

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

DESIREE LAMEO SILVA

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

Orientado por:

MARGARIDA MARIA PEREIRA ARROBAS RODRIGUES

TATIANE CRISTINA DAL BOSCO

MANUEL ÂNGELO ROSA RODRIGUES

Bragança

2018

A minha mãe, Ezilena.

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus, que me abençoou e me ajudou diariamente a enfrentar os medos e as dificuldades e por iluminar meu caminho para estar aqui alcançando mais esta vitória em minha vida.

Agradeço a minha mãe Ezilena, por não medir esforços para que eu fosse atrás dos meus sonhos, que me possibilitou ter uma ótima educação e me deu todo o apoio, amor e incentivo para que eu estivesse aqui, e alcançasse meus objetivos. A minha tia Angélica que sempre esteve ao meu lado, sendo uma amiga e parceira, e se fez presente independente da distância todo este tempo. Um carinho especial por cada um da minha família que me incentivou e me deu suporte para estar aqui.

Ao amor da minha vida, Shizuto, por ter me dado apoio desde o início, por todo carinho, amor, companheirismo e paciência que foram necessários em todos os momentos difíceis ao longo deste ano.

Agradeço imensamente a minha orientadora Professora Doutora Margarida Arrobas por ter acreditado no meu trabalho, pelo tempo que sempre disponibilizou e pelo suporte que me ofereceu desde o início. Ao professor Doutor Manuel Ângelo Rodrigues por suas contribuições ao longo deste trabalho, por disponibilizar seu tempo para que este trabalho fosse concluído. Agradeço também a Professora Doutora Tatiane Cristina Dal Bosco por toda dedicação ao longo da minha vida acadêmica, pela amizade, pelos conselhos e palavras de incentivo, e por sempre me dar suporte quando precisei.

As técnicas de laboratório Rita, Ana e David que não mediram esforços para que fizéssemos tudo da melhor maneira possível, e mesmo em meio a todos os contratemplos permaneceram firmes para me ajudar.

Agradeço aos amigos que fiz em Bragança ao longo desse ano, que me acompanharam não me deixando desanimar e que me deram força para seguir em frente. E agradeço a Camila, minha parceira de trabalho, pela ajuda, conselhos e incentivo.

Por fim, agradeço a Universidade tecnológica Federal do Paraná e ao Instituto Politécnico de Bragança pela oportunidade e aos meus professores, pois sem eles eu não teria chego até aqui.

Obrigada a todos!

RESUMO

Um dos grandes desafios da sociedade atual é encontrar forma adequada de dar destino aos resíduos sólidos urbanos (RSU), pois os novos hábitos de vida implicam uma maior variabilidade e quantidade de resíduos. A fração de RSU com maior representatividade em Portugal é a orgânica, que possui um alto potencial de reaproveitamento, nomeadamente através da compostagem, que pode ser posteriormente usada como fertilizante do solo. Os metais pesados presentes em diversos materiais de uso cotidiano podem reduzir a qualidade final do produto da compostagem, o composto. Apesar dos inúmeros benefícios para o solo, a composição prévia deste tipo de fertilizante deve ser conhecida para que não sejam incorporados no solo compostos nocivos à saúde dos seres vivos e ao meio ambiente. Uma das alternativas para minimizar a presença de metais pesados no solo incorporados com o composto é a utilização de condicionadores do solo que, por meio de suas propriedades relacionadas a elevada carga elétrica, têm características de imobilização destes cátions. O objetivo do presente estudo foi avaliar a contribuição da aplicação de condicionadores no solo (biochar e zeólitos) na diminuição da biodisponibilidade de metais pesados provenientes de RSU compostados e aplicados ao solo, usando como planta indicadora da disponibilidade de metais no solo a alface (*Lactuca sativa* L.). Para isso, foram instalados dois ensaios. O Ensaio 1, instalado em outubro de 2017, no qual foi usado um RSU compostado na região como fonte de metais. Os tratamentos foram: Solo (S); Solo + Nutrientes (S-N); Solo + Nutrientes + Biochar (S-N-B); Solo + Nutrientes + Zeólitos (S-N-Z); Solo + Nutrientes + Biochar + Zeólitos (S-N-BZ); Solo + Nutrientes + RSU (S-N-RSU); Solo + Nutrientes + RSU + Biochar (S-N-RSU-B); Solo + Nutrientes + RSU + Zeólitos (S-N-RSU-Z); Solo + Nutrientes + RSU + Biochar + Zeólitos (S-N-RSU-BZ). Os produtos foram aplicados no início do ensaio e foram produzidos 2 ciclos de alface (um de outubro a dezembro de 2017, outro de março a maio de 2018). O ensaio 2 foi instalado em março de 2018 tendo sido usada uma solução de metais pesados num experimento com os tratamentos: Solo (S); Solo + Nutrientes (S-N); Solo + Nutrientes + Metais Pesados (S-N-MP); Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Biochar (S-N-MP-B); Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Zeólitos (S-N-MP-Z); Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Biochar + Zeólitos (S-N-MP-BZ). Foi avaliada a produção de biomassa, a composição mineral e a concentração de metais pesados nas alfaces de ambos os ensaios. Nas raízes foram efetuadas as mesmas determinações, mas apenas nas do segundo ciclo do Ensaio 1 e nas do Ensaio 2. O solo foi analisado após a colheita das alfaces para as suas principais características. A aplicação isolada de nutrientes originou a maior produção nos dois ensaios. No que diz respeito à composição mineral das alfaces, no Ensaio 1 os resultados foram dominados pelo efeito da aplicação de RSU. Este composto contribuiu para o aumento da concentração em nitrogênio, potássio, zinco e crômio nos tecidos vegetais. A sua presença não permitiu visualizar com clareza o efeito do biochar e dos zeólitos. No ensaio 2, de um modo geral, a maior concentração de cobre, ferro, manganês, níquel e crômio esteve associada à presença de zeólitos. Os zeólitos disponibilizaram maior quantidade de metais para a solução do solo, ficando disponíveis para absorção pelas plantas. Nas raízes das alfaces do ensaio 2, a aplicação de zeólitos aumentou a concentração de potássio e cádmio. O biochar esteve associado a maiores concentrações de cálcio, níquel, chumbo e crômio. No solo do Ensaio 1 verificaram-se aumentos no teor em matéria orgânica, fósforo, boro, cobre, ferro, zinco e manganês, aumentos estes mais relacionados com o RSU aplicado do que com a aplicação de biochar e zeólitos. A eficiência de cada um na

imobilização de metais pesados parece estar dependente do tipo de metal. O biochar apresentou maior capacidade de imobilização de chumbo e cromo, uma vez que os zeólitos contribuíram para o aumento de níquel. No solo do Ensaio 2 foi clara a influência do biochar no aumento do teor de matéria orgânica do solo e o potássio aumentou nos vasos com zeólitos, sendo estes uma fonte suplementar deste elemento. A estrutura do biochar e dos zeólitos contribuiu para um aumento da capacidade de troca catiônica do solo quando aplicados em conjunto. Os condicionadores biochar e zeólitos contribuíram para a diminuição de nutrientes na solução do solo. Na presença de zeólitos os teores de níquel e cádmio foram maiores no solo. Em contrapartida, o biochar potencializou a maior disponibilidade de cromo. Assim, a ação dos condicionadores variou em função do tipo de metal presente.

Palavras-Chave: Resíduos sólidos urbanos; biochar; zeólitos; metais pesados, alface; *Lactuca sativa*.

ABSTRACT

Nowadays, one of the greatest challenges of our society is to find an adequate way to allocate municipal solid waste (MSW), because current life style generates a greater variability and amount of waste. The most representative MSW fraction in Portugal is organic, which has a high potential for reuse, namely through composting, which can later be used as soil fertilizer. The heavy metals present in various materials of daily use can reduce the final quality of the composted material. Although of the numerous benefits to the soil, the composition of this type of fertilizer must be known in order to prevent the incorporation of compounds harmful to the health of living beings and to the environment. One of the alternatives to minimize the effect in the soil of the heavy metals incorporated with the compost is the use of soil conditioners, which, through their properties related to high electric charge, have the ability to immobilize these cations. The objective of the present study was to evaluate the contribution of the application of soil conditioners (biochar and zeolites) in the reduction of bioavailability of heavy metals in the soil after the incorporation of a composted MSW, by using lettuce (*Lactuca sativa* L.) as an indicator of soil metals availability. For this, two pot experiments were carried out. Test 1, installed in October 2017, in which the source of heavy metals was a composted MSW of the region. The treatments were: Soil (S); Soil + Nutrients (S-N); Soil + Nutrients + Biochar (S-N-B); Soil + Nutrients + Zeolites (S-N-Z); Soil + Nutrients + Biochar + Zeolites (S-N-BZ); Soil + Nutrients + MSW (S-N-MSW); Soil + Nutrients + MSW + Biochar (S-N-MSW-B); Soil + Nutrients + RSU + Zeolites (S-N-MSW-Z); Soil + Nutrients + MSW + Biochar + Zeolites (S-N-MSW-BZ). The products were applied at the beginning of the trial, which consisted on two lettuce growing cycles (one from October to December 2017, the other from March to May 2018). Test 2 was installed in March 2018 by using a solution of heavy metals instead of MSW. The treatments were: Soil (S); + Soil Nutrient (S-N); Soil + Nutrients + Heavy Metals (S-N-MP); Soil + Nutrients + Heavy Metals + Biochar (S-N-MP-B); Soil + Nutrients + Heavy Metals + Zeolites (S-N-MP-Z); Soil + Nutrients + Heavy Metals + Biochar + Zeolites (S-N-MP-BZ). The biomass production, the mineral composition and the concentration of heavy metals in lettuce tissues were evaluated in both tests. Lettuce roots were also analysed in the second growing cycle of Test 1 and in Test 2. The soil was analyzed for several properties after lettuce harvest. The application of mineral nutrients without soil conditioners resulted in the highest dry matter yield in both trials. Regarding the mineral composition of lettuces, in the Test 1 the results were dominated by the effect of MSW. The composted MSW increased the concentration of nitrogen, potassium, zinc and chromium in plant tissues. MSW obscured the effect of biochar and zeolites. In the test 2, the higher concentrations of copper, iron, manganese, nickel and chromium in soils and plant tissues were associated with the presence of zeolites. Zeolites increased the availability of metals in the soil solution, being available to be taken up by the plants. The application of zeolites increased the concentration of potassium and cadmium in the roots of lettuce of Test 2. Biochar was associated with higher concentrations of calcium, nickel, lead and chromium in lettuce roots. MSW application in Test 1 increased the soil levels of organic matter, phosphorus, boron, copper, iron, zinc and manganese. The efficiency of biochar and zeolites in the immobilization of heavy metals seems to be dependent on the type of metal. The biochar showed greater capacity of immobilization of lead and chromium, once the zeolite contributing to the increase of nickel. In the soil of Test 2, it was clear the influence of biochar on the increase of soil organic matter. Potassium

increased in the pots treated with zeolites, since potassium is present in the composition of zeolites in high amounts. The structure of the biochar and zeolites contributed to an increase in the cation exchange capacity of the soil when applied together. The biochar and zeolite contributed to the decrease of nutrients in the soil solution. In the presence of zeolites, the levels of nickel and cadmium were higher in the soil. In contrast, biochar enhanced the availability of chromium. Therefore, the action of the conditioners varied according to the type of metal present.

Key words: Municipal solid waste; biochar; zeolites; heavy metals; lettuce; *Lactuca sativa*

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xii
ABREVIATURAS E/OU SIGLAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 GERAIS	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU).....	4
3.2 BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO.....	10
3.3 CONDICIONADORES DO SOLO	13
3.3.1 Biochar	13
3.3.2 Zeólitos.....	17
3.3.3. Composto de RSU.....	19
3.4 INDICADORES DE BIOACUMULAÇÃO	20
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 CARACTERIZAÇÃO EDAFO-CLIMÁTICA	22
4.1.1 Caracterização do clima	22
4.2 CARATERIZAÇÃO DOS CONDICIONADORES	23
4.2.1 RSU	23
4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4.3.1. Ensaio 1	24
4.4 DETERMINAÇÕES.....	27
4.4.2.1 Sintomatologia visual	28
<i>Fósforo e potássio</i>	29
<i>pH</i>	29

<i>Determinação da matéria orgânica pelo método Walkley-Black</i>	29
<i>Capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	30
<i>Disponibilidade de micronutrientes e metais pesados no solo</i>	30
<i>Determinação do teor de boro no solo</i>	30
<i>Determinação do nitrogênio Kjeldahl</i>	31
4.4.2.4. Análise estatística.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 ENSAIO 1	32
5.1.1. Produção de biomassa das alfaces do Ensaio 1	32
5.1.2. Valores SPAD	33
5.1.3 Macronutrientes nos tecidos do Ensaio 1	34
5.1.4 Micronutrientes nos tecidos no Ensaio 1.....	37
5.1.5 Metais pesados nos tecidos no Ensaio 1.....	39
5.1.6 Raízes	42
5.1.6.1 Produção de biomassa nas raízes do Ensaio 1.....	42
5.1.6.2 Macronutrientes nas raízes no Ensaio 1	43
5.1.6.3 Micronutrientes nas raízes no Ensaio 1	44
5.1.6.4 Metais pesados nas raízes no Ensaio 1	45
5.1.7 Propriedades dos solos no Ensaio 1	47
5.1.7.1 Micronutrientes no solo no Ensaio 1	49
5.1.7.2 Metais pesados no solo no Ensaio 1	51
5.2 ENSAIO 2.....	53
5.2.1 Produção de biomassa das alfaces do Ensaio 2.....	53
5.2.2 Leituras SPAD no Ensaio 2.....	54
5.2.3 Macronutrientes nos tecidos no Ensaio 2	55
5.2.4 Micronutrientes nos tecidos no Ensaio 2.....	56
5.2.5 Metais pesados nos tecidos do Ensaio 2.....	58
5.2.6 Raízes	59
5.2.6.1 Produção de biomassa nas raízes do Ensaio 2.....	59
5.2.6.2 Macronutrientes nas raízes no Ensaio 2	60
5.2.6.3 Micronutrientes nas raízes no Ensaio 2.....	61

5.2.6.4 Metais pesados nas raízes no Ensaio 2.....	62
5.2.7 Propriedades do solo no Ensaio 2	64
5.2.7.1 Micronutrientes no solo do Ensaio 2.....	65
5.2.7.2 Metais pesados no solo no Ensaio 2.....	66
6. CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Situação da destinação dos resíduos sólidos urbanos em Portugal.....	5
Figura 2 - Dinâmica de Gestão de Resíduos Sólidos..	6
Figura 3 - Segregação dos resíduos sólidos urbanos.	7
Figura 4 - Valorização de resíduos orgânicos em Portugal..	8
Figura 5 - Motivos para implementar a tecnologia do biochar.	15
Figura 6 - Exemplo de estrutura de zeólitos.	18
Figura 7 - Variação de vazios nas estruturas de zeólitos.....	18
Figura 8 - Produção de matéria seca nas alfaces nos ciclos 1 e 2 com RSU.....	32
Figura 9 - Alfaces dos ciclos A) 1 e B) 2 do experimento com RSU.....	33
Figura 10 - Variação na intensidade da cor verde para o segundo ciclo, avaliada pelo equipamento SPAD 502.	34
Figura 11 - Concentração de níquel nos tecidos da alface nos ciclos 1 e 2 com RSU.	40
Figura 12 - Concentração de chumbo nos tecidos da alface nos ciclos 1 e 2 com RSU	41
Figura 13 - Concentração de cromo nos tecidos da alface nos ciclos 1 e 2 com RSU.....	41
Figura 14 - Concentração de cádmio nos tecidos da alface nos ciclos 1 e 2 com RSU.	42
Figura 15- Concentração de metais pesados nas raízes no ciclo 2 com RSU	46
Figura 16 - Relação entre o teor de cálcio no complexo de troca e o parâmetro CTC	49
Figura 17 - Concentração de metais pesados no solo ciclos com RSU	52
Figura 18 – Produção de matéria seca nas alfaces do Ensaio 2.....	53
Figura 19 - Alfaces Ensaio 2	54
Figura 20 - Leituras SPAD para o Ensaio 2	55
Figura 21 - Concentração de metais pesados nas alfaces do Ensaio 2	59
Figura 22 - Produção de biomassa nas raízes do Ensaio 2	60
Figura 23 - Concentração de metais pesados nas raízes do Ensaio 2	63
Figura 24 - Concentração de metais pesados no solo no Ensaio 2.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de resíduo sólidos urbano em milhares de toneladas	5
Tabela 2 - Valores máximos admissíveis dos teores totais de metais pesados na matéria fertilizante com componente orgânica por classe (mg.kg ¹ de matéria seca compostada)	10
Tabela 3 - Valores máximos admissíveis dos teores (totais) de metais pesados nos solos (reportados à materia seca) que se pretenda aplicar a matéria fertilizante	12
Tabela 4 - Quantidades máximas de metais pesados que se podem incorporar anualmente nos solos	12
Tabela 5 - Utilização de matéria fertilizante de acordo com a classe.....	19
Tabela 6 - Níveis de absorção de metais pesados nos tecidos das plantas	21
Tabela 7 - Características físico-químicas iniciais do solo.....	23
Tabela 8 - Características dos condicionadores do solo	24
Tabela 9 – Delineamento do Ensaio 1	25
Tabela 10 - Solução metálica por vaso de tratamento	27
Tabela 11 – Delineamento do Ensaio 2	27
Tabela 12 - Análises laboratoriais no solo durante o estudo	29
Tabela 13 - Valores de referência para macronutrientes em alfaces (%).	35
Tabela 14 - Concentração de macronutrientes nas folhas de alfaces nos ciclo 1 e 2 com RSU.	35
Tabela 15 - Concentração dos micronutrientes nas folhas de alfaces ciclo 1 e 2 com RSU	38
Tabela 16 - Valores de referência para micronutrientes em alfaces (mg.kg ⁻¹).....	39
Tabela 17 - Biomassa das raízes segundo ciclo das alfaces com RSU.....	43
Tabela 18 - Concentração dos macronutrientes nas raízes do ciclo 2 com RSU.....	43
Tabela 19 – Concentração de micronutrientes nas raízes no ciclo 2 com RSU	44
Tabela 20 - Análises gerais do solo com RSU	48
Tabela 21 - Concentração de micronutrientes no solo no ciclo 2 com RSU	51
Tabela 22 - Concentração de macronutrientes nas folhas de alfaces do Ensaio 2.....	56
Tabela 23 - Concentração de micronutrientes nas folhas de alfaces do Ensaio 2	57
Tabela 24 - Concentração de macronutrientes nas raízes do Ensaio 2.....	61
Tabela 25 - Concentração de micronutrientes nas raízes do Ensaio 2.....	62

Tabela 26 - Análises gerais solo com solução de metais pesados.....	64
Tabela 27 - Concentração de micronutrientes no solo do Ensaio 2.....	65

ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

Al ⁺³	Alumínio
B	Boro
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Crômio
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
Fe	Ferro
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Hg	Mercúrio
HSD	Honestly Significant Difference
K ₂ O	Óxido de Potássio
Mg	Magnésio
M.O	Matéria orgânica
Mn	Manganês
MP	Metais pesados
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
NH ₄ ⁺ -N	Nitrogênio Amoniaco
NH ₃	Amônia
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
P	Fósforo
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
S	Solo
Si	Silício
S-N	Solo + Nutrientes

S-N-B	Solo + Nutrientes + Biochar
S-N-BZ	Solo + Nutrientes + Biochar + Zeólitos
S-N-MP	Solo + Nutrientes + Metais Pesados
S-N-MP-B	Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Biochar
S-N-MP-Z	Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Zeólitos
S-N-MP-BZ	Solo + Nutrientes + Metais Pesados + Biochar + Zeólitos
S-N-RSU	Solo + Nutrientes + Resíduos Sólidos Urbanos
S-N-RSU-B	Solo + Nutrientes + Resíduos Sólidos Urbanos + Biochar
S-N-RSU-Z	Solo + Nutrientes + Resíduos Sólidos Urbanos + Zeólitos
S-N-RSU-BZ	Solo + Nutrientes + Resíduos Sólidos Urbanos + Biochar + Zeólitos
S-N-Z	Solo + Nutrientes + Zeólitos
SPAD	Soil Plant Analysis Development
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

A destinação dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é um dos desafios enfrentados pela sociedade, pois cada vez mais os hábitos de vida, de consumo e as novas tecnologias resultam na geração de uma maior quantidade de resíduos e com maior diversidade de materiais. Para a fração reciclável dos resíduos, que é mais volumosa, uma das soluções encontradas e mais recomendadas é a reciclagem ou a reutilização, de modo a que estes materiais possam retornar de diversas maneiras para a cadeia produtiva.

Por outro lado, sabe-se que a maior parte dos resíduos gerados pela população é classificada como *orgânicos*, provenientes de restos de alimentos e outras atividades humanas, por exemplo, o tratamento de espaços verdes. Estes resíduos possuem um grande potencial de decomposição e reutilização quando tratados adequadamente. A *compostagem* é uma técnica que permite o tratamento da fração orgânica dos resíduos, visto que por ação dos microrganismos os resíduos são degradados e parte deles, a fração mais resistente à decomposição, é transformada em um material de composição mais homogênea e mais estável, denominado de *húmus*, que pode ser usado como fertilizante no solo.

A utilização desse composto tem vários benefícios quando usado como fertilizante. No entanto deve conhecer-se previamente a sua composição, uma vez que pode ser portador de alguns metais que podem poluir o solo e diminuir a qualidade dos produtos agrícolas. Este fato advém da sua origem. Se os resíduos orgânicos a serem compostados tiverem origem de uma mistura de substâncias depositadas de forma indiferenciada nos contentores e algumas delas tiverem na sua composição substâncias potencialmente perigosas, como é o caso dos metais pesados, presentes em vários materiais de uso cotidiano como pilhas, jornais com cor, filamentos de lâmpadas, etc., é provável que o produto final da compostagem tenha a sua qualidade reduzida.

Recentemente têm surgido no mercado alguns condicionadores do solo que, pelas suas propriedades, normalmente associadas a uma elevada carga elétrica por unidade de massa, podem ser usados em ambientes poluídos (solo e água contaminados) pois têm a capacidade de imobilizar uma quantidade substancial de metais e outras substâncias poluentes. É o caso do biochar e de zeólitos.

O biochar, em sua origem, era apenas utilizado para a agricultura como uma maneira de auxílio para a produção de diversas culturas. Entretanto, com o passar do tempo, sua área de atuação tornou-se mais vasta e tende a crescer a cada dia mais, sempre com o objetivo de melhorar as propriedades dos solos para a produção das culturas. Este tipo de condicionador do solo resulta da queima de biomassa de diversas origens na ausência de oxigênio e é capaz de possibilitar a mitigação de impactos na área de recuperação de águas, efluentes e solos, além de ser um ótimo armazenador de dióxido de carbono no solo.

Os zeólitos são de origem mineral e encontram-se naturalmente no ambiente ou são produzidos sinteticamente. Possuem várias aplicações distribuídas por várias áreas da química. São usados como armazenadores de umidade e de poluentes dispostos no solo e na água. Têm aplicação na agricultura, indústria e têm capacidade de biorremediação de áreas contaminadas.

Em trabalhos que avaliam o potencial de contaminação de um determinado produto, nomeadamente o potencial efeito contaminante dos compostos orgânicos provenientes de RSU, usam-se frequentemente indicadores biológicos que são normalmente plantas com um elevado potencial de acumulação de metais nos seus tecidos, o que permite acompanhar a sua biodisponibilidade após a incorporação deste tipo de compostos orgânicos ao solo.

O presente estudo visa avaliar o contributo da aplicação de condicionadores no solo (biochar e zeólitos) na diminuição da biodisponibilidade de metais pesados provenientes de resíduos sólidos urbanos compostados e aplicados ao solo, usando como planta indicadora da disponibilidade de metais no solo a alface (*Lactuca sativa*, L.).

2. OBJETIVOS

2.1 GERAIS

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar o efeito da aplicação de condicionadores ao solo (biochar e zeólitos) na diminuição da biodisponibilidade de metais pesados provenientes de resíduos sólidos urbanos compostados e aplicados ao solo, usando como planta bioindicadora da disponibilidade de metais no solo a alface (*Lactuca sativa*, L.).

2.2 ESPECÍFICOS

No âmbito do Mestrado em Tecnologia Ambiental, estabeleceram-se como objetivos específicos:

- Avaliar o potencial de um RSU compostado como fertilizante;
- Avaliar o comportamento da alface na presença de metais pesados no solo provenientes de RSU e de uma solução preparada propositadamente para isolar o efeito dos condicionadores;
- Avaliar o efeito da presença dos condicionadores na biodisponibilidade dos metais tanto na biomassa (folhas e raízes) quanto no solo;
- Classificar os condicionadores quanto à eficiência de imobilização de metais pesados no solo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

Ao longo dos anos a preocupação com o gerenciamento dos resíduos sólidos vem ganhando destaque, uma vez que se observa o aumento gradativo de sua produção, com uma maior diversidade de materiais que precisam ser reutilizados de maneira adequada (Korf, 2008). Sem um destino adequado podem tornar-se uma importante fonte de poluição e de impactos ambientais, visto que sua geração é constante e muitas vezes são segregados de maneira inadequada, o que potencializa o problema (Tressoldi e Consoni, 1998). Como consequência pode ocorrer a contaminação dos solos, das águas subterrâneas e do ar pelo RSU produzido diariamente nas cidades (Korf, 2008).

A poluição do solo pode causar alterações nas suas características físico-químicas e, conseqüentemente, e sua qualidade para produção de alimentos pode ser afetada. Em relação à água, o RSU libera o chumbo que, associado a águas pluviais, pode contaminar as águas de nascentes, rios e lagos existentes próximos ao local de descarte. No que diz respeito ao ar, sua contaminação está relacionada com os gases que são liberados pela massa de resíduos no processo de decomposição, que, por sua vez, na ausência de oxigênio gera maus odores, risco de explosão e doenças respiratórias (Mota et al., 2009).

Em Portugal foi aprovado um Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU 2020) cujo objetivo principal consiste na implementação de procedimentos que permitam atingir completa erradicação da deposição direta de resíduos em aterro até ao ano de 2030 (APA, 2017).

Neste contexto, a produção de RSU em Portugal teve variações ao longo dos últimos cinco anos, como se apresenta na Tabela 1, onde se retrata o aumento gradativo da geração a partir do ano de 2014.

Tabela 1 - Produção de resíduo sólidos urbano em milhares de toneladas. Adaptado APA, 2017.

	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Portugal continental	4888	4525	4363	4474	4523	4640
Região Autónoma da Madeira	124	114	106	110	110	119
Região Autónoma dos Açores	147	143	139	136	132	132
Total	5159	4782	4608	4719	4765	4891

De acordo com o Plano Estratégico para Resíduos Urbanos – PERSU (2016), a maioria dos resíduos ainda é encaminhada para os aterros sanitários, apesar do panorama favorável de decréscimo em relação aos anos anteriores, como se observa na Figura 1.

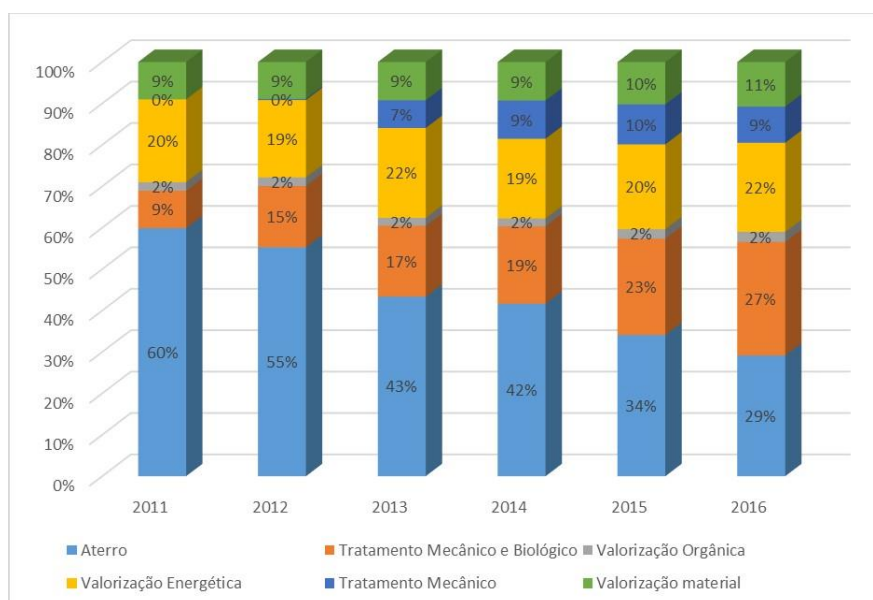


Figura 1- Situação da destinação dos resíduos sólidos urbanos em Portugal. Adaptado de (APA), 2017.

Considerando este panorama, o Decreto-Lei nº 73 de 2011 da legislação portuguesa, no seu Artigo 7º, apresenta a hierarquia dos resíduos sólidos, respeitando a ordem de prioridades no que se refere às opções de prevenção e gestão de resíduos, sendo ela: prevenção e redução, preparação para a reutilização, reciclagem, outros tipos de valorização e eliminação, com a finalidade de reduzir ao máximo a quantidade de material que é destinada aos aterros. Na Figura 2, ilustra-se a dinâmica de gestão de resíduos baseada na hierarquia dos resíduos sólidos aliados aos métodos de fiscalização em Portugal.



Figura 2 - Dinâmica de Gestão de Resíduos Sólidos. Adaptado PNGR, (2011).

Outra maneira de se atender ao controle de consumo é compartilhar a responsabilidade de geração de resíduos como previsto no Decreto-Lei nº 178 de 2006, que estabelece o princípio de responsabilidade dos cidadãos, onde os mesmos devem seguir um comportamento de consumo consciente, baseado no acompanhamento do ciclo de vida do produto, afim de que a prática de reutilização e valorização se torne um hábito.

Posicionando Portugal no quadro de produção *per capita* de resíduos da União Europeia, chega-se a uma média diária de 1,2 kg/hab.d⁻¹, valor este abaixo da média da União Europeia (UE) que é de 1,3 kg.hab.⁻¹. No entanto, no que diz respeito à valorização, Portugal possui uma taxa de 51% enquanto a UE tem uma média de quase 20% a mais, de acordo com o Instituto de Nacional de Estatística (INE, 2016).

A título de comparação, o Brasil apresenta uma média de geração *per capita* de RSU de 1,04 kg.hab⁻¹.d⁻¹, valor que representa uma queda na geração de 2% do ano de 2015 para o de 2016. Entretanto tem-se um índice de coleta de 91%, mostrando que ainda existe resíduos sem coleta, com destinação inadequada. As iniciativas de valorização nos estados do Brasil estão presentes em apenas 69,6% do país (ABRELPE, 2016).

Neste contexto, e de modo especial, os RSU considerados orgânicos (biorresíduos) são a sua maioria e encontram-se na escala de prioridades de reutilização, dado que sua

geração não pode ser evitada por sua origem ser constituída maioritariamente por restos de alimentos (Figura 3).

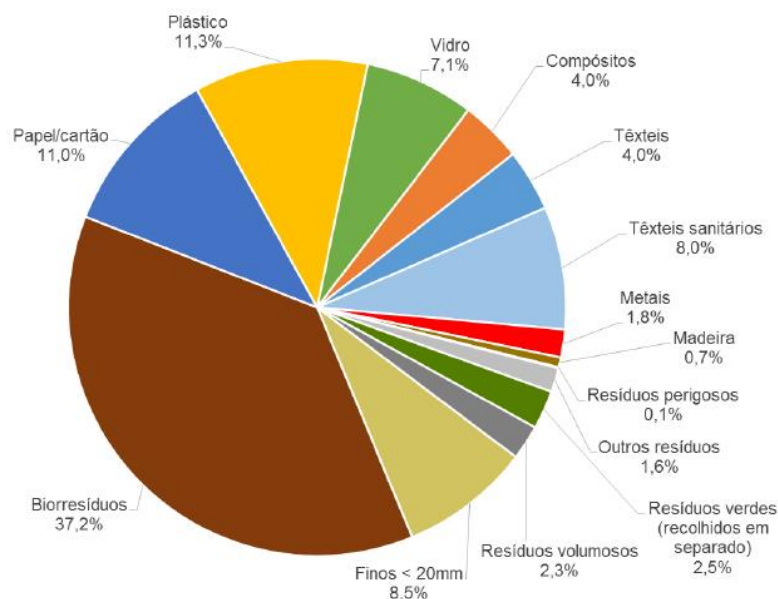


Figura 3 - Segregação dos resíduos sólidos urbanos. (APA, 2017).

Deve-se considerar ainda que outras frações também geram preocupação, tendo em conta os altos índices energéticos de produção e impactos ambientais associados: é o caso do papel, plástico e vidro, componentes de embalagens e produtos utilizados diariamente. Sua fração somada corresponde a 29,4% dos resíduos produzidos que, se dispostos de maneira correta, podem ser reciclados em diversos ramos da economia e evitar a nova extração para produção de produtos novos (APA, 2017).

Os biorresíduos compreendem todos os resíduos biodegradáveis provenientes de espaços verdes, nomeadamente os de jardins, parques, campos esportivos, bem como os resíduos biodegradáveis alimentares e de cozinha das habitações, das unidades de fornecimento de refeições e os resíduos similares das unidades de transformação de alimentos (Directiva 2008/98/CE), correspondendo a 37,2% de todos os resíduos produzidos que, após compostagem, podem ser reutilizados na sua aplicação ao solo como fertilizante (APA, 2017). Cria-se assim uma oportunidade para reaproveitamento, geração de renda, movimentação da economia e a preservação do meio ambiente (Taiatele Junior, 2014).

O processo de compostagem é um dos métodos de valorização do RSU e pode ser definido como um processo de decomposição aeróbia e exotérmica de um substrato orgânico biodegradável, por meio da ação microbiana, com evolução de dióxido de carbono e vapor de água, resultando em um produto final estável, rico em matéria orgânica humificada (Kiehl, 2004).

Na Figura 4 observa-se a evolução da valorização de resíduos no período entre 2012 e 2016. Nota-se que houve uma pequena queda da produção de toneladas de resíduos orgânicos valorizados em forma de compostagem entre 2015 e 2016 (APA, 2017) situação provavelmente associada à crise econômica do país neste período.

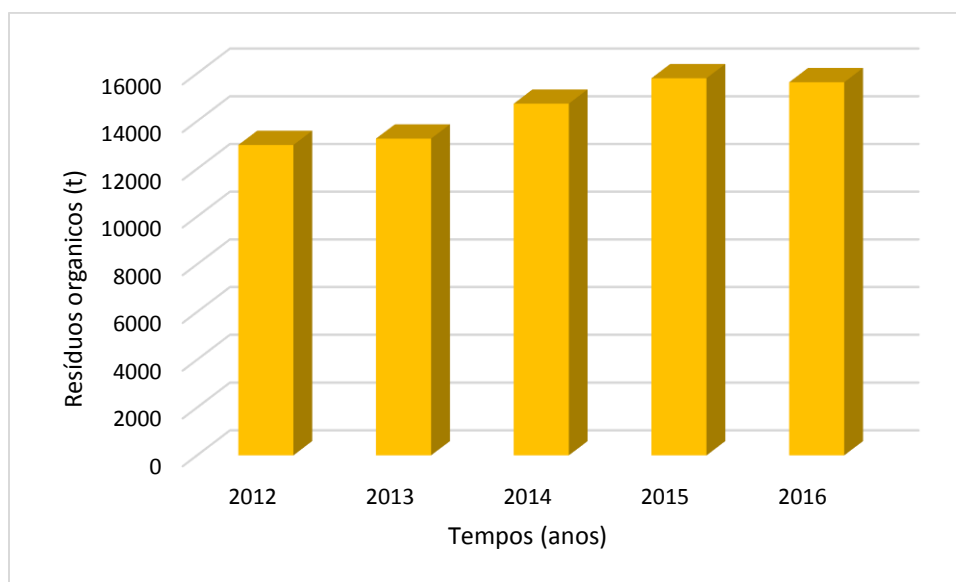


Figura 4 - Valorização de resíduos orgânicos em Portugal. (APA, 2017).

O processo de compostagem, quando feito de maneira adequada, resulta na produção de um fertilizante que melhora as condições químicas e físicas do solo, adiciona nutrientes, além de melhorar a capacidade de retenção de água e estimular atividade biológica dos solos, o que proporciona um efeito positivo no crescimento das plantas (Woodbury, 1992; Mantovani et al., 2003). No entanto, se o RSU compostado estiver na sua composição original, materiais como pilhas, baterias, embalagens de tintas, de inseticidas, de produtos de limpeza e lâmpadas, pode ocorrer a contaminação do composto, nomeadamente pelo seu enriquecimento em metais pesados, o que colocará em risco a saúde

humana e animal (Venezuela, 2001; Marques, 2011; Aniceto e Horbe, 2012; Golveia, 2012) se o composto for aplicado em solo onde serão produzidos alimentos.

Para que haja melhor controle da qualidade do composto, resultante da compostagem de vários tipos de resíduos orgânicos e que posteriormente será comercializado, formularam-se leis e normas que norteiam a sua qualidade, como forma de controle e padronização deste produto, desde a caracterização inicial dos resíduos até a obtenção do produto final, a fim de assegurar a saúde de pessoas e animais bem como a proteção do meio ambiente.

Com a finalidade de complementar as especificidades da Directiva 98/2008 do Parlamento Europeu, que estabelece medidas de proteção do ambiente e da saúde humana, prevenindo ou reduzindo os impactos adversos decorrentes da geração e gestão de resíduos, diminuindo os impactos gerais da utilização dos recursos e melhorando a eficiência dessa utilização, o Decreto-Lei nº 73 de 2011 define medidas para a prevenção e minimização de produção dos resíduos sólidos com ênfase na valorização dos materiais recicláveis e compostáveis, bem como a diminuição dos impactos associados à utilização dos recursos.

Para que seja benéfico o uso de compostos obtidos por meio da compostagem de resíduos orgânicos, o Decreto-Lei nº 103 de 2015, publicado no Diário da República de Portugal, determina valores de parâmetros que condicionam a aplicação dos mesmos com fertilizante. De acordo com a esta lei, deve-se acompanhar o estágio de maturação dos materiais e controlar parâmetros como pH, umidade e temperatura, entre outros, antes da sua aplicação de modo a verificar se já ocorreu ou não a inativação dos microrganismos patogênicos, além de ser necessário controlar por meio de testes pré-estabelecidos, os teores dos nutrientes e de metais na sua composição.

O Decreto-Lei nº 103 de 2015, determina valores limites de metais pesados nos compostos provenientes de resíduos sólidos urbanos compostados, usados como fertilizantes orgânicos para que a sua utilização possa ser segura (Tabela 2). As diferentes classes da tabela, função da concentração diferenciada dos metais, terão também destinos diferenciados.

Tabela 2 - Valores máximos admissíveis dos teores totais de metais pesados na matéria fertilizante com componente orgânica por classe (mg.kg¹ de matéria seca compostada), de acordo com o Decreto-Lei nº 103/2015.

Parâmetro	Matéria Fertilizante			
	Classe I	Classe II	Classe II A	Classe III
Cádmio (Cd)	0,7	1,5	3	5
Chumbo (Pb)	100	150	300	500
Cobre (Cu)	100	200	400	600
Cromio (Cr)	100	150	300	400
Mercúrio (Hg)	0,7	1,5	3	5
Níquel (Ni)	50	100	200	200
Zinco (zn)	200	500	1000	1500

Assim, as classe I e II destinam-se para a agricultura em geral, incluindo hortícolas; a classe IIA destina-se a cultivos de espécies arbóreas e arbustivas e a classe III, por corresponder a um composto com maior concentração em metais pesados, só pode ser aplicado a culturas não direcionadas para alimentação humana e animal (Decreto-Lei 103/2015).

3.2 BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SOLO

O meio ambiente há séculos vem recebendo constantemente cargas de contaminantes provenientes de ações antrópicas, da disposição de resíduos sólidos, deposição atmosférica, práticas agrícolas com uso intensivo de fertilizantes, pesticidas entre outros. A ocorrência de metais no solo pode ser verificada em quantidades variáveis, sobretudo para os elementos essenciais as plantas como ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu) ou molibdênio (Mo). Quando as concentrações são muito elevadas podem causar toxicidade com grandes impactos ambientais (Gallego et al., 2012; Nascentes, 2006).

A disponibilidade de metais pesados no solo pode ser definida a partir de diversos parâmetros e processos analíticos. Segundo Kim et al. (2015), consiste em um processo complexo que ocorre devido a relação entre o tipo de organismo presente no solo, o tipo de exposição e a natureza do metal. Entretanto podem-se considerar as interações químicas entre o metal e os componentes no solo, o pH do meio ou a capacidade que a planta presente tem de regular a absorção do metal em questão (Smith, 2009).

Outra possibilidade de análise consiste em tratar o processo de disponibilidade como um fator mensurável, podendo avaliar-se como uma concentração (mol.kg^{-1}) de metais pesados no solo, nas suas diferentes concentrações presentes nas raízes num determinado período de vida (Warrington e Skogley, 1997), ou como um fluxo ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), onde se mede a capacidade de transporte do metal para um determinado organismo (Shor e Kosson, 2000).

Barber (1995) define como *nutriente disponível* uma parte do nutriente presente numa *pool* de íons no solo que pode mover-se para as raízes da planta durante o processo de crescimento, se estiver suficientemente próximo das raízes. Este autor refere que o termo *biodisponível* restringe o termo *disponível* aos processos de fornecimento de nutrientes a organismos biológicos, nomeadamente às plantas.

A disponibilidade de metais pesados no solo varia de acordo com as propriedades prevalentes no solo, como por exemplo: textura, presença e natureza de óxidos e hidróxidos (ferro, alumínio, manganês), pH, potencial oxidação-redução, teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e concentração de sais e agentes complexantes (Pezzarossa, et al., 2011; Laneiro, 2012; Ribeiro, 2013; Costa, 2015).

Os impactos associados à sua presença no solo podem ser negativos em diferentes proporções, quando ocorrem os fenômenos como lixiviação ou absorção de metais por organismos tais como plantas e seres humanos (Jiang e Xu, 2013). A acumulação dos metais gera preocupação em muitas situações, pois, normalmente os mesmos ficam concentrados na camada superficial do solo (0 – 20 cm), também denominada como área de plantio, tornando-se facilmente acessíveis às raízes das plantas que os absorvem, ou persistem durante anos no local em função de sua mobilidade, podendo ser incorporados de diversas maneiras na cadeia trófica (Abdel-Haleem et al., 2001).

O Decreto-Lei nº 103 de 2015 apresenta uma tabela com os valores máximos de metais pesados admissíveis no solo, que variam em função do pH uma vez que esta característica química do solo determina a biodisponibilidade destes metais (Tabela 3). De uma forma geral, a quantidade máxima admissível no solo aumenta com o aumento do pH uma vez que estes metais tendem a precipitar em condições neutras a alcalinas (Vinhafreitas et al., 2010; Costa, 2015). Em condições de acidez aumenta muito o risco de toxicidade provocada por estes elementos (Mirsal, 2008) porque se mantêm no solo na forma iônica, facilmente assimilada pelas plantas.

Tabela 3 - Valores máximos admissíveis dos teores (totais) de metais pesados nos solos (reportados à matéria seca) que se pretenda aplicar a matéria fertilizante de acordo com o Decreto-Lei nº 103/2015.

Elementos	Valores máximos admissíveis no solo (miligramas por quilograma)		
	$5 \leq \text{pH} \leq 6$	$6 \leq \text{pH} \leq 7$	$\text{pH} \geq 7$
Cádmio (Cd)	0,5	1	1,5
Chumbo (Pb)	50	70	100
Cobre (Cu)	20	50	100
Cromo (Cr)	30	60	100
Mercúrio (Hg)	0,1	0,5	1
Níquel (Ni)	15	50	70
Zinco (Zn)	60	150	200

Para que se possa controlar a quantidade de metais pesados no solo, o Decreto-Lei nº 103 de 2015 estabelece ainda a quantidade máxima anual de metais que pode ser aplicada por unidade de área por ano no solo, valores estes que devem ser considerados no momento da aplicação do composto no solo, a partir do conhecimento prévio da sua composição (Tabela 4).

Tabela 4 - Quantidades máximas de metais pesados que se podem incorporar anualmente nos solos de acordo com o Decreto-Lei nº 103/2015.

Parâmetro	Valor máximo das quantidades que se podem incorporar por ano no solo (gramas por hectare e por ano)
Cádmio (Cd)	30
Chumbo (Pb)	2250
Cobre (Cu)	3000
Cromo (Cr)	3000
Mercúrio (Hg)	30
Níquel (Ni)	900

O fenômeno de *bioacumulação* tem se tornado cada vez mais uma preocupação, uma vez que os metais pesados entram na cadeia alimentar causando danos à saúde (Gallego et al, 2012). Os metais pesados, uma vez lançados juntamente com resíduos, na água, no solo ou no ar, podem ser absorvidos pelos animais e plantas, provocando altos índices de intoxicação ao longo da cadeia alimentar. Os metais pesados não se degradam dentro dos organismos, principalmente dos humanos, provocando doenças graves, que não são perceptíveis a curto prazo (Tavares e Carvalho, 1992). A poluição atmosférica com metais pesados é considerada também uma fonte importante de entrada destes elementos nos ciclos biológicos, e conseqüentemente na cadeia alimentar (Ribeiro, 2013).

3.3 CONDICIONADORES DO SOLO

Um *condicionador do solo* é definido como qualquer material que é usado para reparar danos e ajudar a manter a qualidade do solo (GSST, 2008). Embora contenha quantidades limitadas de nutrientes, é gerido principalmente pelo seu impacto benéfico na natureza biológica, física ou química do solo. O seu potencial pode ainda estar associado a benefícios em diferentes vertentes, relacionados com as propriedades do solo pois a sua aplicação na superfície pode servir como cobertura do solo, resultando no aumentando da capacidade de retenção de umidade e armazenamento de água (Vilela, 2017).

Os condicionadores podem também atuar como reguladores de acidez e alcalinidade, estabilizadores de compostos poluentes e no sequestro de carbono (Silveira et al., 2008). Os condicionadores podem ter origem em materiais orgânicos compostados ou em minerais como rochas fosfatadas, calcário e zeólitos (Zenteno, 2012). Podem ainda ter origem na queima anaeróbia de biomassa num processo denominado de *pirólise* (Lehmann e Joseph, 2009) ou ser sintetizados industrialmente (Caron et al., 2015). Neste trabalho foca-se a atenção sobretudo no biochar e nos zeólitos.

3.3.1 Biochar

A utilização de biomassa queimada como substrato para benefícios da produção de diversas culturas por meio de retenção de água e nutrientes, não é recente. Apenas é recente o uso do termo *biochar*, para designar o condicionador do solo com origem nos solos amazônicos, que desempenha a função de melhoramento da qualidade do solo (Souchie et al., 2011).

Este material ganhou grande importância após identificação da “Terra Preta” na Amazônia, região norte do Brasil, onde existiam diversas tribos há centenas de anos atrás. A Terra Preta foi identificada pela presença de manchas escuras no solo enriquecidas por biomassa carbonizada. Estas áreas possuíam teores de nitrogênio e fósforo três vezes maiores e até dezoito vezes mais matéria orgânica do que as restantes (Nóbrega, 2011, Souchie et al., 2011), originando solos muito férteis.

Estudos recentes sugerem que a estabilidade deste material pode chegar em até mil anos em ambiente natural (Beesley et al., 2010), e representa um elevado potencial de sequestro de dióxido de carbono em escala de bilhões de toneladas, com cerca de 109 toneladas por ano (Lehmann e Joseph, 2009).

O biochar é então um composto rico em carbono, obtido a partir de biomassas diversas como madeira, estrume ou folhas que são submetidas a um ambiente anóxico ou quase anóxico, e a decomposição térmica destes materiais. Este procedimento é similar à produção de carvão, uma das atividades industriais mais antigas da humanidade (Harris, 1999).

O processo de queima de biomassa é, como já foi referido, denominado de *pirólise*, e ocorre sob temperaturas consideradas baixas no ramo industrial, entre 300 e 600 graus Celsius. Quando realizada de maneira lenta, a pirólise tem seu rendimento considerado superior e obtém-se um produto com altos índices de porosidade, além de manter características do seu material de origem que auxiliam na estabilização de componentes do solo (Nóbrega, 2011; Soudek et al., 2014).

Possui como vantagens seu processo produtivo simplificado, não havendo necessidade de lugares com estrutura complexa, e reutiliza materiais considerados resíduos sem utilidade ou subprodutos que iriam para o aterro, possibilitando uma maior vida útil dos mesmos (Nóbrega, 2011).

Outra vertente de aplicação para o biochar é a área de gestão ambiental, uma vez que sua gama de aplicações na área de remediação é vasta, destacando-se quatro aspectos principais: melhoria das características do solo, visando sua maior produtividade com redução de poluição; gestão de resíduos; mitigação da mudança climática e produção de energia (Figura 5). Tais aplicações resultam em benefícios no âmbito social, ambiental e econômico (Lehmann e Joseph, 2009).



Figura 5 - Motivos para implementar a tecnologia do biochar. Adaptado de Lehmann e Joseph, (2009).

Estas áreas de atuação do biochar têm sido objeto de pesquisa atual (Aller, 2016). De acordo com Dispenza et al. (2016) sua aplicação para cultivo de espécies arbóreas aumenta em cerca de 40% o crescimento das plantas, além de melhorar a absorção de nutrientes e controlar o pH, por exemplo. No âmbito das alterações climáticas, os estudos sobre reservatórios de carbono no solo são promissores, visto que a durabilidade do biochar é de longo prazo. Além disso, após a pirólise, produzem-se subprodutos líquidos e gasosos que podem ser utilizados como fontes de energia, outra alternativa à origem fóssil (Nóbrega, 2011).

Outro âmbito de aplicação é a melhoria da fertilidade do solo, por exemplo, ou o aumento dos nutrientes no mesmo, já que a introdução do biochar no solo possibilita a obtenção de um agrossistema mais sustentável pelo aumento da sua capacidade de retenção de nutrientes. O biochar oferece uma nova oportunidade para a melhoria dos recursos já existentes, sem que haja necessidade de extração de mais matéria-prima, despertando assim o interesse e o senso de consumo consciente dos recursos ambientais (Lehmann e Joseph, 2009).

Essas possibilidades de uso do biochar, fazem com que investigadores vejam um novo patamar para sua evolução e para a sua introdução em larga escala nos diversos ramos

de aplicação, podendo desencadear o que se chama “a revolução verde” (Tilman, 1998). Assim, o bichar pode ser visto como uma valiosa adição que facilita o desenvolvimento de uso do solo.

De entre as inúmeras atividades relacionadas com o uso de biochar, as mais conhecidas são então relacionados com a agricultura e a descontaminação: por exemplo, aplicação como aditivo para fertilidade do solo, fitorremediação para retirada de contaminantes da água, do solo e ar, imobilizador de poluentes lixiviáveis, produção de biogás, catalisador em fermentadores de biomassa (Schmidt, 2012), agente mitigador das alterações climáticas por contribuir para a captura de carbono (Aller, 2016).

A intensidade dos efeitos associados à aplicação de biochar aos solos está muito dependente das suas propriedades. A primeira propriedade é a sua estrutura uma vez que depende de uma combinação de fatores relacionados com as alterações que são provocadas na estrutura do material originário durante o processo e condições de pirólise (Aller, 2016). A temperatura de carbonização mais comum, é por volta de 600 °C ou superior, uma vez que a esta temperatura, são retirados da estrutura da biomassa os compostos que não são carbono, resultando no aumento da concentração deste elemento no biochar.

A eficiência deste produto também depende da sua granulometria e esta depende do material originário. Biomassa com baixo teor em lenhina (resíduos orgânicos e estrumes) associada à pirólise rápida a elevada temperatura e baixa pressão origina biochar de partículas finas. Caso contrário, o biochar grosseiro é obtido a partir de biomassa rica em lenhina com pirolise lenta a temperatura mais baixa e pressão elevada (Aller, 2016).

A superfície específica e a porosidade (resultantes do tipo de pirólise) são indicadores da taxa de adsorção de nutrientes pelo biochar quando adicionado ao solo (Cabreira Mesa e Spokas, 2011). Ainda com relação a sua superfície específica e porosidade, as propriedades físicas do solo podem também ser modificadas pela aplicação de biochar: pode aumentar a capacidade de retenção de água, o arejamento e a capacidade de troca catiônica. De acordo com Githinji (2014) o efeito do biochar nestas propriedades pode ser mais evidente em texturas arenosas do que em outro tipo de texturas.

3.3.2 Zeólitos

Os zeólitos são uma classe de minerais, descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Cronsted, que constatou a sua capacidade de liberação de água quando submetidos a aquecimento, de maneira tão intensa que pareciam estar em fusão. Seu nome tem origem do grego Zeo “ferver” e Lithos “rocha”, resultando assim na denominação *zeólitos* (Figueiredo, 2007).

No âmbito químico, essas estruturas minerais são consideradas silicatos cristalinos, de estrutura tridimensional (Si, Al) O₄, constituídos por átomos ligados entre si por pontes de oxigênio (van Bekkum et al., 1991). A presença de Al³⁺ no lugar de Si⁴⁺ na estrutura dá origem a uma deficiência de carga positiva. A carga negativa líquida é balanceada por cations, maioritariamente pelos cátions Na⁺, K⁺ e Ca²⁺. Assim, a capacidade de troca catiônica (CTC) teórica do mineral é, sobretudo, uma função da densidade de carga da estrutura aniônica, isto é, do grau de substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ na estrutura tetraédrica. Quanto maior for a presença de Al³⁺, mais cations são necessários para manter a neutralidade elétrica e, conseqüentemente, maior a CTC. (Pabalan e Bertetti, 2001).

Na estrutura dos zeólitos existem cavidades ocupadas por íons e moléculas de água, e ambos possuem livre movimento, permitindo a troca iônica e hidratação reversível (Figura 6) (Aguiar e Novaes, 2002). Estas propriedades fazem com que este material tenha sido já amplamente usado na recuperação ou remediação ambiental (Atoguchi et al., 2004; Misaelides, 2011). À semelhança do interesse pelo biochar neste âmbito, também a utilização dos zeólitos tem sido muito centrada na imobilização de substâncias, pois possibilita a oxidação de poluentes orgânicos em meio líquido e a adsorção no solo.

Entre os anos de 1949 e 1954 foram produzidos zeólitos sintéticos, que rapidamente foram incorporados nos setores comerciais como, por exemplo, na purificação do ar, separação e secagem de gases, catalisadores de reações diversas e permutadores de íons (van Bekkum et al., 1991).

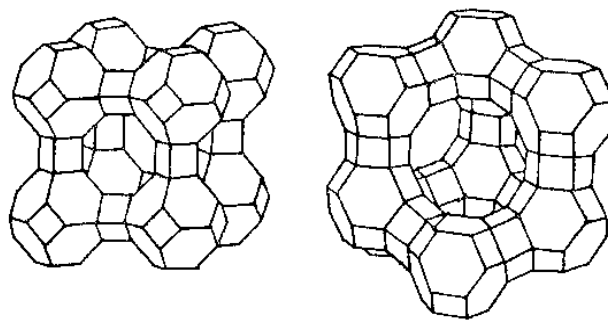


Figura 6 - Exemplo de estrutura de zeólitos. **Aguiar e Novaes (2002).**

Os zeólitos não são geologicamente o grupo dos minerais mais abundantes, mas o interesse por suas estruturas cristalinas é o que desperta mais interesse quando comparado a de qualquer outro grupo de minerais. Seus vazios despertam ainda mais interesse, uma vez que variam conforme sua estrutura (Figura 7), ocasionando inúmeras possibilidades de utilização e áreas de aplicação (Bish e Ming, 2001).

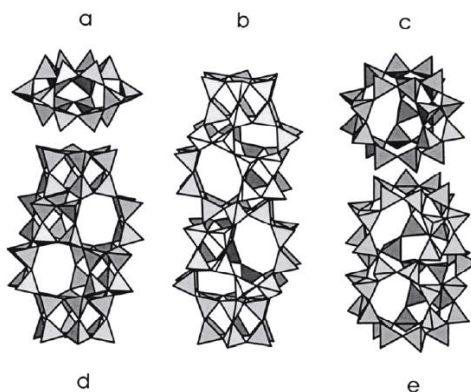


Figura 7 - Variação de vazios nas estruturas de zeólitos. **Bish e Ming (2001).**

Recentemente, outras utilizações dos zeólitos estão relacionadas com o seu uso no solo e na agricultura, devido a sua excepcional capacidade de troca de íons. Esta propriedade, em conjunto com sua estrutura porosa, proporciona às culturas um reservatório de água permanente nas raízes além de evitar perdas de nutrientes, pois possuem a função de transporte, estabilização e regulação dos nutrientes sendo disponibilizados apenas quando necessário (Polat et al., 2004).

3.3.3. Composto de RSU

A aplicação de RSU compostado em solos agrícolas como fertilizante tem sido visto como uma forma de aumentar o ciclo de vida útil de resíduos. O composto de RSU pode ser visto como um condicionador na medida em que contribui para aumentar a disponibilidade de nutrientes no solo e para melhorar características físicas e químicas do solo. A matéria orgânica estabilizada (húmus) contribui para a retenção de 50-90% dos íons que podem ser usados pelas plantas na camada mais superficial do solo. Esta capacidade de retenção contribui para a diminuição das perdas destes íons por lixiviação. Além disso, aumenta a capacidade de retenção de água dos solos e reduz a excessiva adesividade dos solos argilosos, entre outros efeitos benéficos (Weil e Brady, 2017). Assim, a presença deste componente no solo pode conferir propriedades de qualidade. No entanto, a matéria orgânica proveniente de resíduos sólidos compostados só pode ser aplicada em solos agrícolas se contiver metais pesados abaixo dos níveis permitidos por lei (Deepesh et al., 2016).

O Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho da República Portuguesa classifica este tipo de compostos de acordo com o seu teor de metais pesados e apresenta regras de aplicação de acordo com essa classificação (Tabela 5).

Tabela 5 - Utilização de matéria fertilizante de acordo com a classe, de acordo com o Decreto-Lei nº 103/2015.

Classe de matéria fertilizante	Utilização
Classe I e II	<ul style="list-style-type: none">•Agricultura.
Classe IIA	<ul style="list-style-type: none">•Culturas agrícolas arbóreas e arbustivas nomeadamente pomares, olivais e vinhas;•Espécies silvícolas
Classe III	<ul style="list-style-type: none">•Solo onde não se pretenda implantar culturas destinadas à alimentação urbana e animal;•Cobertura final de aterros e lixeiras, predeiras e minas, tendo em vista a restauração da paisagem;•Cobertura de valas e taludes, no caso da construção de estradas (integração da paisagem);•Fertilização de solos destinados a silvicultura (espécies cujo o fruto não se destine à alimentação humana ou animal);•Culturas bioenergéticas;•Jardinagem, produção florícola (excluem-se culturas edíveis);•Campos de futebol e golfe.

A classe I é normalmente atribuída a compostos provenientes de resíduos orgânicos recolhidos de forma seletiva, sem contato com contaminantes da recolha indiferenciada, e pode ser aplicada em hortícolas. A fração orgânica da recolha indiferenciada compostada tem várias classes e, em geral, não possui classificação que permita a sua utilização em hortícolas (Tabela 2 e 5)(Decreto-Lei 103/2015).

A sua aplicação, embora com potenciais vantagens para o desenvolvimento das plantas, deve ser criteriosa e depende do conhecimento da sua composição. Embora o RSU seja de fato um condicionador do solo, neste trabalho é usado como um potenciador de contaminação do solo (ponto 4.3).

3.4 INDICADORES DE BIOACUMULAÇÃO

A *bioacumulação* representa um indicador da exposição química dos organismos a ambientes poluídos (Luoma e Rainbow, 2005) que resulta na acumulação de poluentes no interior das células.

Para melhor compreender a disponibilidade de metais pesados no solo, deve-se levar em consideração a dinâmica em que os mesmos são acumulados nas plantas, por exemplo, para melhor identificar a difusão do impacto ambiental que pode ser causado após a sua aplicação ao solo (Piccolo, 1989). A absorção das plantas é umas das principais rotas de entrada dos metais pesados na cadeia alimentar. As espécies olerícolas, para as quais o sistema de exploração é baseado no cultivo intenso e contínuo, possuem grande capacidade de extração de elementos no solo, e podem indicar se o mesmo está ou não em condições adequadas (Nascentes, 1998).

Ainda que as plantas tenham capacidade de adaptação a diferentes concentrações de metais pesados, a sua acumulação deve ser considerada um problema. Todas as plantas podem absorver metais pesados, em diferentes porcentagens de acordo com sua origem vegetal. Assim, classificam-se em três categorias: as *excluseras*, que possuem a capacidade de imobilizar os metais fazendo com que não haja deslocamento das raízes para a parte aérea; as *acumuladoras*, que absorvem os metais em formas não tóxicas na sua biomassa; e as *indicadoras*, que refletem a concentração dos compostos tóxicos do solo em seus tecidos

(Baker, 1981; Lopes, 2014). Na Tabela 6 são representadas espécies com potencial de acumulação de metais.

Tabela 6 - Níveis de absorção de metais pesados nos tecidos das plantas de acordo com Lester (1987).

Absorção alta	Absorção moderada	Absorção baixa	Absorção muito baixa
Alface	Couve	Repolho	Feijão
Espinafre	Beterraba (raiz)	Brócolis	Ervilha
Acelga	Nabo (raiz)	Couve-flor	Tomate
Escarola	Mostarda	Couve-de-bruxelas	Pimenta
Abobrinha	Batata	Aipo	
Nabo (folhas)	Cebola		
Beterraba (folhas)	Rabanete		
Cenoura			

No cultivo de hortícolas, destaca-se a alface como uma das hortaliças mais produzidas, devido ao seu elevado consumo aliado ao alto valor nutricional, benéfico para a saúde, e seu preço acessível. Por este motivo, trata-se de uma cultura que é frequentemente sujeita ao controle do seu teor em contaminantes, uma vez que seu consumo pode ser feito “in natura”, devido a uma preocupação com a segurança alimentar e qualidade do produto (Silva et al., 2017). Constata-se ainda que se trata de uma cultura com um elevado potencial de acumulação de metais nas suas folhas (Smical et al., 2008, Sampaio et al., 2009; Lopes, 2014), sendo, por isso, usada com regularidade em ensaios de biodisponibilidade de metais no solo (Ramos e Pinto, 2008; Smical et al., 2008).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO EDAFO-CLIMÁTICA

4.1.1 Caracterização do clima

O ensaio decorreu na área das estufas do Instituto Politécnico de Bragança – IPB (Norte de Portugal), com coordenadas $41^{\circ}47'48,8''\text{N}$ e $6^{\circ}45'43,5''\text{W}$ e altitude de 674m. Esta região apresenta temperatura média anual de $12,7^{\circ}\text{C}$, no mês mais quente, agosto, e temperatura média de 29°C . No mês mais frio, janeiro, a temperatura média é de $3,9^{\circ}\text{C}$. A precipitação média anual é de 744mm, tendo o mês mais chuvoso (janeiro) uma média de 100 mm e o mais seco (agosto) 14 mm. Segundo a classificação de Koppen, Bragança possui clima do tipo Csb (clima temperado com verão seco e suave) (IPMA, 2018).

4.1.2 Caracterização do solo

O solo usado na experiência é um regossolo eutrício de origem coluvial, de textura franco-limosa. Foi coletado por duas vezes para dois ensaios, em locais próximos entre si, a uma profundidade de 0-20 cm, separando-o de toda vegetação rasteira e partículas de maiores dimensões contidas nele. Foi crivado em malha 4 mm e armazenado em um recipiente adequado para transposição em vasos. As suas principais características físico-químicas são apresentadas no Tabela 7.

Tabela 7 - Características físico-químicas iniciais do solo

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

M.O. – Matéria Orgânica; Solo E1 – solo usado no ensaio 1 com RSU; Solo E2 – Solo usado no ensaio que levou aplicação de uma solução de metais pesados (ver ponto 4.3).

4.2 CARATERIZAÇÃO DOS CONDICIONADORES

4.2.1 RSU

O RSU utilizado neste estudo é proveniente da empresa portuguesa Resíduos do Nordeste, empresa intermunicipal que faz a recolha dos resíduos sólidos urbanos indiferenciados em 12 municípios do nordeste transmontano. Após a recolha, a empresa separa os resíduos valorizáveis e separa também a fração orgânica. A fração mais fina (inferior a 10 mm) segue para uma Unidade de Tratamento Mecânico e Biológico para produção de biogás e a fração de maiores dimensões segue para o processo de compostagem, onde passa por mais procedimentos de separação, com o intuito de retirar plásticos e outros tipos de resíduos para que a qualidade do composto ao final do processo não seja muito comprometida. O produto final tem a classificação IIA e é comercializado na região, sendo aplicado em culturas plurianuais (arbóreas e arbustivas). As principais características do produto usado encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Características dos condicionadores do solo

Propriedade	RSU	Biochar	Zeólitos
Umidade (%)	28,00	33,00	3,29
pH	7,75	9,16	6,610
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	4500,00	948,00	53,40
C (%)	24,70	51,76	2,10
N (%)	1,57	0,50	0,00
C/N	15,73	103,52	-
Matéria Orgânica (%)	42,48	89,02	-
P ₂ O ₅ (%)	1,22	-	0,09
K ₂ O (%)	1,90	-	1,49
CaO (%)	9,40	-	5,78
MgO (%)	1,30	-	0,92
B (mg kg^{-1})	74,40	-	0,41
Cu (mg kg^{-1})	247,70	-	-
Zn (mg kg^{-1})	475,40	-	-
Ni (mg kg^{-1})	115,00	-	-
Pb (mg kg^{-1})	147,90	-	-
Cd (mg kg^{-1})	2,50	-	-

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados dois ensaios, para o estudo do efeito da aplicação de Biochar e Zeólitos, individualmente e em conjunto, na biodisponibilidade de metais pesados. O primeiro ensaio teve como fonte de metais um RSU aplicado ao solo no início da experiência e teve dois ciclos de alface (inverno e primavera). O segundo ensaio decorreu na primavera e a fonte de metais foi uma solução preparada para aplicação ao solo. Neste ensaio decorreu um ciclo de alface. Os detalhes das experiências são apresentados de seguida.

4.3.1. Ensaio 1

Neste ensaio foram utilizadas combinações de solo, condicionadores do solo (biochar e zeólitos), RSU contendo metais, a fim de contemplar todas as possibilidades e isolar o efeito de biochar e zeólitos na remoção dos metais pesados contidos no RSU. Consiste em um experimento completamente casualizado com os seguintes nove tratamentos:

- 1. Solo natural (**S**)
- 2. Solo com adubação de base, constituída por macro e micronutrientes (**S-N**)
- 3. Solo com adubação de base mais RSU (**S-N-RSU**)
- 4. Solo com adubação de base e com Biochar (**S-N-B**)

- 5. Solo com adubação de base e com Zeólitos (**S-N-Z**)
- 6. Solo com adubação de base, com RSU e Biochar (**S-N-RSU-B**)
- 7. Solo com adubação de base, com RSU e Zeólitos (Z), (**S-N-RSU-Z**)
- 8. Solo com adubação de base, com Biochar e Zeólitos (**S-N-BZ**)
- 9. Solo com adubação de base, com RSU, Biochar e Zeólitos (**S-N-RSU-BZ**).

De cada tratamento foram preparados vasos com 3 kg do solo E1 (Tabela 6) com 4 repetições. No total estabeleceram-se 9 tratamentos com 4 repetições, num total de 36 vasos. O esquema do ensaio encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Delineamento do Ensaio 1

Tratamentos	Solo (S)	Nutrientes minerais (N)	RSU (RSU)	Biochar (B)	Zeólitos (Z)
S	X				
S-N	X	X			
S-N-B	X	X		X	
S-N-Z	X	X			X
S-N-BZ	X	X		X	X
S-N-RSU	X	X	X		
S-N-RSU-B	X	X	X	X	
S-N-RSU-Z	X	X	X		X
S-N-RSU-BZ	X	X	X	X	X

S: Solo; S-N: Solo + Nutrientes; S-N-RSU: Solo + Nutrientes + RSU; S-N-B: Solo + Nutrientes + Biochar; S-N-Z: Solo + Nutrientes + Zeólitos; S-N-RSU-B: Solo + Nutrientes + RSU + Biochar; S-N-RSU-Z: Solo + Nutrientes + RSU + Zeólitos; S-N-BZ: Solo + Nutrientes + Biochar + Zeólitos; S-N-RSU-BZ: Solo + Nutrientes + RSU + Biochar + Zeólitos.

De acordo com a legislação portuguesa, mais concretamente o Decreto-Lei 103/2015, o RSU de classe II pode ser aplicado na quantidade de 10 ton.ha⁻¹ a culturas arbóreas e arbustivas. Neste trabalho, aplicou-se uma quantidade superior para potenciar algum efeito de toxicidade (40 gramas de RSU por vaso, um equivalente a 26,7 ton.ha⁻¹, uma quantidade quase 3 vezes superior ao permitido neste tipo de culturas.

Estimou-se que em um hectare em 20 cm existem aproximadamente 2 000 000 kg de solo (Rowell, 1994), valor a partir do qual se calculou a quantidade de RSU a aplicar em cada vaso de 3 kg, tendo-se aplicado a cada vaso 40 gramas de RSU compostado, equivalente a 26,7 ton.ha⁻¹ de RSU. Esta quantidade elevada teve como objetivo acentuar o efeito potencialmente contaminante, de forma a sublinhar o efeito dos condicionadores.

De acordo com a International Biochar Initiative (IBI), a quantidade de biochar a aplicar ao solo pode variar entre 5 e 50 ton.ha⁻¹ (Major, 2010). Neste trabalho foram aplicadas 20 gramas/vaso, o que corresponde a cerca de 13,3 ton.ha⁻¹, tomando como base os pressupostos de cálculo já referidos (Rowell, 1994) A quantidade de zeólitos aplicada foi também equivalente a 13,3 ton.ha⁻¹, seguindo de perto as quantidades sugeridas por Milosevic e Milosevic (2009) em torno de 10 ton.ha⁻¹.

A adubação de base foi constituída por 4,5 gramas do adubo 10-10-10 (10% de N, 10% de P₂O₅ e 10% K₂O) por cada vaso, situação habitual em ensaios em vasos para que estes nutrientes não sejam limitantes (Allen et al., 1976). Foram aplicadas 150 mg de N, P₂O₅ e K₂O por cada kg de solo. Os restantes nutrientes (macro e micronutrients) foram complementados com base num produto comercial usado para fertirrigação, sem azoto, fósforo e potássio. Os elementos foram adicionados em solução de acordo com as instruções de uso na embalagem. Trata-se do produto commercial OligoMag da marca ORGANIHUM.

As alfaces (*Lactuca sativa* L.) usadas no 1º ciclo eram plantas de viveiro prontas para transplantação, da variedade frisada de coloração roxa. No segundo ciclo foi usada a alface da variedade frisada, mas verde. No primeiro ciclo, a plantação ocorreu em 3 de outubro de 2017 e as plantas foram coletadas no dia 5 de dezembro de 2017. No segundo ciclo de alface, iniciado em 19 de março de 2018, não foi aplicado qualquer fertilizante ao solo. Apenas se procedeu à rega das plantas. Esta parte do ensaio 1 teve com o objetivo avaliar o efeito de cada condicionador na disponibilidade dos nutrientes e dos metais pesados a longo prazo.

4.3.2 Ensaio 2

Em 19 de março de 2018 foi instalado um segundo ensaio que decorreu em simultâneo com o ensaio 1. A principal diferença foi eliminar o RSU desta experiência e introduzir uma solução concentrada em metais pesados, níquel (Ni), chumbo (Pb), crômio (Cr) e cádio (Cd), em concentrações 5 vezes superiores às quantidades máximas permitidas por legislação (Decreto-Lei nº 103 de 2015) para cada um dos metais. As quantidades de metais pesados que foram aplicadas estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Solução metálica por vaso de tratamento

Elemento	Limite do DL n° 103 de 2015 (g.ha ⁻¹)	Quantidade por vaso de 3kg (mg)
Cd	30	0,23 (150 g ha ⁻¹)
Cr	2250	16,87 (11246 g ha ⁻¹)
Ni	3000	22,50 (15000 g ha ⁻¹)
Pb	900	6,75 (4500 g ha ⁻¹)

Entre parênteses indica-se o equivalente aplicado por hectare.

Ambos os ensaios tiveram coleta em 05 de maio de 2018. Cada ciclo teve uma duração média de 55 dias, afim de ter biomassa suficiente para ser posteriormente analisada. A solução de metais foi aplicada a todos os vasos com exceção do tratamento testemunha, de acordo com o esquema expresso na Tabela 11.

Tabela 11 – Delineamento do Ensaio 2

Tratamentos	Solo	Nutrientes essenciais	Metais Pesados	Biochar	Zeólitos
S	X				
S-N	X	X			
S-N-MP	X	X	X		
S-N-MP-B	X	X	X	X	
S-N-MP-Z	X	X	X		X
S-N-MP-BZ	X	X	X	X	X

S: Solo sem aplicação de fertilizantes ou condicionadores; S-N: Solo com aplicação de nutrientes na mesma proporção que a aplicada no 1º ciclo do ensaio 1; S-N-MP: Solo com aplicação de nutrientes e uma solução de metais pesados; S-N-MP-B: Solo com aplicação de nutrientes, solução de metais pesados e biochar na quantidade do 1º ciclo de alface do ensaio 1; S-N-MP-Z: Solo com aplicação de nutrientes, solução de metais pesados e zeólitos na quantidade do 1º ciclo de alface do ensaio 1; S-N-MP-BZ: Solo com aplicação de nutrientes, solução de metais pesados, biochar e zeólitos na quantidade do 1º ciclo de alface do ensaio 1.

4.4 DETERMINAÇÕES

4.4.1. Biomassa

Em cada ciclo de alface foi registrada a biomassa das alfaces, depois de secas numa estufa MEMMERT com ventilação forçada, regulada a 65°C até peso constante. No ensaio 2 foram recuperadas as raízes que também foram secas e moídas para posterior análise elementar. A biomassa das alfaces foi moída num moinho Cyclotec 1030 da marca FOSS.

As raízes, por serem de pequena dimensão, foram moídas em almofariz para minimizar perdas.

4.4.2. Leituras SPAD

O SPAD 502 (*Soil Plant Analysis Development*) é um aparelho que mede a transmitância da luz através das folhas das plantas, fornecendo a intensidade de sua coloração do verde (clorofila). Sua unidade de medição é adimensional. É utilizado como indicador do estado do nitrogênio na planta, bem como indicador de desequilíbrios nutritivos e de iluminação (Kassoma et al., 2005). Afonso et al., (2018) usaram este equipamento para diagnosticar o estado nutricional azotado de pomares, embora chamem a atenção para a necessidade de estabelecimento de níveis críticos das diferentes culturas bem como o estabelecimento de datas de amostragem uma vez que há variação na concentração dos nutrientes ao longo do seu ciclo vegetativo.

4.4.2. Análises

4.4.2.1 Sintomatologia visual

Para o acompanhamento do crescimento das alfaces, foi feito o registro fotográfico semanalmente, a fim de avaliar mudanças em sua aparência, estrutural e de crescimento. A observação do aspecto das plantas constitui o primeiro processo de avaliação do sucesso da cultura.

4.4.2.2 Análises ao Solo

Na Tabela 12 apresenta-se a listagem das análises feitas ao longo do estudo, com base na necessidade de caracterização das suas propriedades químicas após a aplicação dos produtos em ensaio.

Tabela 12 - Análises laboratoriais no solo durante o estudo

Análises	Métodos	Referência
Textura	Pipeta de Robinson	Van Reeuwijk. 2002
P ₂ O ₅ e K ₂ O	Égner-Riehm	Almeida, L.A.V., Balbino, L.R. 1960
pH(H ₂ O)	m/v (1/2,5)	Van Reeuwijk. 2002
Matéria orgânica	Walkley-Black	Van Reeuwijk. 2002
CTC	Acetato de Amônio pH 7.0	Van Reeuwijk. 2002
Micronutrientes (Fe, Cu, Zn, Mn)	Ácido Acético + EDTA	Lakanen, E., & Ervio, R. 1971.
Micronutriente (B)	Água fervente + Azometina-H	Keren, R. 1996
Metais Pesado (Ni, Pb, Cr, Cd)	Ácido Acético + EDTA	Lakanen, E., & Ervio, R., 1971.

Fósforo e potássio

Na determinação das formas solúveis de P e K do solo, estas foram extraídas por uma combinação de lactato de amônia e ácido acético, em um pH de 3,7. O fosfato é determinado colorimetricamente com o método de molibdato de amônio azul, juntamente com o agente redutor, ácido ascórbico.

pH

O pH foi obtido por medição potenciométrica da suspensão sobrenadante de uma mistura de 1:2,5 da amostra: líquido.

Determinação da matéria orgânica pelo método Walkley-Black

O método escolhido para a matéria orgânica foi o de Walkley-Black, onde se determina inicialmente o carbono facilmente oxidável por meio da adição da mistura de dicromato de potássio e ácido sulfúrico ao solo. O dicromato residual desta reação é titulado com sulfato de ferro na presença do indicador fenantrolina. O teor de matéria orgânica é convertido pelo fator de conversão baseado no teor médio de carbono na matéria orgânica do solo, cerca de 58% (Van Reeuwijk, 2002).

Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica consiste na extração por acetado de amônio, ajustada a um pH 7, de Ca, Mg, K e Na da amostra. Ca e Mg são determinados medidos por AAS (Espectrometria de absorção atômica) e o K e Na são determinados pela metodologia FES (Espectrometria por emissão de chama) (Van Reeuwijk, 2002).

Disponibilidade de micronutrientes e metais pesados no solo

Os elementos são extraídos na presença da solução de acetado de amônio, ácido acético e EDTA, e medidos por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Determinação do teor de boro no solo

A extração do boro no solo se dá pelo método de água quente, com determinação por calorimetria. A extração é feita por meio de bolsas seladas com CaCl_2 a 0,01M com o intuito de mitigar os erros em função da coloração amarela. Posteriormente os extratos são misturados com azometina-H, agente complexante de B(OH)_3 em meio aquoso.

4.4.2.3 Análises de tecidos vegetais

Metais

Após a realização prévia de uma digestão nítrica das amostras, em um aparelho microondas, CEM MARS XPRESS, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica os elementos catiônicos, como, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Cd, Ni, Cr. Já o fósforo contido nas amostras foi determinado por colorimetria com o método de molibdato de amônio azul com ácido ascórbico com agente redutor (Walinga et al., 1989) usando um espectrofotometro UV/VIS.

Determinação do nitrogênio Kjeldahl

Para a determinação do nitrogênio Kjeldahl, o procedimento consiste em quantificar o N total, envolvendo duas etapas: primeiramente se converte N orgânico em N amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) e sua determinação por meio da digestão. Por aquecimento a 400°C , 1g de amostra em presença de 15 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que promove a oxidação e um catalisador que aumenta as taxas de oxidação da matéria orgânica, ocorre a digestão. Na digestão do $\text{NH}_4^+\text{-N}$ é determinado por recolhimento de NH_3 liberado durante a destilação do digerido e análise do destilado por ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) por procedimento tritimétrico (Bremner, 1996).

4.4.2.4. Análise estatística

Os dados foram submetidos a análise de variância no programa JPM 7. Quando ocorreram diferenças significativas as médias foram separadas pelo teste de comparação múltipla de médias Tukey (HSD ($\alpha = 0,05$)).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIO 1

5.1.1. Produção de biomassa das alfices do Ensaio 1

Na Figura 8 apresenta-se a produção de matéria seca dos dois ciclos de alface no ensaio onde foi aplicado RSU. No primeiro ciclo, a produção variou entre 1,51 gramas no tratamento S e 5,37 gramas no tratamento S-N-B. A produção foi significativamente inferior no tratamento sem aplicação de qualquer fator de produção (fertilizantes e condicionadores).

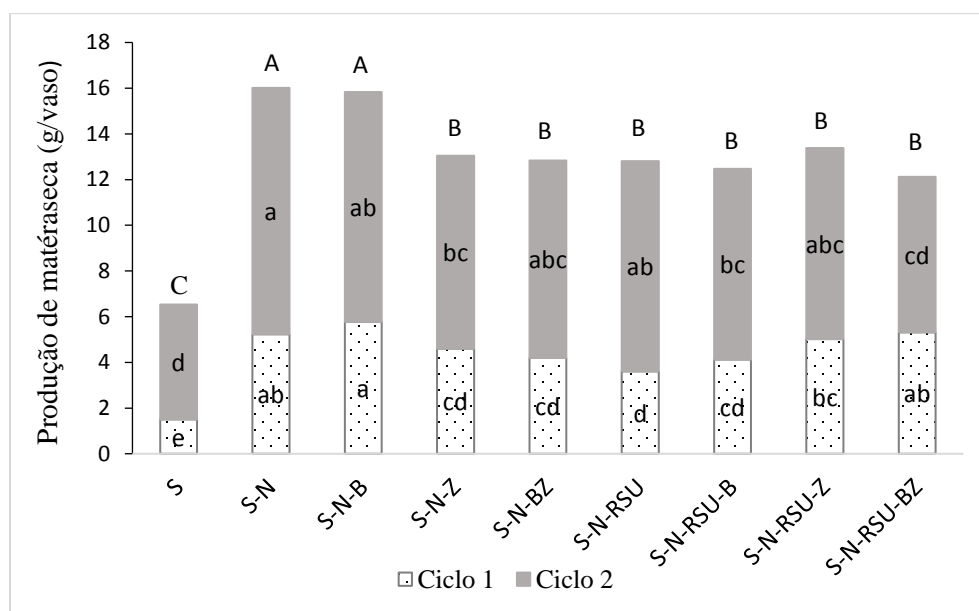


Figura 8 - Produção de matéria seca nas alfices nos ciclos 1 e 2 com RSU.

Letras minúsculas no interior e minúsculas sobre as colunas refletem os resultados da análise de variância e do teste de médias de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$), respectivamente para a produção de matéria seca individual de cada ciclo e para a soma da matéria seca dos dois ciclos de alface. Médias seguidas da mesma letra não são significativamente diferentes.

No segundo ciclo a produção variou entre 10,79 gramas por vaso obtidas no tratamento S-N e 5,02 no tratamento sem aplicação de qualquer fertilizante. Na modalidade testemunha (S) a produção também foi significativamente mais baixa relativamente aos restantes dos tratamentos. A modalidade S-N apresentou uma produção significativamente superior aos tratamentos S-N-RSU-B, S-N-RSU-BZ e S-N-Z. Aparentemente não se verificou um padrão consistente nas diferenças entre a produção. No geral, a produção foi

mais elevada no segundo ciclo, sobretudo devido às condições ambientais agora mais favoráveis pela temperatura mais elevada e maior intensidade luminosa.

No conjunto dos dois ciclos, ou seja, considerando a produção acumulada dos dois ciclos (letras maiúsculas no topo das barras), o que sobressai é a menor produção na modalidade testemunha (S) e as produções significativamente mais elevadas nas modalidades com aplicação de nutrientes isoladamente e em combinação com biochar (S-N e S-N-B). No restante das modalidades não se verificaram diferenças significativas, apesar do acréscimo suplementar de nutrientes no RSU. Parece haver um efeito depressivo generalizado associado não só à aplicação dos condicionadores biochar e zeólitos, mas também à aplicação de RSU.

Na Figura 9A, pode observar-se o aspecto das alfaces na semana da coleta em dezembro de 2017. A fila de 4 alfaces menos desenvolvidas (parte inferior da foto) corresponde ao tratamento S. O tratamento que levou nutrientes e biochar (S-N-B) teve uma produção significativamente superior a S-N-BZ, S-N-RSU-B, S-N-RSU-Z e S-N-Z. Na Figura 9B mostra-se o aspecto das alfaces do segundo ciclo.

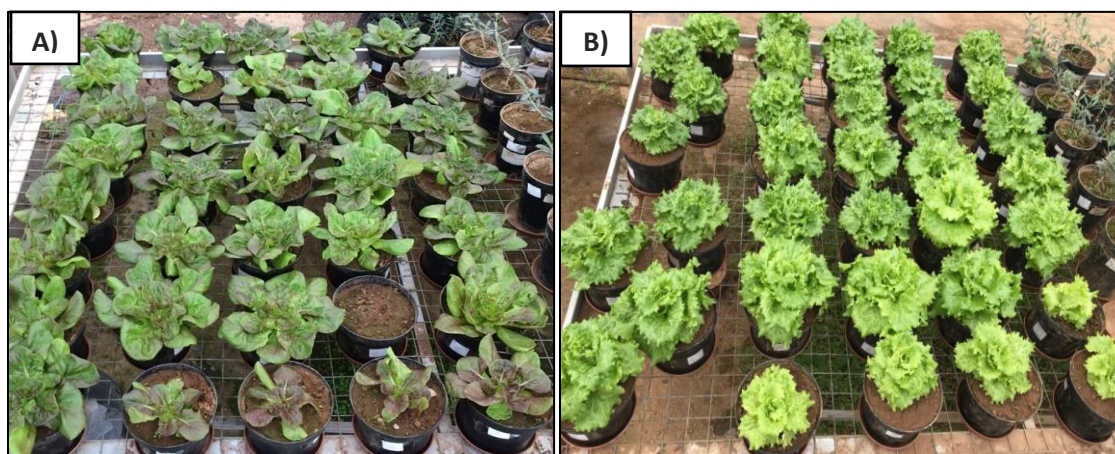


Figura 9 - Alfaces dos ciclos A) 1 e B) 2 do experimento com RSU.

5.1.2. Valores SPAD

Como já foi referido, o recurso a aparelhos portáteis como o SPAD 502 pode dar indicação instantânea do estado nutricional do nitrogênio. Estas leituras só foram efetuadas no segundo ciclo de alface, na fase em que o crescimento das plantas foi mais favorável.

Na Figura 10 pode observar-se o padrão das leituras, ou seja, o estado do nitrogênio das alfaces. As leituras variaram entre 17,53 na modalidade S e 32,63 na modalidade S-N-Z.

O valor mais baixo verificou-se em S, consequência da menor absorção de nitrogênio. Embora o tratamento S-N tenha apresentado a produção mais elevada, o valor SPAD foi significativamente mais baixo do que os valores de S-N-B, S-N-BZ, S-N-RSU-BZ, S-N-RSU-Z e S-N-Z. A maior produção pode ter resultado num efeito de diluição do nitrogênio na biomassa, resultando numa menor concentração de clorofila e conseqüente menor intensidade da cor verde.

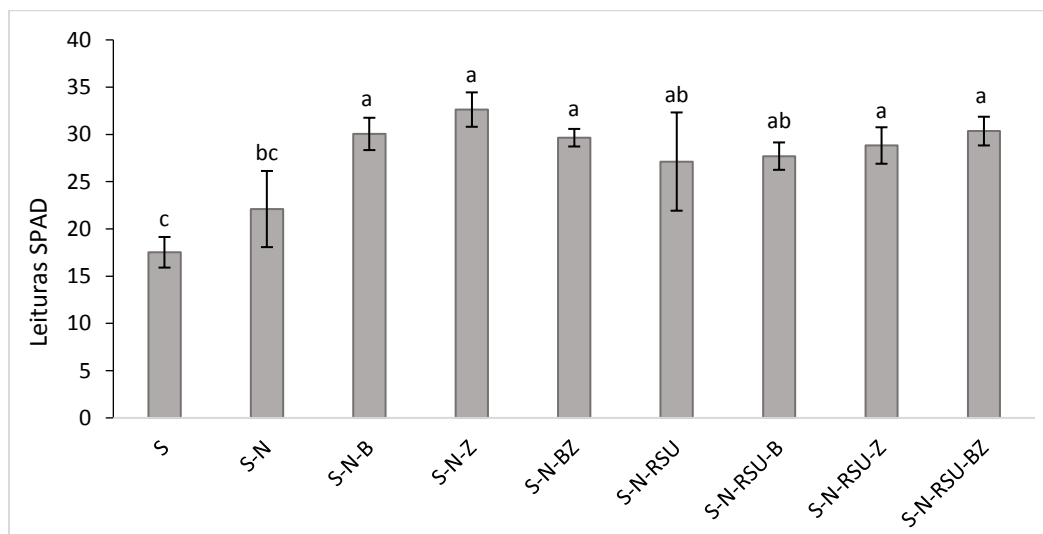


Figura 10 - Variação na intensidade da cor verde para o segundo ciclo, avaliada pelo equipamento SPAD 502. Letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.1.3 Macronutrientes nos tecidos do Ensaio 1

As concentrações adequadas dos nutrientes na biomassa das alfaces encontram-se publicadas em vários documentos. Na Tabela 13 mostra-se os valores publicados por LQARS (2006), um documento oficial de Portugal, e por Bryson et al. (2014), um documento de referência internacional.

Tabela 13 - Valores de referência para macronutrientes em alfices (%).

	Macronutrientes (%)				
	N	P	K	Ca	Mg
LQARS (2006)	3,0 - 5,0	0,4 - 0,8	5,5 - 7,0	2,0 - 3,5	0,4 - 0,8
Bryson et al. (2014)	3,8 - 6,5	0,45 - 0,77	3 - 13,68	0,8 - 3,3	0,3 - 0,7

Na Tabela 14 apresentam-se os valores das concentrações em macronutrientes determinados na biomassa seca das alfices.

Tabela 14 - Concentração de macronutrientes nas folhas de alfices nos ciclo 1 e 2 com RSU.

Tratamentos	Macronutrientes (%)				
	N	P	K	Ca	Mg
1º Ciclo					
S	2,57 b ± 0,47	0,20 c ± 0,02	3,23 c ± 0,47	0,68 a ± 0,08	0,46 ab ± 0,02
S-N	3,14 ab ± 0,22	0,28 a ± 0,01	4,0 bc ± 0,43	0,60 a ± 0,02	0,46 ab ± 0,07
S-N-B	2,92 ab ± 0,04	0,24 abc ± 0,02	3,16 c ± 0,24	0,59 a ± 0,05	0,47 ab ± 0,04
S-N-Z	3,16 ab ± 0,16	0,23 bc ± 0,02	3,52 bc ± 0,48	0,63 a ± 0,03	0,46 ab ± 0,02
S-N-BZ	3,28 a ± 0,17	0,25 abc ± 0,02	3,97 bc ± 0,30	0,67 a ± 0,05	0,50 a ± 0,01
S-N-RSU	3,33 a ± 0,25	0,27 ab ± 0,03	4,87 ab ± 0,39	0,68 a ± 0,08	0,38 b ± 0,02
S-N-RSU-B	3,21 a ± 0,21	0,25 ab ± 0,02	4,37 bc ± 0,61	0,64 a ± 0,06	0,40 ab ± 0,04
S-N-RSU-Z	3,15 ab ± 0,26	0,26 ab ± 0,01	4,69 abc ± 0,25	0,64 a ± 0,06	0,41 ab ± 0,02
S-N-RSU-BZ	3,42 a ± 0,18	0,26 ab 0,03	6,34 a ± 1,82	0,68 a ± 0,03	0,40 b ± 0,02
2º Ciclo					
S	1,05 d ± 0,30	0,15 ab 0,01	3,17 abc ± 0,50	0,65 a ± 0,05	0,62 ab ± 0,09
S-N	1,84 c ± 0,15	0,18 a ± 0,001	2,99 bc ± 0,68	0,52 bc ± 0,03	0,56 abc ± 0,08
S-N-B	1,93 bc ± 0,11	0,15 ab ± 0,004	2,44 c ± 0,20	0,49 bcd ± 0,03	0,59 ab ± 0,08
S-N-Z	2,13 abc ± 0,12	0,14 ab ± 0,01	3,19 abc ± 0,28	0,53 b ± 0,02	0,60 a ± 0,04
S-N-BZ	2,15 abc 0,14	0,14 ab ± 0,01	2,77 bc ± 0,29	0,46 bcd ± 0,03	0,54 abc ± 0,023
S-N-RSU	2,34 a ± 0,16	0,14 ab ± 0,01	4,05 a ± 0,54	0,47 bcd ± 0,04	0,51 abc ± 0,06
S-N-RSU-B	2,31 ab ± 0,16	0,14 ab ± 0,01	3,60 ab ± 0,25	0,44 d ± 0,02	0,45 bc ± 0,07
S-N-RSU-Z	2,15abc ± 0,12	0,13 b ± 0,003	3,67 ab ± 0,38	0,47 bcd ± 0,03	0,43 c ± 0,06
S-N-RSU-BZ	2,35 ab ± 0,09	0,13 b ± 0,02	3,59 ab ± 0,32	0,43 cd ± 0,003	0,45 bc ± 0,02

Nas colunas, para cada ciclo letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

As concentrações dos nutrientes nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio foram superiores no primeiro ciclo de alfice. No segundo ciclo apenas o magnésio se apresentou em maior concentração. Considerando estes valores, a partir da Tabela 14, pode ver-se que a concentração em nitrogênio no primeiro ciclo variou entre 2,57% na modalidade S e 3,42% na modalidade que continha RSU e condicionadores do solo. A concentração de N nas modalidades S e S-N-B encontram-se na gama *deficiente* enquanto que nas restantes modalidades a concentração é classificada de adequada em todos os tratamentos, considerando os níveis de LQARS (2006). A aplicação de RSU teve um impacto positivo

significativo na concentração de nitrogênio relativamente ao tratamento S. As concentrações foram significativamente superiores nos tratamentos S-N-RSU, S-N-RSU-B e S-N-RSU-BZ. A combinação da aplicação de zeólitos e biochar também teve impacto positivo significativo na concentração de N na alface, pois as diferenças foram significativas relativamente à testemunha S para os tratamentos S-N-BZ e S-N-RSU-BZ.

No segundo ciclo a concentração de nitrogênio na alface encontra-se sempre na gama *deficiente*. A maior produção obtida relativamente ao primeiro ciclo deve ter resultado na diluição do nutriente nos tecidos vegetais (Marcshner, 2012). As concentrações variaram entre 1,05% no tratamento S e 2,34% no tratamento S-N-RSU. Foram significativamente inferiores nos tratamentos S e S-N. Em teoria, o tratamento S-N é aquele que tem maior disponibilidade de nutrientes para as plantas, uma vez que não há condicionadores dotados de carga elétrica para os imobilizar. Aparentemente, a presença de biochar e zeólitos está associada a uma menor quantidade de nutrientes disponíveis para a absorção.

O teor de fósforo nos tecidos é sempre classificado de *deficiente*. Este tipo de resultados foi obtido recentemente em culturas das hortas comunitárias do Instituto Politécnico de Bragança, em solos de características semelhantes (Lopes, 2014). Nota-se que a concentração de fósforo nos tecidos é função do tipo do solo e da idade das folhas de alface analisadas. Folhas velhas têm menor concentração. Neste estudo a alface foi coletada com média de 50 dias, quando a média de colheita é de 30 dias (Lopes, 2014).

No primeiro ciclo as maiores diferenças significativas estão entre S e S-N (Tabela 14) e entre eles a maior variação 0,20% a 0,28%, a concentração menor e maior respetivamente. Os tratamentos que continham RSU não variaram significativamente, assim como os tratamentos S-N-B e S-N-BZ. No segundo ciclo as concentrações foram significativamente diferentes entre S-N-RSU-BZ, S-N-RSU-Z e S-N onde se registrou a concentração média mais elevada (0,18%).

A concentração de potássio na alface foi objeto das maiores diferenças entre tratamentos. No primeiro ciclo os valores mais baixos verificaram-se em S (3,23%) e em S-N-B (3,16%), com valores significativamente inferiores a S-N-RSU (4,87%) e S-N-RSU-BZ (6,34%). Estes resultados sugerem uma contribuição do potássio proveniente do RSU e um contributo ainda maior dos zeólitos (Polat et al. 2004), já que potássio é um elemento presente neste mineral (Tabela 8) . Esta tendência manteve-se no 2º ciclo, agora com maior destaque

do tratamento S-N-RSU (4,05%) que registrou o valor significativamente mais elevado relativamente a S-N-B (2,44%) e S-N-BZ (2,77%). Todos os tratamentos com RSU têm alfices com concentrações mais elevadas de potássio. As concentrações encontram-se na gama de suficiência proposta por Bryson et al., (2014).

No que diz respeito à concentração em cálcio, não se registraram diferenças significativas entre tratamentos no primeiro ciclo da alfice. No geral, no segundo ciclo as maiores concentrações registraram-se nos tratamentos sem adição de condicionadores. O maior valor verificou-se em S (0,65%), seguindo-se S-N (0,52%). Estes valores são significativamente diferentes dos do tratamento S-N-RSU-B (0,44%). Diferente do esperado, os valores são sempre *deficientes* apesar dos teores elevados no solo (Tabela 6, onde o valor de capacidade de troca de cátion (CTC) é classificado de médio com o cálcio como cátion mais representado), no RSU e nos zeólitos (Tabela 8).

Para os teores de magnésio, no primeiro ciclo a concentração em S-N-BZ (0,50%) foi significativamente diferente de S-N-RSU (0,38%) e S-N-RSU-BZ (0,40%). Considera-se assim que a presença do RSU e a ausência do mesmo com o auxílio do biochar mudam sua dinâmica de absorção nas folhas. Os intervalos de variação encontram-se genericamente na gama suficiente (LQARS 2006; BRYSON et al., 2014).

Em resumo, relativamente à dinâmica dos macronutrientes entre o solo e a alfice, parece que a adição de RSU e zeólitos ao solo contribui para uma maior disponibilidade de potássio para a planta. A adição de RSU aumentou o teor em nitrogênio na alfice. Fósforo e cálcio estiveram na gama deficiente e sem diferenças significativas na concentração. Magnésio foi inferior no tratamento de RSU combinado com os restantes condicionadores. A adição deste composto não permitiu isolar devidamente o efeito da aplicação de biochar e zeólitos

5.1.4 Micronutrientes nos tecidos no Ensaio 1

No que se refere aos micronutrientes, cujas concentrações médias se apresentam na Tabela 15, os resultados parecem indicar que no primeiro ciclo os micronutrientes cobre, ferro e manganês estiveram menos concentrados do que no segundo ciclo de alfice. O zinco teve um comportamento oposto, com menor concentração no segundo ciclo. No segundo

ciclo este último elemento esteve mais concentrado nas folhas dos tratamentos com RSU. Aparentemente, a mineralização deste composto contribuiu para a liberação de zinco que ficou disponível para as plantas. Não se verificaram diferenças significativas na concentração de cobre em ambos os ciclos.

Tabela 15 - Concentração dos micronutrientes nas folhas de alfaces ciclo 1 e 2 com RSU

Tratamentos	Micronutrientes (mg.kg ⁻¹)			
	Cu	Fe	Zn	Mn
1º Ciclo				
S	11,88 a ± 2,29	1790,66 a ± 769,92	63,00 b ± 4,25	89,38 b ± 13,67
S-N	12,24 a ± 2,35	919,32 a ± 309,5	91,23 ab ± 6,87	112,35 ab ± 17,47
S-N-B	11,80 a ± 1,38	1168,76 a ± 429,12	84,51 ab ± 9,89	98,81 ab ± 15,59
S-N-Z	10,86 a ± 1,51	696,07 a ± 134,69	82,71 ab ± 12,01	125,30 a ± 22,58
S-N-BZ	11,78 a ± 0,80	869,48 a ± 334,01	83,88 ab ± 11,77	123,25 ab ± 7,44
S-N-RSU	12,38 a ± 5,29	1033,13 a ± 538,99	96,35 a ± 4,53	99,43 ab ± 13,60
S-N-RSU-B	10,96 a ± 2,01	828,83 a ± 505,69	86,15 ab ± 17,15	101,16 ab ± 11,92
S-N-RSU-Z	12,64 a ± 2,97	1125,58 a ± 900,77	110,40 a ± 2,41	107,92 ab ± 14,79
S-N-RSU-BZ	10,93 a ± 0,74	721,15 a ± 66,63	86,05 ab ± 17,31	99,22 ab ± 5,88
2º Ciclo				
S	28,36 a ± 11,49	7057,29 a ± 2528,57	46,18 bc ± 5,91	237,75 a ± 72,42
S-N	18,18 a ± 4,73	3180,78 a ± 997,99	39,91 c ± 3,83	122,01 b ± 22,59
S-N-B	17,22 a ± 4,80	3117,95 a ± 775,97	47,34 bc ± 5,33	125,72 b ± 14,99
S-N-Z	20,64 a ± 4,85	4441,95 a ± 2077,38	56,22 ab ± 2,17	175,09 ab ± 36,46
S-N-BZ	16,48 a ± 2,69	3442,04 a ± 1426,84	52,08 ab ± 3,31	149,40 ab ± 16,04
S-N-RSU	15,54 a ± 4,75	3016,94 a ± 2262,93	55,39 ab ± 2,08	120,92 b ± 32,79
S-N-RSU-B	18,91 a ± 4,84	4262,95 a ± 1934,70	61,15 a ± 3,04	177,45 ab ± 14,52
S-N-RSU-Z	16,46 a ± 4,69	3640,62 a ± 1949,44	52,94 ab ± 3,68	146,34 b ± 38,53
S-N-RSU-BZ	18,49 a ± 3,15	4799,87 a ± 1384,54	55,48 ab ± 2,90	163,14 ab ± 25,98

Nas colunas e para cada ciclo letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey ($\alpha=0,05$).

O ferro apresenta valores muito elevados, provavelmente devido à sua elevada disponibilidade natural no solo utilizado. Podem estar ainda relacionados com as condições climáticas nas diferentes estações do ano e as grandes variações de umidade no processo de rega que favorecem fenômenos de oxidação/redução deste elemento contribuindo para o aumento da sua disponibilidade no solo e consequente absorção (Afonso e Arrobas, 2009; Lopes, 2014). A elevada variabilidade experimental não permitiu o registro de diferenças significativas.

A concentração de manganês não apresentou um padrão claro de comportamento. No entanto, a maior concentração no tratamento S relativamente aos restantes pode indicar algum efeito dos produtos RSU, zeólitos e biochar na sua imobilização. Em relação às classes

de suficiência, comparando os resultados deste ensaio com os da Tabela 16, pode dizer-se que cobre, zinco e manganês se encontram nas classes consideradas normais, à exceção do ferro pelas razões já referidas.

Tabela 16 - Valores de referência para micronutrientes em alfaces (mg.kg⁻¹)

	Micronutrientes			
	Cu	Fe	Zn	Mn
LQARS (2006)	5 – 25	40 - 100	0 - 225	11 – 250
Bryson et al. (2014)	6 - 25	50 - 500	25 - 250	55 - 250

A adição de biochar e zeólitos não teve nenhum efeito marcado digno de registro na disponibilidade dos micronutrientes.

5.1.5 Metais pesados nos tecidos no Ensaio 1

As concentrações em metais pesados na alface podem ver-se nas Figuras 11, 12, 13 e 14. Na Figura 11, observa-se no primeiro ciclo, uma maior concentração de níquel nas modalidades que têm a aplicação conjunta de biochar e zeólitos. No primeiro ciclo ocorreu variação entre 21,61mg.kg⁻¹ e 34,98mg.kg⁻¹ nos tratamentos S-N e S-N-BZ respectivamente. Os valores de S-N-BZ e S-N-RSU-BZ são significativamente superiores aos registrados nas modalidades S, S-N, S-R-RSU, S-N-B e S-N-Z. Aparentemente, a adição individual de resíduos, biochar e zeólitos reduziu a atividade dos metais pesados e a conjugação dos dois tipos de produtos (biochar e zeólitos) permitiu à planta um acesso mais contínuo a estes metais.

No segundo ciclo os valores variaram entre 17,42 em S-N-RSU e 33,3 mg kg⁻¹ em S, sem diferenças não significativas entre tratamentos. Neste ciclo, em geral, diminuiu a concentração do metal nas alfaces, com a exceção da modalidade S. Outros estudos apontam concentrações de níquel entre 6 a 14 mg.kg⁻¹ em solos de hortas sem aplicação de condicionadores e variação entre 2,41 a 3,2 mg.kg⁻¹ com aplicação de RSU em solos com características arenosas (Sampaio et al., 2009; Lopes, 2014). Este comportamento do níquel tem relação com as características iniciais do solo que já apresentavam 6,88 mg.kg⁻¹ deste elemento em sua composição e pH ácido.

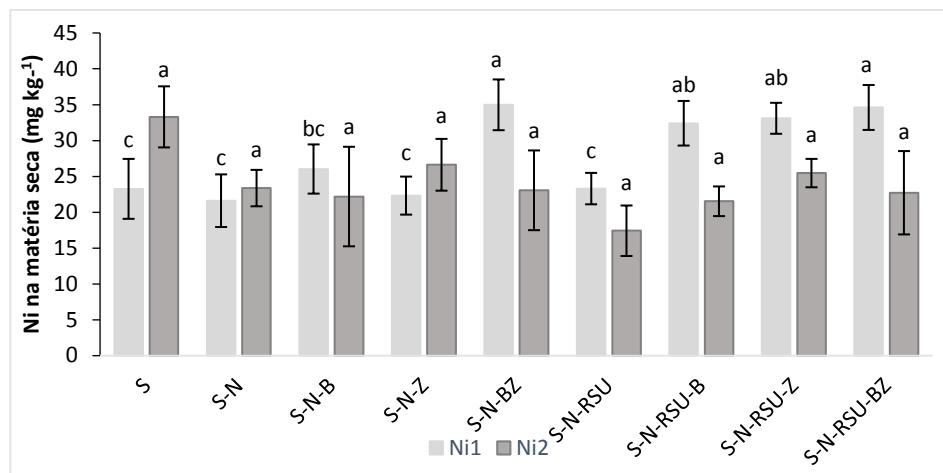


Figura 11 - Concentração de níquel nos tecidos da alface nos ciclos 1 e 2 com RSU. Letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

No diz respeito ao chumbo (Figura 12), no primeiro ciclo as concentrações variaram entre $0,54 \text{ mg kg}^{-1}$ em S-N-RSU-BZ e $4,34 \text{ mg kg}^{-1}$ em S-N, embora sem diferenças significativas entre si. Já no segundo ciclo verificou-se um aumento na concentração nos tecidos com valores a variarem entre $1,28 \text{ mg kg}^{-1}$ em S-N-B e $11,57$ em S-N. Em S e S-N foram registradas as maiores concentrações tendo diminuído com o efeito da aplicação dos condicionadores.

Alfaces cultivadas com aplicação de RSU na proporção 10 t ha^{-1} como neste estudo, obtiveram concentração de chumbo de até $4,95 \text{ mg.kg}^{-1}$ em diferentes estações de cultivo (Costa et al., 2001). De acordo com o Regulamento CE nº 1881/2008 a concentração de chumbo na matéria fresca pode ir até $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Considerando o teor de humidade da alface de 90%, ou seja, 10% de matéria seca, nota-se que a quantidade absorvida se encontra abaixo do máximo permitido (cerca de $0,054 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso fresco na modalidade S-N-RSU-BZ, mais concentrada). Alguns estudos apontam para concentrações de 1 e $2,35 \text{ mg kg}^{-1}$ de matéria seca com aplicações de 10 ton ha^{-1} e valores de $6,71 \text{ mg kg}^{-1}$ para aplicações até 70 ton ha^{-1} de RSU (Nascentes, 1998). Em outros trabalhos, a aplicação de RSU sem outros condicionadores resultou em concentrações de $16,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb (Pacheco, 2015). As diferenças para os resultados deste ensaio podem estar relacionadas não só com a quantidade de RSU aplicada, mas também com a própria natureza do RSU. Aparentemente, os condicionadores aplicados mudaram a dinâmica deste metal.

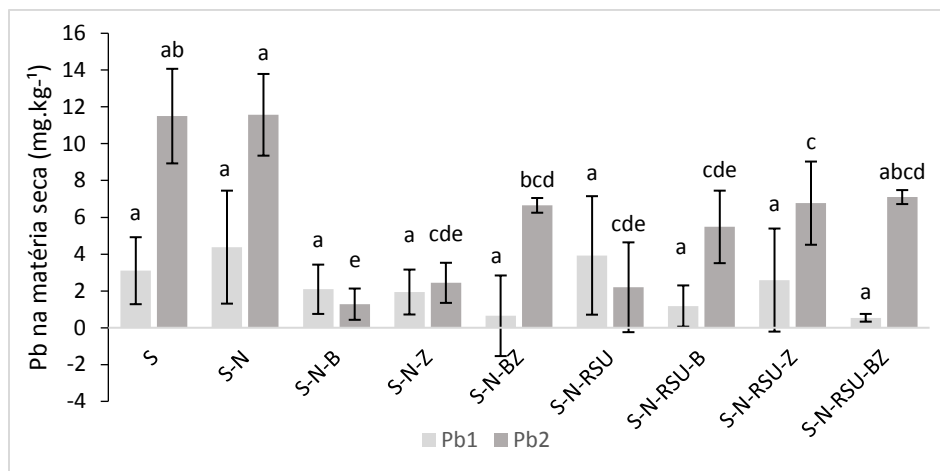


Figura 12 - Concentração de chumbo nos tecidos da alfaca nos ciclos 1 e 2 com RSU. Para cada ciclo letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

A concentração de cromo (Figura 13) nos tecidos diminuiu do primeiro para o segundo ciclo. No primeiro ciclo variou entre 19,50 mg kg⁻¹ registrada em S e 30,81 mg kg⁻¹ em S-N-RSU-BZ. No segundo ciclo variaram entre 12,22 mg kg⁻¹ em S-N-BZ e 26,05 mg kg⁻¹ em S. Apesar das diferenças, não se verificou um padrão que as justifique.

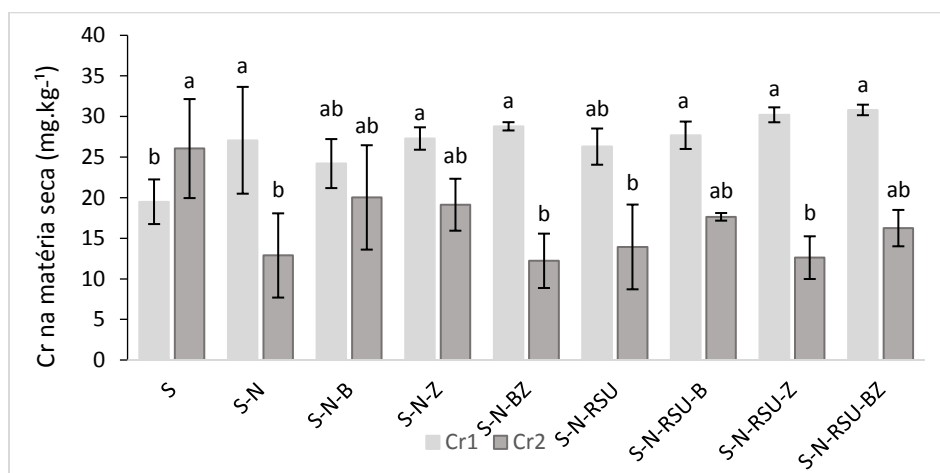


Figura 13 - Concentração de cromo nos tecidos da alfaca nos ciclos 1 e 2 com RSU. Para cada ciclo letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

As concentrações de cádmio, Figura 14, tiveram o mesmo comportamento entre ciclos, tendo diminuído no segundo ciclo. No primeiro ciclo variaram entre 6,91 e 9,32 mg.kg⁻¹, respectivamente em S e S-N-BZ. A concentração em S e S-N-B foi

significativamente inferior às restantes. No tratamento S-N-BZ, a maior concentração mostra que os dois condicionadores em conjunto não contribuíram para imobilizar o cádmio.

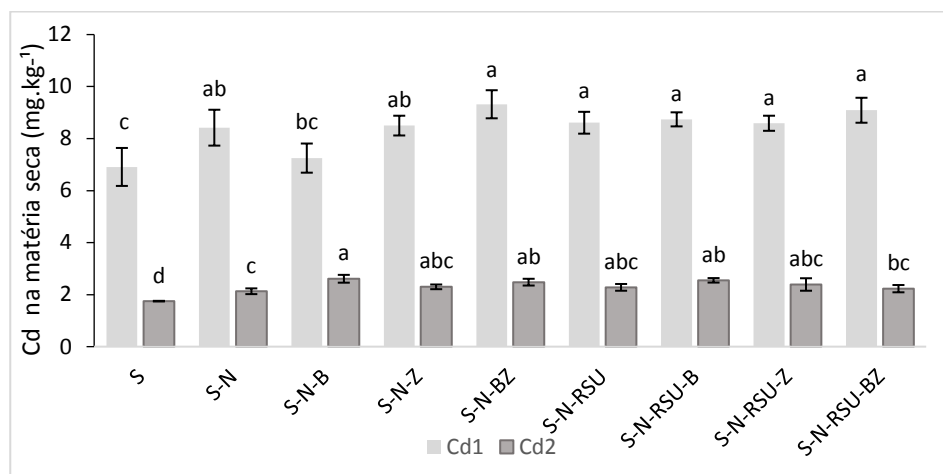


Figura 14 - Concentração de cádmio nos tecidos da alface nos ciclos 1 e 2 com RSU. Para cada ciclo letras iguais indicam a inexistência de diferenças significativas pelo método de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Segundo o Regulamento n° 1881/2006, da Comissão de Regulamentação da União Europeia, define os níveis máximos de contaminantes em gêneros alimentícios, cádmio poderia ter até $0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$, em relação ao peso fresco. Considerando que o peso seco médio de vegetais é 10% da massa fresca, os valores obtidos estão abaixo do permitido., não se verificando por isso situação de contaminação.

Em resumo, pode dizer-se que o RSU aplicado não contribuiu de forma significativa para o aumento da concentração de metais pesados nos tecidos das alfaces. Também não se verificou efeito de imobilização, na presença de biochar e zeólitos conjugados, na concentração dos metais nos tecidos. As menores concentrações verificadas no segundo ciclo podem estar relacionadas com o já referido efeito de diluição associado à maior produção.

5.1.6 Raízes

5.1.6.1 Produção de biomassa nas raízes do Ensaio 1

A biomassa das raízes só foi avaliada no segundo ciclo da alface e os resultados podem ser observados na Tabela 17. Apenas as raízes da modalidade S revelaram valores

significativamente inferiores, não se tendo verificado diferenças entre os restantes tratamentos.

Tabela 17 - Biomassa das raízes segundo ciclo das alfaves com RSU

Tratamentos	Média (g)
S	0,74 b ± 0,09
S-N	1,41 a ± 0,26
S-N-B	1,26 a ± 0,11
S-N-Z	1,24 a ± 0,09
S-N-BZ	1,44 a ± 0,10
S-N-RSU	1,27 a ± 0,24
S-N-RSU-B	1,44 a ± 0,25
S-N-RSU-Z	1,39 a ± 0,05
S-N-RSU-BZ	1,28 a ± 0,17

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

5.1.6.2 Macronutrientes nas raízes no Ensaio 1

Os valores dos macronutrientes encontrados nas raízes são apresentados na Tabela 18. Em geral, não se verificaram diferenças significativas nas concentrações de fósforo, potássio e cálcio.

Tabela 18 - Concentração dos macronutrientes nas raízes do ciclo 2 com RSU

Tratamentos	Macronutrientes (%)			
	P	K	Ca	Mg
S	0,13 a ± 0,02	1,20 a ± 0,24	0,28 a ± 0,05	0,28 b ± 0,05
S-N	0,12 a ± 0,01	0,89 a ± 0,09	0,29 a ± 0,06	0,33 ab ± 0,09
S-N-B	0,12 a ± 0,01	0,78 a ± 0,04	0,28 a ± 0,01	0,41 ab ± 0,04
S-N-Z	0,13 a ± 0,02	1,38 a ± 0,96	0,41 a ± 0,16	0,63 a ± 0,28
S-N-BZ	0,15 a ± 0,01	0,97 a ± 0,13	0,30 a ± 0,02	0,47 ab ± 0,03
S-N-RSU	0,11 a ± 0,01	1,53 a ± 0,20	0,29 a ± 0,05	0,38 ab ± 0,12
S-N-RSU-B	0,12 a ± 0,02	1,44 a ± 0,24	0,32 a ± 0,04	0,42 ab ± 0,12
S-N-RSU-Z	0,11 a ± 0,01	1,21 a ± 0,10	0,31 a ± 0,05	0,46 ab ± 0,03
S-N-RSU-BZ	0,12 a ± 0,01	1,25 a ± 0,09	0,33 a ± 0,04	0,39 ab ± 0,10

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

Apesar de não haver diferenças nas concentrações de potássio, foram superiores as concentrações nos tratamentos com RSU como já tinha sido constatado nas análises foliares. O magnésio revelou comportamento semelhante em termos de concentração nas raízes e folhas, tendo sido apenas o tratamento S-N-Z o que resultou em maior concentração e os níveis de absorção parecem ter sido definidos pela presença de zeólitos

5.1.6.3 Micronutrientes nas raízes no Ensaio 1

Nas Tabela 19 são apresentadas as concentrações dos micronutrientes nas raízes das alfaces. A concentração de cobre foi significativamente superior em S (33 mg kg⁻¹) que não variou significativamente de S-N-B (24,52 mg kg⁻¹). Pacheco (2015), observou que alfaces plantadas em hortas atingiam valores máximos de cobre nas raízes de 24 mg.kg⁻¹, quando o valor de referência era 20 mg kg⁻¹. No entanto, estas alfaces não apresentaram características de toxicidade.

Os maiores valores de ferro foram encontrados na presença de zeólitos, por sua principal característica ser a troca de carga com o meio, como observado por Polat et al. (2004), podendo assim disponibilizar o ferro para o solo que vai ser absorvido e transportado para a parte aérea. Apesar da variação de valores, a variabilidade experimental resultou na ausência de diferenças significativas entre os tratamentos.

Tabela 19 – Concentração de micronutrientes nas raízes no ciclo 2 com RSU

Tratamentos	Micronutrientes (mg.kg ⁻¹)			
	Cu	Fe	Zn	Mn
S	33,00 a ± 2,89	757,67 a ± 262,30	24,18 a ± 2,18	42,79 a ± 9,07
S-N	17,64 b ± 2,89	349,61 a ± 178,04	26,55 a ± 4,18	30,61 a ± 1,70
S-N-B	24,52 ab ± 2,57	616,55 a ± 80,62	31,26 a ± 1,90	42,87 a ± 7,16
S-N-Z	21,32 b ± 3,26	1933,95 a ± 124,91	32,08 a ± 5,51	48,45 a ± 4,96
S-N-BZ	20,05 b ± 1,27	1251,83 a ± 609,51	32,52 a ± 2,62	48,09 a ± 7,91
S-N-RSU	22,66 b ± 5,34	1119,51 a ± 849,55	31,66 a ± 5,48	44,08 a ± 11,81
S-N-RSU-B	19,72 b ± 3,60	1517,89 a ± 718,24	30,89 a ± 7,28	48,39 a ± 9,98
S-N-RSU-Z	22,41 b ± 2,24	680,21 a ± 147,26	27,87 a ± 1,15	38,85 a ± 5,29
S-N-RSU-BZ	21,44 b ± 3,20	555,98 a ± 160,09	30,07 a ± 3,36	34,64 a ± 1,15

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

Os teores de zinco (Tabela 19) nas raízes variaram de 24,18 (S) a 32,52 mg kg⁻¹(S-N-BZ). Estudos efetuados com adubação também à base de RSU, mostraram concentrações de zinco de até 72,05 mg.kg⁻¹ nas raízes, e isso se deu pelas características do solo (Costa, 2001). As diferenças verificadas não foram significativas. Para o manganês os valores variaram entre 30,61 mg kg⁻¹ em S-N e 48,45 mg kg⁻¹ de matéria seca das alfaces em S-N-Z, não se tendo registro diferenças significativas entre tratamentos.

5.1.6.4 Metais pesados nas raízes no Ensaio 1

No que diz respeito à concentração de metais pesados nas raízes no segundo ciclo de alface, estes estão expressos nas Figuras 15A), 15B), 15C) e 15D).

Nas raízes o elemento níquel (Figura 15A), teve variações entre 10,19 e 31,57 mg.kg⁻¹, em S e S-N-Z respectivamente. Quando comparado com as quantidades de níquel nas plantas percebe-se que este elemento tem facilidade para ser transportado para parte aérea das plantas, como já tinha sido visto em outro estudo com RSU (Costa et al., 2001). No entanto cada espécie de vegetais reage de uma maneira diferente às concentrações de níquel, como documentado por Marschner (2012). Em hortas sem aplicação de RSU os valores de níquel nas raízes podem chegar a 8 mgkg⁻¹ (Pacheco, 2015).

O tratamento S-N-Z foi agora o que registrou menor concentração de chumbo nas folhas de alface. Trata-se de um elemento móvel na planta, uma vez que se acumulou em maior quantidade nas folhas (Figura 15B). De acordo com Alloway (1990) o chumbo tem sua dinâmica de translocação conforme as estações do ano, tendo maiores concentrações nos tecidos no outono e inverno, situação verificada neste estudo, uma vez que o plantio ocorreu em março de 2018. As concentrações identificadas por Costa et al., (2001) variam entre 0,87 e 2,31 mg.kg⁻¹ apenas com aplicação de RSU, o que está acima do encontrado em todos os tratamentos deste trabalho.

Os níveis de crômio nas raízes mostraram um comportamento muito característico, tendo suas maiores concentrações associadas aos tratamentos com RSU, variando com o tipo de condicionador (biochar e zeólitos), constatando-se que o biochar absorveu de maneira eficaz para que fosse menos para as folhas, estando também associado a uma maior biomassa produzida, ao contrário do zeólitos.

O cádmio, Figura 15 C), é um elemento que normalmente não é acumulado nas raízes e sim nas suas folhas, comprometendo assim o desenvolvimento das plantas, como já visto em plantas de sorgo (Soudek et al., 2014). Neste caso, as raízes absorveram de maneira mais uniforme, uma vez que os valores das concentrações, comparados com os carreados para as folhas, não são discrepantes. Os valores registrados para cádmio nas raízes por Kim et al., (2015) em solos com presença de metais eram de cerca de 0,10 mg.kg⁻¹, valores inferiores aos registrados neste trabalho.

A mobilidade de metais nas plantas varia de espécie para espécie. A translocação dos metais cádmio e níquel das raízes para as folhas classifica-se geralmente como moderadamente móveis e os metais crômio e chumbo são considerados fortemente ligados às raízes e têm relativamente baixa mobilidade (Kabata-Pendias, 2011), características estas verificadas no presente estudo.

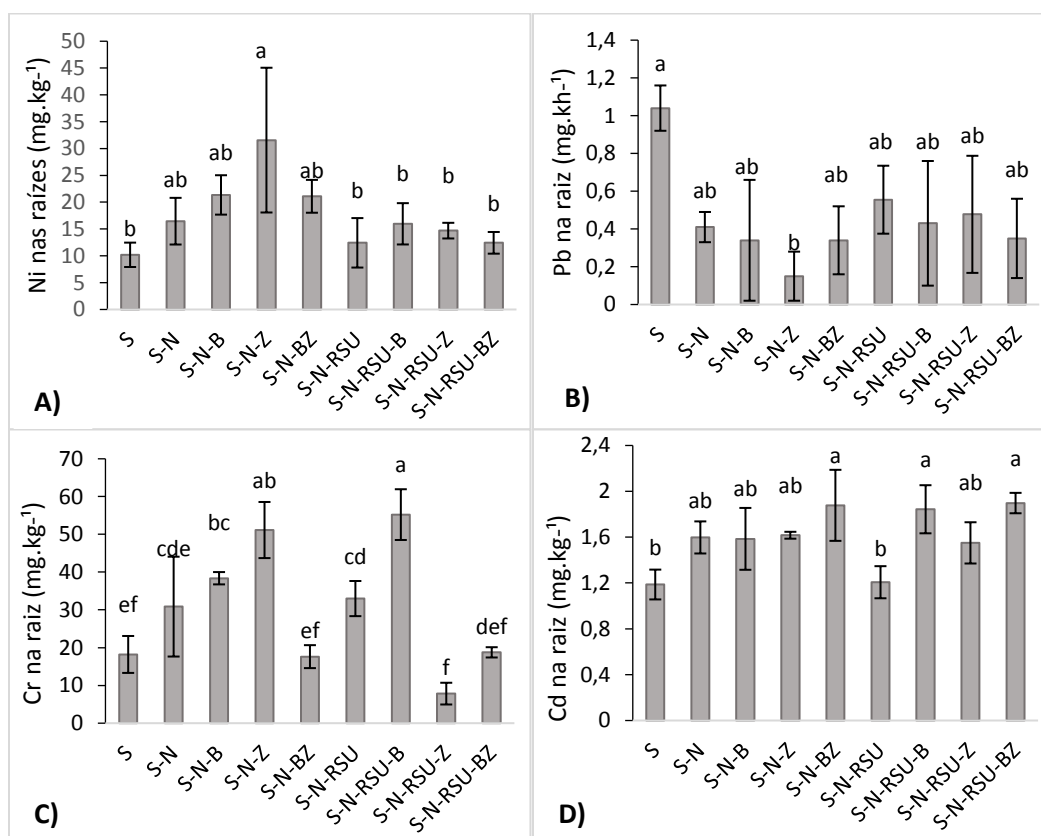


Figura 15- Concentração de metais pesados nas raízes no ciclo 2 com RSU
 Letras iguais nas colunas indicam a ausência de diferenças significativas entre tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias Tukey HSD ($\alpha = 0,05$).

5.1.7 Propriedades dos solos no Ensaio 1

Na Tabela 20 apresenta-se a média dos resultados das análises mais gerais do solo. A matéria orgânica foi o parâmetro de efeito mais marcado, com diferenças significativas entre a maioria dos tratamentos. Os valores variaram entre 1,62% registrados em S e 2,16% em S-N-RSU-BZ. Genericamente, a adição de RSU contribuiu para o aumento do teor de matéria orgânica, aumento acentuado com a adição de biochar, produto que introduz mais carbono no solo (Harris, 1999; Aller, 2016).

No que diz respeito ao pH, a adição de nutrientes e condicionadores resultou num aumento dos valores, situação que se pode considerar esperada. A menor disponibilidade de nutrientes contribui para valores de pH mais baixos (Weil e Brady, 2017). Aparentemente a adição de zeólitos, e zeólitos e biochar resultou em valores de pH mais baixos nos tratamentos sem RSU. Possivelmente no final dos dois ciclos os condicionadores foram libertando o íon amônio previamente retido que, em condições ambientais mais favoráveis associadas ao segundo ciclo da alfaca, sofreu nitrificação, um fenômeno que contribui para a acidificação do solo como resultado da libertação de íons H^+ para o meio para a incorporação de oxigênio no íon nitrato (Weil e Brady, 2017).

O teor em fósforo (P_2O_5) no solo variou entre 59 e 220 $mg.kg^{-1}$ nos tratamentos S e S-N-RSU-Z. O papel do RSU aplicado foi determinante na disponibilidade de fósforo uma vez que os maiores teores se encontram associados a este fertilizante. Não se verificaram diferenças significativas entre os tratamentos com RSU. O efeito dos condicionadores foi mais evidente nos tratamentos sem aplicação de RSU. Aparentemente, a adição de zeólitos reduziu a disponibilidade de fósforo embora sem diferenças significativas para a adição de biochar.

Em relação ao potássio verificou-se uma diferença acentuada entre tratamentos. Os valores variaram entre 49 e 125,3 $mg kg^{-1}$ de solo nos tratamentos S e S-R-RSU-BZ respetivamente. Em geral, os tratamentos com zeólitos têm associados valores de potássio no solo mais elevados. Este fato pode estar relacionado com a concentração em potássio deste tipo de condicionador do solo (Tabela 8) que representa uma dose suplementar deste nutriente. Os menores valores estão associados a S, S-N e S-N-B. Nestes tratamentos parece haver um efeito tendencial do biochar na diminuição da disponibilidade de potássio, ainda

que sem diferenças estatísticas entre tratamentos, onde o comportamento do biochar sozinho imobiliza o potássio.

Uma importante propriedade química do solo é a capacidade de troca catiônica (CTC), normalmente influenciada pela adição de biochar ou zeólitos (Rhodes, 2010; Nóbrega, 2011). Os valores representam o somatório das concentrações de cálcio, magnésio, potássio, sódio e acidez de troca que inclui o alumínio (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e Al^{3+}). As unidades desta propriedade do solo são centimoles de carga positiva por cada kg de solo ($\text{cmol } (+) \text{ kg}^{-1}$). Os valores variaram entre 18,51 e 14,50 $\text{cmol } (+) \text{ kg}^{-1}$ valores registrados em S-N-RSU e S-N-BZ respectivamente, valores que diferiram significativamente entre si. Assim, o aumento da CTC esteve mais associado ao RSU do que aos condicionadores biochar e zeólitos, resultados um pouco distintos dos da bibliografia. Estes resultados podem explicar-se, sobretudo pelo fato da matéria orgânica adicionada ao solo com o RSU, contribuir para a adição de carga negativa ao solo e, conseqüentemente, para a capacidade de troca catiônica (Weil e Brady, 2017). Por outro lado, de acordo com a classificação dos valores de CTC dos solos (LQARS, 2006), a classe de *médio* varia entre 10 e 20 $\text{cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$.

Tabela 20 - Análises gerais do solo com RSU

Tratamentos	M.O (%)	pH H ₂ O	P ₂ O ₅ -----($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)-----	K ₂ O	CTC ($\text{cmol } (+) \text{ kg}^{-1}$)
S	1,62 f ± 0,07	6,79 a ± 0,06	59,00 c ± 6,83	49,00 e ± 2,16	15,94 ab ± 0,98
S-N	1,90 c ± 0,03	6,09 d ± 0,12	101,00 b ± 16,83	51,50 e ± 2,89	15,87 ab ± 0,14
S-N-B	1,89 c ± 0,03	6,29 c ± 0,04	119,25 b ± 9,29	48,75 e ± 0,96	15,75 ab ± 0,41
S-N-Z	1,53 g ± 0,06	6,05 d ± 0,03	87,33 bc ± 11,24	83,00 cd ± 11,49	14,79 ab ± 0,70
S-N-BZ	1,69 e ± 0,01	6,02 d ± 0,12	109,00 b ± 5,47	93,67 bc ± 3,51	14,50 b ± 0,27
S-N-RSU	1,80 d ± 0,01	6,55 b ± 0,10	199,33 a ± 15,27	71,25 d ± 5,06	18,51 a ± 0,96
S-N-RSU-B	1,95 b ± 0,01	6,54 b ± 0,09	207,25 a ± 20,66	74,00 d ± 5,89	17,55 ab ± 1,82
S-N-RSU-Z	1,86 c ± 0,01	6,68 ab ± 0,02	220,00 a ± 26,52	107,25 b ± 5,85	17,45 ab ± 17,45
S-N-RSU-BZ	2,16 a ± 0,01	6,50 b ± 0,07	211,00 a ± 17,07	125,33 a ± 8,50	16,48 ab ± 3,19

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

Os resultados da Tabela 20 mostram que todos os valores são médios, situação comum na região de Bragança, dada a natureza ultrabásica dos substratos rochoso que dá origem aos solos (Afonso e Arrobas, 2009), pelo que a adição dos condicionadores não

resultou num efeito muito significativo neste parâmetro. O cátion que mais contribui para o valor final desta propriedade é o cálcio, como se pode ver na Figura 16.

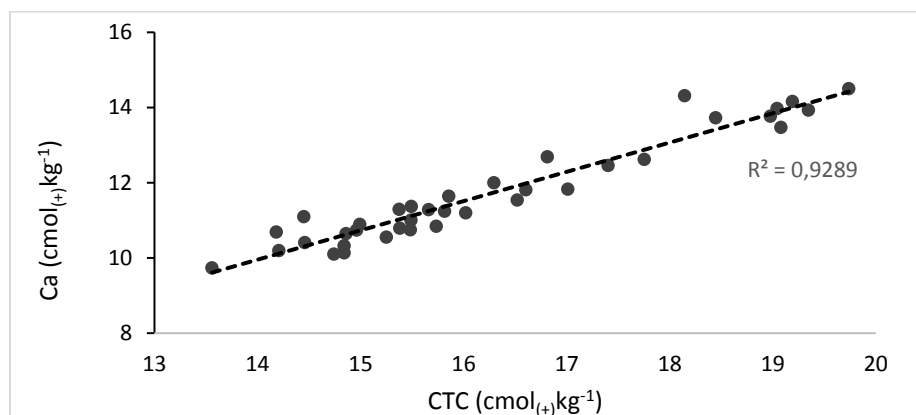


Figura 16 - Relação entre o teor de cálcio no complexo de troca e o parâmetro CTC

A concentração de alumínio no solo, um elemento da CTC, não apresentou diferenças significativas entre si. Os valores são reduzidos, como seria de esperar em solos com os valores de pH já discutidos.

5.1.7.1 Micronutrientes no solo no Ensaio 1

No que diz respeito aos micronutrientes (Tabela 21), apresenta-se a seguir a discussão relativa aos que fazem parte do plano normal analítico de caracterização mineral da biomassa: boro, cobre, ferro, zinco e manganês.

O boro é um elemento essencial, frequentemente em situação de deficiência nos solos do Nordeste de Portugal (Rodrigues et al., 2012). Trata-se de um micronutriente frequentemente aplicado nesta região na forma de fertilizantes. A concentração de boro no solo variou entre 0,04 mg.kg⁻¹ (S-N-BZ) e 0,46 mg.kg⁻¹ em S-N-RSU-Z. Os valores foram significativamente superiores nos tratamentos com aplicação de RSU, mostrando a influência deste composto no aumento da disponibilidade de boro no solo e, conseqüentemente, para as culturas. Nos tratamentos sem RSU, embora sem diferenças significativas, verifica-se diminuição da quantidade disponível no tratamento com biochar. Nos tratamentos com RSU, ainda que sem diferenças significativas, parece que a combinação do biochar e dos zeólitos tiveram algum efeito de diminuição da disponibilidade deste nutriente. De acordo com LQARS (2006) os valores de boro classificados de médio variaram entre 0,41 e 1 mg kg⁻¹.

Assim, o RSU parece ser uma fonte de boro a considerar, já que a quantidade aplicada na forma de fertilização mineral parece não ser suficiente.

Para o cobre só se verificaram diferenças significativas entre os tratamentos S-N (12,09 mg kg⁻¹) e S-N-RSU (14,92 mg kg⁻¹). Pereira (2016), observou que em culturas de alfaces com adubação mineral e biochar os intervalos encontrados foram de 7,52 a 18,90 mg.kg⁻¹, valores semelhantes aos obtidos neste trabalho, já que para S-N-B o valor foi de 13,72 mg.kg⁻¹ e para o tratamento S-N-RSU-B observou-se 13,85 mg.kg⁻¹.

No caso do ferro, os valores registrados resultaram em diferenças significativas entre si identificadas após aplicação do teste de Tukey, onde o tratamento S-N-RSU obteve a maior concentração. Este resultado poderá estar relacionado com as características do RSU (Tabela 8). Já para o tratamento S-N-B, a presença do biochar e suas características de absorção, influenciaram no decaimento dos níveis de ferro consideravelmente, apresentando a concentração de 73,89 mg.kg⁻¹, resultados semelhantes aos obtidos por Nóbrega (2011) num estudo semelhante. De qualquer forma o grau de dificuldade para encontrar um padrão entre os resultados deste elemento é alto, muito possivelmente devido aos teores de ferro naturalmente existentes no solo e nos zeólitos.

Para o zinco as concentrações encontradas variaram de 2,44 (S-N-Z) a 7,12 mgkg⁻¹, (S-N-RSU-Z). Os valores foram significativamente superiores nos tratamentos com RSU, fazendo notar a influência que este tipo de composto pode ter no solo, indicando que a presença de RSU em sua composição causa incremento na quantidade de zinco no solo, como já visto por Alloway (1993). Nos tratamentos sem RSU a concentração de zinco foi menor com os zeólitos, embora sem diferenças significativas para o tratamento com biochar. Nos tratamentos com RSU também não se verificaram diferenças significativas entre os tratamentos, mas os valores foram mais baixos com a combinação dos dois condicionadores. À semelhança do registrado em outros nutrientes, os zeólitos parecem condicionar mais que o biochar a disponibilidade de alguns metais no solo. As quantidades de RSU aplicadas não provocaram aumentos de forma a ultrapassar as concentrações dispostas no DL 103/2015, que refere que solos com pH entre 6 e 7 devem ter até no máximo 150 mg.kg⁻¹, não se tendo registrado o risco de contaminação associado à aplicação de RSU ao solo.

O manganês obteve variações entre 103,57 (S-N-Z) e 180,48 mg.kg⁻¹ (S-N-RSU), com diferenças significativas entre si. Mais uma vez o RSU incrementou as quantidades de

micronutriente disponível, como já visto por Nascentes (1998). Para este nutriente não foi visível um padrão para o efeito dos condicionadores.

Tabela 21 - Concentração de micronutrientes no solo no ciclo 2 com RSU

Tratamentos	Micronutrientes (mg.kg ⁻¹)				
	B	Cu	Fe	Zn	Mn
S	0,14 b ± 0,08	14,04 ab ± 0,59	119,27 abc ± 32,20	3,20 c ± 0,19	161,84 ab ± 3,16
S-N	0,07 b ± 0,06	12,09 b ± 0,66	74,50 c ± 5,48	3,74 bc ± 0,68	149,67 ab ± 30,63
S-N-B	0,04 b ± 0,04	13,72 ab ± 2,06	73,89 c ± 7,53	3,68 bc 1,01	108,67 c ± 10,78
S-N-Z	0,10 b ± 0,06	14,51 ab ± 0,94	75,62 c ± 17,04	2,44 c ± 0,37	103,57 c ± 11,13
S-N-BZ	0,05 b ± 0,03	12,86 ab ± 1,00	106,36 abc ± 21,44	3,44 c ± 0,56	143,17 abc ± 14,99
S-N-RSU	0,39 a ± 0,12	14,92 a ± 1,39	151,34 a ± 6,90	6,62 a ± 0,67	180,48 a ± 3,87
S-N-RSU-B	0,43 a ± 0,12	13,85 ab ± 1,38	95,75 bc ± 9,68	6,40 a ± 0,52	136,41 bc ± 4,16
S-N-RSU-Z	0,46 a ± 0,05	14,46 ab ± 0,52	146,02 ab ± 6,28	7,12 a ± 0,93	157,78 ab ± 2,65
S-N-RSU-BZ	0,34 a ± 0,07	13,04 ab ± 0,17	93,44 c ± 19,56	5,39 ab ± 1,18	156,75 ab ± 14,11

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

5.1.7.2 Metais pesados no solo no Ensaio 1

As concentrações de metais pesados no solo após o segundo ciclo de alfaces com RSU são apresentadas na Figura 17A) 17B), 17C) e 17D).

Para o níquel, (Figura 17A) os tratamentos S-N-B, S-N, S-N-RSU (5,79, 5,93, 6,14 mg.kg⁻¹ respectivamente) diferiram significativamente de S-N-Z (8,30 mg.kg⁻¹). Aparentemente, nos tratamentos sem RSU, o biochar é mais eficiente na imobilização de níquel. Nos tratamentos com RSU, provavelmente a adição deste fertilizante mascarou o efeito seja do biochar ou dos zeólitos, o que resultou na ausência de diferenças significativas entre as médias das concentrações deste elemento no solo. Pode dizer-se também que a adição de RSU não colocou quantidade suplementar significativa de níquel no solo. Estudos com aplicação de RSU utilizando plantas de sorgo, encontraram valores de até 14 mg.kg⁻¹ no solo (Alves et al., 1999) e pelo DL 103/2015 solos com pH entre 6 e 7 devem ter no máximo 50 mg.kg⁻¹, o que deixa o solo do presente estudo dentro da conformidade legal.

Os níveis de chumbo, Figura 17B), no solo variaram entre 0,45 e 4,31 mg.kg⁻¹, (S-N-B e S-N-RSU). Nos tratamentos sem RSU não se verificaram diferenças entre S-N-B e S-N-Z, como as menores concentrações, o que se entende que para o chumbo os condicionadores agindo separadamente obtiveram êxito na imobilização do mesmo no solo. Nos tratamentos com RSU, os maiores valores chumbo fazem notar o contributo deste

material para o nível deste tipo de metais no solo, como já visto por Sampaio et al. (2009). Neste grupo de tratamentos foi o que contém biochar (S-N-RSU-B) que mostrou resultados mais baixos, ainda que sem diferenças significativas para os restantes. Segundo Lopes (2014), as concentrações de chumbo para solos de hortas urbanas em Bragança, apresentaram variações de 1,58 a 5,59 mg.kg⁻¹, valores semelhantes aos obtidos neste trabalho. Provavelmente os resultados de Lopes et al. (2014) estão relacionados com a proximidade das hortas a uma importante via pública e os compostos libertados pela circulação automóvel podem ter contribuído para essas concentrações. No entanto, de acordo com o DL 103/2015, o solo pode ter até 70 mg.kg⁻¹, valores este superiores aos encontrados com aplicação de RSU, presentes neste estudo.

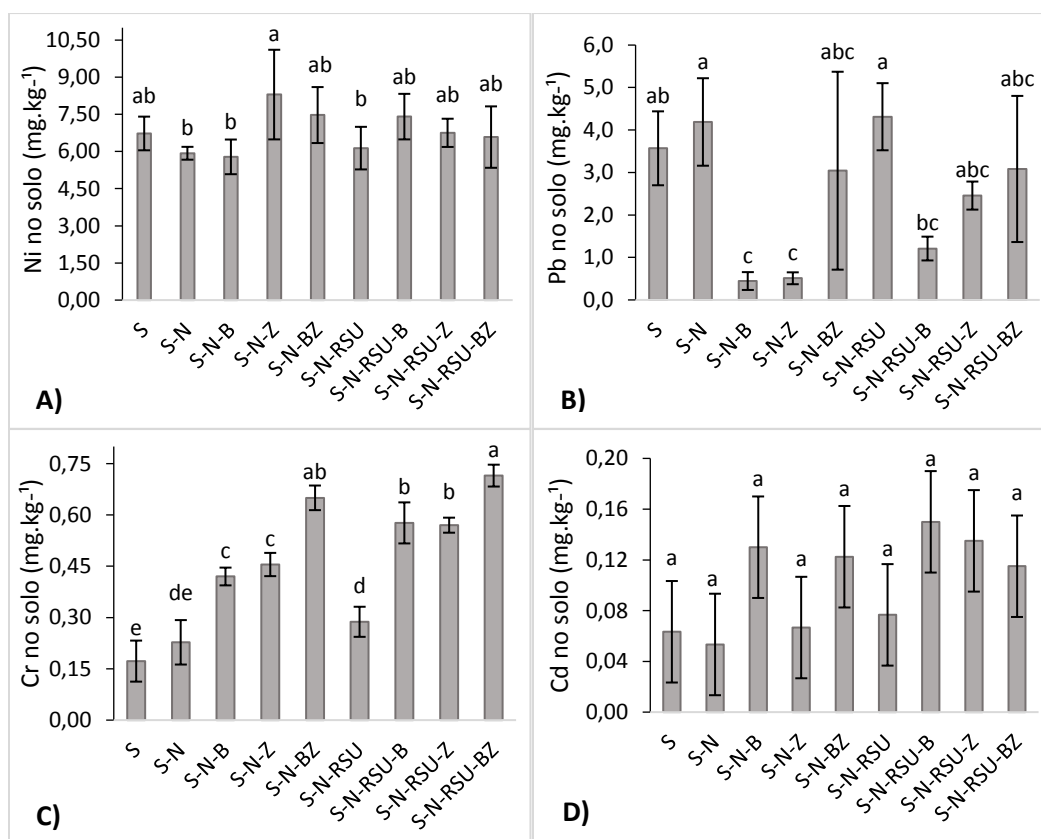


Figura 17 - Concentração de metais pesados no solo ciclos com RSU
 Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

Em relação ao crômio (Figura 17C) não se verificaram diferenças significativas entre as concentrações determinadas, embora genericamente os valores sejam um pouco

superiores nos tratamentos com RSU, embora não seja o fator de influência uma vez que o tratamento S-N-RSU apresentou uma das menores concentrações, maior apenas em relação a S e S-N. Quanto ao cádmio (Figura 17 D) nota-se o tratamento com biochar (S-N-B e S-N-RSU-B), apresentaram concentrações mais elevadas em relação aos tratamentos com a ação dos zeólitos, constata-se assim que neste caso o RSU não foi a fonte de cádmio, baseado em sua concentração em S-N-RSU ($0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$). De qualquer forma, os valores não ultrapassaram os limites estabelecidos pelo DL 103/2015.

5.2 ENSAIO 2

5.2.1 Produção de biomassa das alfaces do Ensaio 2

A produção de matéria seca da parte aérea, do primeiro ciclo de alfaces com solução suplementar de metais pesados pode ser observada na Figura 18.

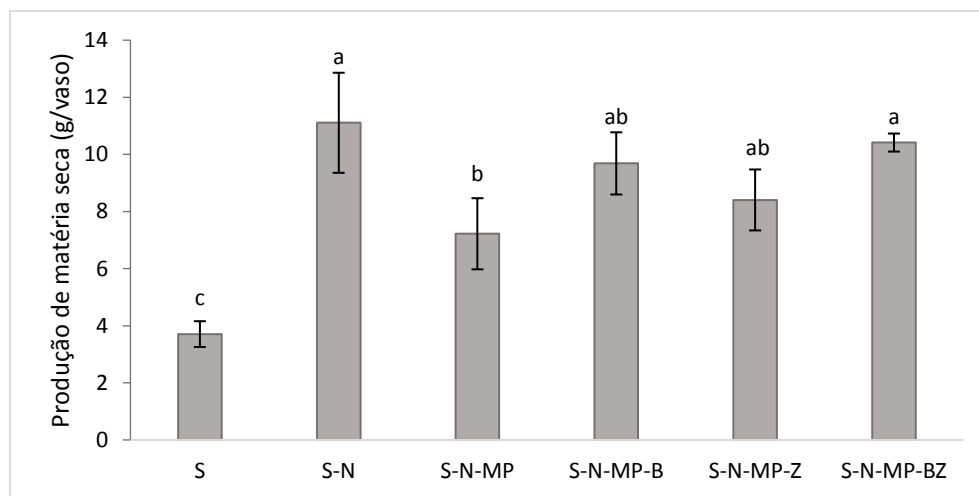


Figura 18 – Produção de matéria seca nas alfaces do Ensaio 2

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

Verificaram-se maiores diferenças significativas entre os tratamentos S, S-N e S-N-MP. A modalidade S obteve valores inferiores, provavelmente por não ter adição de nutrientes e condicionadores, já S-N não sofreu interferências da solução e seu desenvolvimento foi superior que aos demais tratamentos. A modalidade S-N-MP-BZ não teve diferenças significativas com o S-N. A ação em conjunto dos condicionadores parece

ter tido um efeito positivo na produção de matéria seca. A adição da solução de metais pesados penalizou a produção. Os tratamentos S-N-MP-B e S-N-MP-Z, ou seja, a presença de condicionadores do solo separadamente, surtiu efeito de forma similar para a produção de matéria seca.

A Figura 19 ilustra as alfaces na semana de coleta. Na parte inferior o tratamento S com produção inferior, e na parte superior o tratamento S-N-MP-BZ com melhor aparência, o que mostra que os condicionadores em conjunto beneficiaram o seu crescimento.



Figura 19 - Alfaces Ensaio 2

5.2.2 Leituras SPAD no Ensaio 2

As leituras SPAD (Figura 20) também foram realizadas para o ciclo com adição de solução de metais, ao final do processo de cultivo para que fosse melhor avaliada a intensidade do verde nas folhas das plantas. As variações foram entre 9,83 para S e 26,40 para S-N-MP-B. O tratamento S apresentou valores mais baixos, em consequência da menor absorção de nitrogênio, e S-N-MP-B mostrou que o biochar foi efetivo para deixar o nitrogênio na condição favorável de ser absorvido (Lehmann e Joseph, 2009) incrementando assim os níveis de clorofila que resultou numa maior intensidade de verde. O valor de S-N (23,83) mostrou que a absorção no nitrogênio sofreu efeito de diluição diminuindo a intensidade de verde (Viana, et al., 2008). O valor do tratamento com zeólitos indica uma capacidade deste condicionador para imobilizar nitrogênio, fato já relatado por Aller (2016).

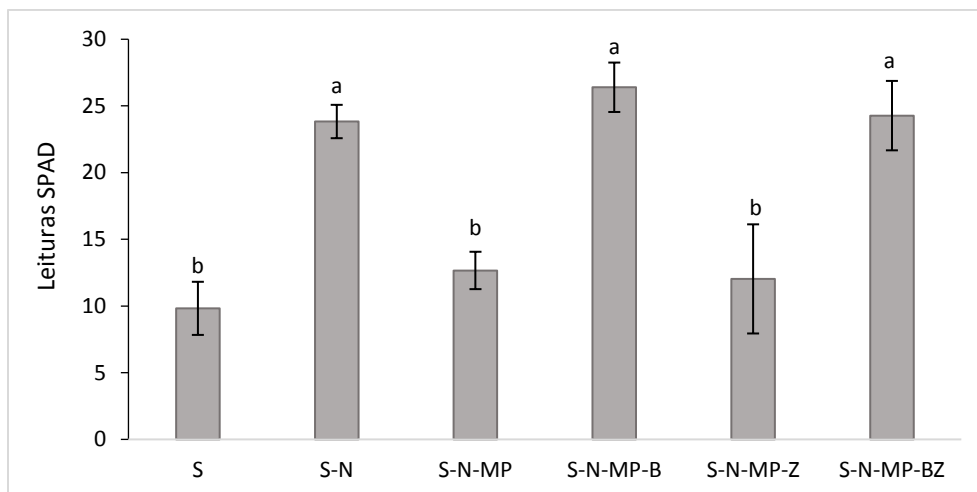


Figura 20 - Leituras SPAD para o Ensaio 2
 Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.2.3 Macronutrientes nos tecidos no Ensaio 2

As porcentagens de macronutrientes nas folhas das alfaces são apresentadas na Tabela 22. O nitrogênio teve concentração significativamente inferior no tratamento S com o valor de 1,05%, e não teve diferenças significativas entre os restantes tratamentos, variando entre 2,49 (S-N) e 2,80% (S-N-MP-Z), estando todas as concentrações abaixo do considerado adequado por LQARS (2006) e Bryson et al., (2014). Ressalta-se que a maior parte do nitrogênio presente, é proveniente da adubação inicial, que neste caso pode ter sofrido transformações químicas e/ou biológicas, devido às mudanças de temperatura e efeitos de umedecimento e secagem do solo (Stevenson, 1994).

Para o fósforo não ocorreram diferenças estatísticas significativas entre si, com variação entre 0,15 e 0,19%, valores considerados na gama *deficiente* por LQARS (2006). A maior concentração por sua vez se registrou no tratamento S-N-MP-BZ, indicando que a presença dos condicionadores, mudaram a dinâmica de transporte de nutrientes para as plantas, mesmo na presença dos metais pesados. Lopes (2014) encontrou valores de fósforo na faixa de 0,1 a 0,3% em cultivo de alfaces em hortas urbanas sem adição de solução metálica ou condicionadores, valores semelhantes aos obtidos neste estudo.

Para o potássio, os tratamentos S e S-N estão abaixo das concentrações adequadas, de acordo com LQARS (2006) e Bryson et al., (2014). O tratamento S-N-MP-Z apresentou

a maior concentração, com 3,39%, o que pode ser o resultado do contributo dos zeólitos para uma maior disponibilidade deste elemento para a absorção pela alface (Atoguchi et al., 2004). À semelhança do verificado no Ensaio 1, o cálcio ficou abaixo das concentrações adequadas que, para hortaliças estariam entre 0,8 e 3,5% (Bryson et al., 2014). A presença dos zeólitos proporcionou um maior incremento na concentração deste elemento, em relação ao uso apenas de biochar ou ao uso conjugado de biochar e zeólitos

No que diz respeito ao magnésio, a presença de condicionadores promoveu o aumento da concentração deste elemento. Os valores foram significativamente inferiores em S (0,33%) e significativamente superiores em S-N-MP-Z (0,84%). Todos os tratamentos apresentaram valores na gama adequada, proposta por LQARS (2006) e Bryson et al., (2014).

Tabela 22 - Concentração de macronutrientes nas folhas de alfaces do Ensaio 2

Tratamentos	Macronutrientes (%)				
	N	P	K	Ca	Mg
S	1,05 b ± 0,06	0,15 a ± 0,14	2,95 ab ± 0,17	0,57 ab ± 0,06	0,33 d ± 0,06
S-N	2,49 a ± 0,17	0,19 a ± 0,017	2,86 b ± 0,33	0,53 b ± 0,08	0,49 c ± 0,03
S-N-MP	2,76 a ± 0,39	0,19 a ± 0,02	3,38 a ± 0,12	0,74 a ± 0,15	0,66 b ± 0,09
S-N-MP-B	2,75 a ± 0,15	0,17 a ± 0,17	3,07 ab ± 0,17	0,62 ab ± 0,05	0,56 bc ± 0,03
S-N-MP-Z	2,80 a ± 0,24	0,18 a ± 0,02	3,39 a ± 0,09	0,72 ab ± 0,30	0,84 a ± 0,65
S-N-MP-BZ	2,68 a ± 0,18	0,19 a ± 0,004	3,27 a ± 0,22	0,69 ab ± 0,07	0,62 bc ± 0,06

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

5.2.4 Micronutrientes nos tecidos no Ensaio 2

As concentrações médias de micronutrientes estão apresentadas na Tabela 23. O cobre registrou as maiores diferenças entre os tratamentos S e S-N-MP-Z, este último ultrapassou os limites estipulados por LQARS (2006), indicando que a presença dos zeólitos não impediu que as características ácidas deste solo, que aumentam o potencial de disponibilidade do cobre, fosse revertidos de maneira eficaz (Costa, 2015). Pereira (2016) por sua vez, utilizou biochar e nutrientes para a adubação de alfaces, no entanto sem a presença de metais, e obteve a concentração de 14,58 mg.kg⁻¹ para o cobre, valor este próximo ao encontrado no tratamento S-N-MP-B.

Os elevados teores de ferro, são consequências da concentração natural do mesmo no solo, não ocorrendo diferenças significativas, apenas para o tratamento S-N-MP-Z, que

registrou a maior concentração. As reações do mesmo no solo ao adicionar os nutrientes e os condicionadores propiciaram uma maior mobilidade, e juntamente com as mudanças de temperaturas e os níveis de umidade, podem ter sido os fatores causadores dessas altas concentrações (Lopes, 2014).

No que diz respeito ao zinco, verificaram-se diferenças significativas entre tratamentos com variações entre 38,03 e 58,21 mg.kg⁻¹. A última concentração refere-se ao tratamento S-N-MP-BZ, onde o uso conjugado de condicionadores possibilitou um maior teor deste elemento na parte aérea. Estudos com adubações à base de biochar obtiveram concentrações de 42,49 mg.kg⁻¹ de zinco, já as cultivadas apenas em solo com nutrição padrão chegaram a apresentar 150 mg.kg⁻¹ (Lopes, 2014; Costa, 2015). O presente estudo se obteve concentrações neste intervalo. No entanto, todos os tratamentos obtiveram concentrações dentro dos valores de referências estipulados por LQARS (2006) e Bryson et al., (2014).

O manganês apresentou maior concentração apenas no tratamento S-N-MP-Z, efeito sobretudo associado aos zeólitos. Quando este tratamento é comparado com o tratamento S-N-MP-BZ, parece que a presença do biochar ocasionou uma queda considerável da concentração de manganês. Entretanto todos estão dentro da gama adequada, até 250 mg.kg⁻¹ como disposto por LQARS (2006) e Bryson et al., (2014).

Tabela 23 - Concentração de micronutrientes nas folhas de alfaces do Ensaio 2

Tratamentos	Micronutrientes (mg.kg ⁻¹)			
	Cu	Fe	Zn	Mn
S	11,68 b ± 3,00	1996,23 b ± 1424,69	38,03 c ± 3,49	100,58 b ± 22,76
S-N	16,07 b ± 3,40	3885,79 b ± 1543,49	58,21 ab ± 6,59	109,87 b ± 21,52
S-N-MP	19,75 ab ± 4,81	5301,73 b ± 2626,33	53,82 b ± 1,17	162,74 b ± 32,21
S-N-MP-B	14,37 b ± 3,12	3852,99 b ± 1185,82	54,71 b ± 6,78	119,29 b ± 19,47
S-N-MP-Z	29,81 a ± 4,57	10739,11 a ± 1140,27	57,83 ab ± 7,21	242,00 a ± 37,92
S-N-MP-BZ	17,33 b ± 3,69	5485,80 b ± 2131,53	70,92 a ± 2,31	150,05 b ± 36,12

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

Em resumo, e em relação aos micronutrientes, aparentemente os zeólitos contribuíram para uma maior disponibilidade dos metais no solo que foram absorvidos pela alface em maior quantidade. O biochar parece apresentado um papel mais relevante na sua imobilização.

5.2.5 Metais pesados nos tecidos do Ensaio 2

O comportamento dos metais pesados está descrito nas Figuras 21A), 21B), 21C) e 21D). O níquel (Figura 21A) apresentou maior concentração no tratamento S-N-MP-Z, que permitiu maior acesso da planta a este elemento. A ação separada do biochar resultou num valor inferior, porém semelhante ao tratamento S-N-MP-BZ o que indica que a presença do biochar diminui a concentração de níquel nas folhas.

Para o chumbo (Figura 21B) não se verificaram diferenças significativas entre os tratamentos. Na presença de condicionadores a maior concentração foi em S-N-MP-BZ, ou seja, a conjugação dos dois possibilitou um incremento. Comparando o efeito do biochar e zeólitos em separado, as alfices do tratamento com biochar apresentaram maior concentração, carreando maiores quantidades de chumbo para as folhas. No entanto, os valores estão dentro do limite estabelecido pelo Regulamento da Comissão Europeia 1881/2006, que é de $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb de matéria fresca.

O comportamento do cromo pode ser observado na Figura 21C). Verificam-se as maiores diferenças entre S e S-N-MP-Z, indicando que a presença dos zeólitos proporciona maiores concentrações na folha, isso é em função de uma de suas principais características: a retenção e posterior libertação para que possa ser absorvido. Nota-se que com biochar apresentou uma concentração menor, por reter maior quantidade deste elemento e deixando que uma menor quantidade fosse para as folhas.

Para o cádmio, Figura 21 D), o comportamento foi considerado mais previsível, uma vez que a menor concentração se deu no tratamento apenas com solo, S, e a maior concentração em S-N-MP. Sendo assim, a falta de condicionadores deixou que o cádmio fosse carregado para a parte aérea com mais facilidade. Já a ação dos condicionadores em separado em S-N-MP-B e S-N-MP-Z resultaram em concentrações aproximadas, mas quando sua ação é conjugada no caso de S-N-MP-BZ, os teores foram maiores na matéria seca. Parece que em conjunto foram disponibilizando maior quantidade para absorção. Segundo o Regulamento da Comissão Europeia 1881/2006, deve-se ter apenas $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cádmio na matéria fresca de hortaliças. Neste caso todos os valores ficaram abaixo do limite.

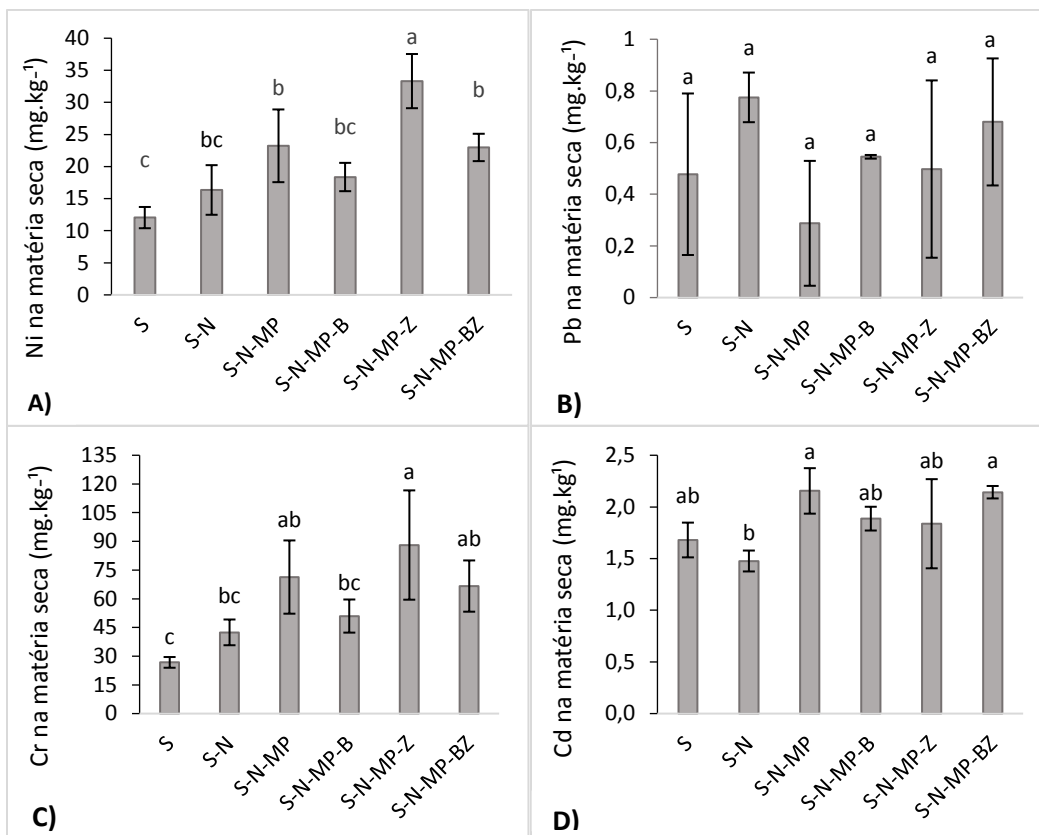


Figura 21 - Concentração de metais pesados nas alfaves do Ensaio 2
 Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.2.6 Raízes

5.2.6.1 Produção de biomassa nas raízes do Ensaio 2

A produção de matéria seca (Figura 22) variou entre 0,75 e 1,4 g, obtidos nos tratamentos S-N-MP-Z e S-N-MP-B respectivamente, mostrando que houve diferenças significativas na ação dos condicionadores usados separadamente na presença da solução de metais pesados. A quantidade de biomassa de raízes produzida foi penalizada pela adição de metais pesados. O biochar reteve melhor os metais fazendo com que a quantidade disponível não penalizasse o desenvolvimento radicular.

Os zeólitos não tiveram capacidade de imobilização destes metais de forma que não pudessem estar disponíveis e a quantidade de biomassa produzida foi significativamente inferior à produzida no tratamento apenas com biochar. O tratamento S-N-MP-BZ teve uma quantidade de biomassa entre o desempenho das plantas dos tratamentos com biochar e

zeólitos aplicados de forma isolada, provavelmente pelo contributo do biochar. Nota-se também que a produção de S-N foi superior a alguns tratamentos com condicionadores, por ação da nutrição inicial.

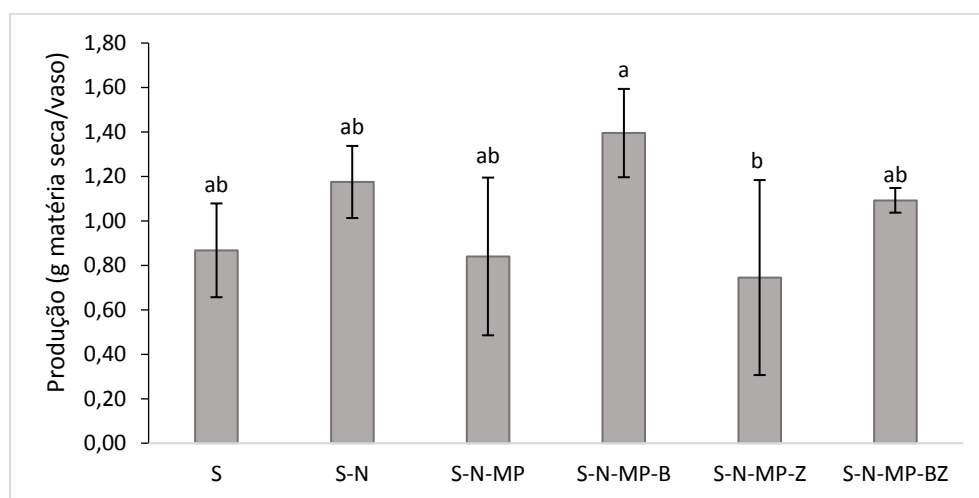


Figura 22 - Produção de biomassa nas raízes do Ensaio 2
Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.2.6.2 Macronutrientes nas raízes no Ensaio 2

A partir da Tabela 24, pode-se observar os teores de nutrientes na biomassa das raízes. O nitrogênio não foi avaliado por insuficiência da amostra para todas as determinações. O fósforo nas raízes do Ensaio 2 teve variações entre 0,09 para S e 0,15% para S-N, e a aplicação de condicionadores em ação em conjunto apresentou concentrações similares à ação de biochar e zeólitos separados. No entanto os teores de P são maiores nas folhas (Tabela 22), indicando que houve transporte para a parte aérea, situação normal já que o fósforo é um elemento móvel na planta (Santos, 2015). O potássio apresentou maior porcentagem no tratamento S-N-MP-Z, no entanto muito próximo ao S-N-MP-BZ, mostrando que os zeólitos deram um contributo extra para a concentração de potássio nas raízes, como já tinha sido registrado anteriormente.

O cálcio mostrou um comportamento atípico, levando em consideração que o tratamento S-N e S-N-MP-Z apresentaram o mesmo teor e S-N-MP-BZ inferior a eles. O tratamento S-N-MP-B obteve a maior concentração indicando que o biochar auxiliou no

aumento de cálcio nas raízes. O Mg não teve diferenças médias significativas, mas o maior teor se apresentou no S-N-MP-Z, e o menor no S.

Numa visão geral tem-se que potássio foi carregado para as folhas, enquanto o fósforo, cálcio e magnésio, ficaram distribuídos sem discrepância entre raiz e folha.

Tabela 24 - Concentração de macronutrientes nas raízes do Ensaio 2

Tratamentos	Macronutrientes (%)			
	P	K	Ca	Mg
S	0,09 b ± 0,02	0,71 c ± 0,10	0,28 b ± 0,08	0,34 b ± 0,12
S-N	0,15 a ± 0,02	0,81 bc ± 0,03	0,45 ab ± 0,01	0,58 a ± 0,13
S-N-MP	0,14 ab ± 0,05	0,68 c ± 0,17	0,49 ab ± 0,05	0,53 ab ± 0,06
S-N-MP-B	0,12 ab ± 0,03	0,80 c ± 0,10	0,58 a ± 0,13	0,69 a ± 0,05
S-N-MP-Z	0,11 ab ± 0,04	1,10 a ± 0,19	0,45 ab ± 0,07	0,70 a ± 0,04
S-N-MP-BZ	0,14 ab ± 0,01	1,09 ab ± 0,11	0,35 b ± 0,04	0,64 a ± 0,05

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

5.2.6.3 Micronutrientes nas raízes no Ensaio 2

Na Tabela 25 estão apresentados os valores de micronutrientes para as raízes no Ensaio 2. Nas raízes não foram identificadas diferenças para o cobre, tendo a maior concentração no tratamento S-N com 54,23 mg.kg⁻¹. Na presença de condicionadores houve variações entre 33 e 44,27 mg.kg⁻¹, mostrando que eles tiveram um efeito tendencial de diminuição dos teores nas raízes. Em estudos realizados em hortas urbanas foram identificados valores próximos a 25 mg.kg⁻¹ sem aplicação de condicionadores. (Pacheco, 2015) Estes valores mais baixos poderão estar associados a teores de matéria orgânica mais elevada nestes solos, o que pode resultar na diminuição dos teores deste tipo de micronutriente.

O ferro teve seu menor teor no tratamento S-N-MP-BZ. O conjunto das cargas destes dois condicionadores deverão ter imobilizado ferro do solo, limitando a quantidade disponível para as plantas. Os valores para os tratamentos S, S-N correspondem aos níveis altos em relação aos demais, devido às características do solo.

Para o zinco nota-se similaridades entre tratamentos nos seus teores, com variação entre 24,18 e 30,88 mg.kg⁻¹, esta última é referente a presença de biochar em sua composição,

não apresentando um padrão de comportamento, uma vez que seus tores com e sem adição de condicionadores são próximos.

No manganês, o maior valor registrado foi no tratamento S, o que implica que a adição de biochar e zeólitos acrescentou algum efeito de imobilização, potencializada ainda mais com seu uso conjugado.

Tabela 25 - Concentração de micronutrientes nas raízes do Ensaio 2

Tratamentos	Micronutrientes (mg.kg ⁻¹)			
	Cu	Fe	Zn	Mn
S	28,23 a ± 563	2216,90 ab ± 1432,80	24,18 a ± 7,28	78,82 ab ± 41,23
S-N	54,23 a ± 11,74	3678,60 a ± 1900,4	30,88 a ± 10,54	72,70 ab ± 28,75
S-N-MP	40,99 a ± 14,81	2061,11 ab ± 1859,00	26,53 a ± 6,38	105 a ± 26,83
S-N-MP-B	44,27 a ± 7,63	1817,43 ab ± 3960,2	30,33 a ± 2,15	55,43 ab ± 10,46
S-N-MP-Z	37,10 a ± 7,16	947,93 ab ± 473,30	24,25 a ± 1,53	63,23 ab ± 8,51
S-N-MP-BZ	33,00 a ± 0,79	527,63 b ± 42,70	29,90 a ± 3,08	30,18 b ± 3,13

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

5.2.6.4 Metais pesados nas raízes no Ensaio 2

No que se refere à concentração de metais pesados nas raízes os valores podem ver-se na Figura 23 A), B), C) e D). O elemento níquel (Figura 23A), teve variações entre 18,22 e 32,21 mg.kg⁻¹, em S e S-N-MP-BZ, respectivamente. Quando se compara com as concentrações nas folhas, tem-se que as raízes apresentaram concentração superior. A presença conjunta de biochar e zeólitos resultou num efeito de retenção de níquel nas raízes uma vez que este metal deve ter ficado mais disponível no solo sobretudo pela ação do biochar.

Para o chumbo (Figura 23B) verificaram-se diferenças significativas entre tratamentos, uma vez que S-N (0,60 mg.kg⁻¹) e S-N-MP (12,31 mg.kg⁻¹) são os que possuem valores mais extremos. A maior concentração deve-se à adição dos metais por não existir nenhuma barreira para absorção e verifica-se que a adição dos zeólitos diminui a sua disponibilidade. Normalmente o comportamento do chumbo consiste em mobilidade reduzida na parte aérea e maior conteúdo retido nas raízes, como verificado por Varennes (2003), e confirmado neste estudo.

Os teores de cromo, observados na Figura 23C), mostram a maior concentração associada à adição de metais (S-N-MP) e a atuação dos condicionadores em conjugado surtiu um impacto na redução deste elemento, resultando na menor concentração na raiz e por isso numa menor quantidade que passa para a parte aérea.

Para o cádmio os teores tiveram diferenças entre si, apresentando menor valor em S e maior em S-N-MP-BZ. A quantidade de cádmio aumenta do tratamento com biochar para os tratamentos com zeólitos e biochar/zeólitos. Vale a pena ressaltar que o comportamento esperado para este elemento é ser acumulado pelas folhas e não raízes (Soudek et al. 2014), o que não aconteceu neste estudo, onde a maior parte ficou nas raízes e na presença conjunta de condicionadores (biochar e zeólitos) (Figura 23D).

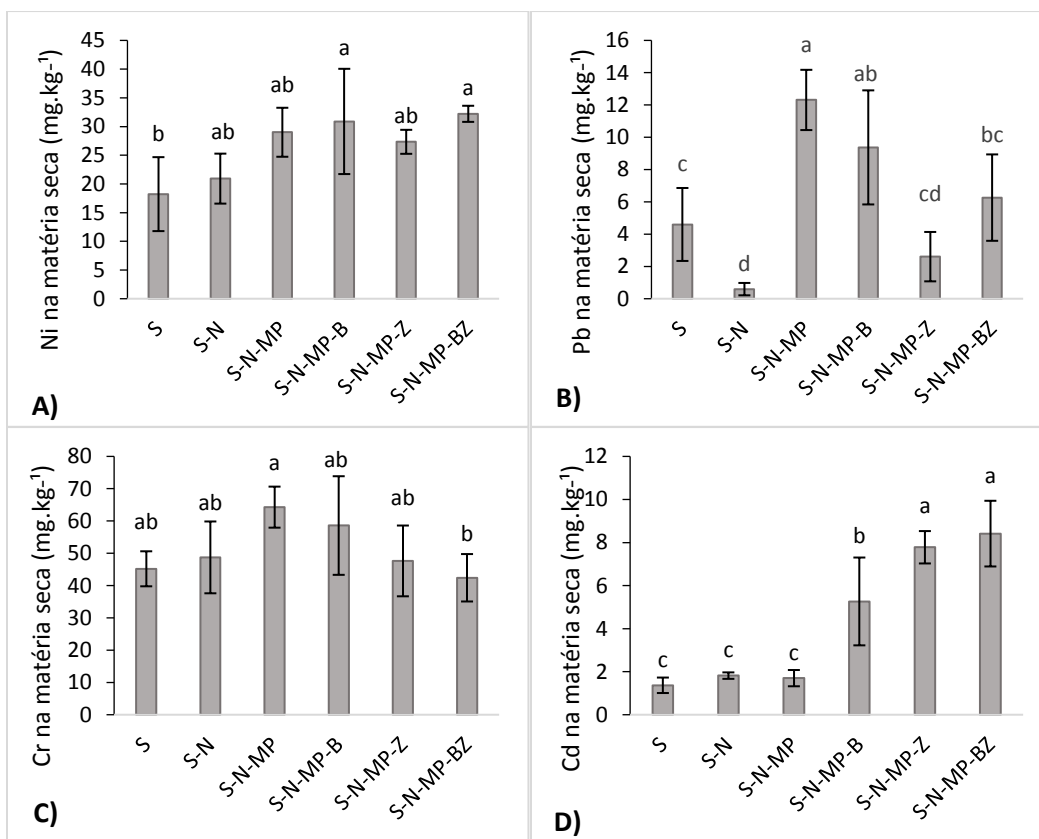


Figura 23 - Concentração de metais pesados nas raízes do Ensaio 2
 Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

5.2.7 Propriedades do solo no Ensaio 2

Na Tabela 26 estão apresentados os valores de fertilidade do solo no final do Ensaio 2 com solução de metais pesados. Quanto à matéria orgânica presente no solo, as diferenças significativas estiveram apenas entre 1,47 (S-N-MP) e 1,72% (S-N-MP-B). A aplicação de biochar possibilitou o aumento da matéria orgânica nos tratamentos em que esteve presente, tal como refere Vandecasteele et al., (2016).

O biochar e os zeólitos, por sua vez, têm características em sua composição que originam o aumento de pH (Chintala et al., 2014). Neste trabalho, a adição destes condicionadores não revelou um padrão para os resultados, apesar da existência de diferenças significativas.

Não se verificaram diferenças significativas para fósforo, exceto para o tratamento S. Embora sem diferenças estatisticamente significativas, na presença de condicionadores os teores variaram entre 139 e 146 mg.kg⁻¹, e sendo assim nota-se que tendencialmente se verificou um incremento de fósforo na presença de biochar e zeólitos, e um impacto ainda maior na presença conjugada. Tal fato se dá a que ambos possuem características de retenção, disponibilizando o nutriente ao longo do tempo. No caso do biochar, sua origem pode ser considerada uma fonte de fósforo para o solo (Polat et al., 2004; Aller, 2016). Para o potássio o destaque é para a presença de zeólitos, uma vez que os maiores teores foram em S-N-MP-Z e S-N-MP-BZ, já que os zeólitos possuem potássio na sua composição como já foi referido. O biochar não colocou no solo nenhuma quantidade suplementar, já que a quantidade presente é semelhante à dos tratamentos S-N e S-N-MP, tal como referido por Pereira (2016).

Tabela 26 - Análises gerais solo com solução de metais pesados.

Tratamentos	M.O (%)	pH H ₂ O	P ₂ O ₅ ------(mg.kg ⁻¹)-----	K ₂ O	CTC (cmol (+) kg ⁻¹)
S	1,51 bc ± 0,02	6,50 a ± 0,04	47,75 b ± 3,77	43,5 b ± 2,52	14,94 c ± 0,23
S-N	1,54 b ± 0,05	6,11 b ± 0,02	137,75 a ± 16,01	55,5 b ± 9,95	15,23 bc ± 0,15
S-N-MP	1,47 c ± 0,01	5,56 d ± 0,04	137,5 a ± 24,12	68,25 b ± 10,81	14,77 c ± 0,56
S-N-MP-B	1,72 a ± 0,11	5,64 cd ± 0,04	139 a ± 18,92	58,25 b ± 4,35	14,81 c ± 1,12
S-N-MP-Z	1,52 bc ± 0,06	5,55 d ± 0,08	141 a ± 14,49	153,75 a ± 42,94	16,51 b ± 0,95
S-N-MP-BZ	1,67 a ± 0,01	5,69 c ± 0,03	146 a ± 3,66	136,75 a ± 37,05	19,12 a ± 0,25

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

A análise capacidade de troca catiônica (Tabela 26), resultou em destaque para o tratamento S-N-MP-BZ, com 19,12 cmol (+) kg⁻¹ e S-N-MP-Z com 16,51 cmol (+) kg⁻¹. Constata-se então que os zeólitos realizaram maior atividade de trocas de carga, função já verificada em outros estudos por Rhodes (2010) e Aller (2016). Segundo LQARS (2006), valores de CTC entre 10,1 e 20 Cmol (+) kg⁻¹ apresentam classificação elevada, o que é bom para a dinâmica dos nutrientes no solo.

5.2.7.1 Micronutrientes no solo do Ensaio 2

Na Tabela 27, podem ser observados os teores dos micronutrientes no solo. Não se verificaram diferenças significativas entre boro, ferro, zinco, manganês. Apenas se diferenciou o cobre no tratamento com a presença de zeólitos aplicados de forma individual onde o valor foi menor (14,06 mg.kg⁻¹). O valor mais elevado verificou-se em S-N (17,51 mg kg⁻¹). Estudos mostram que o boro tem características de altas taxas de mineralização na presença de condicionadores de base orgânica como o biochar (Eghball et al., 2002). Porém este efeito não foi identificado, uma vez que não se verificaram diferenças significativas entre tratamentos.

Tabela 27 - Concentração de micronutrientes no solo do Ensaio 2

Tratamentos	Micronutrientes (mg.kg ⁻¹)				
	B	Cu	Fe	Zn	Mn
S	0,40 a ± 0,17	16,70 a ± 0,81	88,01 a ± 11,00	6,60 a ± 0,47	109,60 a ± 9,29
S-N	0,49 a ± 0,05	18,39 a ± 0,71	69,71 a ± 4,27	6,61 a ± 0,21	96,00 a ± 6,72
S-N-MP	0,43 a ± 0,10	16,81 a ± 1,39	72,22 a ± 13,86	6,00 a ± 0,67	110,46 a ± 15,10
S-N-MP-B	0,39 a ± 0,03	17,51 a ± 0,91	77,60 a ± 7,91	6,44 a ± 0,65	97,20 a ± 13,17
S-N-MP-Z	0,55 a ± 0,01	14,06 b ± 0,69	103,60 a ± 24,98	5,81 a ± 0,20	114,02 a ± 19,22
S-N-MP-BZ	0,55 a ± 0,08	16,05 ab ± 0,13	82,93 a ± 12,68	5,98 a ± 0,80	82,93 a ± 48,74

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

Para o ferro, (Tabela 27,) elemento abundante no solo, a sua disponibilidade depende diretamente das condições de pH do solo, como já foi visto. Nóbrega (2011) registrou uma maior imobilização de ferro no solo em presença de biochar, mas este efeito não foi confirmado neste caso. Comparando os teores de zinco e o manganês com a situação inicial do solo, ambos tiveram queda nos seus teores, mas não há diferenças significativas

entre si. No entanto, os menores valores estão relacionados com a presença conjunta de biochar e zeólitos.

5.2.7.2 Metais pesados no solo no Ensaio 2

Os teores de metais pesados podem ser verificados nas Figuras 24A), 24B), 24C) e 24D). Para o níquel, Figura 24A) os tratamentos mostram diferenças entre si, sendo o maior valor se encontra no tratamentos S-N-MP. Relativamente à presença dos condicionadores os zeólitos favorecem mais a absorção em relação ao biochar, deixando este elemento menos disponível.

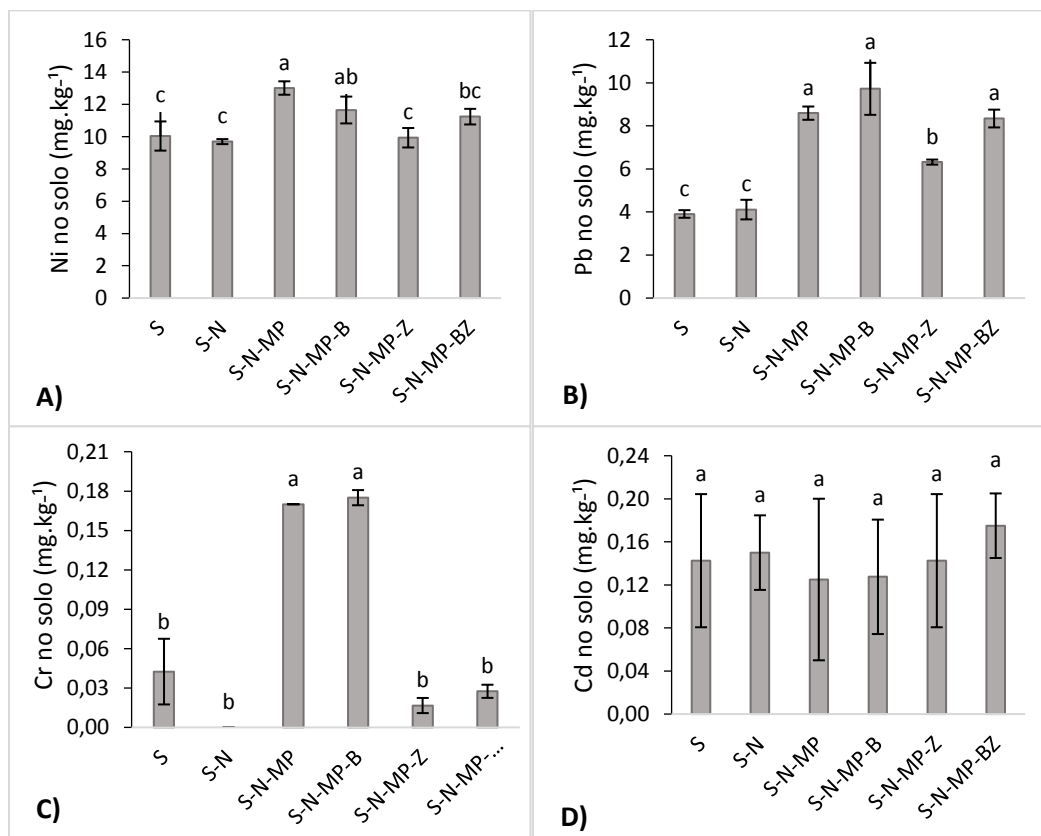


Figura 24 - Concentração de metais pesados no solo no Ensaio 2
 Letras iguais indicam a ausência de diferenças significativas entre os tratamentos pelo teste de comparação múltipla de médias de Tukey HSD ($\alpha=0,05$).

A Figura 24B), mostra que para o chumbo os zeólitos fizeram maior imobilização, seguido pela ação conjugada de biochar e zeólitos. S-N-MP-B protagonizou a maior presença

de chumbo no solo, associada à aplicação dos metais pesados. A ação bem sucedida dos zeólitos na imobilização de chumbo já foi vista por Li et al. (2009) na descontaminação de solos de hortas urbanas com altos teores de contaminação.

O crômio (Figura 24C) obteve resultados positivos em termos de imobilização na presença dos zeólitos, por obter valores como $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ (S-N-MP-Z) e $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ (S-N-MP-BZ) teores estes menores que os encontrados no tratamento S. Já o tratamento S-N-MP-B teve níveis semelhantes ao tratamento S-N-MP, mostrando que o biochar não foi eficaz na imobilização deste elemento

O cádmio (Figura 24D) não manifestou diferenças significativas entre os valores registrados, apresentando S-N-MP-BZ a maior concentração. Segundo o Decreto-Lei 103/2015, que dispõe os limites de metais que podem estar presentes no solo, na gama de pH de 5 a 7, verifica-se que estão todos abaixo do potencial de toxicidade.

6. CONCLUSÕES

A aplicação isolada de nutrientes originou a maior produção nos dois ensaios. No Ensaio 1, este valor de produção foi semelhante ao do tratamento com biochar e no Ensaio 2 foi semelhante aplicação conjunta de biochar e zeólitos. Os valores SPAD obtidos foram menores no tratamento testemunha (S) e nos tratamentos mais produtivos (SN).

No que diz respeito à composição mineral das alfices, no Ensaio 1 os resultados foram dominados pelo efeito da aplicação de RSU. Este composto contribuiu para o aumento da concentração em nitrogênio, potássio, zinco e cromo nos tecidos vegetais e parece estar associado à diminuição da concentração em magnésio. A sua presença não permitiu visualizar com clareza o efeito do biochar e dos zeólitos.

No Ensaio 2 o efeito dos condicionadores foi mais significativo na concentração de micronutrientes e metais pesados. De um modo geral a maior concentração de cobre, ferro e manganês esteve associada à presença de zeólitos. O zinco teve maior concentração associada à ação conjunta de zeólitos e biochar. Em relação aos metais pesados, as concentrações mais elevadas de níquel e cromo estiveram associadas à aplicação isolada de zeólitos. Os zeólitos disponibilizaram então maior quantidade de metais para a solução do solo, ficando disponíveis para absorção pelas plantas.

Nas raízes do segundo ciclo do Ensaio 1 de alface não se verificaram efeitos claros associados à aplicação de biochar e zeólitos. Nas raízes do Ensaio 2, a aplicação de zeólitos aumentou a concentração de potássio e cádmio. O biochar esteve associado a maiores concentrações de cálcio, níquel, chumbo e cromo.

No solo do Ensaio 1 verificaram o aumento no teor de matéria orgânica, fósforo, boro, cobre, ferro, zinco e manganês, 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 por lei para os elementos poluentes no solo. Em relação ao chumbo, parece haver alguma acumulação deste metal por parte do biochar e zeólitos aplicados individualmente.

No solo do Ensaio 2 foi clara a influência do biochar no aumento do teor de matéria orgânica do solo. O potássio aumentou devido à presença de zeólitos, uma fonte suplementar deste elemento. A estrutura do biochar e dos zeólitos contribuiu para um aumento da

capacidade de troca catiónica do solo quando aplicados em conjunto. Os condicionadores biochar e zeólitos contribuíram para a diminuição de nutrientes na solução do solo. A eficiência de cada um na imobilização de metais pesados parece estar dependente do tipo de metal. Na presença de zeólitos os teores de níquel, crômio e cádmio foram maiores, em contrapartida, o biochar potencializou a maior disponibilidade de crômio. Assim, a ação dos condicionadores do solo variou em função do tipo de metal presente.

De modo geral, as maiores concentrações de metais para ambos os ensaios foram registradas nas folhas na ordem: Ni > Cr > Pb > Cd; nas raízes, Cr > Ni > Pb > Cd e no solo, Ni > Pb > Cr > Cd. A ação do biochar esteve associada a melhores níveis de imobilização de metais quando aplicado isoladamente.

Por fim, nota-se a necessidade de desenvolver mais investigação no efeito individual dos condicionadores (biochar e zeólitos) afim de otimizar seus efeitos na gestão de nutrientes e elementos poluentes no solo.

REFERÊNCIAS

- Abdel-Haleem, A., Sroor, A., El-Bahi, S., Zohny, E. (2001). Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 55(4), 569-573.
- Afonso, N.; Arrobas, M. (2009). Contribuição para a elaboração da Carta de Solos da Cidade de Bragança. Qualidade do Ambiente Urbano: Novos desafios. In M. Feliciano, A. Gonçalves, A. Ribeiro, F. Maia (Eds), *Livro de actas* (pp137-142). Bragança: IPB.
- Afonso, S., Arrobas, M., Ferreira, I. Q., Rodrigues, M. Â. (2018) Assessing the potential use of two portable chlorophyll meters in diagnosing the nutritional status of plants. *Journal of Plant Nutrition*, 41(2), 261-271.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA). (2011). Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011 – 2020.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA). (2014). Plano Estratégico para Resíduos Sólidos - PERSU 2020.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA). (2017). PERSU 2020, Relatório de Avaliação 2016.
- Aguiar, M. R. M. P., Novaes, A. C. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25(6b), 1145-1154.
- Afonso, N., Arrobas, M. (2009). Contribuição para a Elaboração da Carta de Solos da Cidade de Bragança. In Qualidade do Ambiente Urbano: Novos Desafios, p. 136-142.
- Allen, S.E., Terman, G.L., Clements, L.M., Mikkelsen, R. (1976). *Greenhouse Techniques for Soil - Plant – Fertilizer Research*. Muscle Shoals: The Center.
- Alloway, B. J. (1990). *Heavy metals in soils*, 2 ed. New York: John Willey and Sons.
- Alloway, B. J. (1993). *Heavy metals in soils*, 2 ed. Londres: John Willey and Sons.
- Almeida, L.A.V., Balbino, L.R. (1960). Determinação do fósforo e do potássio assimiláveis em alguns solos do País. Anais do Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 23, 19-42.
- Aller, M. F. (2016). Biochar properties: Transport, fate, and impact. *Critical reviews in environmental science and technology*, 46, 1183-1296.
- Alves, W. L., Melo J. W., Ferreira, E. M. (1999). Efeito do composto de lixo urbano em um solo arenoso e em plantas de sorgo. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, 23, 729-736.

- Aniceto, K. C. P., Horbe, A. M. C. (2012). Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazônica*, 42(1), 135-148.
- Arrobas, M.; Pereira, J.M. (2009). Fertilização do olival. In: Rodrigues, M.A., Correia, C.M. (Eds.), *Manual da Safra e contra Safra do Olival* (pp. 21–39). IPB, Bragança, Portugal.
- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE). (2016). Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil, 2016. p, 64.
- Atoguchi, T., Kanougi, T., Yamamoto, T., Yao, S. (2004). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220, 183-187.
- Baker, A.J. (1981). Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3, 643-654.
- Barber, S.A. (1995). *Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach*, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, L. J. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158, 2282-2287.
- BC Ministry of Agriculture. (2010). *Nutrient management, Reference Guide*, 2 ed. Canadá: BC Agricultural Research and Development Corporation.
- Bish L.W., Ming D.W. (2001). Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 45, 519-550.
- Bremner, J. M. (1996). *Nitrogen. Methods of soil analysis, Part 3. Chemical Methods*. Wisconsin: Micro-Macro Publishing, Inc.
- Cabrera Mesa, A., and Spokas, K. (2011). Impacts of Biochar (black carbon) additions on the sorption and efficacy of herbicides. In A. Kortekamp (Ed), *Herbicides and environment* (pp. 315–340). Rijeka, InTech. CROACIA
- Caron, V. C.; Graças, J. P.; Castro, P. R.C. (2015). *Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos*. Piracicaba: ESALQ.
- Chintala, R., Schumacher, T. E., McDonald, L. M., Clay, D. E., Malo, D. D., Papiernik, S. K et al. (2014). Phosphorus sorption and availability from biochar and soil/mixtures. *Clean-soil, air, water*, 42, 626-634.

- Costa, C. A., Casali, V. W.D., Ruiz, H. A., Jordão, C.P., Cecon, P.R. (2001). Teor de metais pesados e produção de alface adubada com composto de lixo urbano. *Horticultura Brasileira, Brasília*, 19 (1), 10-16.
- Costa, H. T. D. (2015). Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa. Dissertação de mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa.
- Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de setembro. Diário da República nº 117/2006 – Série I. Ministério do Ambiente, Lisboa.
- Decreto-Lei nº 76/2011 de 17 de junho. Diário da República nº 116/2011 - Série I. Ministério do Ambiente, Lisboa.
- Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho. Diário da República nº 114/2015 - Série I. Ministério do Ambiente, Lisboa.
- Deepesh, V., Verma, V. K, Suma, K., Ajay, S., Gnanavelu, A., Madhusudanan, M. (2016), Evaluation of an organic soil amendment generated from municipal solid waste seeded with activated sewage sludge. *J Mater Cycles Waste Manag*, 18, 273–286.
- Directiva (CE) nº 98/2008. Directiva (CE) nº 98/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos.
- Dispenza, V., Pasquale, C., Fascella, G., Mammano, M. M, Alonzo, G. (2016). Use of biochar as peat substitute for growing substrates of *Euphorbia × lomi* potted plants. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 14(4), 1-11.
- Eghball, B., Wienhold, B. J., Gilley, J. E., Eigengerg, R. A. (2002). Mineralization of manure nutrients. *Journal of Soil and Water Conservation*, 57(6), 470-473.
- Figueiredo, H. S. P. (2007). Reutilização catalítica de biossorventes suportados m zeólitos. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, Braga.
- Gallego S. M., Pena L. B.; Barcia R. A., Azpilicueta C. E., iannone M. F., Rosales E. P., Zawoznika M. S., Groppaa M. D., Benavides M. P. (2012). Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 83, 33-46.
- Githinji, L. (2014). Effect of biochar application rate on soil physical and hydraulic properties of a sandy loam. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60, 457–470.
- Gouveia, N. (2012). Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência e saúde coletiva*, 17(6), 1503-1510.
- GSST (2008). Glossary of Soil Science Terms. Soil Science Society of America. Madinson: SSSA, Inc.

- Harris, P. (1999). On charcoal. *Interdisciplinary. Science Reviews*, 24, 301–306.
- Instituto Nacional de Estatísticas (INE). (2016). *Estatísticas de Resíduos 2014*. Edição 2016. Lisboa.
- Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA). Disponível em: <<https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/>>. Acedido em 10 de janeiro de 2018.
- Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA). Disponível em: <<https://www.ipma.pt/pt/educativa/tempo.clima/>>. Acedido em 10 de janeiro de 2018.
- Jiang, J., Xu, R. (2013). Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization. *Bioresource Technology*, v.133, p. 537-545.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants*, 4 ed. Boca Raton: CRC Press.
- Kassoma, J., Rodrigues, M. A., Bento, A., Arrobas, M. (2005). Valores Clorofila-SPAD em morangueiro cultivado em estufa. *Encontro Anual da Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo*, 51-51.
- Keren, R. (1996). *Boron. In methods of soil analysis, Part 3. Chemical Methods*. Madinson: SSSA.
- Kiehl, E. J. (2004). *Manual da Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto*, 4 ed. Piracicaba: UFV.
- Kim, R., Yoon, J., Kim, T., Owens, G., Kim, K. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environ Geochem Health*, 37, 1041–1061.
- Korf, E. P., Melo, E. F. R. Q., Thomé, A., Escosteguy, P. A. V. (2008). Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de passo fundo – RS. *Revista de ciências ambientais*, 2(2), 43-60.
- Laneiro, C. F. M. (2012). Avaliação da biodisponibilidade de metais em solos contaminados por atividades mineiras: métodos químicos, bioquímicos e ecotoxicológicos. Dissertação de mestrado, Instituto Politécnico de Beja, Beja.
- Lakanen, E., Ervio, R. (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Accta Agr. Fenn*(123), p. 223-232.
- Lehmann, J., Joseph, S. (2003). *Biochar for Environmental Management*. Science and Technology. Londres: Earthscan.

- Lester, J. N. (1987). Heavy metals in wastewater in sludge treatment process, 2 ed. Boca Raton: CRC Press.
- Li, H., Shi, W., Shao, H., Ming, S. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1106-1111.
- Lopes, H. G. A. (2014). Avaliação do estado nutricional e do teor em metais pesados de plantas cultivadas nas hortas sociais do Instituto Politécnico de Bragança. Dissertação mestrado, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança.
- LQARS (Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva). (2006). *Manual de Fertilização de Culturas*. Lisboa, INIAP.
- Luoma, S., Rainbow, P. (2005). Why Is Metal Bioaccumulation So Variable? Biodynamics as a Unifying Concept. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 1921-1931.
- Major, J. (2010). Guidelines on Practical Aspects of Biochar Application to Field Soil in Various Soil Management Systems. *Internacional Biochar Initiative*, 1, 23.
- Mantovani, R. R., Ferreira, M. E., Cruz, M. C. P., Chiba, M. K., Braz, L. T. (2003). Calagem e adubação com vermicomposto de lixo urbano na produção e nos teores de metais pesados em alface. *Horticultura Brasileira*, 21(3), 494-500.
- Marques, R. F. P. V. (2011). Impactos ambientais da disposição de resíduos sólidos urbanos no solo e água superficial em três municípios de Minas Gerais. Dissertação de mestrado, Universidade de Lavras, Lavras.
- Marschner, P. (2012). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. 3d ed. San Diego: Academic Press.
- Milosevic, T., Milosevic, N. (2009). The effect of zeolite, organic and inorganic fertilizers on soil chemical properties, growth and biomass yield of apple trees. *Plant soil environ*, 55(12), 528-535.
- Mirsal, I.A. (2008). Soil pollution. Origin, Monitoring & Remediation. 2nd ed. Dillenburg: Springer-Verlag.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 15-18.
- Mota, J. C., de Almeida, M. M., de Alencar, V. C., Curi, W. F. (2009). Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos: uma visão conceitual. *Águas Subterrâneas*, 1.
- Nascentes, C. C. (1998). Efeitos do composto de lixo urbano na biodisponibilidade de absorção de metais pesados em alface. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

- Nascentes, R. (2006). Estudo de mobilidade de metais em um solo residual compactado. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- Nóbrega, I. P. C. (2011). Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: - Sequestro de carbono no solo. Dissertação de mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Pabalan, R. T., Paul B. F. (2001). Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 453-518.
- Pacheco, J. M. A. S. (2015). Concentração de metais pesados em espécies hortícolas em agricultura urbana. Dissertação de mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa.
- Pereira, D. C. (2016). Efeito da adubação orgânica e mineral associadas ao biochar sobre parâmetros de solo e produtividade da alface. Tese de doutorado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.
- Pezzarossa, B., Gorini, F., Petruzzelli, G. (2011). Heavy metal and selenium distribution and bioavailability in contaminated sites: a tool for phytoremediation. *Dynamics and bioavailability of heavy metals in the rootzone* (pp. 93-128). Boca Raton: CRC Press.
- Piccolo, A. (1989). Reactivity of added humic substances towards plant available heavy metals in soil. *Sci Total Environ*, 81(82), 589-596.
- Polat E., Mehmet K., Onus Naci A. (2004) Use of natural zeolite (clinoptilolite) in Agridulture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12, 183-187.
- Ramos, R. A. R., Pinto, R. S. B. F. F. (2008). Urban Pollution and the Impacts in Urban Kitchen Gardens Sustainability. In N. E. Mastorakis, M. Paolos, V. Mladenov et al., (Eds). *2nd International Conference on waste management, water pollution, air pollution, indoor climate*. Corfu: WSEAS Press.
- Regulamento (CE) nº 1881/2006. Regulamento (UE) nº1881/2006 da Comissão de 19 de dezembro de 2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos gêneros alimentícios.
- Ribeiro, M. A. C. (2013). Contaminação do Solo por Metais Pesados. Dissertação mestrado, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias Faculdade de Engenharia, 249p.
- Rhodes, C. J. (2010). Properties and applications of zeolites. *Science Progress*, 93(3), 1–63.
- Rodrigues, M. A., Coutinho J. F. (1995). *Eficiência de utilização do azoto pelas plantas*. Bragança: IPB.

- Rodrigues M., Ferreira I., Claro A., Arrobas M. (2012). Fertilizer recommendations for olive based upon nutrients removed in crop and pruning. *Scientia Horticulturae*, 142, 205-211.
- Rowell, D.L. (1994). *Soil Science. Methods & Applications*. Harlow: Longman Group UK.
- Sampaio, A. R., Silva, L. G. Costa, C. A., Fernandes, L. A., Guilherme, D. O. (2009). Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubada com composto de lixo urbano. *Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental*, 13, 948-954.
- Silva, J. S., Souza, A. V. D., Presumido, P. H., Marques, V. C., Pimenta, A. F., Marques, V. C., Prates, K., Dal Bosco, T. C., Anami, M. H. (2017). Riscos biológicos e desempenho agrícola do uso de compostos e vermicompostos no solo. In T. C. Dal Bosco. *Compostagem e vermicompostagem de resíduos sólidos: resultado de pesquisas acadêmicas* (pp. 191-224). São Paulo: Edgard Blusher Ltda.
- Silveira, M. L., Alleoni, L. R. F., Chang, A. (2008). Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com bio sólido. *Revista Brasileira Ciências do Solo*, 32(3), 1087-1098.
- Schmidt, H. P. (2012). 55 Uses of Biochar. *Ithaka Journal*, 286-289.
- Smical, A. I., Hotea, V., Oros, V., Juhasz, J., Pop, E. (2008). Studies on transfer and bioaccumulation of heavy metals from soil into lettuce. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5), 609-615.
- Smith, S. R. (2009). A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International*, 35, 142-156.
- Shor, L. M., Kosson, D. S. (2000). Bioavailability of organic contaminants in soils. In J. J. Valdes (Ed). *Bioremediation* (pp.15-43). Amsterdam: Kluwer Academics Publishers.
- Soudek, P., Rodriguez, I. M. V., Petrova S., Vanek, T. (2014). The accumulation of heavy metals by Sorghum plants cultivated in biochar present. *Chemosphere*, 104, 15-24.
- Souchie, F. F., Junior, B. H. M., Petter, F. A., Madari, B.E., Marimon, B. S., Lenza, E. (2011). Carvão pirogênico como condicionante para substrato de mudas de *Tachigali vulgaris*. *Ciência Florestal*, 2(4), 811-821.
- Stevenson, J. F. (1994). *Humus chemistry – Genesis, composition, reaction*. 2 ed. Illinois: John Wiley & Sons.

- Taiatele, I. J. (2014). Biodegradabilidade de embalagens biodegradáveis e sua compostabilidade com resíduos orgânicos domiciliares. Trabalho de conclusão de curso de graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina.
- Tavares, T. M., Carvalho, F. M. (1992). Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do reconcavo baiano. *Química nova*, 15(2), 147-154.
- Tilman, D. (1998). The greening of the green Revolution. *Nature*, 396, 211–212.
- Tressoldi, M., Consoni, A. J. (1998). Disposição de resíduos. In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Org.). *Geologia de Engenharia*, 1, 343-360.
- Van Bekkum, H, Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (1991). *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 1 ed. Holanda: Elsevier Science Publishers B.V.
- Vandecasteele, B., Sinnico T., D’hose, T., Nest, T. V., Mondini, C. (2016). Biochar amendment before or after composting effects compost quality and N losses, but not P plant uptake. *Journal of environmental management*, 168, 200-209.
- Van Reeuwijk. (2002). *Procedures for soil analysis*, 6 ed. Wageningen: ISRIC-FAO.
- Varenes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Lisboa: Escolar Editora.
- Venezuela, T. C. (2001). Determinação de contaminantes metálicos (metal tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo. Dissertação mestrado, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.
- Viana, M. C. M., Frere F. M, Gonçalves L. D., Mascarenhas M. H. T., Lara J. Z. R., Andrade C. L. T., Purcino H. M. A. (2008). Índice de clorofila na folha de alface submetida a diferentes doses de nitrogênio. *Horticultura Brasileira*, 2, 86-90.
- Vilela, F. J. (2017). Desenvolvimento de um Condicionador de Solos com valor agregado a partir da biomassa de *Magonia pubescens*. Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Brasília.
- Vinhal-Freitas, I. C., Maldonado, A. C. D., Alvarenga, A. B., Camargo, R., Wendling, B. (2010). Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. *Agropecuária Técnica*, 31, 153-163.
- Walinga, I., Van Vark, W., Houba, V.J.G., van der Lee, J.J., 1989. *Plant Analysis Procedures* (Soil and Plant Analysis, Part 7). Wageningen: Syllabus.
- Warrington, G. E., Skogley, E. O. (1997). *Bioavailability and the soil solution. Warrington ECological Systems Analysis (WECSA)*. Saint Ignatius: MT.

Weil, R.R., Brady, C. (2017). The nature and properties of soils. 15 ed. Columbus: Pearson.

Woodbury, P.B. (1992). Trace elements in municipal solid waste compost: a review of potential detrimental effects on plants, biota, and water quality. *Biomass and Bioenergy*, 3, 239- 259.

Zenteno, M. D. C. (2012). Condicionadores minerais e orgânicos na imobilização de cádmio em solos. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.