64 b ±1,79
SN RSU	159,7 ab ±20,5	99,08 a ±12,02	45,9 a ±1,41	8,53 a ±0,68
SN RSU B	149,1 ab ±7,95	83,96 a ±9,14	49,54 a ±2,46	9,54 a ±0,71
SN RSU Z	137,3 b ±5,93	104,64 a ±6,78	45,67 a ±1,48	9,19 a ±0,71
Tratamento	Fe (mg kg ⁻¹) 2º corte	Mn (mg kg ⁻¹) 2º corte	Zn (mg kg ⁻¹) 2º corte	Cu (mg kg ⁻¹) 2º corte
S	205,55 a ±62,07	149,21 ab ±3,48	20,83 c ±1,15	1,67 c ±0,0
SN	167,98 a ±19,62	95,75 d ±9,55	28,42 b ±1,67	3,79 bc ±0,72
SN B	153,22 a ±12,68	112,5 cd ±9,29	27,63 b ±0,28	6,56 ab ±0,68
SN Z	150,69 a ±7,55	118,65 cd ±1,86	28,14 b ±3,02	7,38 ab ±1,17
SN RSU	188,41 a ±52,23	162,78 a ±16,17	37,63 a ±0,55	8,52 a ±2,99
SN RSU B	167,81 a ±16,7	126,8 bc ±10,67	37,9 a ±2,2	9,78 a ±1,2
SN RSU Z	243,34 a ±87,14	152,86 ab ±11,06	38,42 a ±1,27	10,23 a ±0,7

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Na concentração em ferro verificou-se apenas um valor significativamente diferente no primeiro corte, SN B e o tratamento SN RSU Z. Esta diferença significativa desapareceu no 2º corte (TABELA 26). A concentração em Mn foi, no primeiro corte, significativamente inferior no tratamento SN B (44,326 mg kg⁻¹ de matéria seca). Mas no segundo corte, as maiores concentrações verificaram-se nos tratamentos com RSU e no tratamento S. No caso dos tratamentos com RSU o sucedido deve estar

relacionado com o seu teor neste metal e, no caso do solo (S), que é ácido e conta com a presença deste elemento na forma solúvel, sem nenhum condicionador que ajude na sua imobilização, é natural o maior teor nos tecidos vegetais deste tratamento (Brady, 2008). No que respeita ao zinco, o maior teor deste elemento no RSU resultou na concentração significativamente superior deste elemento nos tecidos dos tratamentos que levaram este composto orgânico, em ambos os cortes. A concentração em cobre seguiu o mesmo padrão.

De forma resumida, verifica-se uma tendência de que o biochar liberta mais ferro e os zeólitos libertam mais manganês. O maior teor em zinco e cobre nos tecidos vegetais estão claramente associados à presença de RSU, ainda que os teores registados estejam dentro das concentrações adequadas. De acordo com Mills e Jones (1996), as concentrações adequadas de zinco e cobre no azevém perene são de 14 a 64 mg kg⁻¹ e 6 a 38 mg kg⁻¹, respetivamente.

TABELA 27. Concentração de metais pesados na matéria seca

Tratamento	Cd (mg kg ⁻¹) 1º corte	Cr (mg kg ⁻¹) 1º corte	Pb (mg kg ⁻¹) 1º corte	Ni (mg kg ⁻¹) 1º corte
S	2,957 a ±0	0 a ±0	21,185 ab ±1,6	8,614 b ±1,169
SN	3,551 a ±0,594	0 a ±0	17,492 c ±1,599	9,289 ab ±0
SN B	3,61 a ±0,603	0,439 a ±0,761	19,338 bc ±0	9,965 ab ±1,171
SN Z	3,745 a ±0,346	0,855 a ±0,741	21,198 ab ±1,611	9,965 ab ±1,171
SN RSU	3,947 a ±0,343	0 a ±0	19,338 bc ±0	11,318 a ±0
SN RSU B	3,911 a ±0,67	0 a ±0	22,226 ab ±0,039	10,641 ab ±1,171
SN RSU Z	3,489 a ±0,589	0,887 a ±0,768	22,343 a ±0,039	11,318 a ±0
Tratamento	Cd (mg kg ⁻¹) 2º corte	Cr (mg kg ⁻¹) 2º corte	Pb (mg kg ⁻¹) 2º corte	Ni (mg kg ⁻¹) 2º corte
S	3,522 a ±0,007	0 b ±0	17,26 c ±0,015	9,059 a ±0,013
SN	3,957 a ±0,344	0 b ±0	17,335 c ±0,03	10,302 a ±1,112
SN B	3,814 a ±0,343	0 b ±0	19,282 bc ±1,647	10,924 a ±0,031
SN Z	3,397 a ±0,35	0,421 ab ±0,728	23,03 a ±0,041	10,357 a ±1,118
SN RSU	3,806 a ±0,332	0 b ±0	17,411 c ±0,015	10,223 a ±1,136
SN RSU B	3,382 a ±0,341	0,421 ab ±0,729	20,992 ab ±1,658	9,784 a ±1,177
SN RSU Z	3,764 a ±0,692	1,262 a ±0	20,878 ab ±1,615	9,196 a ±0,026

Letras iguais 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 à concentração dos metais pesados, ressalta a ausência de diferenças significativas nos dois cortes para o metal cádmio, de notar que os solos

que levam fertilizantes fosfatados podem ter Cd o que pode justificar a ausência de diferenças entre tratamentos. Observando os resultados do crômio, será mais seguro afirmar que as concentrações estão genericamente abaixo do nível de detecção do equipamento pelo que não são objeto de análise.

O chumbo tem, genericamente, a maior concentração associada a tratamentos com RSU e com condicionadores. É possível que estes produtos tenham liberado alguma quantidade que influenciou de forma significativa a concentração nos tecidos, principalmente originária do RSU (Singh, 2018; Viczek et al., 2020), entretanto, as concentrações elevadas nos tratamentos contendo biochar e zeólitos vão contra outros estudos realizados (Głąb et al., 2021; Khan et al., 2016; LAHORI et al., 2017). O metal níquel esteve significativamente mais elevado nos tecidos dos tratamentos com RSU no primeiro corte, mas essa diferença desapareceu no 2º corte, no qual não houve diferenças significativas entre os tratamentos.

5.2.2. TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE METAIS PESADOS

5.2.2.1. PRODUÇÃO DE BIOMASSA SECA

Nesse tópico são apresentados os resultados de produção de biomassa aérea do azevém especificamente para o ensaio que levou uma adição de uma solução de metais pesados. Os valores são apresentados separadamente por corte e por vaso, como é possível observar na FIGURA 14.

É possível destacar que a produção de biomassa no primeiro corte variou de 0,51 g vaso⁻¹ no tratamento SN MP e 0,72 g vaso⁻¹ no tratamento SN MP Z, concentrações essas que não se diferenciaram estatisticamente dos demais tratamentos, o que já era esperado, uma vez que no primeiro corte não houve adição da solução de nutrientes e tão pouco de MP.

Quando analisado o segundo corte, o tratamento S produziu a menor quantidade de biomassa, com apenas 0,29 g vaso⁻¹, enquanto a maior produção foi associada ao tratamento SN MP Z com 1,25 g vaso⁻¹, seguido pelo tratamento SN com produção de 1,11 g vaso⁻¹. Estes resultados registrados destacam mais uma vez a condição de baixa fertilidade do solo relacionados com a falta de fertilização deste tratamento, ou

seja, observa-se o efeito positivo da adição de nutrientes no solo, visto que os tratamentos que levaram a solução de nutriente se diferenciam estatisticamente do tratamento S. Ainda, os tratamentos que levaram os condicionadores biochar e zeólitos não tiveram uma diferença significativa dos demais tratamentos que levaram a solução de nutrientes e MP.

Com relação à produção total de biomassa, verificou-se que o tratamento S teve a menor produção acumulada com 0,82 g vaso⁻¹ e o tratamento SN MP Z apresentou a maior produção acumulada com 1,97 g vaso⁻¹, com diferença significativa entre si, porém sem diferenças significativas dos demais tratamentos com a solução de nutrientes, e portanto, mais uma vez destaca-se a condição de baixa fertilidade do solo.

No que se refere aos tratamentos contendo os condicionadores biochar e zeólitos, o tratamento SN MP Z destacou-se com a maior produção de biomassa total seguido pelo tratamento SN MP B com 1,65 g vaso⁻¹, uma produção inferior, mas insignificante a nível estatístico. Ainda assim, observa-se o efeito benefício da presença desses condicionadores, principalmente os zeólitos por terem um efeito mais evidente na produção de biomassa total.

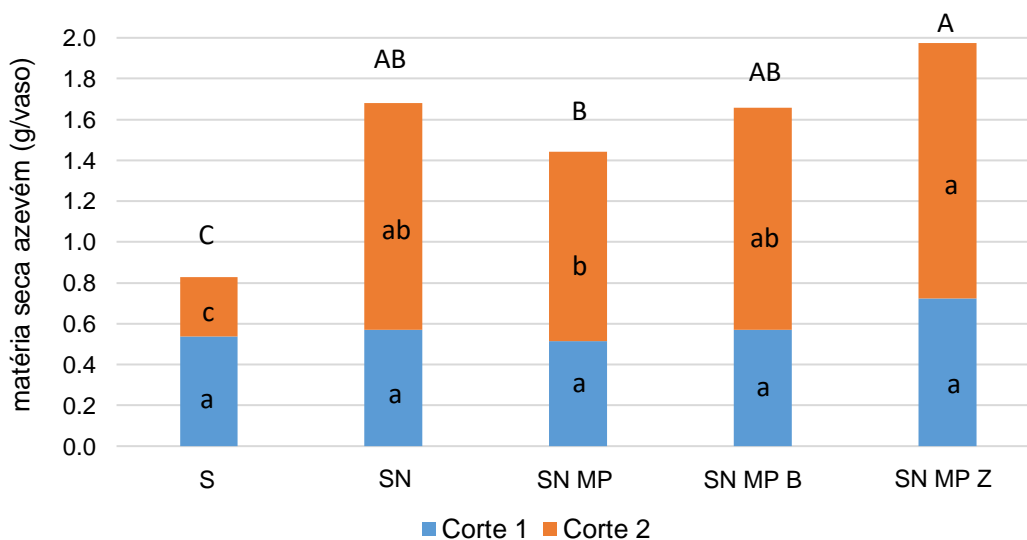


FIGURA 14. Biomassa seca de azevém por corte e acumulada

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

Em resumo, para além do efeito benéfico da adição de nutrientes a um solo pobre, verifica-se um efeito negativo da presença de metais pesados que diminui com a presença de biochar e zeólitos.

5.2.2.2. ANÁLISE FOLIAR

Assim como no ensaio com RSU, nesse ensaio com a solução preparada de MP as determinações de matéria seca seguiram o padrão das que foram feitas no solo. É possível observar as concentrações dos catiões macronutrientes na TABELA 28, os micronutrientes na TABELA 29 e na TABELA 30 a concentração dos metais pesados.

O potássio no primeiro corte apresentou concentrações significativamente superiores nos ensaios contendo biochar e zeólitos e não ultrapassaram os 3,5%. Uma vez que não houve adição da solução de MP e nutrientes no primeiro corte, ainda não é possível observar o efeito dessas soluções no ensaio. Todavia, no segundo corte já se nota o efeito positivo dos condicionadores no meio, com concentrações que superam os 4%, enquanto o tratamento testemunha (S) apresentou resultados significativamente inferior aos demais.

TABELA 28. Concentração de macronutrientes na matéria seca

Tratamento	K (%) - 1º corte	Ca (%) - 1º corte	Mg (%) - 1º corte
S	1,569 b ±0,347	0,36 a ±0,0196	0,668 a ±0,053
SN	1,729 b ±0,090	0,35 a ±0,0407	0,639 a ±0,085
SN MP	1,582 b ±0,224	0,37 a ±0,0567	0,701 a ±0,028
SN MP B	3,387 a ±0,018	0,33 a ±0,031	0,385 b ±0,033
SN MP Z	3,228 a ±0,226	0,40 a ±0,053	0,351 b ±0,015
Tratamento	K (%) - 2º corte	Ca (%) - 2º corte	Mg (%) - 2º corte
S	2,456 c ±0,044	0,220 b ±0,010	0,394 a ±0,012
SN	3,991 ab ±0,026	0,165 c ±0,006	0,249 b ±0,012
SN MP	3,771 b ±0,129	0,158 c ±0,015	0,235 b ±0,024
SN MP B	4,193 a ±0,198	0,189 bc ±0,027	0,236 b ±0,010
SN MP Z	4,035 ab ±0,067	0,262 a ±0,004	0,216 b ±0,003

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 cálcio, por sua vez, não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos no primeiro corte. Já no segundo corte, o tratamento SN MP Z apresentou

concentrações significativamente superior aos demais pelo fato do zeólitos conter uma quantidade significativa deste elemento (TABELA 5).

Relativamente ao magnésio, no primeiro corte os tratamentos com condicionadores apresentaram concentrações significativamente inferiores aos demais tratamentos, provavelmente por terem retido parte desse elemento no solo. No segundo corte, nota-se que há uma redução na concentração de Mg em todos os tratamentos, sendo que o S apresentou concentrações significativamente superior aos demais (0,39%), pelo fato de haver uma maior concentração numa quantidade de massa reduzida (Marschner & Rengel, 2011), enquanto nenhum dos outros tratamentos superou concentrações de 0,25%. De recordar o resultado idêntico ao verificado no ensaio com RSU, na tendência para a imobilização de magnésio pelos condicionadores.

No que diz respeito aos micronutrientes (TABELA 29), tanto o ferro, quanto o zinco e o cobre não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos em nenhum dos cortes. Já para o manganês, os tratamentos sem condicionadores estiveram associados às maiores concentrações no primeiro corte, enquanto no segundo corte repete-se o fato de o tratamento testemunha (S) ter as concentrações mais elevadas por haver uma menor massa para diluição desse elemento.

TABELA 29. Concentração de micronutrientes na matéria seca

Tratamento	Fe (mg kg ⁻¹) 1º corte	Mn (mg kg ⁻¹) 1º corte	Zn (mg kg ⁻¹) 1º corte	Cu (mg kg ⁻¹) 1º corte
S	145,67 a ±55,15	125,75 a ±11,95	22,40 b ±2,65	2,39 a ±0,70
SN	120,65 a ±16,61	115,67 ab ±7,48	23,06 ab ±1,19	2,40 a ±0,70
SN MP	161,27 a ±70,14	120,78 ab ±8,53	22,66 b ±0,72	2,42 a ±0,70
SN MP B	122,65 a ±1,91	39,85 c ±3,92	26,87 a ±0,23	1,63 a ±0,00
SN MP Z	134,46 a ±20,26	89,70 b ±23,52	23,38 ab ±1,39	2,06 a ±0,71
Tratamento	Fe (mg kg ⁻¹) 2º corte	Mn (mg kg ⁻¹) 2º corte	Zn (mg kg ⁻¹) 2º corte	Cu (mg kg ⁻¹) 2º corte
S	162,86 a ±30,14	159,68 a ±18,32	23,10 b ±1,32	4,73 a ±0,69
SN	199,48 a ±61,24	100,05 bc ±12,07	28,30 a ±0,52	5,56 a ±0,68
SN MP	159,08 a ±28,20	85,31 c ±10,57	29,01 a ±1,90	5,19 a ±0,01
SN MP B	186,93 a ±72,29	119,74 b ±8,30	30,95 a ±1,41	5,62 a ±0,71
SN MP Z	144,74 a ±4,33	103,43 bc ±11,87	28,86 a ±1,18	6,05 a ±1,39

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 imobilização diferenciada de manganês verificada no ensaio com RSU verificou-se também neste ensaio, com o biochar a imobilizar maior quantidade, traduzida na menor concentração nos tecidos. A ausência de diferenças significativas na concentração de zinco e cobre deve-se à ausência de RSU neste ensaio.

Relativamente aos metais pesados (TABELA 30), o cádmio não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos em ambos os cortes. O mesmo aconteceu para o chumbo. Já o crômio, as concentrações estão genericamente abaixo do nível de detecção do equipamento pelo que não são objeto de análise.

O níquel, no primeiro corte ressalta-se a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos, enquanto no segundo corte nota-se uma concentração significativamente superior associada aos tratamentos contendo biochar o zeólitos.

TABELA 30. Concentração de metais pesados na matéria seca

Tratamento	Cd (mg kg ⁻¹) 1º corte	Cr (mg kg ⁻¹) 1º corte	Pb (mg kg ⁻¹) 1º corte	Ni (mg kg ⁻¹) 1º corte
S	3,46 a ±0,58	0,44 a ±0,76	22,46 a ±0,04	11,32 a ±0,00
SN	3,81 a ±0,34	0,00 a ±0,00	22,58 a ±2,87	10,64 a ±1,17
SN MP	3,60 a ±0,65	0,00 a ±0,00	20,82 a ±1,69	10,61 a ±1,19
SN MP B	3,74 a ±0,30	0,00 a ±0,00	18,54 a ±1,45	10,20 a ±0,99
SN MP Z	3,68 a ±0,34	0,00 a ±0,00	19,10 a 1,63	11,12 a ±0,03
Tratamento	Cd (mg kg ⁻¹) 2º corte	Cr (mg kg ⁻¹) 2º corte	Pb (mg kg ⁻¹) 2º corte	Ni (mg kg ⁻¹) 2º corte
S	2,98 b ±0,04	0,81 a ±1,40	17,21 a ±4,58	9,30 b ±0,06
SN	2,95 b ±0,00	0,00 a ±0,00	17,95 a ±1,64	9,29 b ±0,00
SN MP	3,73 a ±0,34	0,00 a ±0,00	21,74 a ±1,64	9,97 b ±1,17
SN MP B	3,71 a ±0,34	0,00 a ±0,00	21,74 a ±1,64	13,35 a ±0,00
SN MP Z	3,30 ab ±0,33	0,42 a ±0,73	22,69 a ±0,00	13,35 a ±0,00

Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

6. CONCLUSÃO

Aplicação de RSU compostado, biochar e zeólitos: no ensaio de lixiviação, a aplicação do RSU compostado mostrou claramente este material como sendo uma fonte de macronutrientes, como é possível observar nos perfis de lixiviação e na caracterização do composto. Este produto aumentou a disponibilidade de potássio, sódio, cálcio, magnésio e também de ferro, cobre, níquel e chumbo. Também a

aplicação de biochar e zeólitos colocam nutrientes no solo, com destaque para quantidades significativas de potássio no caso dos zeólitos. No entanto, existem mecanismos de retenção de cátions pelos condicionadores que diferem entre si e a quantidade total lixiviada não teve um padrão igual para todos. A presença de biochar conduziu a maior quantidade total lixiviada de potássio e sódio, mas os zeólitos libertaram mais cálcio e magnésio. A presença dos condicionadores não influenciou de forma significativa a quantidade de outros cátions libertados já que este efeito parece ter sido mascarado pelo próprio RSU.

No que respeita ao efeito destes compostos nas propriedades do solo, verificou-se que a adição de RSU aumentou significativamente o teor de matéria orgânica, o pH, potássio, fósforo, a capacidade de troca catiônica e contribuiu para a diminuição da acidez de troca. Também aumentou a quantidade de ferro, manganês, zinco e cobre. Estes resultados mostram que este composto colocou o solo em melhor condição de fertilidade. Aumentou ainda de forma significativa a quantidade de cádmio e chumbo, embora os teores se mantivessem inferiores aos máximos permitidos por lei.

O ensaio com aplicação da solução de metais pesado, sem aplicação de RSU, realçou o papel dos condicionadores biochar e zeólitos na imobilização de manganês, zinco, cádmio, crómio e chumbo. O biochar mostrou maior eficácia na imobilização do níquel. Do ponto de vista das propriedades do solo, o biochar esteve relacionado com o aumento do pH, aumento de fósforo e potássio. Biochar e zeólitos não influenciaram de forma significativa a acidez de troca.

Quando utilizado com os zeólitos, esse tratamento (SN RSU Z) foi o mais eficiente na retenção e biodisponibilidade dos macronutrientes no solo comparado ao SN RSU B, uma vez que apresentou menores concentrações lixiviadas para o potássio e sódio, o mesmo pode ser observado nos tratamentos com a solução de MP (SN MP B e SN MP Z). Já para o cálcio, os tratamentos contendo zeólitos apresentaram maior concentração lixiviada e maior disponibilidade no solo devido a sua estrutura conter alto teor de cálcio na sua composição, o mesmo acontece para o magnésio, apesar de ser em menor escala, uma vez que a porcentagem inicial de Mg na composição do zeólitos ser apenas 0,92%. É de se notar que a presença do RSU potencializa o uso dos condicionadores, visto que a atuação do biochar e zeólitos no solo apenas com a

solução de nutrientes (SN B e SN Z) não apresentaram diferenças significativas para os macronutrientes, com a exceção do cálcio, como explicado previamente.

Os micronutrientes ferro e cobre, nesse ensaio, tiveram as maiores concentrações totais lixiviadas para os tratamentos com RSU, por outro lado, foram esses mesmos tratamentos que apresentaram concentrações significativamente superiores desses elementos no solo após o ensaio, por estarem associadas a elevadas concentrações iniciais desses elementos no RSU, todavia, no ensaio com MP os zeólitos não se mostraram eficientes na imobilização do cobre. Para o manganês, tanto o biochar quanto os zeólitos se mostraram eficientes na retenção desse micronutriente, apresentando baixas concentrações totais lixiviadas e concentrações significativamente superiores no solo após o ensaio. O zinco, por sua vez, foi um elemento imobilizado na presença do biochar e já na presença dos zeólitos apresentou altas concentrações lixiviadas.

No que diz respeito aos metais pesados, a presença do RSU com o biochar se mostrou eficiente na imobilização do cádmio, destacando aqui o uso do RSU como condicionador e não como fonte de poluidora, visto que apresentou as menores concentrações totais lixiviadas. A presença dos zeólitos nesse caso não apresentou diferenças significativas, sendo, portanto, ineficiente na imobilização desse MP. Para o níquel e o chumbo, a presença do RSU mais uma vez potencializou o uso benéfico dos condicionadores. Destaca nesse caso o tratamento SN Z com altas concentrações totais lixiviadas de Pb, sem diferença significativa entre os tratamentos com RSU. Entretanto, após o ensaio com solução de MP o tratamento SN MP Z também não apresentou diferenças significativas comparado ao SN MP B, referencialmente às quantidades desse elemento no solo, provavelmente mascarado pela quantidade inicial aplicada da solução. O crômio não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos.

No ensaio de lixiviação com aplicação de metais pesados, de um modo geral, a maior concentração de macronutrientes (K, Na e Ca) e do MP chumbo, estiveram associadas aos tratamentos com zeólitos. Em relação aos metais zinco, cobre e cádmio as maiores concentrações estiveram associadas à presença do biochar. Ainda, destaca-se o uso dos condicionadores para otimização dos parâmetros do solo, principalmente para regulação do pH e aumento da CTC, com ênfase especial para

os zeólitos que apresentaram valores significativamente superiores nesses parâmetros. No solo verificou-se o aumento de fósforo, cobre, ferro, zinco, manganês e chumbo aumentos estes mais relacionados com o RSU aplicado do que com a aplicação de biochar e zeólitos. No entanto, a quantidade aplicada não foi suficiente para ultrapassar os limites estabelecidos pelo Decreto-Lei 103/2015 para os elementos poluentes no solo.

No ensaio biológico, mais uma vez destaca-se o valor agronómico do RSU como fertilizante pois permitiu maior produção acumulada de biomassa aérea do azevém, além de contribuir para o aumento da concentração dos macros e micronutrientes nos tecidos.

Foi evidente o papel do biochar e zeólitos na imobilização de metais pesados pois a presença destes condicionadores esteve associada à maior produção do azevém, com particular destaque para a presença de zeólitos.

Aparentemente, os condicionadores biochar e zeólitos possuem mecanismos diferentes de imobilização dos metais. No que respeita à concentração de metais nos tecidos vegetais parece haver evidência de que o biochar imobiliza mais manganês que os zeólitos. No entanto este condicionador disponibilizou mais ferro e zinco. Genericamente, os zeólitos disponibilizaram mais nutrientes que o biochar o que resultou na maior produção de matéria seca do azevém. Ambos parecem imobilizar o magnésio em maior proporção do que os restantes elementos.

Apesar da natureza ácida deste solo, a quantidade de RSU e de metais pesados aplicados em quantidades acima das permitidas por lei não resultou em quantidades excessivas de metais pesados nos tecidos vegetais. No entanto, considera-se que a lei está elaborada para garantir a segurança alimentar dos produtos agrícolas que crescem com aplicação de RSU aos solos. Por este motivo, considera-se que o uso de RSU compostado na agricultura é uma boa opção para a reciclagem dos RSU's.

Por fim, entendendo a dinâmica do RSU com carácter de condicionador em conjunto com o biochar e os zeólitos no solo e almejando uma alternativa com potencial de imobilização de metais pesados e biodisponibilidade de nutrientes, considera-se essencial aprofundar o conhecimento para estudos futuros, com ênfase à necessidade de elaborar um espaço temporal maior para melhor avaliar o potencial desses condicionadores de liberação gradual e a sua aplicação em larga escala.

7. REFERÊNCIAS

- Abbas, T., Rizwan, M., Ali, S., Zia-ur-Rehman, M., Farooq Qayyum, M., Abbas, F., Hannan, F., Rinklebe, J., & Sik Ok, Y. (2017). Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 140, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.028>
- Adamczyk, B., Sietiö, O. M., Straková, P., Prommer, J., Wild, B., Hagner, M., Pihlatie, M., Fritze, H., Richter, A., & Heinonsalo, J. (2019). Plant roots increase both decomposition and stable organic matter formation in boreal forest soil. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11993-1>
- Ali, H., & Khan, E. (2019). Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs— Concepts and implications for wildlife and human health. *Human and Ecological Risk Assessment*, 25(6), 1353–1376. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398>
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019(Cd). <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Amouei, A., Fallah, H., Asgharnia, H., Mousapour, A., Parsian, H., Hajjahmadi, M., Khalilpour, A., & Tabarinia, H. (2020). Comparison of heavy metals contamination and ecological risk between soils enriched with compost and chemical fertilizers in the North of Iran and ecological risk assessment. *Environmental Health Engineering and Management*, 7(1), 7–14. <https://doi.org/10.34172/EHEM.2020.02>
- Anderson, S. H., Udawatta, R. P., Seobi, T., & Garrett, H. E. (2009). Soil water content and infiltration in agroforestry buffer strips. *Agroforestry Systems*, 75(1), 5–16. <https://doi.org/10.1007/s10457-008-9128-3>
- Appenroth, K.-J. (2010). Soil Heavy Metals. *Crossroads*, 19(1m), 1–18. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02436-8>

- Arrobas, M., Decker, J. v., Feix, B. L., Godoy, W. I., Casali, C. A., Correia, C. M., & Ângelo Rodrigues, M. (2022). Biochar and zeolites did not improve phosphorus uptake or crop productivity in a field trial performed in an irrigated intensive farming system. *Soil Use and Management*, 38(1), 564–575. <https://doi.org/10.1111/sum.12704>
- Bian, R., Joseph, S., Shi, W., Li, L., Taherymoosavi, S., & Pan, G. (2019). Biochar DOM for plant promotion but not residual biochar for metal immobilization depended on pyrolysis temperature. *Science of the Total Environment*, 662, 571–580. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.224>
- Bilardi, S., Calabrò, P. S., Greco, R., & Moraci, N. (2018). Selective removal of heavy metals from landfill leachate by reactive granular filters. *Science of the Total Environment*, 644, 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.353>
- Bizarro, V. G., Meurer, E. J., & Tatsch, F. R. P. (2008). Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. *Ciencia Rural*, 38(1), 247–250. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782008000100041>
- Brady, N. C., Weil, R. R., & Weil, R. R. (2008). *The nature and properties of soils* (Vol. 13, pp. 662-710). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall
- James R. Boles; Composition, Optical Properties, Cell Dimensions, and Thermal Stability of Some Heulandite Group Zeolites. *American Mineralogist* 1972;; 57 (9-10): 1463–1493. doi: 57 (9-10): 1463–1493.
- Bolognesi, S., Bernardi, G., Callegari, A., Dondi, D., & Capodaglio, A. G. (2021). Biochar production from sewage sludge and microalgae mixtures: properties, sustainability and possible role in circular economy. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(2), 289–299. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00572-5>
- Bonanomi, G., Ippolito, F., Cesarano, G., Nanni, B., Lombardi, N., Rita, A., Saracino, A., & Scala, F. (2017). Biochar as plant growth promoter: Better off alone or mixed with organic amendments? *Frontiers in Plant Science*, 8(September). <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01570>
- Bouqbis, L., Werner Koyro, H., Kammann, C., Zohra Ainhout, L. F., Boukhalef, L., & Cherif Harrouni, M. (2018). Characterization of pyrolysis products derived from

- three biological wastes and their effect on plant growth and soil water retention. *E3S Web of Conferences*, 37. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183702004>
- Carvalho, Núbia. (2018). *Manufacturing in the fourth industrial revolution: A positive prospect in Sustainable Manufacturing*. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.170>
- Cavalcante, T. J., Castoldi, G., Rodrigues, C. R., Nogueira, M. M., & Albert, A. M. (2018). *Macro and micronutrients uptake in biomass sorghum 1*. 364–373. <https://doi.org/10.1590/1983-40632018v4851874.2>.
- Chen, Y., & Solovitch, T. (1988). Effects of Humic Substances on Plant Growth. *Acta Horticulturae*, 221, 412–412. <https://doi.org/10.17660/actahortic.1988.221.46>
- Comissão Europeia. (2019). Pacto Ecológico Europeu. *Comissão Europeia*, 1–27.
- Cornelissen, G., Jubaedah, Nurida, N. L., Hale, S. E., Martinsen, V., Silvani, L., & Mulder, J. (2018). Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol. *Science of the Total Environment*, 634(0806), 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.380>
- David L. Rowell. (1994). *Soils Science: Methods and Applications* (Longman Scientific & Technical, Ed.).
- de S. Pereira, T., & Fernandino, G. (2019). Evaluation of solid waste management sustainability of a coastal municipality from northeastern Brazil. *Ocean and Coastal Management*, 179(April), 104839. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2019.104839>
- Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., & Yan, Z. (2017). Competitive adsorption of Pb (II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.069>
- Edeh, I. G., Mašek, O., & Buss, W. (2020). A meta-analysis on biochar's effects on soil water properties – New insights and future research challenges. *Science of the Total Environment*, 714, 136857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136857>

- Elliot, A. D., & Zhang, D. (2005). *Controlled Release Zeolite Fertilisers : A Value Added Product Produced from Fly Ash*. 1–32.
- European Council. (2010). Directive 2010/75/EU Industrial Emissions. *Official Journal of the European Union*, L334, 17–119. https://doi.org/10.3000/17252555.L_2010.334.eng
- Figueiredo, T., Onseca, F., & Nunes, L. (2015). Proteção do solo e Combate à Desertificação: oportunidade para as regiões transfronteiriças. In *Proteção do solo e Combate à Desertificação: oportunidade para as regiões transfronteiriças*. [https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/12212/3/Proteção do solo.pdf](https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/12212/3/Proteção%20do%20solo.pdf)
- Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., & Lee, S. S. (2020). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122481>
- Gholizadeh-sarabi, S., & Sepaskhah, A. R. (2013). *Archives of Agronomy and Soil Science Effect of zeolite and saline water application on saturated hydraulic conductivity and infiltration in different soil textures*. August 2014, 37–41. <https://doi.org/10.1080/03650340.2012.675626>
- Głąb, T., Gondek, K., & Mierzwa–Hersztek, M. (2021). Biological effects of biochar and zeolite used for remediation of soil contaminated with toxic heavy metals. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86446-1>
- Golia, E. E., Füleky, G., Dimirkou, A., Antoniadis, V., Tsiropoulos, N. G., & Gizas, G. (2017). *Influence of Zeolite and Posidonia oceanica (L.) in the Reduction of Heavy Metal Uptake by Tobacco (Nicotiana tabacum) Plants of Central Greece*. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3522-2>
- Guaya, D., Mendoza, A., Valderrama, C., Farran, A., Sauras-yera, T., & Luis, J. (2020). Science of the Total Environment Use of nutrient-enriched zeolite (NEZ) from urban wastewaters in amended soils: Evaluation of plant availability of mineral elements. *Science of the Total Environment*, 727, 138646. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138646>
- Haddix, M. L., Plante, A. F., Conant, R. T., Six, J., Steinweg, J. M., Magrini-Bair, K., Drijber, R. A., Morris, S. J., & Paul, E. A. (2011). The Role of Soil Characteristics

- on Temperature Sensitivity of Soil Organic Matter. *Soil Science Society of America Journal*, 75(1), 56–68. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0118>
- He, E., Yang, Y., Xu, Z., Qiu, H., Yang, F., Peijnenburg, W. J. G. M., Zhang, W., Qiu, R., & Wang, S. (2019). Two years of aging influences the distribution and lability of metal(loid)s in a contaminated soil amended with different biochars. *Science of the Total Environment*, 673, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.037>
- Jakkula, V., & Wani, S. (2018). Zeolites: Potential soil amendments for improving nutrient and water use efficiency and agriculture productivity. *Scientific Reviews & Chemical Communications*.
- Jatav, H. S. (2017). Soil Fertility and Nutrient Management In Indian Context (1st ed.). LAP LAMBERT Academic Publishing. Retrieved from <https://www.perlego.com/book/3437125/soil-fertility-and-nutrient-management-in-indian-context-pdf> (Original work published 2017)
- Jha, Singh, D. N. (2016). Fly Ash Zeolites. Chapter 2: Basic of zeolites. In: Fly Ash Zeolites. Springer Science+Business Media Singapore. 5-31.
- Jiang, H. H., Cai, L. M., Wen, H. H., Hu, G. C., Chen, L. G., & Luo, J. (2020). An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. *Science of the Total Environment*, 701, 134466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134466>
- Johnston, A. E., Poulton, P. R., & Coleman, K. (2009). Chapter 1 Soil Organic Matter. Its Importance in Sustainable Agriculture and Carbon Dioxide Fluxes. In *Advances in Agronomy* (1st ed., Vol. 101, Issue 08). Elsevier Inc. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00801-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00801-8)
- Kavitha, B., Reddy, P. V. L., Kim, B., Lee, S. S., Pandey, S. K., & Kim, K. H. (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 227(August), 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.082>
- Khan, K., Chowdhury, M., & Huq, S. I. (2016). Effects of biochar on the fate of the heavy metals Cd, Cu, Pb and Zn in soil. *Bangladesh Journal of Scientific Research*, 28(1), 17–26. <https://doi.org/10.3329/bjsr.v28i1.26240>

- Kiran, Y. K., Barkat, A., Xiao-qiang, C. U. I., Ying, F., Feng-shan, P. A. N., & Lin, T. (2017). Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil. *Journal of Integrative Agriculture*, *16*(3), 725–734. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(16\)61488-0](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(16)61488-0)
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M. H., & Soja, G. (2012). Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. *Journal of Environmental Quality*, *41*(4), 990–1000. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0070>
- Kołodzyńska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapiński, W., & Hubicki, Z. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, *197*, 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.025>
- Kovačević, S., Vujasinović, S., & Dimkić, M. (2021). Determining the coefficient of filtration based on data on the granulometric composition of soil.
- LAHORI, A. H., GUO, Z., ZHANG, Z., LI, R., MAHAR, A., AWASTHI, M. K., SHEN, F., SIAL, T. A., KUMBHAR, F., WANG, P., & JIANG, S. (2017). Use of Biochar as an Amendment for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils: Prospects and Challenges. *Pedosphere*, *27*(6), 991–1014. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60490-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60490-9)
- Lahori, A. H., Mierzwa-Hersztek, M., Rashid, M., Kalhoro, S. A., Memon, M., Naheed, Z., Ahmed, M., & Zhang, Z. (2020). Residual effects of tobacco biochar along with different fixing agents on stabilization of trace elements in multi-metal contaminated soils. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *87*, 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.07.003>
- Lahori AH, Zhanyu G, Z., & Z, li R, Mahar A, Awasthi M, et al. (2017). *Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metalcontaminated soils: Prospects and challenges. Pedosphere.* <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016017604909>

- Lavallee, J. M., Soong, J. L., & Cotrufo, M. F. (2020). Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century. *Global Change Biology*, 26(1), 261–273. <https://doi.org/10.1111/gcb.14859>
- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). *Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry*. 928–949. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>
- Liberado, C., Barros, J. (2020). *Determination of macro and micronutrients in plants using the Agilent 4200 MP AES Application note*. 1–5.
- Lim, T. J., Spokas, K. A., Feyereisen, G., & Novak, J. M. (2016). Predicting the impact of biochar additions on soil hydraulic properties. *Chemosphere*, 142, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.069>
- Litaor, M. (2017). *The influence of compost and zeolite co-addition on the nutrients status and plant growth in intensively cultivated Mediterranean soils*. 1–9. <https://doi.org/10.1111/sum.12324>
- Luo, X., Ren, B., Hursthouse, A. S., Jiang, F., & Deng, R. jian. (2020). Potentially toxic elements (PTEs) in crops, soil, and water near Xiangtan manganese mine, China: potential risk to health in the foodchain. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(7), 1965–1976. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00454-9>
- Mahesh, M., Thomas, J., Arun Kumar, K., S. Bhople, B., Suresh, N. V., K. Vaid, S., & Sahu, S. K. (2018). Zeolite Farming: A Sustainable Agricultural Prospective. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(05), 2912–2924. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.340>
- Marçal, A., & Ferreira, C. (2020). *Relatório Anual Resíduos Urbanos 2019*. 39.
- Marschner, P., & Rengel, Z. (2011). Nutrient Availability in Soils. In *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants: Third Edition* (pp. 315–330). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00012-1>
- Milhome, M. A. L., Holanda, J. W. B., de Araújo Neto, J. R., & do Nascimento, R. F. (2018). Diagnosis of contamination of soil by toxic metals from urban solid waste and influence of organic matter. *Revista Virtual de Química*, 10(1), 59–72. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180007>

- Mills, H. A.; J. J. B. , Jr. ; W. B. (1996). *Plant analysis handbook. A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation guide.* (Inc. MicroMacro Publishing, Ed.).
- Minasny, B., & McBratney, A. B. (2018). Limited effect of organic matter on soil available water capacity. *European Journal of Soil Science*, 69(1), 39–47. <https://doi.org/10.1111/ejss.12475>
- Mogale, D. G., Dolgui, A., Kandhway, R., Krishna, S., & Kumar, M. (2017). A multi-period inventory transportation model for tactical planning offood grain supply chain. *Computers & Industrial Engineering*, 110, 379–394. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2017.06.008>
- Montesano, G., Cappelletti, P., Caputo, D., Liguori, B., Campanile, A., & Rispoli, C. (2022). Mineralogical and Technological Characterization of Zeolites from Basin and Range as Pozzolanitic Addition of Cement. *Materials*, 15(7), 2684. <https://doi.org/10.3390/ma15072684>
- M.R. Yadav, R. K. Y., C.M. Parihar, R. K., R. Bajiya, N. Y., R.K. Meena, H. R., & B. Yadav, D. K. Y. (2017). Role of Biochar in Mitigation of Climate Change through Carbon Sequestration. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(4), 859–866. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.604.107>
- 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. In *Water, Air, and Soil Pollution* (Vol. 228, Issue 12). Water, Air, & Soil Pollution. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3649-1>
- Nations, U. (2019). *World Population Prospects.*
- Norman, T. C. (2017). *A Study of Zeolite Membrane Material Balance and Commercialization Potential.*
- Nyssen, J., Frankl, A., Zenebe, A., Poesen, J., & Deckers, J. (2015). Environmental Conservation for Food Production and Sustainable Livelihood in Tropical Africa. *Land Degradation and Development*, 26 (7), 629–631. <https://doi.org/10.1002/ldr.2379>
- Oficial, J., Europeias, C., Conselho, C. E. D. O., & Europeia, C. (1999). Directiva 1999/31/CE. *Jornal Oficial Das Comunidades Europeias*, 182(10), 1–19.

- Ore, I., Pigments, I. O., Rock, P., Crystal, Q., Earths, R., & Ash, S. (2021). *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2021*.
- Organização das Nações Unidas. (2018). Guia sobre Desenvolvimento Sustentável: 17 objetivos para transformar o nosso mundo. *Centro de Informação Regional Das Nações Unidas Para a Europa Ocidental*, 1–38.
- Oshunsanya, S. O., & Aliku, O. O. (2016). Biochar Technology for Sustainable Organic Farming. In *Organic Farming - A Promising Way of Food Production*. InTech. <https://doi.org/10.5772/61440>
- Palansooriya, K. N., Ok, Y. S., Awad, Y. M., Lee, S. S., Sung, J. K., Koutsospyros, A., & Moon, D. H. (2019). Impacts of biochar application on upland agriculture: A review. *Journal of Environmental Management*, 234(August 2018), 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.085>
- Papadopoulou, M., Da Col, F., Mi, B., Bäckström, E., Marsden, P., Brodic, B., Malehmir, A., & Socco, L. V. (2020). Surface-wave analysis for static corrections in mineral exploration: A case study from central Sweden. *Geophysical Prospecting*, 68(1), 214–231. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12895>
- Penido, E. S., Martins, G. C., Mendes, T. B. M., Melo, L. C. A., do Rosário Guimarães, I., & Guilherme, L. R. G. (2019). Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172, 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.110>
- Piaszczyk, W., Lasota, J., & Błońska, E. (2020). Effect of organic matter released from deadwood at different decomposition stages on physical properties of forest soil. In *Forests* (Vol. 11, Issue 1). <https://doi.org/10.3390/f11010024>
- Portaria n.º 319/2016 de 15 de dezembro. (2016). Ministério da economia. *Diário Da República*, 1.^a série (N.º 239), 4723–4725. <https://dre.pt/application/file/a/105371559>
- Presidência do Conselho de Ministros. (2020). Decreto-Lei n.º 102-D/2020 de 10 de dezembro. *Diário Da República*, 2, 3179–3182.

- Qayyum, S. (2020). A review on remediation technologies for dense metals polluted soil. *Human and Ecological Risk Assessment*, 26(3), 571–585. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1539639>
- Ramesh, K., & Reddy, D. D. (2011). Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture. In *Advances in Agronomy* (Vol. 113, pp. 219–241). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386473-4.00004-X>
- República, D. (2019). *Portaria n.º 241-B/2019 do Ambiente e Transição Energética*. 7, 2019.
- Rodrigues, K. (2020). *Influência da aplicação de biochar e zeólitos na dinâmica de nitrogênio e de outros nutrientes no solo*. *Influência da aplicação de biochar e zeólitos na dinâmica de nitrogênio e de outros nutrientes no solo*.
- RPC, M. (2005). *Soil Erosion and Conservation* (2009 John Wiley & Sons, Ed.; 3rd ed.).
- Santasnachok, C., Kurniawan, W., & Hinode, H. (2015). Journal of Environmental Chemical Engineering The use of synthesized zeolites from power plant rice husk ash obtained from Thailand as adsorbent for cadmium contamination removal from zinc mining. *Biochemical Pharmacology*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.016>
- Shaaban, M., Van Zwieten, L., Bashir, S., Younas, A., Núñez-Delgado, A., Chhajro, M. A., Kubar, K. A., Ali, U., Rana, M. S., Mehmood, M. A., & Hu, R. (2018). A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. *Journal of Environmental Management*, 228(April), 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.006>
- Shah, F., & Wu, W. (2019). *Soil and Crop Management Strategies to Ensure Higher Crop Productivity within Sustainable Environments*. 1–19. <https://doi.org/10.3390/su11051485>
- Shen, Z., Zhang, Y., McMillan, O., Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2017). Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12809–12819. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8847-2>

- Shyam, S., Arun, J., Panchamoorthy, K., Ribhu, G., Ashish, M., & Ajay, S. (2022). Biomass as source for hydrochar and biochar production to recover phosphates from wastewater: A review on challenges, commercialization, and future perspectives. *Chemosphere*, 286 (P1), 131490. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131490>
- Sidhu, G. S. (2016). Heavy metal toxicity in soils: Sources, remediation technologies and challenges. *Adv Plants Agric Res*, 5(1), 445-446.
- Singh J., K. A. S. (2018). Effects of Heavy Metals on the Environment by Utilization of Urban Waste Compost for Land Application: A Review. In *Urban Ecology, Water Quality and Climate Change* (Vol. 84). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-74494-0_25
- Singh, J., & Kalamdhad, A. (2018). Bioavailability, Leachability, Chemical Speciation, and Bioremediation of Heavy Metals in the Process of Composting. CRC Press.
- Szerement, J., Szatanik-kloc, A., Jarosz, R., Bajda, T., & Mierzwa-hersztek, M. (2021). Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 311(May), 127461. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127461>
- Tominac, P., Aguirre-Villegas, H., Sanford, J., Larson, R., & Zavala, V. (2021). Evaluating Landfill Diversion Strategies for Municipal Organic Waste Management Using Environmental and Economic Factors. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(1), 489–498. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07784>
- Tonne, C., Adair, L., Adlakha, D., Anguelovski, I., Belesova, K., Berger, M., Brelford, C., Dadvand, P., Dimitrova, A., Giles-Corti, B., Heinz, A., Mehran, N., Nieuwenhuijsen, M., Pelletier, F., Ranzani, O., Rodenstein, M., Rybski, D., Samavati, S., Satterthwaite, D., ... Adli, M. (2021). Defining pathways to healthy sustainable urban development. *Environment International*, 146. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106236>
- Viczek, S. A., Aldrian, A., Pomberger, R., & Sarc, R. (2020). Origins and carriers of Sb, As, Cd, Cl, Cr, Co, Pb, Hg, and Ni in mixed solid waste – A literature-based evaluation. In *Waste Management* (Vol. 103, pp. 87–112). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.009>

- Wang, J., Huang, J., Zhao, X., Wu, P., Horwath, W. R., Li, H., Jing, Z., & Chen, X. (2014). Simulated Study on Effects of Ground Managements on Soil Water and Available Nutrients in Jujube Orchards. *Land Degradation and Development*, 27(1), 35–42. <https://doi.org/10.1002/ldr.2334>
- Wang, J., Shi, L., Zhai, L., Zhang, H., Wang, S., Zou, J., Shen, Z., Lian, C., & Chen, Y. (2021). Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 207). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111261>
- Wang, Y., Liu, Y., Zhan, W., Zheng, K., Wang, J., Zhang, C., & Chen, R. (2020). Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: Challenges and recommendations. *Science of the Total Environment*, 729, 139060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139060>
- Weissmannová, H. D., & Pavlovský, J. (2017). Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview). *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(12). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6340-5>
- Yang, L., He, L., Xue, J., Wu, L., Ma, Y., Li, H., Peng, P., Li, M., & Zhang, Z. (2019). Highly efficient nickel (II) removal by sewage sludge biochar supported α -Fe₂O₃ and α -FeOOH: Sorption characteristics and mechanisms. *PLoS ONE*, 14(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0218114>
- Yang, X., Lu, K., Mcgrouter, K., Che, L., Hu, G., Wang, Q., Liu, X., Shen, L., & Huang, H. (2015). *Bioavailability of Cd and Zn in soils treated with biochars derived from tobacco stalk and dead pigs*. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1326-9>