



**Catarina Vaz Raposo Videira**

Licenciada em Engenharia do Ambiente

**Produção de Culturas não-alimentares  
para Bioenergia utilizando águas residuais  
na rega**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de  
Energias Renováveis

Orientador: Doutor Fernando Jorge Gomes Costa,  
Investigador, FCT/UNL e Professor Adjunto, ISEC;

Co-orientador: Professor Mário Ventim Neves, Professor  
Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Miguel Ribeiro Pereira – FCT/UNL

Arguente: Doutora Ana Maria Álvares Tavares da Mata – EST/IPS

Vogal: Doutor Fernando Jorge Gomes Costa – ISEC



**Setembro 2019**



**Catarina Vaz Raposo Vidoeira**

Licenciada em Engenharia do Ambiente

**Produção de Culturas não-alimentares  
para Bioenergia utilizando águas residuais  
na rega**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de  
Energias Renováveis

Orientador: Doutor Fernando Jorge Gomes Costa,  
Investigador, FCT/UNL e Professor Adjunto, ISEC;

Co-orientador: Professor Mário Ventim Neves, Professor  
Auxiliar, FCT/UNL

**Setembro 2019**



**“Produção de Culturas não-alimentares para Bioenergia utilizando águas residuais na rega”**

Copyright © Catarina Vaz Raposo Videira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor



*“Scientists and individuals must bear the responsibility of understanding that the Earth is an integrated whole and must recognize the impact of our actions on the global environment, in order to ensure sustainability and avoid disorder in the natural life cycle.”*

*El Bassam, 2011*





## AGRADECIMENTOS

Nesta secção gostaria de expressar toda a minha gratidão a todos os que de alguma maneira contribuíram para a elaboração desta dissertação.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Jorge, por toda a disponibilidade, paciência e apoio demonstrados ao longo destes meses de trabalho. Agradeço também à Professora Doutora Ana Luísa Fernando, por toda a ajuda e simpatia na resolução de problemas, e a toda a equipa do Departamento, em especial ao Leandro, Marcelo, Carolina, João, D. Rita e D. Rosa.

Aos meus amigos, Mariana Gomes Pedro, Carina Graça, Viviana Nobre, Maria Alonso, João Pereira e Miguel Ferreira, que me acompanharam durante o meu percurso académico, e por todas as horas de estudo, apoio, amizade e conversa, um muito obrigada.

Agradeço em especial às minhas grandes amigas, Mafalda Castelo Branco, Andreia Ribeiro e Berenice Nunes Pedro, por serem quem são, por todos estes anos de amizade e por terem uma palavra amiga sempre pronta para dar.

À família que eu escolhi, Rita Marçal, Matilde Costa Campos, Beatriz Fachada, Daniela Correia, Tomás Horta e Costa, Luís Nabais, Luís Pereira, João Fragoso e Rodrigo Veloso, um obrigada do tamanho do mundo, não só por todo o apoio e amizade ao longo dos anos, como também por me fazerem sorrir quando eu mais preciso e da maneira que só vocês sabem.

Ao Guilherme, o meu trevo de quatro folhas, pela infinita paciência, amor e apoio, por acreditar em mim mesmo quando eu não o faço, e por me ensinar a ser uma pessoa melhor todos os dias.

Por fim, o meu maior e mais especial agradecimento aos meus pais, por todas as oportunidades que me deram e continuam a dar, por incondicionalmente acreditarem que sou capaz, pela educação e valores que me transmitem todos os dias e pelo amor e confiança, que vai crescendo com o tempo. Tudo o que sou hoje, é graças a eles.



## RESUMO

Com a crescente preocupação ambiental, despertou o interesse em reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e a procura de opções mais sustentáveis e renováveis. As culturas energéticas têm vindo a ganhar relevo na equação do balanço energético já que, para além de apresentarem as características acima descritas, requerem reduzida mão-de-obra e implicam reduzidos custos. No entanto, e tal como qualquer cultura agrícola, necessitam de ser irrigadas. Tendo em conta que Portugal se caracteriza por períodos de escassez hídrica, seria interessante, sob ponto de vista de conservação de recursos, irrigar este tipo de culturas com águas residuais tratadas, permitindo, simultaneamente, satisfazer as necessidades hídricas das plantas e afinar o efluente tratado, para que o mesmo chegue aos lençóis freáticos com uma menor quantidade de contaminantes. De entre as espécies não-alimentares que podem ser cultivadas com o objetivo de produzir energia através da sua biomassa, a *Brassica carinata* é apresentada como uma das mais promissoras, devido à sua elevada resistência a baixos regimes hídricos, tolerância a situações de *stress* (características dos países mediterrânicos) e elevada produtividade. Para além disto, é também uma cultura capaz de absorver elevados teores de metais. O objetivo deste trabalho, foi avaliar a produtividade da *Brassica carinata* e a sua capacidade de fitoremediar as águas residuais de suinicultura contaminadas com zinco. Os resultados obtidos demonstraram que nenhum dos genótipos foi afetado por este tipo de água residual e que o sistema solo-planta foi capaz de reter acima de 95% do zinco afluente. O genótipo 6091 foi aquele que apresentou um comportamento mais consistente, com produtividades aéreas acima das 200 g/m<sup>2</sup> para todos os ensaios, um teor de cinzas nos caules inferior aos restantes genótipos, sendo também aquele que apresentou um teor inferior de zinco nas siliquas e nos caules, tornando-o um genótipo muito interessante para produção de energia.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Brassica carinata*, culturas energéticas, fitoremediação, águas residuais, suinicultura, zinco.



## ABSTRACT

With growing concern about the environment, it has sparked the interest in reducing fossil fuels' dependency and the search for more sustainable and renewable options. Energy crops have been growing importance in the energy balance equation since, because, in addition to having the characteristics described above, they also require reduced labour and low economic costs. However, and just like any other crop, they need to be irrigated. Given the fact that Portugal is characterized by periods of water scarcity, it would be interesting to use pre-treated wastewater for irrigation, simultaneously allowing the needs of the crops and the treatment of the effluents, so that by the time it reaches the groundwater levels with smaller amounts of contaminants. Among the non-food species that can be cultivated for the purpose of producing energy, *Brassica carinata* is one of the most promising ones due to its high resistance to low water regimes and tolerance to stress situations (common in Mediterranean countries), and high productivity. Additionally, it is also capable of absorbing and accumulate high levels of heavy metals in its fractions. Therefore, the main objective of this study is to evaluate the productivity of the *Brassica carinata* and its ability to remediate the wastewater from pig farms, contaminated with zinc. The results showed that none of the genotypes were affected by the irrigation and that the soil-plant system was able to retain over 95% of zinc. The genotype 6091 was the one that showed the most consistent behaviour since it achieved yields over 200 g/m<sup>2</sup> for all the scenarios, a low ash content on the stems and a lower zinc content on the seeds and stems, making it a very interesting genotype for energy production.

KEY-WORDS: *Brassica carinata*, oil crops, phytoremediation, wastewater, pig farming, zinc.



# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Culturas Energéticas .....	6
1.1.1. Brassica carinata (A.) Braun .....	10
1.2. Utilização de Águas Residuais na rega de culturas energéticas .....	13
1.2.1. Casos de estudo de utilização de águas residuais na rega de oleaginosas. ....	16
1.2.2. Fitorremediação.....	18
1.3. Objetivos .....	20
2. Metodologia .....	24
2.1. Metodologia aplicada nas águas residuais e nas águas de percolação .....	26
2.2. Metodologia aplicada na biomassa obtida.....	27
3. Resultados Experimentais e Discussão .....	28
3.1. Caracterização Química da Água Residual de Suinicultura e da água da torneira.....	28
3.2. Caracterização Química das águas de Percolação.....	29
3.3. Caracterização da Biomassa .....	36
3.3.1. Parâmetros Biométricos .....	36
3.3.1.1. Altura do Caule.....	36
3.3.1.2. Produtividade .....	37
3.3.2. Parâmetros Químicos .....	42
3.3.2.1. Teor de Cinzas .....	42
3.3.2.2. Teor de Azoto.....	45
3.3.2.3. Teor de Fósforo.....	48
3.3.2.4. Metais.....	52
3.3.2.4.1. Teor de Zinco .....	52
3.4. Avaliação da Fitorremediação.....	59
3.5. Avaliação Económica.....	61
4. Considerações Finais .....	68
5. Trabalhos Futuros.....	70
6. Referências Bibliográficas .....	71





## Índice de Figuras

Figura 1.1: Importações e exportações de Petróleo em Portugal .....	2
Figura 1.2: Produção de Energia elétrica a partir de fontes renováveis (%) .....	3
Figura 1.3: Contribuição de cada tipo de energia renovável no balanço energético nacional (tep) .....	4
Figura 1.4: Representação esquemática da <i>Brassica carinata</i> (1- jovem planta; 2- fase crescimento; 3- siliqua) .....	11
Figura 1.5: Número de explorações suinícolas por localização geográfica .....	15
Figura 1.6: Técnicas de remediação de solos contaminados por metais pesados .....	18
Figura 2.1: Esquema laboratorial das amostras .....	25
Figura 2.2: Esquema laboratorial das amostras de solo .....	25
Figura 3.1: Altura média do caule por tipo de genótipo (m) .....	36
Figura 3.2: Produtividade média das Raízes (g/m <sup>2</sup> ) .....	38
Figura 3.3: Produtividade média dos Caules (g/m <sup>2</sup> ) .....	39
Figura 3.4: Produtividade média das Folhas (g/m <sup>2</sup> ) .....	39
Figura 3.5: Produtividade média das Siliquas (g/m <sup>2</sup> ) .....	40
Figura 3.6: Produtividade média da Biomassa aérea (g/m <sup>2</sup> ) .....	41
Figura 3.7: Teor médio de cinzas (%) nas raízes, para cada genótipo e por tipo de irrigação .....	43
Figura 3.8: Teor médio de cinzas (%) nos caules, para cada genótipo e por tipo de irrigação .....	43
Figura 3.9: Teor médio de cinzas (%) nas folhas, para cada genótipo e por tipo de irrigação .....	44
Figura 3.10: Teor médio de cinzas (%) nas siliquas, para cada genótipo e por tipo de irrigação .....	44
Figura 3.11: Teor médio (%) de azoto nas raízes para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	46
Figura 3.12: Teor médio (%) de azoto nos caules para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	46
Figura 3.13: Teor médio (%) de azoto nas folhas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ...	47
Figura 3.14: Teor médio (%) de azoto nas siliquas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	48
Figura 3.15: Teor médio (%) de fósforo nas raízes para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	49
Figura 3.16: Teor médio (%) de fósforo nos caules para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	49
Figura 3.17: Teor médio (%) de fósforo nas folhas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	50
Figura 3.18: Teor médio (%) de fósforo nas siliquas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	50
Figura 3.19: Concentração média (mg/kg) de zinco nas raízes, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	52
Figura 3.20: Concentração média (mg/kg) de zinco nos caules, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	53
Figura 3.21: Concentração média (mg/kg) de zinco nas folhas, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	54
Figura 3.22: Concentração média (mg/kg) de zinco nas siliquas, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação ..	54
Figura 3.23: Exemplo esquemático da produção de biocombustível a partir do cultivo da <i>Brassica carinata</i> ..	62
Figura 3.24: Exemplo esquemático da produção de biocombustível .....	62



## Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Nomes comuns e respetiva área de ocupação das principais culturas energéticas na Europa.....	7
Tabela 1.2: Categorias de Culturas Energéticas .....	8
Tabela 1.3: Níveis de conversão da biomassa para a produção de biocombustível .....	8
Tabela 1.4: Características médias de águas residuais com diferentes origens .....	14
Tabela 1.5: Tipos de fitoremediação e respetiva descrição .....	20
Tabela 2.1: Parâmetros analíticos a serem efetuados nos percolados e nos efluentes .....	26
Tabela 2.2: Parâmetros analíticos a serem efetuados na biomassa obtida .....	27
Tabela 3.1: Caracterização físico-química média da água da torneira e da água residual de suinicultura utilizadas no estudo e respetiva comparação com o anexo XVI do Decreto-Lei nº236/98 .....	28
Tabela 3.2: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6134 .....	30
Tabela 3.3: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6165 .....	31
Tabela 3.4: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6091 .....	32
Tabela 3.5: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6084 .....	33
Tabela 3.6: Concentração média de zinco obtida nas águas de percolação para os diferentes genótipos e para os vasos sem plantas, durante o período de estudo.....	34
Tabela 3.7: Concentração média de zinco nos percolados obtidos mensalmente .....	35
Tabela 3.8: Produtividades médias por genótipo e por estrutura da planta (g/m <sup>2</sup> ) .....	37
Tabela 3.9: Produtividades médias da Biomassa aérea por genótipo (g/m <sup>2</sup> ) .....	38
Tabela 3.10: Índice de Tolerância à contaminação com zinco para os diferentes genótipos e diferentes tipos de rega com água residual.....	41
Tabela 3.11: Índice de Acumulação para as diferentes estruturas de cada genótipo.....	56
Tabela 3.12: Índices de Acumulação médios para cada genótipo .....	58
Tabela 3.13: Índices de Translocação para cada genótipo .....	59
Tabela 3.14: Custo de cada etapa relativa à produção de uma tonelada de biocombustível derivado da <i>Brassica carinata</i> .....	64
Tabela 3.15: Retorno monetário da produção de 1 tonelada de biocombustível proveniente do cultivo da <i>Brassica carinata</i> .....	64
Tabela 3.16: Produtividades médias (g/m <sup>2</sup> ) das síliquis para cada genótipo e para cada tipo de irrigação.....	65
Tabela 3.17: Percentagem de produção em relação à média do cenário de Controlo .....	65
Tabela 3.18: Retorno monetário (€/ha) para cada genótipo e para cada tipo de irrigação .....	66
Tabela 3.19: Lucro (€/ha) obtido por cada genótipo e para cada tipo de irrigação, no Cenário 1 .....	66
Tabela 3.20: Lucro (€/ha) obtido por cada genótipo e para cada tipo de irrigação, no Cenário 2 .....	67



# 1. INTRODUÇÃO

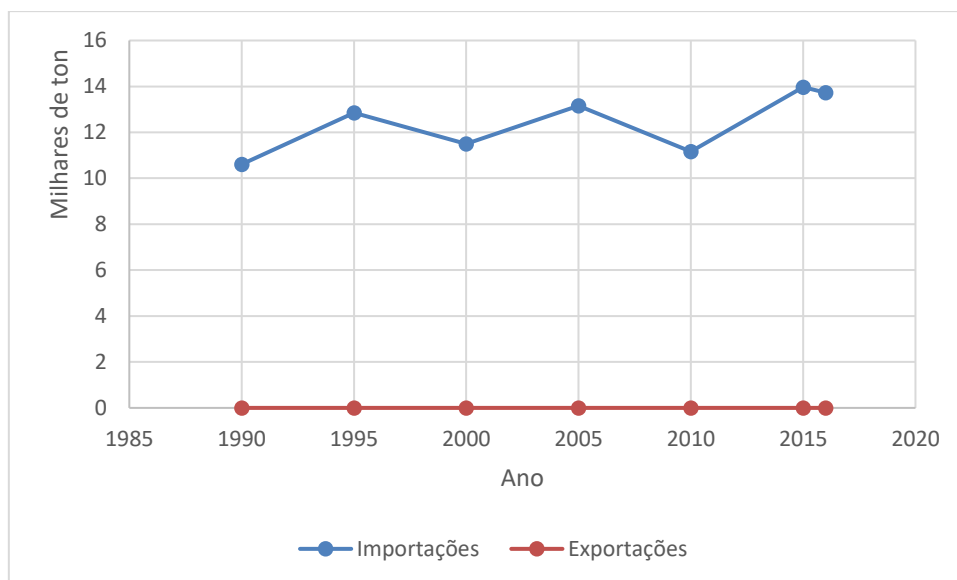
De acordo com diversos estudos (Arunachalam et al., 2000; Bongaarts, 2009), é expectável que a população mundial atinja os 9,2 mil milhões de pessoas em meados do ano de 2050. Associado a este aumento, está também o aumento da procura de energia e alimento que, por sua vez, se traduzirá num maior consumo de combustíveis fósseis (N. El Bassam, 2011). Os dois fatores acima referidos são responsáveis por provocar impactes negativos no ambiente, tais como alterações climáticas, redução da disponibilidade de água em certas regiões, contaminação do solo, água e ar, erosão e aumento da degradação do solo (Tong & Ebi, 2019; Vassilev et al., 2004).

Com a crescente preocupação ambiental despertou o interesse em reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, o que obrigou à racionalização dos consumos energéticos, ao aumento da eficiência energética e à procura de opções mais sustentáveis (Bórawski et al., 2019; Edenhofer et al., 2012; Güvercin, 2018). As energias renováveis surgem assim como alternativa e solução para este problema, uma vez que contribuem para a redução da emissão de gases com efeito de estufa (GEE), da poluição e de todos os riscos a si associados. Nesse sentido, colaboram também para a diversificação e independência energética de cada sociedade, reduzindo número de importações de energia primária e, por conseguinte, promovem a economia dos países (Adams & Nsiah, 2019).

Desde o início da era industrial que a necessidade energética tem vindo a aumentar (Edenhofer et al.; Güvercin, 2018; N. El Bassam, 2011). O carvão veio substituir a madeira, que era, até àquele momento, o principal combustível para a produção de energia. Desde então, os combustíveis fósseis são as fontes de energia mais utilizadas e, por sua vez, os principais responsáveis pela poluição do ambiente (Silva, 2009).

As culturas energéticas têm vindo a ganhar relevo na equação do balanço energético, já que, para além de serem renováveis e sustentáveis, requerem reduzida mão-de-obra e implicam reduzidos custos (N. Adams et al., 2000; Dipti & Priyanka, 2013). No entanto, tal como qualquer cultura agrícola, necessitam de água. Tendo em conta que Portugal se caracteriza por períodos de escassez hídrica, seria interessante, sob ponto de vista de poupança de recursos, irrigar este tipo de culturas com águas residuais, uma vez que contêm diversos nutrientes essenciais ao normal funcionamento das plantas. Para além disso, aquando da rega das culturas, as plantas podem ainda depurar ou remediar o efluente, permitindo que o mesmo chegue aos lençóis freáticos com uma menor quantidade de contaminantes, já que a contaminação de solos e de água por metais pesados é, hoje em dia, um dos maiores e mais difíceis problemas de resolver (Dipti & Priyanka, 2013).

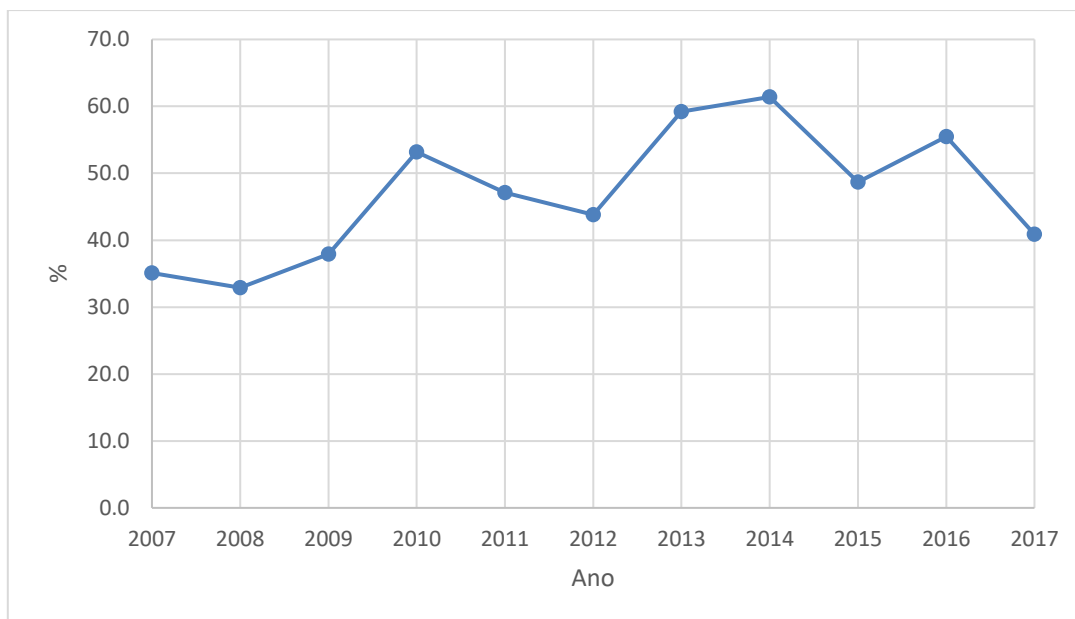
Visto que Portugal é um país importador de recursos fósseis, tal como demonstra a Figura 1.1, as energias renováveis contribuirão não só para reduzir a dependência dos países produtores dos mesmos, como também para uma redução da poluição (IEA, 2019). É também importante realçar que existe uma tendência de aumento nas importações de petróleo, que se deve ao crescente consumo por parte do setor dos transportes.



**Figura 1.1: Importações e exportações de Petróleo em Portugal**

(Fonte: IEA, 2019)

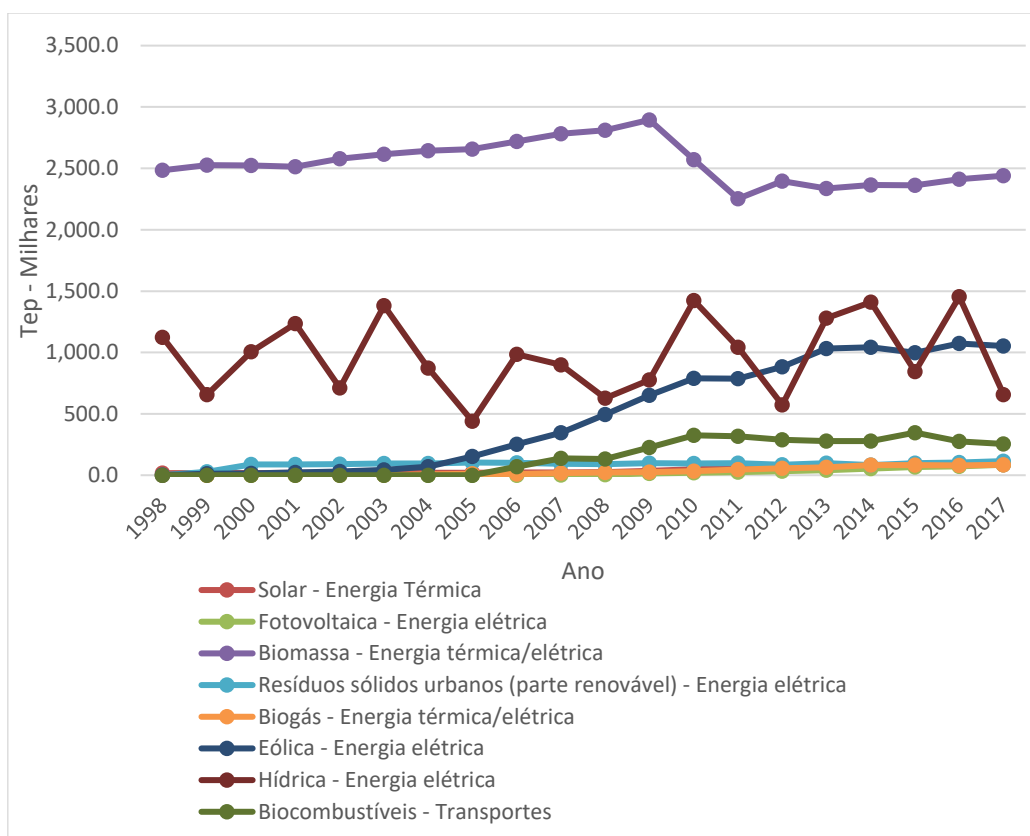
Nos últimos anos, tem-se observado uma crescente contribuição das energias renováveis no setor energético, tal como é possível observar pela Figura 1.2. A produção de energia elétrica por parte de fontes renováveis, ainda dá um maior contributo ao setor industrial, comercial e residencial.



**Figura 1.2: Produção de Energia elétrica a partir de fontes renováveis (%)**

(Fonte: PORDATA, 2019)

Numa perspetiva mais exigente, apresenta-se, na Figura 1.3, a contribuição de cada tipo de energia renovável no balanço energético nacional.



**Figura 1.3: Contribuição de cada tipo de energia renovável no balanço energético nacional (tep)**

(Fonte: PORDATA, 2019)

A biomassa tem sido apontada como um substituto aos combustíveis fósseis com muito potencial (Fernando et al., 2010; Guimarães, 2013; Hingsamer & Jungmeier, 2019; Zegada-Lizarazu et al., 2012). A sua disponibilidade e flexibilidade permitem que os processos de conversão em energia sejam variados, isto é, a biomassa pode ser convertida diretamente em combustível, através da sua combustão direta, ou através do seu processamento, de forma a produzir biogás, biodiesel ou bioetanol (N. El Bassam, 2011). Como é possível observar pela Figura 1.3, a biomassa é a principal fonte de energia renovável no país. Este facto pode ser explicado pela queima dos resíduos florestais para a produção de energia nas centrais de cogeração ou termoelétricas, ou também pelo uso de *pellets* e outros resíduos usados na combustão para aquecimento, o que explica o maior consumo deste tipo de energia relativamente a outros.

Contudo, a biomassa tem diversos objetivos para além da produção de energia. Existem culturas não-alimentares, que são aquelas que não entram na cadeia alimentar, mas podem ter uma ampla gama de utilizações tais como materiais de construção, produtos farmacêuticos, biocombustíveis ou também a produção de energia. Como exemplos de culturas não-alimentares têm-se as culturas oleaginosas (*Camelina*, colza, cártamo), as culturas lenhocelulósicas (*Kenaf*, *Miscanthus*, *Switchgrass*), as culturas ricas em hidratos de carbono (sorgo sacarino) e as culturas especializadas (alfazema, lavanda ou dente-de-leão russo) (Agricultural University of Athens,



2019). As culturas cujo fim seja a produção de biomateriais são culturas ricas em óleos e gorduras vegetais ou lenho celulósicas. Por fim, mas não menos importante, existem as culturas energéticas. Tal como o nome indica, a sua finalidade é a produção de energia e normalmente não são aptas para consumo na alimentação (N. El Bassam, 2011). A utilização deste tipo de culturas, nomeadamente as culturas oleaginosas, poderá ajudar a reduzir as importações de combustíveis fósseis.

A presente dissertação tem como objetivo estudar o impacto da utilização de águas residuais contaminadas com Zinco, na irrigação da *Brassica carinata*, uma cultura energética, avaliando a sua produtividade e qualidade em termos da biomassa produzida, bem como a capacidade que a própria espécie tem em fitoremediar aquele afluente.

## 1.1. CULTURAS ENERGÉTICAS

A crescente dependência dos combustíveis fósseis provém da sua utilização e consumo intensivos que, aliados à redução das suas reservas, causam problemas ambientais e geopolíticos. (Cherubini, 2010). De acordo com diversas evidências científicas, é cada vez mais claro que as emissões de gases com efeito de estufa, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) ou óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), provenientes da combustão de fontes fósseis, da conversão de diversos tipos de solo para áreas agrícolas e de atividades humanas, estão a provocar gravíssimos danos nos ecossistemas (Cherubini, 2010).

A bioenergia é vista como uma das principais soluções para a mitigação das emissões de gases com efeito de estufa e substituição de combustíveis fósseis (Fahd et al., 2012). A produção de energia através da biomassa é uma das práticas mais antigas da humanidade, e a sua abundância e flexibilidade permitem que os processos de conversão sejam variados e amplamente estudados (Lino, 2014; Welfle & Hub, 2019). As culturas energéticas têm vindo a ganhar uma especial atenção na produção de energia através da biomassa, por apresentarem potenciais elevados na produção de eletricidade, vapor, biocombustíveis e biogás (Lino, 2014).

Uma cultura energética compreende qualquer material vegetal que foi plantado ou cultivado, e que dá origem a elevados volumes de biomassa, cuja finalidade é a produção de energia, sólida, líquida ou gasosa, de uma forma sustentável, renovável e que implica reduzidos custos de conversão (Cristaldi et al., 2017; Lino, 2014). Dado que Portugal é um país que importa grande parte da energia que consome, as culturas energéticas podem vir a substituir, parcialmente, os combustíveis fósseis, reduzindo assim a dependência energética nacional.

As culturas energéticas são espécies de plantas de rápido crescimento e bastante tolerantes a situações de stress (Dipti & Priyanka, 2013). Este tipo de culturas enquadra-se como um forte substituto às fontes de energia fóssil na medida em que contribuem para a redução das emissões de GEE. A libertação do CO<sub>2</sub> durante a fase de utilização vai ser igual à quantidade absorvida do mesmo, durante o seu ciclo de crescimento, gerando, assim, um balanço quase neutro deste gás. Consoante o processo de cultivo, ou recolha da biomassa, o balanço pode variar ligeiramente, no caso de serem utilizados veículos de transporte de biomassa, que requerem a utilização de combustíveis fósseis. Diversos autores afirmam também que a produção de culturas energéticas não é totalmente isenta de emissões de GEE, principalmente no que diz respeito à construção das biorefinarias ou no transporte da própria biomassa, visto que vai ser necessária a utilização de fontes fósseis (Cherubini, 2010; Hingsamer & Jungmeier, 2019).

Ainda assim, comparativamente a outras tecnologias de conversão de energia, a pegada ecológica das culturas energéticas continua a ser bastante inferior (Ferreira, 2015; Lino, 2014).

Para além disso, algumas espécies de culturas energéticas não exigem solos de grande qualidade e, por isso, podem ser cultivadas em solos marginais, pobres em nutrientes ou que não sejam aptos para produzir culturas alimentares (Dipti & Priyanka, 2013; N. El Bassam, 2011).

Nos últimos anos a área utilizada para o cultivo de culturas energéticas que apresentam maiores produtividades tem vindo a aumentar na Europa. As culturas que constam na Tabela 1.1. são possíveis alternativas aos combustíveis fósseis.

**Tabela 1.1: Nomes comuns e respetiva área de ocupação das principais culturas energéticas na Europa**

Nome científico	Nome comum	Área ocupada (ha)
<i>Brassica spp.</i>	Oleaginosas	800.000
<i>Eucalyptus spp.</i>	Eucalipto	500.000
<i>Helianthus annuus</i>	Girassol	91.000
<i>Salix spp.</i>	Salgueiro	18.000
<i>Beta vulgaris</i>	Beterraba	9.400
<i>Phalaris arundinácea</i>	Caníço-malhado	6.250
<i>Populus spp.</i>	Choupo	4.050
<i>Cannabis sativa</i>	Cânhamo	550
<i>Miscanthus spp.</i>	Miscanthus	350
<i>Hibiscus cannabinus</i>	Kenaf	170
<i>Cynara cardunculus</i>	Cardo	65
<i>Sorghum bicolor</i>	Sorgo sacarino	55
<i>Alnus spp.</i>	Amieiro	22
<i>Arundo donax</i>	Cana	15
<i>Helianthus tuberosus</i>	Alcachofra	3
<i>Camelina sativa</i>	Falso linho	2
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Falsa acácia	2

Fonte: (Venendaal et al., 1997)

As culturas energéticas podem ser agrupadas em quatro principais categorias, de acordo com a Tabela 1.2.

**Tabela 1.2: Categorias de Culturas Energéticas**

<b>Tipo de Cultura</b>	<b>Descrição</b>
Culturas ricas em açúcar	Têm como principal objetivo a produção de biocombustíveis.
Culturas oleaginosas	As suas sementes apresentam elevados teores de óleo; têm como principal finalidade a produção de biodiesel, através da conversão do óleo, ou a produção de calor e eletricidade, se usado diretamente na combustão.
Culturas lenhocelulósicas	Apresentam elevadas produtividades de matéria seca; por terem como principais componentes a celulose, hemicelulose e lenhina, apresentam diversos tipos de valorização.
Culturas cerealíferas	Podem ser usadas diretamente na combustão, ou para a produção de biogás se forem colhidas antes do amadurecimento.

Fonte: (Lino, 2014)

É importante referir que as culturas lenhocelulósicas apresentam a vantagem de serem um tipo de cultura que não possui fins alimentares, como é o caso das culturas ricas em açúcar ou das oleaginosas e, deste modo, não entram em competição pela área agrícola apta para a produção de alimento, podendo ser inserida em solos com qualidades inferiores.

Os biocombustíveis podem ser agrupados em diferentes categorias, consoante o nível de conversão a que a biomassa é sujeita para a produção de biocombustível, de acordo com a Tabela 1.3:

**Tabela 1.3: Níveis de conversão da biomassa para a produção de biocombustível**

<b>Nível de conversão</b>	<b>Descrição</b>
1ª geração	Produzidos através de culturas energéticas ricas em açúcares, amido e óleos, como é o caso do biodiesel. Os sistemas deste tipo produzem apenas um produto (energia).
2ª geração	Obtidos através de culturas que não sejam aptas ao consumo humano, como é o caso da biomassa celulósica, ou resíduos de biomassa. A componente celulósica é quebrada em moléculas mais simples para conversão em etanol.
3ª geração	Gerados através de culturas aquáticas (algas). Este processo tem normalmente mais do que um objetivo para além da produção de energia, como é o caso da remediação da água.

Fonte: (Cherubini, 2010; Saladini et al., 2016)

Os biocombustíveis produzidos a partir de culturas energéticas, não apresentam capacidade para substituir, na totalidade, os combustíveis fósseis e acarretam, tal como qualquer forma de produção de energia, alguns impactos negativos sobre o ambiente. Os biocombustíveis de primeira geração competem com as culturas que apresentam fins alimentares e, por isso, levantam questões éticas, políticas e ambientais (Cherubini, 2010; Zegada-Lizarazu et al., 2012). Para além disto, certas culturas requerem a utilização de fertilizantes nitrogenados, que, mais tarde, poderão dar origem a chuvas ácidas, a óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), a óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ou à eutrofização das águas superficiais (Costa, 2014). As culturas energéticas podem também ser responsáveis pela erosão do solo, se vierem a substituir uma pastagem ou uma floresta, ou pela diminuição da biodiversidade e fertilidade do solo (Costa et al., 2018; Cândia, 2013). Segundo Dipti & Priyanka (2013), a produção de culturas energéticas para bioenergia em larga escala apresentam consequências na biodiversidade, tais como perda de habitats e aumento de espécies invasoras.

Recentemente, países como Espanha, Itália, Grécia ou França, têm vindo a usar a *Brassica carinata* como uma alternativa viável à produção de biocombustíveis ou biomassa sólida, já que a espécie em questão é conhecida por apresentar elevados valores de produtividade e resistência a climas áridos ou semiáridos, como é o caso da região mediterrânea (Fahd et al., 2012).

### 1.1.1. BRASSICA CARINATA (A.) BRAUN

O género *Brassica* compreende um vasto grupo de espécies com valor agrícola significativo (Mourato et al., 2015). Este género inclui os vegetais conhecidos como brócolos, couves, repolho, nabo, agrião e rúcula, por exemplo (Fahey, 2015; Signor et al., 2015). Estas espécies são normalmente económica e nutricionalmente viáveis sob ponto de vista de extração de óleo (Fahey, 2015).

A *Brassica carinata*, de nome comum mostarda da Etiópia ou mostarda da Abissínia, pertence à família das *Brassicaceae* e é uma cultura oleaginosa que resulta do cruzamento entre a *Brassica nigra* e a *Brassica oleracea* (Basili & Rossi, 2018; S. K. Gupta & Pratap, 2007; Stamigna et al., 2012). Tal como o seu nome comum indica, é originária da Etiópia e também bastante utilizada em países como a Tanzânia, o Malawi ou a Zâmbia, mas tem vindo a ser alvo de estudo principalmente nos países da região do Mediterrâneo, como Espanha, Itália ou França (Thakur et al., 2019).

A espécie é anual e atinge alturas entre os 0,90 metros e 2 metros. O tempo entre plantação e os primeiros indícios do aparecimento dos rebentos, é, normalmente, de 5 dias, consoante o tipo de solo e condições climáticas (PlantUse, 2007). O seu sistema radicular é profundo, maior do que noutras espécies de *Brassica* e, para atingir as condições ótimas de crescimento, necessita de um perfil de solo entre 50 a 150 centímetros (FAO, 2007; PlantUse, 2007). A temperatura adequada ao seu crescimento varia entre 10 °C e 25 °C, sendo que é tolerante, no mínimo, a 5 °C e no máximo a 35 °C (FAO, 2007). A planta suporta climas semi-áridos e recentes estudos (Del Río et al., 2003; Getinet et al., 1996; Rigola et al., 2009) demonstram uma fácil adaptação em zonas onde existe escassez de água e períodos de seca, como é o caso das zonas mediterrânicas (Basili & Rossi, 2018; Del Gatto et al., 2015; Signor et al., 2015).

Como características morfológicas, e de acordo com a Figura 1.4, a *B. carinata* apresenta folhas elípticas alongadas, de aproximadamente 0,20 m de comprimento e 0,10 m de altura, dispostas alternadamente ao longo do caule (PlantUse, 2007). As flores são regulares, de 4 pétalas com comprimentos entre 6 a 10 mm, arredondadas e de cor amarela (PlantUse, 2007). As siliquas são lineares, com comprimentos entre 2,5 e 6 cm, e larguras entre 2 a 3,5 mm e com bico cónico com comprimento entre 2 a 7 mm. No interior das siliquas estão contidas, normalmente, 20 sementes, globosas, de diâmetros entre 1 a 1,5 mm e de cor castanha a castanho escura (PlantUse, 2007).



**Figura 1.4: Representação esquemática da Brassica carinata (1- jovem planta; 2- fase crescimento; 3- siliqua)**

(Fonte: PlantUse, 2007)

De entre as brássicas, a *B. carinata* captou especialmente a atenção da comunidade científica visto que apresenta claras vantagens relativamente a outras espécies também utilizadas como culturas energéticas, como é o caso da *B. napus* ou *B. juncea* (Del Gatto et al., 2015; Signor et al., 2015; Stamigna et al., 2012). A espécie em estudo apresenta uma resistência superior a pragas e doenças, é tolerante a situações de *stress* hídrico e climas áridos e é resistente à queda das siliquas, permitindo uma maior rentabilidade aquando da época de colheita (Signor et al., 2015). Para além disso, é uma espécie que pode ser inserida em solos marginais ou até mesmo contaminados (Signor et al., 2015).

Por outro lado, Purakayastha et al. (2008) analisaram a capacidade fitoextratora de cinco espécies diferentes de *Brassica* (*B. carinata*, *B. juncea*, *B. napus*, *B. nigra* e *B. campestris*) na remoção de quatro metais pesados: zinco, cobre, níquel e chumbo. Os resultados obtidos indicaram uma melhor performance por parte da *B. carinata*, na absorção do zinco, níquel e chumbo, e, por isso, esta espécie pode ser uma boa candidata à fitoremediação.

Também Marchiol et al. (2004), demonstraram, num estudo que comparou o comportamento fitoextrator das espécies *B. carinata*, *B. napus* e *B. juncea*, que todas apresentaram potenciais semelhantes na extração de zinco e cádmio.

Relativamente à produtividade, Del Gatto et al. (2015) e Signor et al. (2015), referem a necessidade de melhorar geneticamente a espécie, principalmente no que diz respeito ao conteúdo de óleo das

sementes. Del Gatto et al. (2015), estudaram a produtividade da *B. carinata* no Norte, Centro e Sul de Itália e obtiveram baixos rendimentos, especialmente nas sementes, que apresentaram valores de óleo reduzidos, cerca de 10% inferiores quando comparados com outras espécies. Ainda assim, a produtividade total da cultura atingiu 3 t/ha.

Basili & Rossi (2018), estudaram a produção de biocombustível derivado da *B. carinata*, também em diversas regiões de Itália e chegaram à conclusão de que no Centro e Norte, as sementes apresentam quantidades de óleo entre os 32% e os 49% e no Sul, entre 34% e 40%. O principal componente das sementes foi ácido erúcico, que, sob o ponto de vista industrial, pode ser interessante, já que é bastante utilizado no processamento de nylon e plásticos, como lubrificante, ou para a utilização em motores de alta performance.



## 1.2. UTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS NA REGA DE CULTURAS ENERGÉTICAS

A segurança hídrica é um dos principais problemas do século XXI. A sobre-exploração dos recursos hídricos acrescida das progressivas ocorrências de períodos de seca, são os principais responsáveis pela escassez hídrica. Aliados às alterações climáticas, estes fatores poderão vir a agravar-se no futuro.

A produção de culturas energéticas é um processo fortemente dependente da água e, uma vez que Portugal apresenta habitualmente uma escassez da mesma durante a época estival, é de fundamental importância que o seu consumo seja rigoroso e equilibrado (Lino, 2014; Onishi et al., 1993).

A utilização de águas residuais tratadas deve ser vista como uma oportunidade de poupança de recursos. A irrigação de culturas energéticas com águas residuais tratadas permite a redução da utilização de fertilizantes, a poupança de água potável, assegura a recarga dos aquíferos e compensa a sazonalidade da precipitação (Portnov & Safriel, 2004). Para além disto, promove a diversificação biológica, contribui para a reposição de algumas propriedades do solo e controla a erosão (Costa, 2014).

Por outro lado, pode também apresentar dificuldades tanto técnicas como ambientais. Após a irrigação das culturas com este tipo de efluente, a carga nutritiva aplicada pode ser superior à necessária para o normal funcionamento e crescimento das espécies e pode promover a concentração e a acumulação de contaminantes no solo, consoante o nível de tratamento que a água residual recebeu (Costa, 2014).

Uma água residual resulta de efluentes rejeitados após diversas utilizações, tanto domésticas como industriais ou agrícolas (FAO, 2019). Os processos de tratamento podem ser de elevada complexidade e, por isso mesmo, podem estar associados a elevados custos (Maryam & Büyükgüngör, 2019). Além disso, as águas residuais podem conter compostos tóxicos (como metais pesados e antibióticos) (Khan et al., 2017), nutrientes (como azoto, potássio e fósforo) (Gupta et al., 2012) e micronutrientes (como cobre e zinco) (Chaoua et al., 2018) que podem ser, dependendo da concentração e do tipo de tratamento, prejudiciais à saúde humana e ao ambiente (Amaro et al., 2004). Naturalmente, as águas residuais de origem industrial apresentam constituintes bastante diferentes das águas residuais de origem pecuária, principalmente no que diz respeito à carga orgânica, que é bastante superior nas últimas.

Ainda assim, dentro das águas residuais de origem pecuária, a sua constituição pode diferir abundantemente, consoante o tipo de animal que a exploração produz, tal como é possível observar pela Tabela 1.4, onde se apresentam as características médias das águas residuais

obtidas em explorações agropecuárias e respetiva comparação com as características médias de uma água residual de origem doméstica.

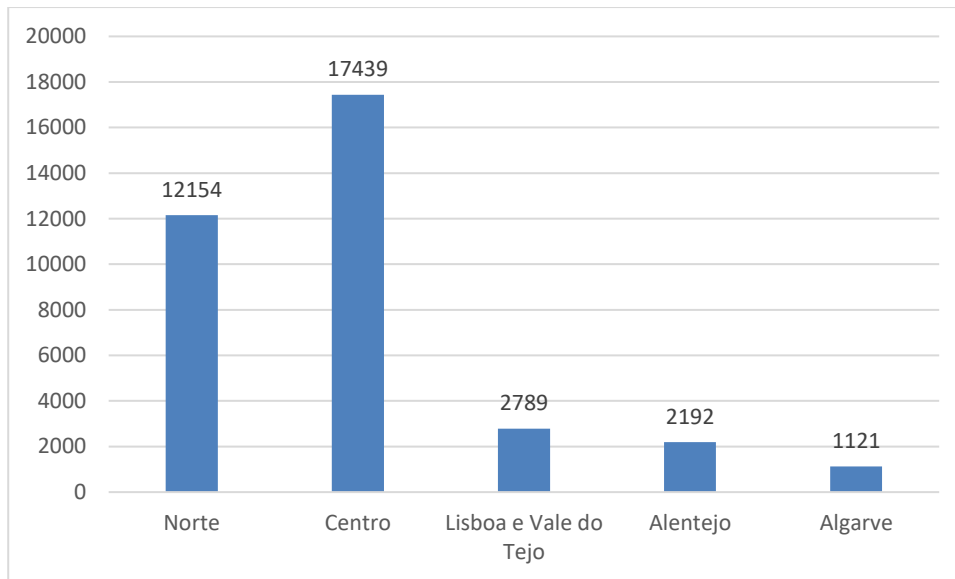
**Tabela 1.4: Características médias de águas residuais com diferentes origens**

Constituintes	Espécie Animal		
	Homem	Bovino	Suíno
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	720	12000	15320
CQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	500	19100	23500
N (mg.L <sup>-1</sup> )	40	80	2800
P (mg.L <sup>-1</sup> )	8	2100	400

(Fonte: Costa, 2014, adaptado)

Não obstante, a utilização de efluentes de origem agropecuária na irrigação de cultura energéticas levaria a um benefício económico, na medida em que se reduziria a utilização de adubos e fertilizantes, já que o próprio efluente contém, na maior parte das vezes, os nutrientes em quantidades necessárias ao bom funcionamento e crescimento das culturas (Libutti et al., 2018; Lino, 2014; Maryam & Büyükgüngör, 2019).

Durante a realização do presente estudo, foram utilizadas águas residuais tratadas de suinicultura. A atividade suinícola mundial é um setor pecuário com bastante peso. A carne de porco representa cerca de 40% de todo o consumo de carne mundial (OECD, 2003) e está previsto um aumento da produção mundial em 20%, até meados de 2020 (OECD, 2003). O caso português não é exceção. O setor suinícola é uma atividade com elevado valor económico, podendo até ser o principal setor de atividade em certas regiões do país (Correia, 2012). Em 2016, o número total de suiniculturas em Portugal era de 39 672 explorações, distribuídas por todas as regiões, sendo que a região Centro apresenta um número bastante superior às restantes (Figura 1.5).



**Figura 1.5: Número de explorações suinícolas por localização geográfica**

(Fonte: INE, 2019)

As suiniculturas são responsáveis por causar impactos gravíssimos no ambiente, principalmente emissões atmosféricas caracterizadas por desagradáveis odores (provocadas por efluentes gasosos, como o amoníaco) ou pela elevada produção de estrume e chorume (Costa, 2014). De uma forma geral, um efluente de suinicultura contém cargas elevadas de matéria orgânica, sólidos, microrganismos, grandes quantidades de nutrientes como fósforo e azoto e outros contaminantes, como resíduos de medicamentos e metais pesados (Chelme-Ayala et al., 2011).

Em Portugal, a deposição de efluentes de origem pecuária nas explorações agrícolas, como corretivos do solo ou como fertilizante, foi, outrora, considerada uma prática comum. Anualmente, e de acordo com o Anexo V da Portaria 259/2012 de 28 de agosto, são produzidos cerca de 119,4 m<sup>3</sup> de estrumes ou chorumes provenientes de suiniculturas.

No entanto, se não houver um controlo deste tipo de descargas, poderão surgir problemas ambientais ao nível do solo, da água e do ar, bem como problemas de saúde pública (Correia, 2012).

### 1.2.1. CASOS DE ESTUDO DE UTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS NA REGA DE OLEAGINOSAS.

Como já foi visto no capítulo anterior, uma forma de aproveitamento energético passa pela utilização de águas residuais na irrigação de culturas energéticas. Neste capítulo, são apresentados diversos exemplos da utilização deste tipo de águas por parte da comunidade científica, contribuindo assim para a sustentabilidade e rentabilidade do ecossistema e dos produtos.

Al-Jaloud et al. (1995), estudaram o efeito da irrigação com águas residuais na composição mineral do milho (*Zea mays* L.) e do sorgo (*Sorghum vulgare* Pers). O estudo foi realizado em vasos com um diâmetro de 23 cm e uma altura de 21 cm, num tipo de solo arenoso-argiloso. Os resultados obtidos demonstraram, relativamente ao milho, uma correlação positiva entre as concentrações dos minerais no solo e na planta, para ferro, manganês e zinco, e negativa para cobre e níquel. No que diz respeito ao sorgo, a correlação foi similar, sendo positiva para o ferro, e negativa para o cobre, manganês, zinco e níquel. Os resultados obtidos indicaram uma forte relação entre o níquel, chumbo, cálcio e ferro, em ambas as espécies. Este tipo de análise pode ser útil para futuros estudos de disponibilidade de nutrientes e a sua relação solo-planta.

Panoras et al. (2003) estudaram a irrigação de milho (*Zea mays* L.) com três efluentes diferentes (águas residuais municipais de lagoas de estabilização, águas residuais de lamas ativadas e água potável), e com dois tipos de rega (gota-a-gota e por valas de água circundantes). Relativamente ao tipo de efluente, não foram registadas grandes diferenças entre as produtividades, pelo que se poderá afirmar que as águas residuais são apropriadas para a irrigação e não criam, a longo prazo, problemas no solo, na cultura em questão e, conseqüentemente, na saúde humana. Ainda assim, a longo prazo, podem alterar a alcalinidade ou a salinidade do solo. No que se refere ao tipo de rega, o método gota-a-gota apresentou produtividades 10% inferiores comparativamente à rega com valas. Ainda assim, ambos os métodos são eficazes e podem ser utilizados para a produção desta cultura.

Tsoutsos et al. (2013), estudaram o efeito na produtividade e qualidade do biocombustível produzido por duas culturas – rícino (*Ricinus communis*) e girassol (*Helianthus annuus*) – irrigadas com água proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais por lamas ativadas, na Grécia. Os resultados obtidos demonstraram, relativamente ao rícino, que os valores de produtividade do rícino foram consistentes com a bibliografia, mas os valores de produtividade do girassol foram ligeiramente superiores. No que diz respeito à qualidade do biocombustível, tanto para o rícino como para o girassol, a irrigação com águas residuais provocou uma redução na viscosidade e na acidez (fatores críticos para a sua síntese), melhorando, assim, a sua qualidade. É possível, então, concluir que a irrigação com este tipo de efluentes não provocou impactos

negativos na produtividade nem na qualidade do biocombustível, podendo-se até dizer que esta prática pode reduzir a pressão exercida sobre os recursos hídricos em certas regiões.

Khan et al. (2009) estudaram o crescimento, produtividade e teor de nutrientes do girassol (*Helianthus annuus L.*), ao utilizar três tipos de água para irrigação desta cultura: águas residuais provenientes de lagoas de estabilização, água da torneira com fertilizante e água da torneira sem fertilizante. Os resultados obtidos demonstraram que esta espécie apresenta valores superiores de crescimento e produtividade quando irrigada com águas residuais, comparativamente aos outros tipos de água.

Khan et al. (2010), avaliaram os efeitos no crescimento e produtividade do *Sorghum*, quando irrigado com três tipos de água diferentes: água residual tratada, água da torneira com fertilizante e água da torneira sem fertilizante. O estudo demonstrou que o crescimento da espécie e a sua produtividade, podem ser melhorados pela aplicação de águas residuais tratadas. Contudo, o tipo de irrigação não afetou significativamente o teor de nutrientes nas diversas partes da planta.

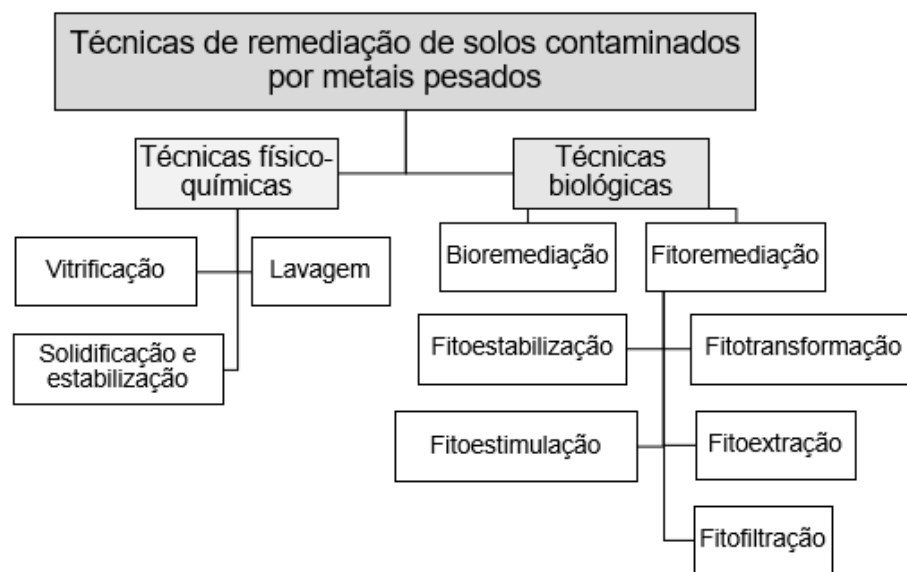
Kiziloglu et al. (2008), avaliaram as alterações na fertilidade do solo aquando da irrigação com águas residuais tratadas e não tratadas de duas espécies de *Brassica*: couve-flor (*Brassica oleracea L. var. botrytis*) e repolho roxo (*Brassica oleracea L. var. rubra*). A aplicação deste tipo de efluentes aumentou a salinidade e a matéria orgânica do solo, provocou uma maior disponibilidade de sódio, potássio, cálcio e magnésio e diminuiu o pH do solo. Para além disso, também provocou um aumento da produtividade e dos teores em azoto, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio, ferro, manganês, zinco, cobre, chumbo, níquel e cádmio nas duas *Brassic*as. O maior valor de produtividade foi observado aquando da irrigação com águas residuais não tratadas. Não foram observados efeitos negativos, tais como contaminação por metais pesados no solo ou na planta. Pode-se então concluir que, a curto prazo, a utilização de águas residuais não tratadas pode ser utilizada na irrigação de culturas agrícolas. A longo prazo, e de uma forma mais sustentável, a irrigação com águas residuais tratadas será também uma opção viável, dependendo das características das águas residuais a utilizar.

Posto isto, é cada vez mais evidente que a preocupação com a poupança de recursos e remediação dos solos são prioridades na área da bioenergia. A utilização de águas residuais para a rega de culturas energéticas, aliadas às alterações climáticas, à escassez e degradação da qualidade da água e à competição por área de solo disponível, deve ser vista como uma estratégia de conservação, sustentabilidade e que representa benefícios sócio-económicos.

## 1.2.2. FITOREMEDIÇÃO

A contaminação do solo por metais pesados é, hoje em dia, um dos problemas mais preocupantes do mundo (Vassilev et al., 2004). A “saúde do solo” é considerada um dos fatores que contribui para a saúde humana, uma vez que tem a capacidade de funcionar como um sistema vivo, que suporta a produção biológica, promove a qualidade ambiental e mantém a saúde humana e animal (Gómez-Sagasti et al., 2016).

A remediação de solos contaminados por metais pesados pode ser realizada através de diversas técnicas, como demonstra a Figura 1.6.



**Figura 1.6: Técnicas de remediação de solos contaminados por metais pesados**

(Fonte: Ashraf, Ali, Zahir, Ashraf, & Asghar, 2019, adaptado.)

A descontaminação de solos contaminados com metais pesados pode ser feita através de processos físico-químicos (pela substituição de solo contaminado por solo descontaminado), de processos térmicos (onde o solo é aquecido até que os metais sejam volatilizados) ou através da solidificação e estabilização (através da introdução de um agente que provoca a ligação dos contaminantes). Os agentes utilizados podem ser orgânicos, tais como estrume e betume, ou inorgânicos como argila, óxidos de ferro, carbonato de cálcio e cimento. Este tipo de técnicas apresenta duas claras desvantagens, nomeadamente o facto de ser uma técnica *ex-situ*, isto é, não pode ser efetuada no local de contaminação, e os custos elevados que representa (Ashraf et al., 2019).

O uso de plantas para remover, restringir, inativar ou degradar contaminantes prejudiciais ao ambiente é uma tecnologia em constante desenvolvimento pela comunidade científica (Ashraf et al., 2019). A remediação biológica do solo pode ser dividida em dois processos: a bioremediação e a fitoremediação. A primeira recorre ao uso de microrganismos que alteram as propriedades físicas e químicas dos elementos presentes no solo. Reações como oxidação-redução ou a precipitação dos metais, são mecanismos comuns na utilização desta técnica (Ashraf et al., 2019). Também os fungos e bactérias são bastante utilizados, já que se ligam aos metais pesados e reduzem a sua biodisponibilidade. A eficiência deste processo depende do tipo de contaminante e dos microrganismos (Ashraf et al., 2019).

A fitoremediação, introduzida pela primeira vez por Chaney, em 1983 e também conhecida como agro-remediação ou remediação verde, é uma estratégia sustentável, ecológica, e que requer reduzidos custos quando comparada com as outras técnicas (Ashraf et al., 2019; Chyi, 2003). Dentro dos diversos processos de remediação do solo, a fitoremediação parece ser o método mais eficaz na recuperação dos solos, já que, para além de reduzir a contaminação do solo por metais pesados, contribui para o sequestro de carbono e para o controlo da erosão, ao mesmo tempo que fornece matérias-primas, como a biomassa, óleos ou madeira (Gómez-Sagasti et al., 2016).

A fitoremediação pode ser subdividida em 5 classes, sendo elas a fitoestabilização, fitoestimulação, fitotransformação, fitofiltração, e fitoextração, explicadas na Tabela 1.5.

**Tabela 1.5: Tipos de fitoremediação e respetiva descrição**

<b>Tipo de fitoremediação</b>	<b>Descrição</b>
Fitoestabilização	Tem como objetivo a redução da mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados e, conseqüentemente, a passagem dos mesmos para os lençóis freáticos e cadeia alimentar.
Fitoestimulação	Ou rizodegradação. A sua principal função é a desintegração de poluentes orgânicos na rizoesfera, com a ajuda de atividade microbiana.
Fitotransformação	Ou fitodegradação. É o processo de degradação dos compostos orgânicos por processos metabólicos ou através da produção de enzimas. Não depende da atividade microbiana do solo.
Fitofiltração	Diz respeito à utilização das raízes das plantas como filtros. Está dividido em duas fases: irrigação das plantas com águas contaminadas, para adaptar a planta à situação de contaminação, e transferência da planta para a zona contaminada.
Fitoextração	São usadas plantas de rápido crescimento, que dão origem a elevados volumes de biomassa. Apresentam um extenso sistema radicular e suportam elevadas concentrações de metais pesados. Têm como objetivo a remoção metais pesados do solo e da água.

(Fonte: Ashraf et al., 2019, adaptado)

As plantas usadas na fitoremediação são, normalmente, hiperacumuladoras, isto é, têm de ser capazes de acumular quantidades superiores de metais nas suas frações, comparativamente a outras espécies (Chyi, 2003). A sua eficiência depende das características do solo contaminado, do tipo e concentração do metal em questão e das características físicas e químicas da espécie a utilizar (Chaves, 2008; Pelica, 2017). Apesar de ser uma técnica que apresenta claras vantagens comparativamente a outras já estudadas, demonstra também algumas desvantagens, tais como a dependência do sistema radicular (já que a absorção se dá apenas até ao limite da rizosfera da planta), o nível de contaminação de metais (se estiverem presentes em concentrações muito elevadas podem limitar o crescimento da mesma), a dependência climática e sazonal, a perda de eficiência devido a pragas ou doenças e o tempo necessário para que o processo tenha efeito (Gómez-Sagasti et al., 2016; Pelica, 2017). Algumas plantas podem não ser hiperacumuladoras mas, ainda assim, podem ter a capacidade de fitoremediar o efluente (Costa, 2014).

### 1.3. OBJETIVOS



Tendo em conta a necessidade de diversificação energética, aliada a uma poupança e preservação dos recursos, as culturas energéticas aparentam ser um substituto viável às fontes de energia não-renováveis, assegurando assim um desenvolvimento sustentável (Lino, 2014). Assim, a utilização de águas residuais na rega de culturas energéticas permite, aliado aos processos de fitoremediação, o tratamento de efluentes nocivos e reduz o custo de processos corretivos (Costa, 2014; Lino, 2014).

A presente dissertação tem como objetivo estudar o impacto da utilização de águas residuais de suinicultura, contaminadas com zinco, na irrigação da *Brassica carinata*, avaliando a sua produtividade e qualidade da biomassa produzida, bem como a sua capacidade de fitoremediar aquele efluente. A resposta da *Brassica* a este tipo de irrigação foi avaliada através do crescimento e qualidade da biomassa, e simultaneamente estudada a sua capacidade de fitoremediação.

As águas residuais de suinicultura podem representar diversas vantagens para a relação solo-planta, na medida em que permitem uma melhoria da sua qualidade, já que aumentam o teor de matéria orgânica e reduzem a necessidade de utilização de fertilizantes (Noulas et al., 2018). Neste caso, o metal estudado é o zinco. O zinco é um micronutriente fulcral em diversas reações biológicas e é um elemento essencial para o normal crescimento e reprodução das plantas, bem como para a saúde dos seres humanos e animais (Noulas et al., 2018; Sturikova et al., 2018). Em quantidades elevadas, pode causar a contaminação do solo, água e cadeia alimentar. O zinco pode ser disponibilizado no solo de diversas maneiras: a partir de rochas que contenham zinco na sua constituição, processos atmosféricos (incêndios florestais ou atividade vulcânica), processos bióticos (decomposição) e, por fim, mas não menos importante, através de atividades antropogénicas (indústria, agricultura, fertilização ou uso de pesticidas) (Sturikova et al., 2018).

Posto isto, pretende-se com estes ensaios:

- analisar a influência de três efluentes aplicados (água da torneira, duas águas residuais com concentrações de zinco diferentes) no crescimento, produtividade e qualidade da *B. carinata*;
- determinar a sua capacidade de fitoremediação, isto é, se foi eficiente na remoção dos metais pesados das águas de irrigação;
- avaliar as águas de percolação, de modo a estudar a eventual possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos;
- estudar a relação solo-planta, em termos dos poluentes em análise.

Embora a *Brassica carinata* apresente inúmeras vantagens como cultura energética, capaz de obter elevados valores de produtividade e, ao mesmo tempo, fitoremediar efluentes contaminados, tem sido alvo de pouco estudo. Deste modo, o tema da dissertação surge com a necessidade de

alargar e desenvolver a área de investigação em questão, que aparenta ser uma boa alternativa que pode vir a ser fulcral nos dias que correm.



## 2. METODOLOGIA

A pesquisa realizada para esta investigação teve início em janeiro de 2019, tendo data prevista para terminar em meados de setembro do mesmo ano. A Dissertação estará dividida em duas fases, uma fase laboratorial e uma teórica.

A fase laboratorial consistirá no estudo da planta *Brassica carinata*, de modo a avaliar, não só, a sua produtividade, como também, a sua capacidade de fitodepuração de águas residuais contaminadas com zinco. O zinco é um metal naturalmente existente no solo e um micronutriente essencial para as plantas, mas que se torna prejudicial ao atingir determinadas concentrações. As atividades antropogénicas têm vindo a provocar um aumento deste elemento no solo, que acaba por se introduzir na cadeia alimentar.

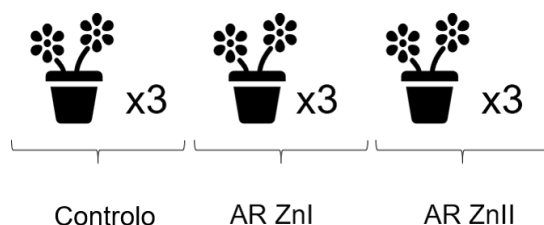
Os ensaios foram realizados em vasos de 12 cm de diâmetro contendo 1250 gramas de terra colhida no interior do *campus* da FCT e crivada a 4 mm para remoção de raízes e inertes de maior dimensão.

Foram estudados quatro génotipos da espécie *B. carinata* – 6084, 6091, 6134 e 6165, fornecidos pela Universidade de Bolonha, em Itália, e que, por estarem ainda a ser estudados, não é possível obter qualquer informação bibliográfica referente a estes.

Para a produção da água residual sintética, que serviu de efluente para a irrigação dos vasos, foi necessário diluir, primeiramente, 250 mL de água residual de suinicultura, não tratada, em 30 L de água da rede de abastecimento público. Posteriormente, foi adicionado Zinco em duas quantidades diferentes, 10 mg Zn/L e 20 mg Zn/L, de modo a obter as duas águas residuais “AR ZnI” e “AR ZnII”, respetivamente. Para a AR ZnI, foram usados 2,5 L da água residual resultante da diluição com água da torneira, e adicionados 25 mL de solução padrão de zinco [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em HNO<sub>3</sub>] de concentração 1000 mg/L Zn, com 11 mL de NaOH, já que, após a adição da solução padrão de zinco, os valores de pH eram bastante reduzidos. Para a AR ZnII, o processo foi o mesmo, tirando os volumes de zinco e NaOH adicionados, que foram 50 mL e 23 mL, respetivamente.

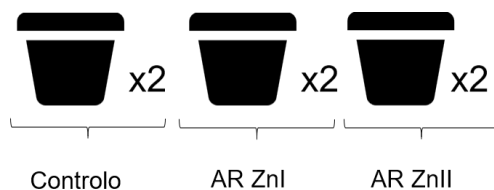
A razão pela qual se diluiu o efluente de suinicultura e foram utilizadas as concentrações respetivas de Zinco, deve-se ao anexo XVI do Decreto-Lei nº 236/98, referente à caracterização de águas destinadas à rega. A diluição do efluente de suinicultura nas quantidades acima referidas, permite que o seu valor de “Carência Química de Oxigénio” (CQO) esteja de acordo com o que consta no anexo XVI. O mesmo acontece com o “Zinco”, cujo valor máximo admissível é de 10 mg Zn/L, e por isso foi esse o valor escolhido para a primeira irrigação de águas residuais. A escolha da segunda concentração é devida à necessidade de criar um intervalo de estudo, pelo que se optou por escolher o dobro da primeira.

Cada genótipo foi irrigado com água da torneira, denominado por ensaio de controlo (Controlo), com água residual ZnI e com água residual ZnII. Todos os ensaios foram realizados em triplicado (Figura 2.1) num total de 36 vasos.



**Figura 2.1: Esquema laboratorial das amostras**

De maneira a estudar, não só, a capacidade depuradora da planta, mas também a do solo, prepararam-se seis vasos sem plantas, que foram irrigados com água da torneira, AR ZnI e AR ZnII. Este ensaio foi realizado em duplicado (Figura 2.2) todos os vasos, com e sem plantas, foram regados semanalmente com 50 mililitros da respetiva água de irrigação de modo a satisfazer as necessidades hídricas da planta e garantir que estas nunca estiveram sujeitas a *stress* hídrico.



**Figura 2.2: Esquema laboratorial das amostras de solo**

A sementeira foi realizada em novembro de 2018, onde foram colocadas sementes suficientes, enterradas a cerca de dois centímetros de profundidade, para garantir uma taxa de germinação que desse origem a, no mínimo, 10 plantas por vaso.

Assim que as plantas atingiram cerca de 10 centímetros de altura, todos os vasos, com e sem plantas, foram adubados com os seguintes fertilizantes e nas respetivas quantidades (N. El Bassam, 2011):

- 3 g N m<sup>-2</sup> (ureia, 46% N);
- 3 g N m<sup>-2</sup> (Nitrolusal, mistura de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>, 27% N);
- 17 g K<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> (sulfato de potássio, 51% K<sub>2</sub>O);
- 23 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> m<sup>-2</sup> (superfosfato, 18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);

## 2.1. METODOLOGIA APLICADA NAS ÁGUAS RESIDUAIS E NAS ÁGUAS DE PERCOLAÇÃO

De modo a estudar a capacidade depuradora do próprio solo e da espécie *Brassica carinata*, foram recolhidas mensalmente amostras da água de percolação de cada um dos vasos e realizadas as determinações dos parâmetros constantes da Tabela 2.1. Estes mesmos parâmetros foram também determinados para as águas de irrigação.

Foram obtidos cerca de 250 mililitros de volume de cada percolado e de cada vaso, em cada mês. As amostras obtidas foram posteriormente guardadas em frascos de plástico, previamente filtradas por filtros de membrana (0,45 µm).

**Tabela 2.1: Parâmetros analíticos a serem efetuados nos percolados e nos efluentes**

Parâmetro	Metodologia Analítica
pH	Potenciometria com elétrodo de vidro (APHA et al., 1985).
Condutividade	Determinação efetuada com um condutímetro (ISO 7888, 1985)
Oxidabilidade	Oxidação pelo permanganato de potássio, a quente, em meio ácido, da matéria orgânica presente nas amostras. Determinação do permanganato consumido pela adição de um excesso de oxalato, seguindo-se a titulação com permanganato (ISO 8467, 1993).
Nitratos, nitritos	Redução dos nitratos a nitritos, por contacto do extrato filtrado com pó de zinco (Palintest Ltd). Os nitritos são determinados por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado vermelho-púrpura, pela combinação do ácido sulfanílico diazotado com NED (ISO 6777, 1984; Jenkins et al., 1996).
Azoto amoniacal	Destilação, titulação do destilado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02N (ISO 5664, 1984).
Fosfatos	Determinação dos fosfatos por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado com uma solução de molibdato de amónio, na presença de ácido ascórbico e de tartarato de potássio e antimónio (Watanabe e Olsen, 1965; ISO 6878-1, 1986).
Sólidos totais	Evaporação em banho de água, secagem a 180°C ± 2°C e pesagem. (APHA et al., 1985).
Zn	Determinação do zinco, por espectrofotometria de absorção atómica. Zn pela norma ISO 8288 (1986), utilizando a chama.

Fonte: Costa, 2014 (adaptado).

## 2.2. METODOLOGIA APLICADA NA BIOMASSA OBTIDA

Em maio de 2019 procedeu-se ao corte e colheita da biomassa. No momento do corte, foram determinados alguns parâmetros biométricos, tais como a altura do caule (com recurso a fita métrica), o número de síliquas e a massa fresca.

Foi também avaliada a produtividade e a composição química das síliquas, das folhas e dos caules. A produtividade da biomassa foi calculada após o corte, tanto para cada estrutura da planta como para o seu todo. Primeiramente procedeu-se à pesagem das partes, de modo a obter o peso húmido. De seguida, as amostras foram depositadas numa estufa a 60 °C, durante 48 horas, para que se obtivesse o peso seco. Da biomassa seca em estufa, foi retirada 1 g para determinação das cinzas, que foi, posteriormente, digerida para determinação dos metais, e 1 g para determinação do azoto e fósforo após digestão ácida. Na Tabela 2.2 encontram-se as metodologias analíticas que foram aplicadas para a determinação de cada parâmetro.

**Tabela 2.2: Parâmetros analíticos a serem efetuados na biomassa obtida**

Parâmetro	Metodologia Analítica
Humidade	Perda de peso após secagem a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ (2 h), repetida até peso constante (AOAC, 1990)
Cinzas	Resíduo mineral obtido após incineração a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ (3 h) (AOAC, 1990).
Azoto Total	Método Kjeldahl: Mineralização com $\text{H}_2\text{SO}_4$ , destilação e titulação do destilado com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02N (Watts e Halliwell, 1996).
Fósforo Total	Digestão a quente com $\text{HNO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Watts e Halliwell, 1996). Determinação dos fosfatos no digerido, por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado com uma solução de molibdato de amónio, na presença de ácido ascórbico e de tartarato de potássio e antiamónio (Watanable e Olsen, 1965)
Azoto amoniacal	Destilação, titulação do destilado com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02N (ISO 5664, 1984).
Zn	Determinação dos metais, por espectrofotometria de absorção atómica. Zn pela norma ISO 8288 (1986), utilizando a chama.

Fonte: Lino, 2014 (adaptado)

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA RESIDUAL DE SUINICULTURA E DA ÁGUA DA TORNEIRA

De modo a caracterizar a água residual de suinicultura a ser utilizada, foram avaliados os parâmetros de pH, condutividade, oxidabilidade, azoto amoniacal, nitritos, nitratos, ortofosfatos e os metais, Cálcio, Cobre, Ferro, Potássio, Magnésio, Manganês, Sódio e Zinco. Aquando da determinação dos respetivos valores, foi importante compará-los com os valores máximos admissíveis e valores máximos recomendáveis definidos pelo anexo XVI do Decreto-Lei nº. 236/98, de 1 de agosto, que define os parâmetros e respetivas quantidades para a qualidade da água destinada à rega.

**Tabela 3.1: Caracterização físico-química média da água da torneira e da água residual de suinicultura utilizadas no estudo e respetiva comparação com o anexo XVI do Decreto-Lei nº236/98**

Parâmetro	Expressão dos resultados	Água residual de suinicultura	Água da torneira	VMR (anexo XVI)	VMA (anexo XVI)
pH	Escala de Sorensen	7,59	6,1±0,2	6,5-8,4	4,5-9,0
Condutividade	mS/cm	0,51±0.017	0.42±0,02	-	-
Oxidabilidade	mg O <sub>2</sub> /L	10,0	0,23±0,08	-	-
Azoto amoniacal	mg N/L	4,62±1,32	<0,14	-	-
Fosfatos	mg P/L	0,75±0,09	0,042±0,002	-	-
Nitritos	mg N/L	0,017±0,006	0,030±0,003	-	-
Nitratos	mg N/L	6,78±2,41	5,5±0,08	11,1	-
Cálcio (Ca)	mg/L	38,5±0,4	44±14	-	-
Cobre (Cu)	mg/L	0,088±0,027	0,131±0,039	0,20	5,0
Ferro (Fe)	mg/L	0,052±0,002	0,055±0,013	5,0	-
Potássio (K)	mg/L	37,3±3,7	17,8±7,2	-	-
Magnésio (Mg)	mg/L	6,59±0,13	7,1±1,4	-	-
Manganês (Mn)	mg/L	<0,029	<0,029	0,20	10
Sódio (Na)	mg/L	49,4±8,6	44±13	-	-
Zinco (Zn)	mg/L	0,10±0,04	0,274±0.005	2,0	10,0

Como é possível observar pela Tabela 3.1, com exceção do pH da água da torneira, nenhum dos valores foi superior aos valores máximos recomendados e aos valores máximos admissíveis.



A comparação dos resultados com o anexo XVI do Decreto-Lei nº. 236/98 deve-se à crescente preocupação com as descargas de efluentes de origem pecuária não tratados e utilização dos mesmos na fertilização orgânica dos solos. Sendo Portugal um país com uma elevada concentração de explorações pecuárias (Agricultura, 2002), o volume dos respetivos efluentes representa um risco significativo para a saúde humana, ambiente, animais e culturas. Para que se reduza o volume de efluentes produzido é necessário que as explorações adotem medidas de gestão de efluentes e de uso eficiente da água.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DE PERCOLAÇÃO

Visto que a irrigação das amostras dos diversos genótipos da *B. carinata* foi feita com águas residuais contaminadas com zinco, poderá existir o risco de contaminação dos lençóis freáticos, ou do próprio solo. Deste modo, e para cada vaso (com e sem plantas), foram recolhidas amostras das águas de percolação, para avaliar as perdas de zinco por lixiviação, bem como de outros constituintes das águas residuais. Os parâmetros químicos avaliados e os respetivos resultados encontram-se nas tabelas Tabela 3.2, Tabela 3.3, Tabela 3.4 e Tabela 3.5 e foram tratados com recurso à ferramenta Excel.

**Tabela 3.2: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6134**

Parâmetro	Fevereiro 2019			Março 2019			Abril 2019			Maio 2019		
	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII
pH	7,82	7,81	7,76	7,85	8,26	8,08	8,06	8,17	8,20	7,8	8,01	8,02
Condutividade (mS/cm)	2,07	1,98	2,3	1,93	2,69	3,46	2,59	5,33	7,01	2,95	4,35	7,6
Oxidabilidade (mg O <sub>2</sub> /L)	19,2	24	35,2	40	44,8	44,8	44,8	112	65,6	27,2	38,4	60,8
Azoto Amoniacal (mg N/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ortofosfatos (mg P/L)	0,222	0,247	0,193	0,216	0,267	0,182	0,081	0,317	0,431	0,229	0,448	0,301
Nitritos (mg N/L)	0,25	0,62	0,79	0,470	0,259	0,467	0,024	3,660	1,578	0,059	0,156	0,491
Nitratos (mg N/L)	1,98	2,08	2,07	0,786	1,491	2,399	0,252	2,192	1,785	0,912	15,180	13,174
Zinco (mg/L)	0,222	0,172	0,082	0,104	0,164	0,058	0,016	0,096	0,040	0,031	0,051	0,064

**Tabela 3.3: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6165**

Parâmetro	Fevereiro 2019			Março 2019			Abril 2019			Maio 2019		
	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII
pH	7,63	7,82	7,75	7,81	8,18	8,19	8,04	8,34	8,02	8,15	7,77	7,51
Condutividade (mS/cm)	2,13	2,17	2,12	1,79	2,65	3,4	3,37	5,85	9,75	2,96	5,22	9,38
Oxidabilidade (mg O <sub>2</sub> /L)	33,6	30,4	30,4	36,8	38,4	40	60	49,6	48	35,2	46,4	24
Azoto Amoniacal (mg N/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ortofosfatos (mg P/L)	0,185	0,244	0,095	0,191	0,203	0,583	0,206	0,266	0,231	0,311	0,301	0,543
Nitritos (mg N/L)	0,53	0,16	0,60	0,079	0,078	0,050	0,908	0,514	1,227	0,113	0,304	0,709
Nitratos (mg N/L)	2,19	2,94	2,73	1,071	2,355	4,427	1,348	3,267	6,589	2,039	41,328	12,037
Zinco (mg/L)	0,107	0,024	0,044	0,067	0,026	0,038	0,049	0,056	0,105	0,031	0,042	0,077

**Tabela 3.4:Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6091**

Parâmetro	Fevereiro 2019			Março 2019			Abril 2019			Maio 2019		
	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII	Controlo	AR ZnI	AR ZnII
pH	7,85	7,76	7,81	8,16	7,61	8,16	7,97	8,35	8,25	7,99	8,02	8
Condutividade (mS/cm)	1,6	1,96	2,38	1,65	2,5	3,3	2,87	8,35	9,27	3,23	3,57	6,46
Oxidabilidade (mg O <sub>2</sub> /L)	40	56	56	35,2	36,8	36,8	40	64	56	38,4	48	76
Azoto Amoniacal (mg N/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ortofosfatos (mg P/L)	0,399	0,158	0,222	0,185	0,115	0,243	0,438	0,295	0,333	0,318	0,376	0,342
Nitritos (mg N/L)	1,11	0,92	0,31	0,047	0,098	0,225	0,482	2,509	2,761	0,050	3,082	0,545
Nitratos (mg N/L)	2,21	1,95	2,87	1,769	6,161	2,710	0,603	13,758	2,151	0,775	15,448	18,858
Zinco (mg/L)	0,032	0,080	0,193	0,015	0,056	0,154	0,054	0,096	0,104	0,027	0,089	0,052

**Tabela 3.5: Tabela-resumo relativa aos parâmetros físico-químicos obtidos nas águas de percolação do genótipo 6084**

Parâmetro	Fevereiro 2019			Março 2019			Abril 2019			Maio 2019		
	Controlo	AR Znl	AR ZnII	Controlo	AR Znl	AR ZnII	Controlo	AR Znl	AR ZnII	Controlo	AR Znl	AR ZnII
pH	7,97	7,90	8,01	8,26	8,21	7,59	8,17	8,14	8,16	7,83	8,16	7,63
Condutividade (mS/cm)	1,1	1,76	2,18	1,77	2,51	3,81	1,78	4,22	8,85	2,2	5,63	8,16
Oxidabilidade (mg O <sub>2</sub> /L)	36,8	43,2	43,2	51,2	40	57,6	32	51,2	76	22,4	56	33,6
Azoto Amoniacal (mg N/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ortofosfatos (mg P/L)	0,174	0,146	0,215	0,240	0,255	0,224	0,314	0,498	0,495	0,280	0,424	0,461
Nitritos (mg N/L)	0,040	0,180	0,192	0,029	0,180	0,188	0,600	5,631	1,503	0,048	1,560	0,160
Nitratos (mg N/L)	0,60	2,07	4,41	0,913	7,377	2,472	0,641	5,631	1,503	0,795	69,817	5,630
Zinco (mg/L)	0	0,021	0,021	0	0,014	0,029	0,013	0,082	0,166	0,011	0,042	0,070

Através das tabelas acima, podemos observar que, relativamente ao genótipo 6134, os valores de pH foram semelhantes entre as amostras irrigadas com duas concentrações de zinco (AR ZnI e AR ZnII), e que se deu uma subida ligeira comparativamente à situação de controlo, sendo que, no último ensaio os valores foram de 7,8, 8,01 e 8,02 para a situação de Controlo, AR ZnI e AR ZnII, respetivamente. Relativamente aos parâmetros Condutividade, Ortofosfatos, Nitritos e Nitratos, estes apresentaram tendências de aumento nas águas de lixiviação ao longo do período de estudo, facto que pode ser explicado pela acumulação dos diversos elementos no solo pela irrigação com águas residuais. No caso do ensaio de Controlo, os parâmetros acima referidos sofreram uma redução.

No que diz respeito ao genótipo 6165, todas as amostras sofreram um incremento em todos os parâmetros, excetuando a oxidabilidade, que no cenário AR ZnI, diminuiu.

O genótipo 6091 apresentou, para o Controlo, valores idênticos no parâmetro pH, Oxidabilidade e Ortofosfatos. Para além disso, registou-se um aumento na Condutividade e uma diminuição nos Nitritos e Nitratos. O ensaio AR ZnI apresentou incrementos em todos os parâmetros exceto na Oxidabilidade, que diminuiu. Já no ensaio AR ZnII, todos os valores aumentaram em todos os parâmetros.

Por fim, o genótipo 6084 apresentou, para o Controlo, um aumento na Condutividade, Ortofosfatos e Nitratos, uma diminuição na Oxidabilidade, e uma estabilidade no pH e Nitritos. No cenário AR ZnI, todos os parâmetros sofreram um aumento, e no cenário AR ZnII aumentaram apenas os valores de Condutividade, Ortofosfatos e Nitratos e reduziram os valores dos restantes.

Visto que as águas residuais foram contaminadas sinteticamente com zinco, como já foi explicado no capítulo referente à Metodologia, foi necessário quantificar também as quantidades deste metal, expressas em mg Zn/L, contidas nas águas de percolação, de modo a avaliar a percentagem de remoção, quer pelo sistema solo-planta, quer apenas pelo solo. Assim, a Tabela 3.6 apresenta as concentrações médias de Zn obtidas nas águas de percolação. Uma vez que os valores de concentração obtidos para cada um dos ensaios de percolação foram muito reduzidos, o cálculo foi efetuado considerando a média das diferentes amostras recolhidas mensalmente. Deste modo, é possível observar que não existiram diferenças significativas nas quantidades de zinco encontradas dos percolados dos vasos com e sem plantas. Neste caso, a comparação entre o valor do controlo com os valores dos diferentes genótipos, demonstra que o próprio solo tem também capacidade em reter o zinco.

**Tabela 3.6: Concentração média de zinco obtida nas águas de percolação para os diferentes genótipos e para os vasos sem plantas, durante o período de estudo**

AR ZnI (mg Zn/L)	AR ZnII (mg Zn/L)
------------------	-------------------

<b>Solo</b>	0,08	0,07
<b>6134</b>	0,12	0,06
<b>6165</b>	0,04	0,07
<b>6091</b>	0,08	0,13
<b>6084</b>	0,04	0,07

No que diz respeito à comparação entre tipos de irrigação, notou-se uma tendência no aumento das quantidades de zinco, nas amostras irrigadas com águas residuais contaminadas com este metal, mas sem diferenças significativas.

Relativamente à avaliação temporal, foi avaliada a quantidade média mensal de zinco perdida para o lençol freático, para que fosse possível obter um padrão ao longo do tempo. Uma vez que os resultados obtidos foram idênticos para todos os ensaios, calculou-se a média, por mês, de todas as amostras de controlo, AR ZnI e AR ZnII. Os resultados são apresentados na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7: Concentração média de zinco dos génotipos nos percolados obtidos mensalmente**

<b>Mês</b>	<b>mg Zn/L</b>
<b>Janeiro</b>	0,08
<b>Fevereiro</b>	0,08
<b>Março</b>	0,06
<b>Abril</b>	0,06
<b>Mai</b>	0,05

Segundo a Tabela 3.7, é possível afirmar que não houve uma variação significativa na quantidade de zinco perdida para o lençol freático ao longo do tempo. Os valores obtidos parecem indicar uma capacidade constante de adsorção do zinco, durante o período de estudo, pelo sistema *Brassica*-solo.

Para além disto, foi também estimada a percentagem de remoção do metal presente nas águas residuais, de modo a estudar, numa pequena escala, a quantidade de zinco que atingiria os lençóis freáticos em condições normais. O sistema em questão registou valores de remoção de zinco na ordem dos 99%, sendo que, aquando da irrigação com AR ZnI, os valores obtidos foram de 99,3% e no cenário AR ZnII atingiram valores de 99,6%.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

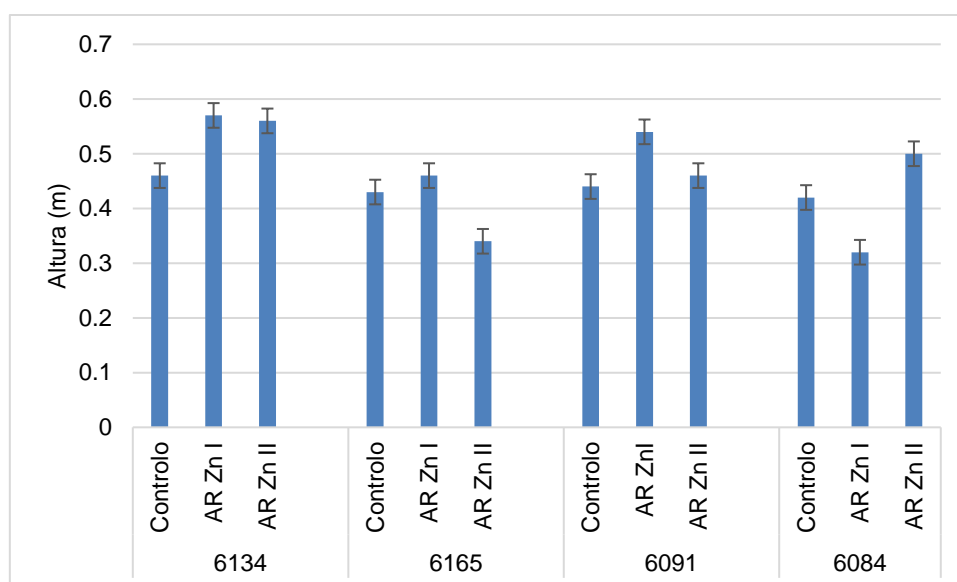
#### 3.3.1. PARÂMETROS BIOMÉTRICOS

##### 3.3.1.1. ALTURA DO CAULE

A razão pela qual se estuda a altura do caule, está relacionada com a importância que esta estrutura da planta tem no seu funcionamento e desenvolvimento. O caule tem duas funções principais: suporte e condução de seiva. A sua avaliação permite comparar as características e os níveis de crescimento das várias amostras, consoante o tipo de irrigação que sofreram.

Na Figura 3.1 estão representadas as alturas médias dos caules por tipo de genótipo e por tipo de irrigação. Os genótipos 6134 e 6091 foram aqueles que apresentaram um maior crescimento, tendo sido verificada a altura mais elevada, de 0,57 m, no genótipo 6134, quando irrigada com AR ZnI.

Os resultados do parâmetro em questão foram obtidos com recurso à ferramenta Excel.



**Figura 3.1: Altura média do caule por tipo de genótipo (m)**

Parece haver uma correlação positiva entre a altura média dos caules e a irrigação com águas residuais, visto que, o ensaio de Controlo nunca deu origem a alturas superiores quando comparado com os ensaios AR ZnI e AR ZnII. Em todos os genótipos, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios irrigados com águas residuais.



### 3.3.1.2. PRODUTIVIDADE

O parâmetro “Produtividade” avalia a suscetibilidade económica da cultura em estudo, na medida em que representa o seu desenvolvimento e crescimento. A produtividade foi calculada para cada estrutura da planta, após o seu corte, e de acordo com a seguinte equação:

$$Produtividade (g/m^2) = \frac{Peso\ seco\ da\ estrutura\ da\ planta\ (g)}{Área\ do\ vaso\ (m^2)}$$

De modo a obter um estudo mais exigente da produtividade da *Brassica carinata*, procedeu-se à avaliação da produtividade média das diferentes estruturas da planta, nomeadamente raízes, caules, folhas e siliquas. Na Tabela 3.8, podem-se observar as produtividades médias por genótipo e por estrutura da planta, consoante o tipo de irrigação que sofreram. Os caules são a estrutura que representa um maior contributo para a produtividade global. Na Tabela 3.9 estão indicados os valores de Biomassa aérea por genótipo. Uma vez que a *B. carinata* é uma planta perene, interessa conhecer sobretudo a produtividade aérea da biomassa, com especial incidência nos caules e nas siliquas, pois são estas as estruturas utilizadas para aproveitamento energético.

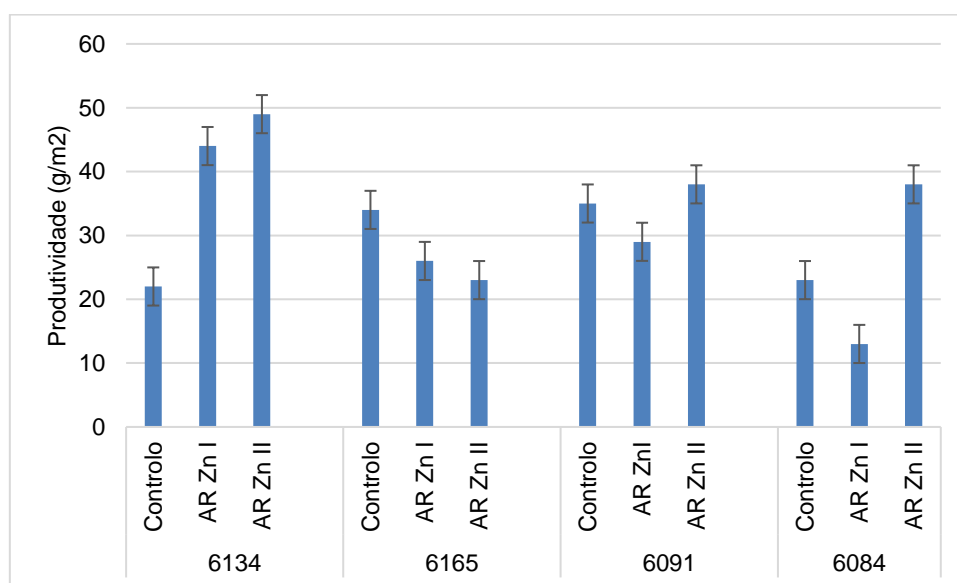
**Tabela 3.8: Produtividades médias por genótipo e por estrutura da planta (g/m<sup>2</sup>)**

Genótipo	Estrutura da planta	Controlo	AR ZnI	AR ZnII
6134	Raízes	22±4	44±11	49±7
	Caules	91±16	146±36	164±10
	Folhas	40±10	55±18	67±11
	Sementes	2,6±1,3	5,2±3,5	19,5±8,4
6165	Raízes	34±9	26±14	23±7
	Caules	125±9	102±49	101±19
	Folhas	21±6	25±15	39±7
	Sementes	17,0±1,6	2,3±2,1	3,3±0,3
6091	Raízes	35±6	29±9	38±9
	Caules	164±12	155±35	186±38
	Folhas	7±5	37±12	52±7
	Sementes	62,7±11,9	17,9±7,5	26,9±16,4
6084	Raízes	23±7	13±9	38±11
	Caules	88±47	65±49	165±30
	Folhas	24±3	33±27	77±10
	Sementes	7,7±5,4	1,2±1,4	6,8±4,1

**Tabela 3.9: Produtividades médias da Biomassa aérea por genótipo (g/m<sup>2</sup>)**

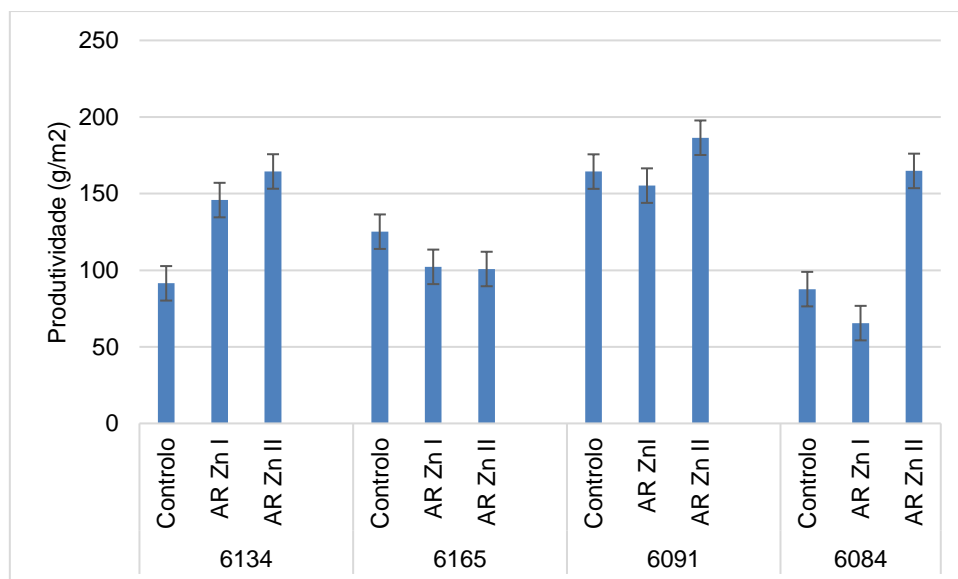
Biomassa aérea	Controlo	AR ZnI	AR ZnII
<b>6134</b>	134±27	206±35	251±23
<b>6165</b>	163±13	129±62	144±25
<b>6091</b>	234±20	210±46	266±47
<b>6084</b>	120±55	100±75	248±27

Na Figura 3.2 estão representados os resultados da produtividade média das raízes para os diferentes tipos de irrigação. O tratamento dos dados revela diferenças entre genótipos bem como entre tipos de irrigação. Na generalidade, a irrigação com as diferentes águas residuais não parece causar efeitos negativos na produtividade das raízes. Na verdade, o maior valor de produtividade nas raízes foi de 49 g/m<sup>2</sup>, obtido no genótipo 6134 quando irrigado com AR ZnII. Com exceção do genótipo 6084 quando irrigado com AR ZnI, que apresentou um valor de apenas 13 g/m<sup>2</sup>, todos os outros genótipos apresentaram produtividades superiores a 20 g/m<sup>2</sup>.



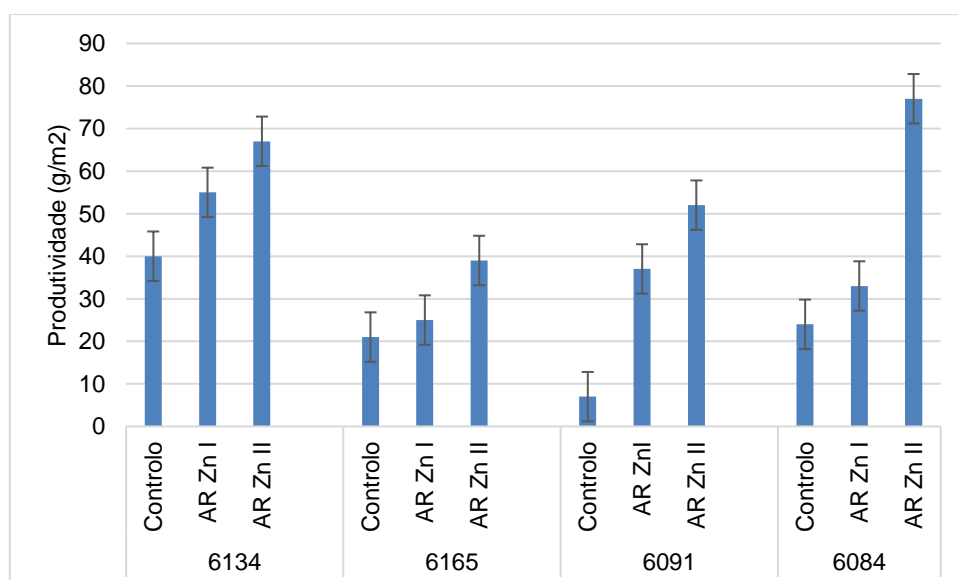
**Figura 3.2: Produtividade média das Raízes (g/m<sup>2</sup>)**

Relativamente aos caules, e de acordo com a Figura 3.3, pode-se dizer que, no geral, o comportamento foi semelhante ao das raízes, já que, com exceção também do genótipo 6084, no ensaio irrigado com AR ZnI e cujo valor obtido foi de apenas 65 g/m<sup>2</sup>, todas as outras amostras apresentaram valores superiores a 80 g/m<sup>2</sup>.



**Figura 3.3: Produtividade média dos Caules (g/m<sup>2</sup>)**

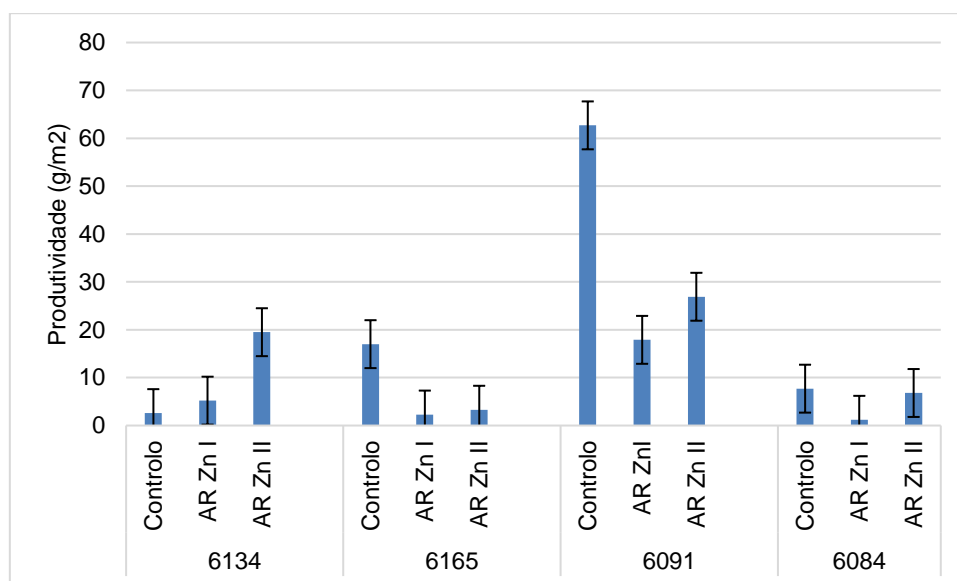
No que diz respeito às folhas, parece haver um efeito positivo da irrigação com águas residuais, dado que a produtividade das mesmas foi bastante superior, quando comparada com a irrigação com água da rede de abastecimento público. Em todos os ensaios, os valores da produtividade do Controlo foram inferiores aos obtidos quando a irrigação foi realizada com as águas residuais, de acordo com a Figura 3.4.



**Figura 3.4: Produtividade média das Folhas (g/m<sup>2</sup>)**

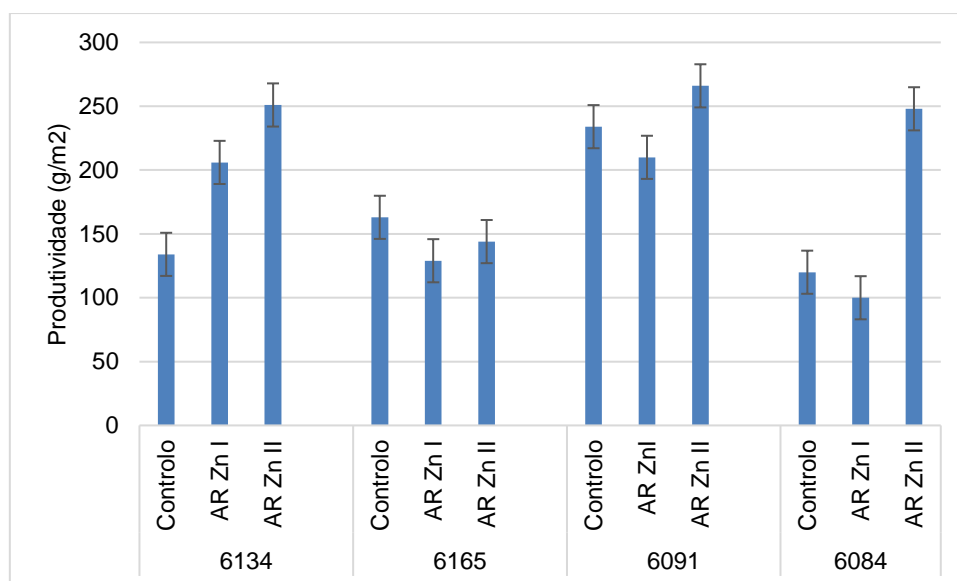
A fração da planta que menos contribuiu para a produtividade média global foi a das síliques (Figura 3.5). Neste caso, não parece existir um padrão entre o tipo de irrigação e a produtividade. Pode-se sim dizer que o genótipo 6134 parece ser um forte candidato à produção desta espécie em solos marginais e irrigados com águas residuais, visto que a produtividade das amostras regadas com este tipo de

efluente foi superior ao valor obtido no ensaio de Controle. Ainda assim, o genótipo 6091 foi aquele que apresentou melhores resultados de produtividade. Apesar do ensaio de Controle apresentar uma discrepância relativamente aos ensaios onde a irrigação foi feita com águas residuais. O ensaio ARZnII foi o que apresentou melhores valores de produtividade quando a comparação é feita entre genótipos. Relativamente ao genótipo 6084, pode-se dizer que se trata também de um potencial candidato, já que a irrigação com ARZnII deu origem a valores muito semelhantes ao ensaio de Controle. Assim, o genótipo que apresentou o pior cenário foi o 6165.



**Figura 3.5: Produtividade média das Siliques (g/m<sup>2</sup>)**

Na generalidade, o genótipo que apresentou melhores resultados relativamente à produtividade aérea foi o genótipo 6091, como é possível observar pela Figura 3.6, que retrata a soma das estruturas aéreas da planta, sendo elas os caules, folhas e siliques. Não parece haver influências negativas na produtividade quando as amostras são regadas com águas residuais, havendo até situações onde a produtividade daquelas que foram irrigadas com água de rede foi inferior aos ensaios irrigados com águas residuais.



**Figura 3.6: Produtividade média da Biomassa aérea (g/m²)**

Para além da avaliação da produtividade, foi também importante calcular o Índice de Tolerância, que pode ser estimado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Índice de Tolerância} = \frac{\text{produtividade da biomassa aérea irrigada com contaminante (g/m}^2\text{)}}{\text{produtividade da biomassa aérea irrigada sem contaminação (g/m}^2\text{)}}$$

O Índice de Tolerância tem como objetivo avaliar a suscetibilidade da planta à contaminação por metais pesados como, por exemplo, o zinco e é, conseqüentemente, maior quanto maior for o valor obtido. Foram determinados os índices de tolerância para cada genótipo e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 3.10. Este índice foi calculado para a biomassa aérea obtida (caules, folhas e síliquis).

**Tabela 3.10: Índice de Tolerância à contaminação com zinco para os diferentes genótipos e diferentes tipos de rega com água residual.**

Genótipo	Índice de Tolerância	
	AR ZnI	AR ZnII
<b>6134</b>	1,53	1,87
<b>6165</b>	0,79	0,88
<b>6091</b>	0,90	1,13
<b>6084</b>	0,84	2,08

De acordo com os resultados da Tabela 3.10, é possível observar que se obteve um índice de tolerância superior a 0,75 para todos os genótipos, pelo que se verifica que a *B. carinata* apresenta um potencial de tolerância à contaminação por zinco favorável à sua rega com águas residuais contaminadas com aquele metal pesado. O genótipo que apresentou maior tolerância à rega com

teores elevados de zinco foi o genótipo 6134, tendo-se observado Índices de tolerância superiores a 1, seguindo-se os genótipos 6084 e 6091. O genótipo que mostrou menos tolerância à rega com teores elevados de zinco foi o 6165. De forma interessante não se observaram diferenças no índice de tolerância para cada genótipo entre níveis de contaminação, indicando que para os níveis de zinco testados a planta revelou-se tolerante.

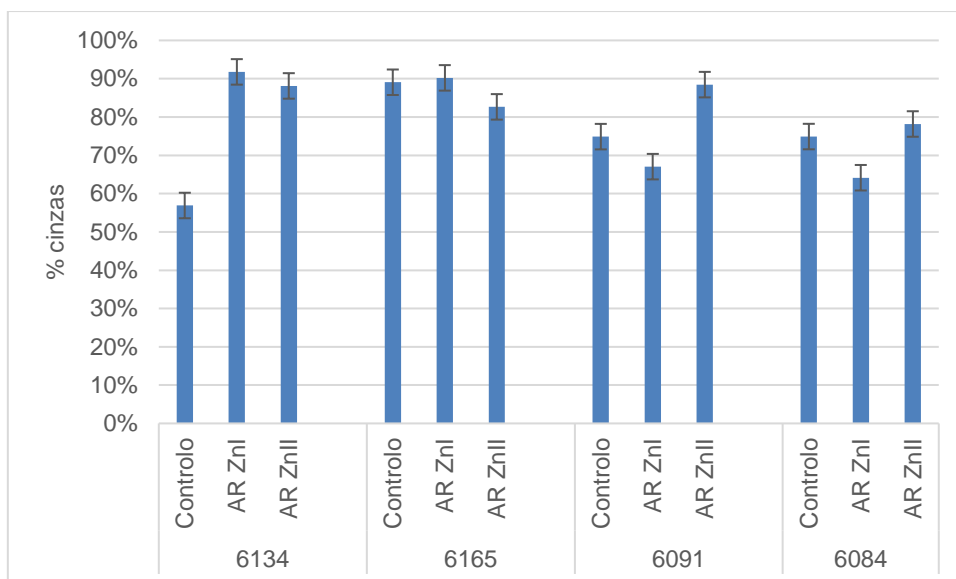
### 3.3.2. PARÂMETROS QUÍMICOS

#### 3.3.2.1. TEOR DE CINZAS

O teor de cinzas é uma característica fulcral na caracterização e qualidade da biomassa, principalmente quando a cultura em questão tem como finalidade a produção de energia (Mann, 2012; Monti, Di Virgilio, & Venturi, 2008). A relação entre o teor de cinzas e a produtividade de uma cultura energética é inversamente proporcional e, segundo Monti et al. (2008), por cada aumento de 1% no teor de cinzas, o poder calorífico decresce cerca de 0,2 MJ/kg. O parâmetro em questão, está também dependente de fatores externos, tais como a época da colheita, as características dos efluentes de irrigação, a quantidade e qualidade dos fertilizantes utilizados e as técnicas de combustão a utilizar, já que um dos principais problemas associados a teores elevados de cinzas é a deposição das mesmas nos equipamentos, que posteriormente poderão vir a causar danos nos aparelhos (Monti et al., 2008; Vassilev et al., 2004). Devem, por isso, ser levados em conta os teores de cinza de cada fração da planta, de modo a decidir se é rentável e sustentável a utilização da totalidade, ou apenas parte, da espécie para produção de energia.

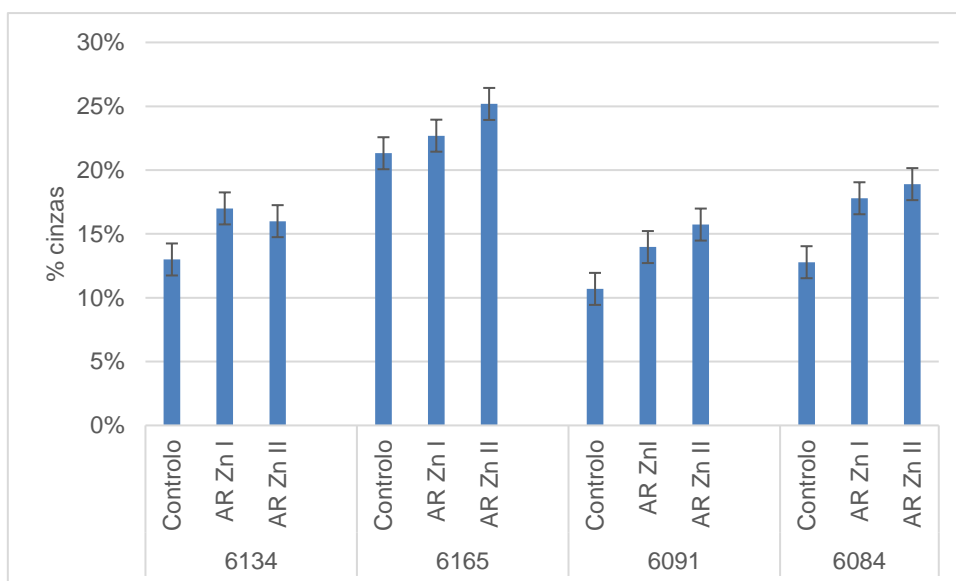
Posto isto, nas figuras Figura 3.7, Figura 3.8, Figura 3.9 e Figura 3.10 e estão representados os teores de cinza de cada fração da planta, para cada genótipo e para cada regime hídrico.

No que diz respeito à fração das raízes, e de acordo com a Figura 3.7, é possível afirmar que, com exceção do cenário de controlo no genótipo 6134, não existem diferenças significativas nos teores de cinza entre os genótipos e tipos de irrigação.



**Figura 3.7: Teor médio de cinzas (%) nas raízes, para cada genótipo e por tipo de irrigação**

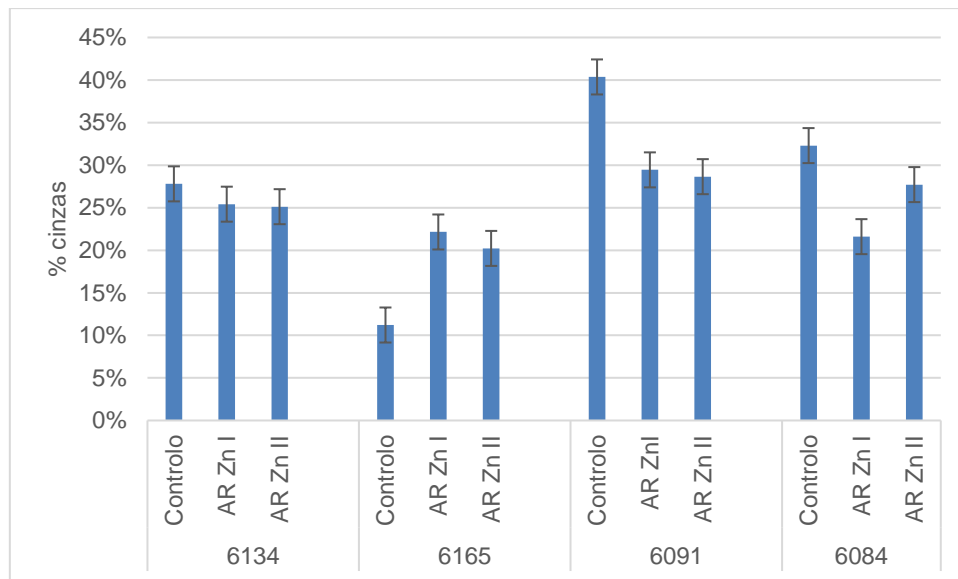
Relativamente aos caules, os teores de cinza foram superiores nas amostras irrigadas com águas residuais em todos os genótipos, comparativamente ao cenário de Controlo. Ainda assim, de entre todos os genótipos, o 6091 foi o que obteve a menor percentagem de cinzas, com valores mínimos de 11% e máximos de 15%, tal como é possível observar pela Figura 3.8.



**Figura 3.8: Teor médio de cinzas (%) nos caules, para cada genótipo e por tipo de irrigação**

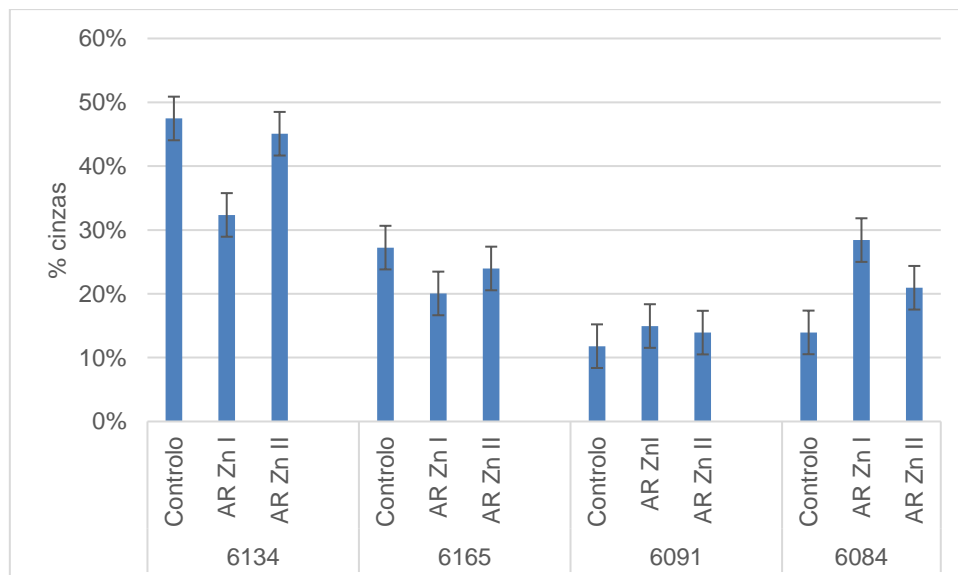
No que diz respeito à fração das folhas, Figura 3.9, o cenário foi totalmente diferente dos caules. A situação de controlo apresentou, em todos os ensaios, valores superiores de cinzas, com exceção do genótipo 6134, cujos valores entre os três tipos de irrigação foram bastante semelhantes. Uma vez que as folhas não são utilizadas sob o ponto de vista energético, sendo, habitualmente, deixadas no solo,

com vista a repor parte dos nutrientes removidos pela planta, este teor elevado de cinzas nas folhas não constituirá um constrangimento à utilização da biomassa para fins energéticos.



**Figura 3.9: Teor médio de cinzas (%) nas folhas, para cada genótipo e por tipo de irrigação**

Em relação às siliquas, é possível observar, pela Figura 3.10, que o genótipo que apresentou menores teores de cinzas foi o 6091, sendo o 6134 aquele que apresentou os valores mais elevados. O cenário de controlo apresentou valores superiores no genótipo 6165, pelo que aparenta ser uma opção viável na produção de energia e poupança de recursos.



**Figura 3.10: Teor médio de cinzas (%) nas siliquas, para cada genótipo e por tipo de irrigação**

No geral, e considerando apenas a parte aérea da planta, pode-se afirmar que a estrutura que acumula maiores teores de cinzas é a das siliquas, seguida das folhas e, por fim, dos caules. Numa ótica de



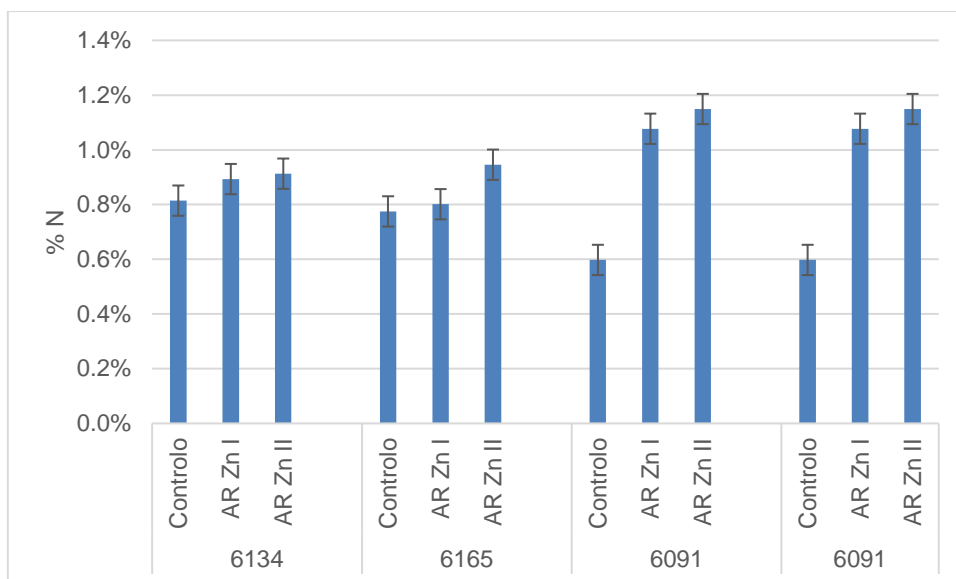
produção de energia, seria mais viável a utilização dos caules, já que apresenta teores inferiores de cinzas comparativamente às outras frações da planta. As raízes são, normalmente, a fração da planta que apresenta maiores teores de cinzas, mas esta permanecerá no solo devido à característica perene da *B. carinata*. Este resultado deve-se ao facto de as raízes serem a estrutura da planta que está debaixo do solo, o que permite não só a absorção de nutrientes, como também o contacto com elevadas quantidades de material inorgânico (Lino, 2014; Monti et al., 2008; N. El Bassam, 2011).

### 3.3.2.2. TEOR DE AZOTO

O azoto tem um papel muito importante no metabolismo das plantas (Leghari et al., 2016; Signor et al., 2015). Segundo Leghari et al. (2016), é um elemento que está envolvido nos principais processos fisiológicos da planta, tais como o armazenamento e a transferência de energia. Se existente ou for aplicado nas quantidades ideais, promove um rápido crescimento da espécie, melhora a qualidade dos frutos e aumenta os teores de proteína das culturas forrageiras. Para além disto, promove a absorção e utilização de outros nutrientes tais como o potássio ou o fósforo. Uma deficiência de azoto provoca crescimentos reduzidos ou clorose (mudança de cor das folhas para um tom amarelado).

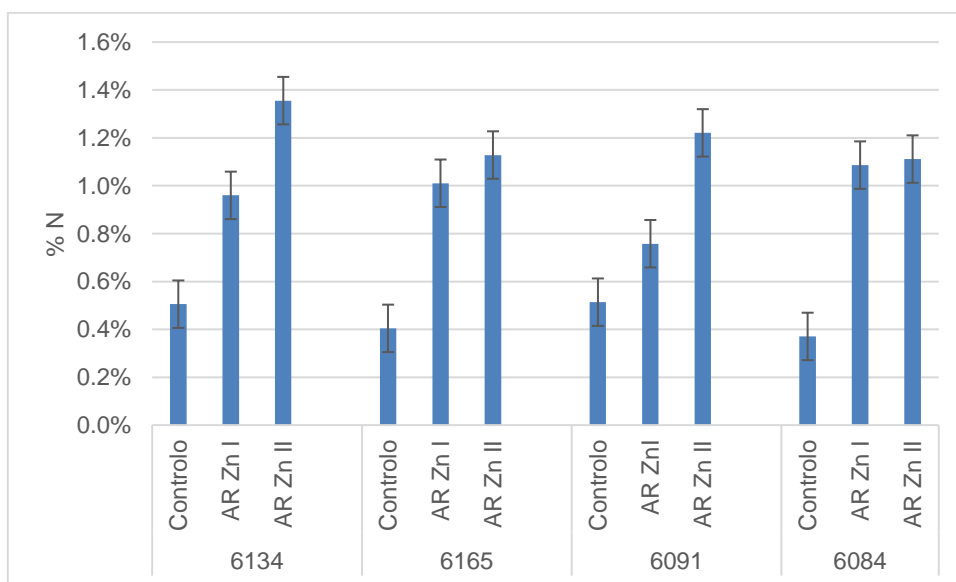
De acordo com Lino (2014), apesar de ser um mineral de extrema importância, seria mais sustentável, para efeitos de produção de energia, que a planta tivesse teores reduzidos de azoto na medida em que estes serão libertados durante a combustão, emitindo gases nocivos para o compartimento atmosfera ( $\text{NO}_x$ ). Posto isto, pode-se dizer que um maior teor de azoto levaria a uma maior produtividade da cultura, mas a uma menor sustentabilidade, já que existiria uma maior libertação de gases com efeito de estufa para a atmosfera.

O tratamento dos dados relativos ao teor de azoto em cada fração da planta e consoante o seu regime hídrico, foi feito com recurso à ferramenta Excel e os respetivos resultados encontram-se nas figuras Figura 3.11, Figura 3.12, Figura 3.13 e Figura 3.14.



**Figura 3.11: Teor médio (%) de azoto nas raízes para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

As raízes revelaram aumentos de azoto consoante o tipo de irrigação, aumentando proporcionalmente com a contaminação da água residual. Em todos os ensaios, as irrigações com águas residuais contaminadas com zinco apresentaram teores superiores de azoto, comparativamente ao ensaio de controlo (Figura 3.11). Este aumento do teor de azoto nas raízes pode ser explicado pela maior disponibilidade deste nutriente no solo, devido à irrigação com águas residuais.

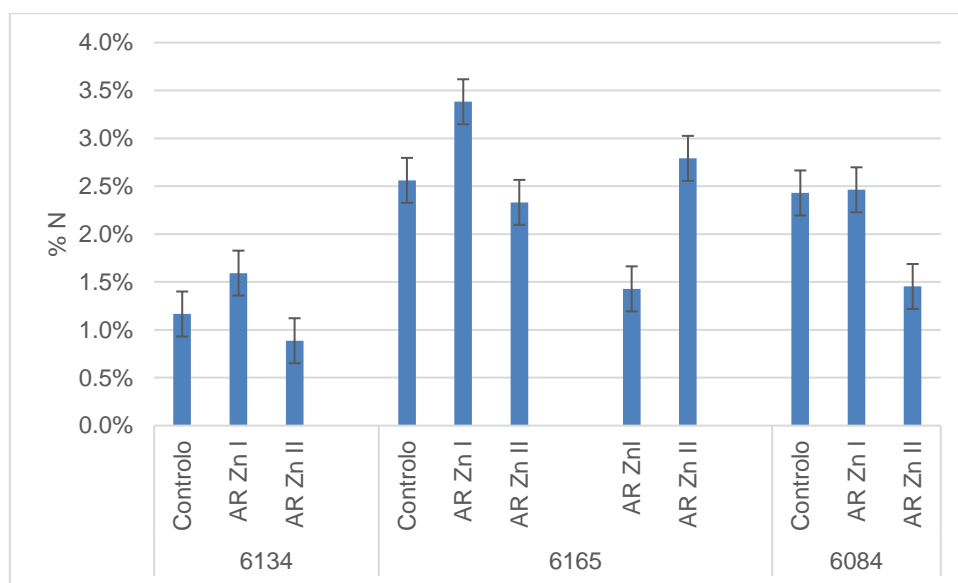


**Figura 3.12: Teor médio (%) de azoto nos caules para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

Como é possível observar pela Figura 3.12, o teor de azoto foi superior nos ensaios em que a irrigação foi feita com águas residuais. Este facto pode ser explicado pela composição deste tipo de efluentes

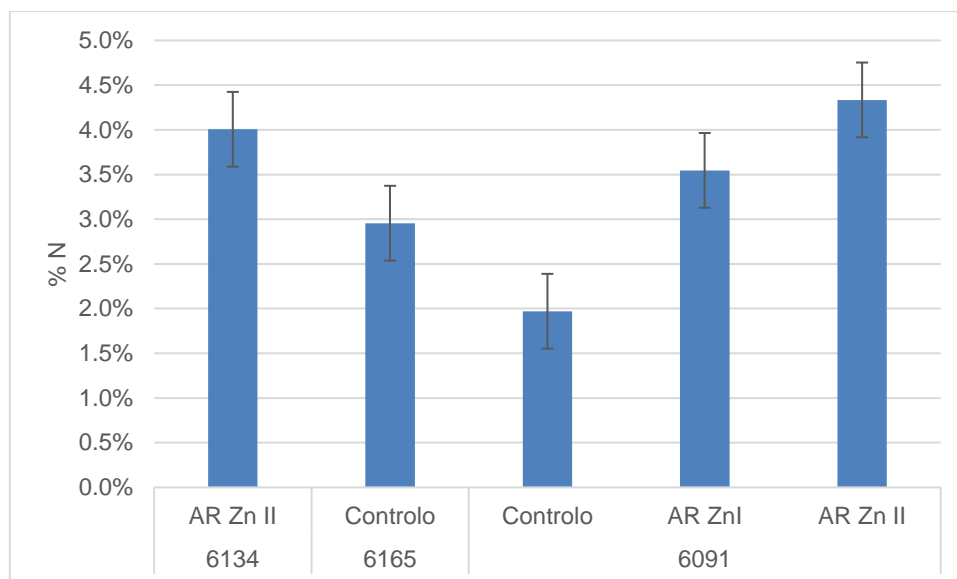
que, como foi visto nos capítulos acima, são normalmente ricos em nutrientes necessários ao desenvolvimento das culturas.

No que diz respeito à fração das folhas, e segundo a Figura 3.13, é possível observar um aumento do teor de azoto comparativamente aos caules, embora, nesta situação, não parece haver uma relação linear entre tipo de efluente e teor de azoto, havendo até situações em que o cenário de controlo obteve teores superiores a cenários de irrigação com águas residuais contaminadas com zinco. Não foi possível estudar o teor de azoto no cenário de controlo do genótipo 6091, por não haver amostra suficiente. O facto de as folhas serem habitualmente deixadas no campo após a colheita fará com que o azoto retorne ao solo, não sendo, por isso, preocupante que as folhas apresentem teores mais elevados de azoto comparativamente às restantes estruturas da planta.



**Figura 3.13: Teor médio (%) de azoto nas folhas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

No que diz respeito à fração das siliquis, e apesar de não haver dados suficientes por falta de amostra, pode-se observar pela Figura 3.14 que, no caso do genótipo 6091, o teor de azoto foi superior nos ensaios de irrigação com águas residuais contaminadas com zinco, comparativamente ao ensaio de controlo. Aparentemente, também parece haver uma situação semelhante de aumento do teor de azoto devido à irrigação com água residual, à semelhança dos caules e das folhas. Este aumento da concentração de azoto com o aumento do teor de zinco pode significar um mecanismo de defesa da planta que, ao estar sujeita a um elemento em concentrações elevadas, aumenta o armazenamento de compostos azotados, sobretudo nas siliquis, para garantir a continuidade da espécie.

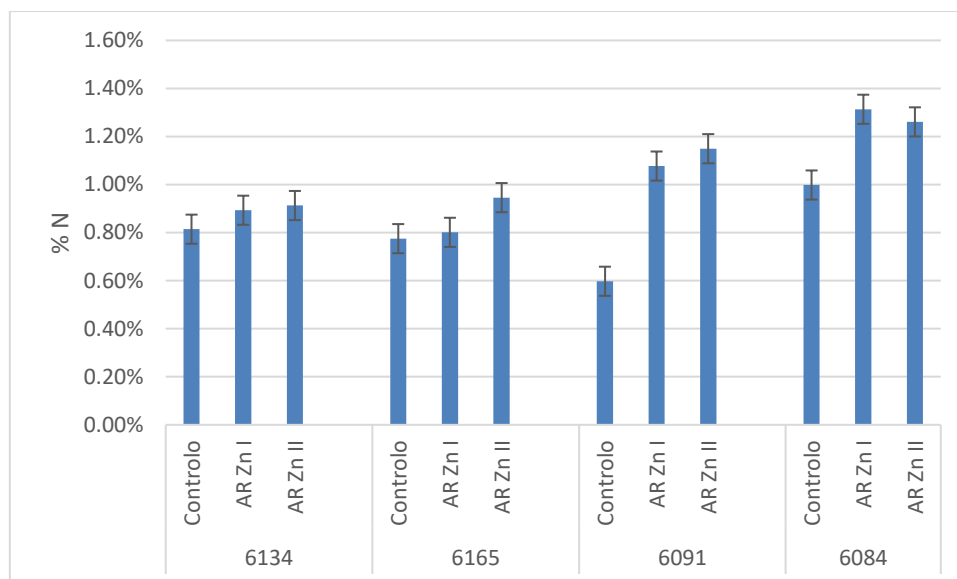


**Figura 3.14: Teor médio (%) de azoto nas siliquas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

### 3.3.2.3. TEOR DE FÓSFORO

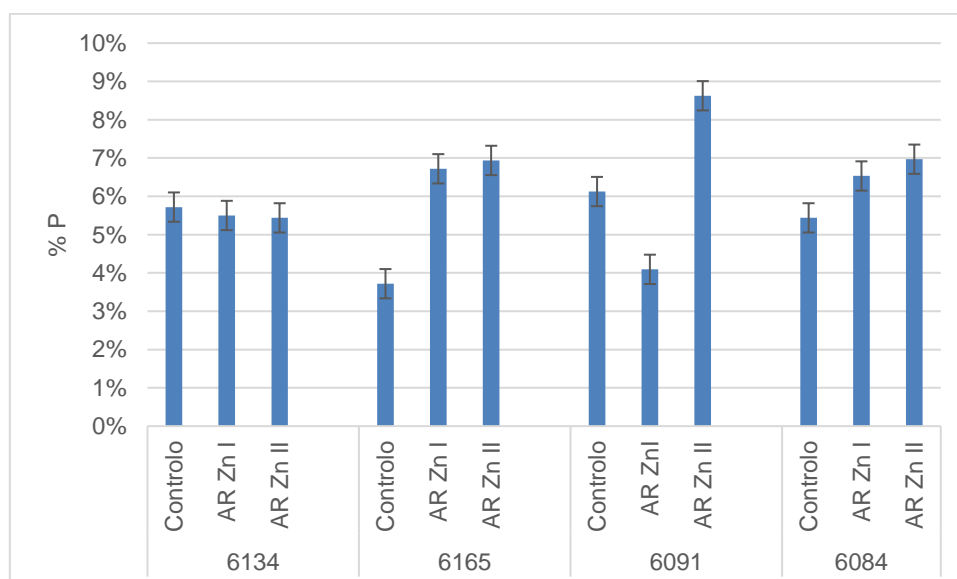
Para além do azoto, também o fósforo tem um papel importante no metabolismo da planta. É um elemento essencial em diversos processos fisiológicos tais como, fotossíntese, respiração, armazenamento e transferência de energia e mitose, entre outras (Costa, 2014; Lino, 2014; Mullins, 2009). Está normalmente disponível no solo sob a forma de Ortofosfatos, mas, ainda assim, e como acontece com a maioria dos elementos, em quantidades excessivas pode comprometer o normal crescimento e funcionamento das culturas e provocar danos nefastos no ambiente (Mullins, 2009).

O tratamento dos dados relativos ao teor de fósforo em cada fração da planta e consoante o seu regime hídrico, foi feito com recurso à ferramenta Excel e as respetivas figuras podem ser observadas abaixo.



**Figura 3.15: Teor médio (%) de fósforo nas raízes para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

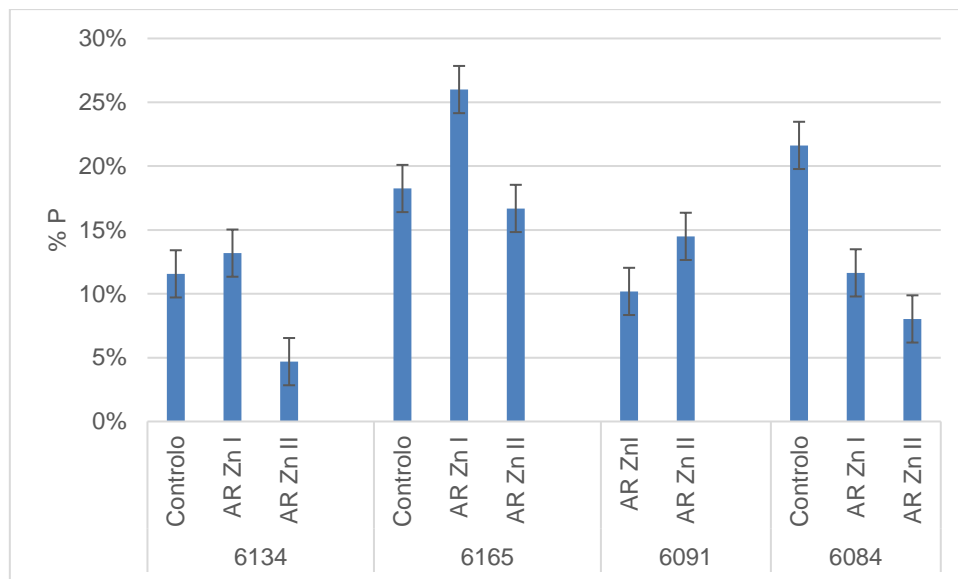
É possível observar na Figura 3.15 um aumento na acumulação de fósforo com o aumento da quantidade de zinco presente nas águas de irrigação. Em todos os cenários de AR ZnII, a percentagem de fósforo foi superior comparativamente às outras situações de irrigação, mesmo que pouco significativa. O cenário que apresentou maiores teores do nutriente em questão foi o genótipo 6084, atingindo valores superiores a 1,20% nas situações ARZnI e ARZnII. Ainda assim, nenhum genótipo obteve valores superiores a 1,40%.



**Figura 3.16: Teor médio (%) de fósforo nos caules para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

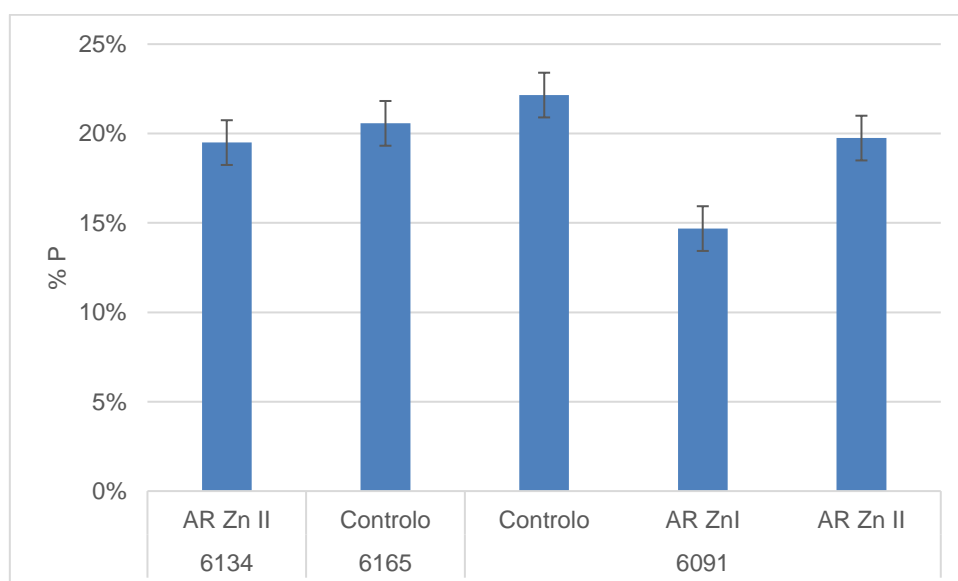
De acordo com a Figura 3.16, parece haver uma relação entre genótipos, com exceção do 6091, na medida em que os cenários onde a irrigação foi feita com águas residuais contaminadas com zinco,

apresenta teores de fósforo superiores, ou semelhantes, quando comparado com o ensaio de controle. Ainda assim, e apesar do ensaio de controle ter atingido valores superiores a ARZnI, o ensaio ARZnII foi o que atingiu o maior teor (8.6% de fósforo) comparativamente a todos os genótipos.



**Figura 3.17: Teor médio (%) de fósforo nas folhas para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

Relativamente à fração das folhas, não foi possível obter resultados do cenário de controlo do genótipo 6091, por falta de amostra. Apesar disso, é possível observar pela Figura 3.17, que o genótipo que atingiu maiores percentagens de fósforo, foi o 6165, sendo que o cenário AR ZnI atingiu um valor superior a 25%.



**Figura 3.18: Teor médio (%) de fósforo nas siliques para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

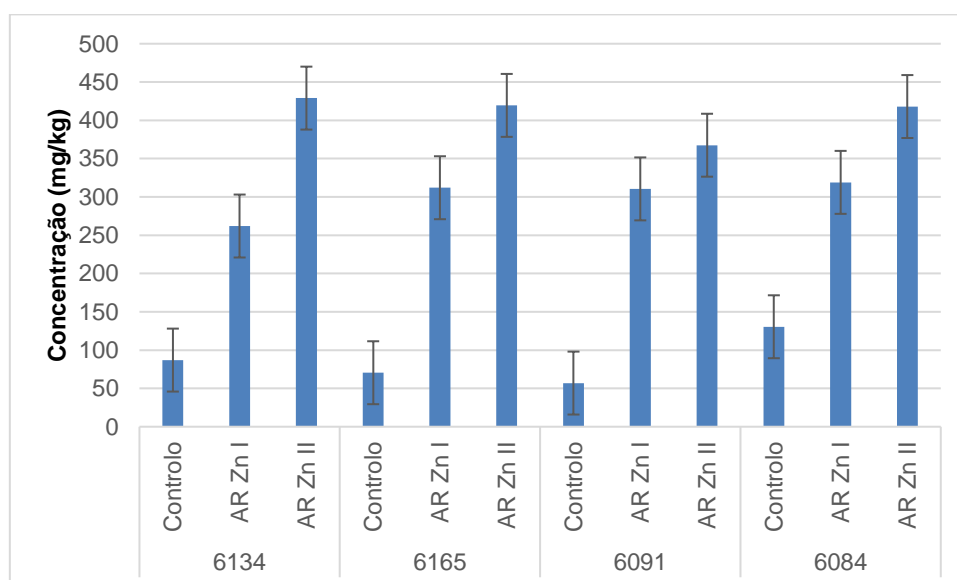
No que diz respeito à fração das síliquis, não foi possível obter resultados relativos ao genótipo 6084, por haver falta de amostra. Não obstante, é possível observar, de acordo com a Figura 3.18, que os cenários de controlo foram os que atingiram valores superiores de fósforo, acima de 20%.

A parte constituinte da planta que apresentou maiores percentagens de fósforo foi a fração das folhas. Contudo, também as síliquis apresentaram valores elevados, mesmo que, por falta de amostra, não tenha sido possível estudar este parâmetro no genótipo 6084. O facto de existir mais fósforo nos locais referidos, pode ser explicado pela ação que o elemento tem na fotossíntese, daí os valores serem mais elevados nas folhas, local responsável por uma maior atividade fotossintética (Mullins, 2009). No caso das síliquis, os valores elevados poderão dever-se à função do fósforo no armazenamento energético, sendo que é nas sementes que se acumula a energia da planta (Mullins, 2009).

### 3.3.2.4. METAIS

#### 3.3.2.4.1. TEOR DE ZINCO

Uma vez que o zinco é utilizado como suplemento de prevenção à desidratação animal (Salgueiro et al., 2000), a presença deste metal nas águas residuais é recorrente, pelo que a sua utilização para irrigação de culturas agrícolas irá promover a absorção do metal pelas plantas, tornando-se, deste modo, importante avaliar os teores do metal nas diversas frações da planta. Como já foi visto anteriormente, o zinco é um elemento imprescindível em pequenas quantidades, mas fundamentais, que está envolvido nos principais processos fisiológicos das plantas. A maior parte das culturas contém quantidades de zinco que rondam os 30 a 100 mg Zn/kg, sendo que se torna tóxico a partir das 300 mg/kg (Noulas et al., 2018). Posto isto, foram avaliadas as quantidades do metal em cada fração da planta. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras abaixo.

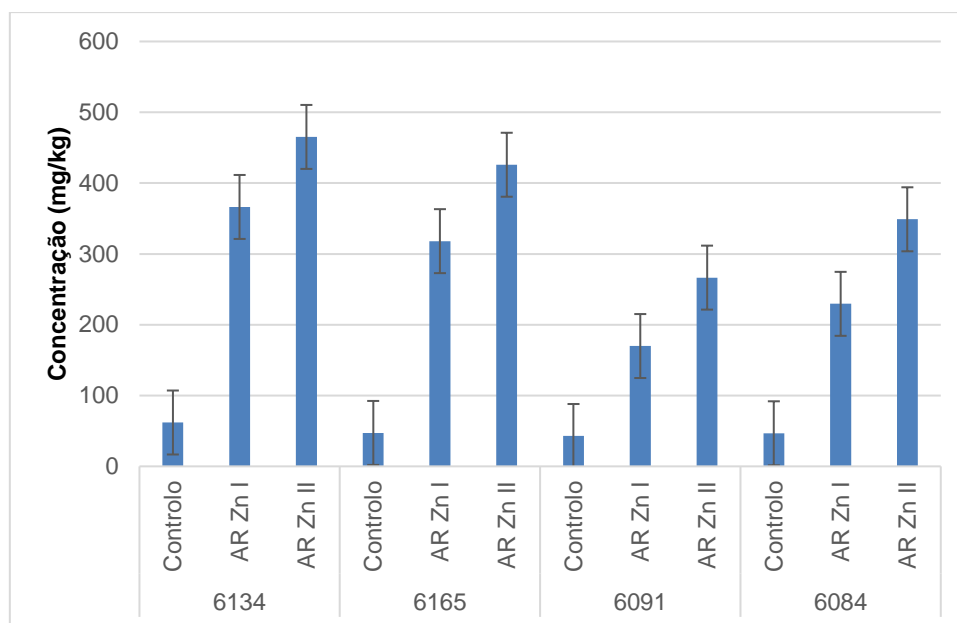


**Figura 3.19: Concentração média (mg/kg) de zinco nas raízes, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

De acordo com a Figura 3.19, as quantidades de zinco nas raízes aumentaram com o nível de contaminação das águas residuais. Em todos os genótipos, como seria expectável, o cenário de AR ZnII foi aquele que apresentou maiores concentrações do metal, todas elas superiores a 400 mg Zn/kg. Apesar disto, não se observaram diferenças significativas entre genótipos. Costa (2014) encontrou um comportamento semelhante no *Arundo donax* irrigado com águas residuais ricas em zinco, em que a absorção daquele metal pela planta era diretamente proporcional à concentração na água residual, principalmente em regimes hídricos elevados. Barbosa et al. (2015) também estudaram o efeito da irrigação do *Arundo donax* e do *Miscanthus* spp., com diversos níveis de contaminação de crómio, zinco e chumbo. Os resultados obtidos demonstraram que uma maior produtividade implicava uma maior capacidade fitoextratora. Se a planta em questão for sujeita a um aumento de contaminante, e

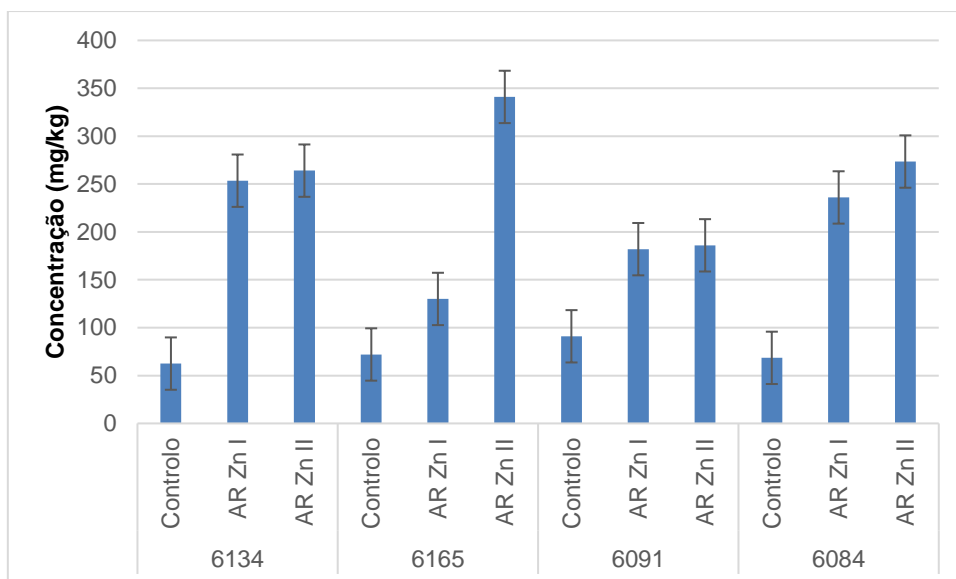


se esse aumento se traduzir numa acumulação do metal nas suas partes constituintes, pode-se dizer que a planta é fitorremediadora (Barbosa et al., 2015).



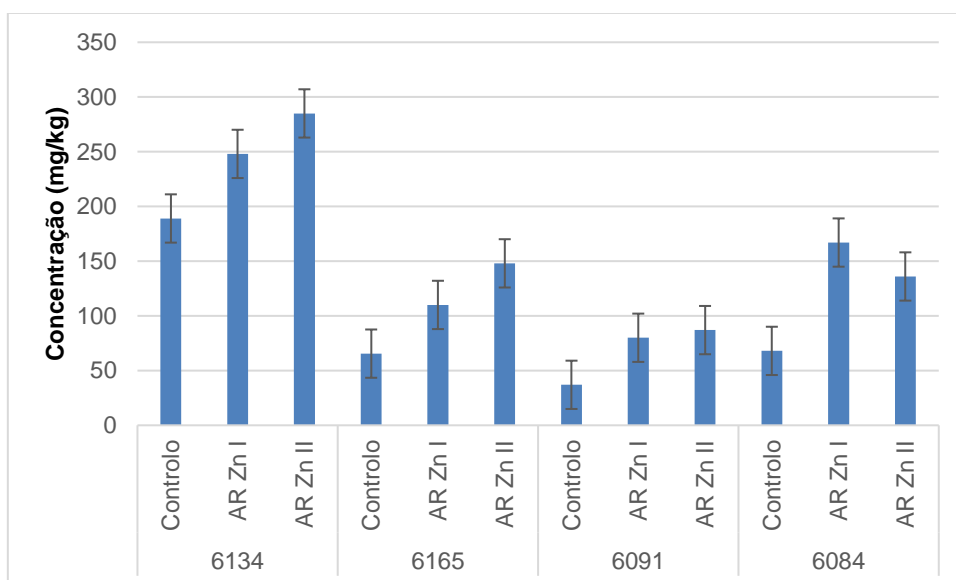
**Figura 3.20: Concentração média (mg/kg) de zinco nos caules, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

No que diz respeito à fração dos caules, e de acordo com a Figura 3.20, o comportamento é semelhante ao das raízes, visto que também se nota uma relação positiva entre quantidades de zinco e os níveis de contaminação. O genótipo que pareceu armazenar uma maior quantidade de zinco nos caules foi o 6134, que no ensaio AR Zn I e AR Zn II atingiu valores de 366 e 465 mg Zn/kg, respetivamente. Costa (2014), também obteve resultados idênticos para o *Arundo donax*, com a variação da concentração de zinco na estrutura da planta a ser diretamente proporcional à concentração de zinco na água residual. Também Shi & Cai (2009) avaliaram a tolerância e acumulação de cádmio em 8 culturas oleaginosas: colza (*Brassica napus*), girassol (*Helianthus annuus*), soja (*Gycine max*), cânhamo (*Cannabis sativa*), rícino (*Ricinus communis* L.), cártamo (*Carthamos tinctorius*), linho (*Linum usitatissimum*) e amendoim (*Arachis hypogaea*). No geral, a quantidade de cádmio na planta aumenta com a crescente concentração do mesmo metal no substrato. Os mesmos autores (Shi & Cai, 2010) estudaram a tolerância das mesmas oito espécies, mas desta vez à tolerância de zinco, e os resultados obtidos foram similares: a contaminação do metal na planta é consequentemente maior quanto maior é a sua presença no solo.



**Figura 3.21: Concentração média (mg/kg) de zinco nas folhas, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

Nas folhas, a situação é semelhante à das raízes e dos caules, com exceção do genótipo 6165, que nos cenários AR Zn I e AR Zn II apresentou elevadas diferenças nas quantidades de zinco. Nos outros genótipos não são verificadas diferenças tão significativas entre os ensaios onde a irrigação foi feita com águas residuais, tal como é possível observar pela Figura 3.21.



**Figura 3.22: Concentração média (mg/kg) de zinco nas siliques, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

No que diz respeito às siliques, o genótipo 6134 atingiu valores de concentração de zinco muito superiores aos restantes genótipos (Figura 3.22), mesmo no caso do controlo, indicando que este genótipo poderá ter uma maior capacidade de acumulação para este metal. Em todos os genótipos é perceptível uma relação direta entre o aumento da concentração do metal na planta com a concentração

presente na água de irrigação, sendo que no caso do genótipo 6084, o ensaio AR ZnII apresentou valores semelhantes ao ensaio AR ZnI.

Uma vez que as siliquas poderão ser aproveitadas para a produção de biocombustíveis, seria conveniente que os teores de zinco acumulados naquela estrutura fossem o mais baixos possível, de forma a não comprometer a viabilidade tecnológica do óleo, tornando o genótipo 6091 como o mais promissor por ter sido aquele que acumulou menos zinco. No entanto, teria sido interessante perceber se o zinco acumulado se manifesta no óleo ou apenas no bolo das siliquas (parte remanescente após a extração do óleo). No entanto, devido à reduzida quantidade de biomassa obtida nos ensaios não foi possível realizar esta análise.

A fração dos diferentes genótipos da *B. carinata* que apresentou maiores quantidades de zinco foi a fração das raízes. Este resultado deve-se ao facto de ser nas raízes que se dá a absorção do zinco, sob forma de ião  $Zn^{2+}$ . Só depois é transportado para as outras estruturas da planta, através do xilema (Noulas et al., 2018).

Depois de calculadas as quantidades de zinco em cada fração da planta, foi também importante calcular o Índice de Acumulação, que é estimado de acordo com a equação seguinte:

$$\text{Índice de Acumulação} = \frac{\text{teor de metal (mg/kg fração da planta) nas amostras irrigadas com contaminação}}{\text{teor de metal (mg/kg fração da planta) nas amostras irrigadas sem contaminação}}$$

O Índice de Acumulação avalia a acumulação de um elemento face à contaminação, comparativamente àquela que existe em condições normais, e os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Índice de Acumulação para as diferentes estruturas de cada genótipo

Genótipo	Fração	Irrigação	Índice de Acumulação
<b>6134</b>	Raízes	AR Znl	3,01
		AR ZnII	4,93
	Caules	AR Znl	5,91
		AR ZnII	7,51
	Folhas	AR Znl	4,06
		AR ZnII	4,22
	Síliquas	AR Znl	1,31
		AR ZnII	1,51
<b>6165</b>	Raízes	AR Znl	4,43
		AR ZnII	5,95
	Caules	AR Znl	6,74
		AR ZnII	9,03
	Folhas	AR Znl	1,81
		AR ZnII	4,74
	Síliquas	AR Znl	1,68
		AR ZnII	2,26
<b>6091</b>	Raízes	AR Znl	5,45
		AR ZnII	6,45
	Caules	AR Znl	3,96
		AR ZnII	6,22
	Folhas	AR Znl	2,00
		AR ZnII	2,04
	Síliquas	AR Znl	2,16
		AR ZnII	2,35
<b>6084</b>	Raízes	AR Znl	2,44
		AR ZnII	3,20
	Caules	AR Znl	4,91
		AR ZnII	7,47
	Folhas	AR Znl	3,45
		AR ZnII	3,99
	Síliquas	AR Znl	2,46
		AR ZnII	2,00

De acordo com os resultados apresentados acima, os índices de acumulação são sempre superiores a 1. Isto significa que a planta (para qualquer dos genótipos), tem capacidade para acumular quantidades crescentes do metal zinco, quando sujeita a rega com quantidades crescentes deste elemento. Para além disto, a planta tem também a capacidade para acumular o metal, nas concentrações e níveis de contaminação testados e, conseqüentemente, potencial para o fitoextrair.

Os índices de acumulação variaram com o genótipo, sendo que a estrutura da planta que maiores quantidades de zinco acumulou, foi a dos caules do genótipo 6165, aquando da irrigação com AR ZnII e a estrutura que menores quantidades acumulou foi a das síliquas, quando irrigada com AR ZnI, no genótipo 6134. De uma forma geral pode indicar-se que a acumulação de zinco é superior nos caules, folhas e raízes e menor nas síliquas. Barbosa et al. (2015), estudaram o efeito das contaminações de zinco, crómio e chumbo em duas culturas energéticas, o *Arundo donax* e o *Miscanthus* spp., e os resultados obtidos traduziram-se em valores superiores à unidade, isto é, as espécies apresentaram capacidades de absorção de metais superiores às normalmente presentes no solo.

É interessante verificar que o genótipo 6084 tem um comportamento diferente dos outros genótipos. Com efeito, este genótipo apresentou um maior índice de acumulação nos caules, indicando que é nesta fração que há uma maior acumulação face ao controlo. A capacidade da planta em acumular elevadas concentrações de metais nas suas partes aéreas, é um indicador positivo do seu potencial fitoremediador (Barbosa et al., 2015).

Na Tabela 3.12, apresentam-se os índices de acumulação médios dos diferentes genótipos.

**Tabela 3.12: Índices de Acumulação médios para cada genótipo**

<b>Genótipo</b>	<b>Índice de Acumulação</b>	
<b>6134</b>	AR ZnI	3,57
	AR ZnII	4,54
<b>6165</b>	AR ZnI	3,66
	AR ZnII	5,49
<b>6091</b>	AR ZnI	3,39
	AR ZnII	4,27
<b>6084</b>	AR ZnI	3,32
	AR ZnII	4,17

Como é possível observar, o genótipo 6165 aparenta ter uma maior capacidade de acumulação do zinco, quando irrigado com AR ZnII, apesar de não se verificarem grandes diferenças comparativamente aos restantes.

De um modo geral, os diversos genótipos da *B. carinata* acumulam o zinco de uma maneira tolerável, sem que o seu funcionamento ou desenvolvimento sejam danificados.

### 3.4. AVALIAÇÃO DA FITOREMEDIÇÃO

O potencial de fitoremediação da *Brassica carinata* está relacionado com a sua capacidade em adsorver e absorver, através do seu sistema radicular, certos metais presentes no solo, sem que a sua presença altere drasticamente o seu normal funcionamento e desenvolvimento. Um dos indicadores da capacidade de fitoremediação de uma cultura, é dado pela sua aptidão em acumular metais pesados nas estruturas aéreas (Índice de Translocação), pois é a biomassa aérea que é removida do solo contaminado, e pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Índice de Translocação} = \frac{\text{teor de metal (mg/kg) nas frações da parte aérea}}{\text{teor de metal (mg/kg) raízes}}$$

Assim, foi calculado o índice de translocação para cada genótipo e para cada tipo de irrigação, tendo em atenção a translocação das raízes para os caules, estrutura que pode ser facilmente removida do solo, e que pode dar indicações do potencial fitoremediador. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.13.

**Tabela 3.13: Índices de Translocação para cada genótipo**

<b>Genótipo</b>	<b>Irrigação</b>	<b>Índice de Translocação</b>
<b>6134</b>	Controlo	0,71
	AR ZnI	1,40
	AR ZnII	1,08
<b>6165</b>	Controlo	0,67
	AR ZnI	1,02
	AR ZnII	1,02
<b>6091</b>	Controlo	0,75
	AR ZnI	0,55
	AR ZnII	0,73
<b>6084</b>	Controlo	0,36
	AR ZnI	0,72
	AR ZnII	0,83

De acordo com a Tabela 3.13, o genótipo que aparenta ter um melhor potencial fitoremediador é o 6134, em que os valores na rega com águas contaminadas com zinco apresentaram sempre índices de translocação superiores à unidade, seguindo-se o genótipo 6165 que apresenta valores próximos da unidade. Os genótipos 6091 e 6084 apresentam índices de translocação inferiores à unidade, o que significa que a maioria do zinco acumulado permanece na biomassa radicular, dificultando o processo de fitoextração. No entanto, nestes dois genótipos, quanto mais zinco existe na fração biodisponível

(rega com AR ZnII), mais zinco a *B. carinata* envia para a parte aérea da planta. O mesmo não se verifica nos genótipos 6134 e 6165.

Barbosa et al. (2015), ao estudarem o efeito das contaminações de zinco, crómio e chumbo no *Arundo donax* e no *Miscanthus* spp., chegaram à conclusão que, no que diz respeito ao zinco, a concentração nas estruturas aéreas da planta foi muito semelhante, ou ligeiramente inferior, à concentração encontrada nas raízes, pelo que se pode dizer que o índice de translocação relativo a este metal foi ligeiramente inferior à unidade, isto é, as concentrações de zinco foram muito mais elevadas nas raízes, comparativamente à parte aérea.

Também Shi & Cai (2009, 2010), estudaram os efeitos da irrigação com zinco, e cádmio em 8 culturas energéticas. Relativamente ao zinco, os resultados obtidos nos índices de translocação em ambos os estudos demonstraram uma fraca capacidade por parte das espécies em relocalizar os metais das raízes para as partes aéreas das plantas. Em todas as culturas, os índices de translocação foram similares ou ligeiramente inferiores à unidade. No que diz respeito ao cádmio, a situação foi um pouco pior, já que nenhuma cultura atingiu valores superiores à unidade nos índices de translocação.

Ainda assim, diversos estudos demonstram resultados positivos no que diz respeito aos índices de translocação. Mirza et al. (2010), estudaram o potencial de fitoremediação do *Arundo donax* L. quando irrigado com uma água residual sintética contaminada com arsénio. Os resultados obtidos demonstraram uma boa capacidade da cultura em realojar o metal das raízes para as partes aéreas, já que o índice de translocação foi bastante superior à unidade. Fiorentino et al. (2013) e Sabeen et al. (2013) estudaram o comportamento do *Arundo donax*, na fitoremediação de um solo contaminado com cádmio, e em ambos os estudos, os índices de translocação foram superiores a 1.



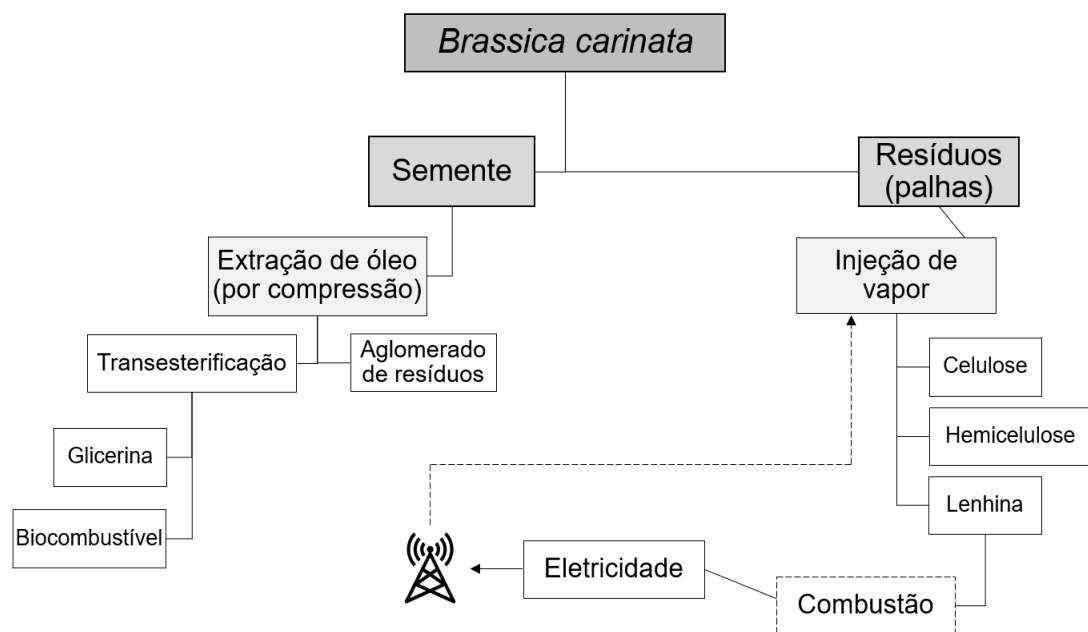
### 3.5. AVALIAÇÃO ECONÓMICA

O estudo da avaliação económica foi baseado em bibliografia visto que a dimensão das amostras e cenários, apenas permite que se faça uma estimativa dos custos económicos de produção de biocombustível a partir da *B. carinata* estudada. Vão, portanto, ser usados os valores de produtividade, dos custos associados ao cultivo agronómico, incluindo os custos dos fertilizantes aplicados, os custos associados ao processo de extração do óleo da semente e do seu processamento e também o preço de venda do produto final, tendo em conta a informação constante de bibliografia atual.

Os biocombustíveis são uma das soluções que reduzem as emissões de gases com efeito de estufa para a atmosfera. Culturas como o milho (*Zea mays* L.), a colza (*Brassica napus*), o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a soja (*Glycine max* L.) são as mais cultivadas na Europa (Licata et al., 2018; Mendes, 2015) para a bioenergia, mas a sua produtividade é altamente instável e, conseqüentemente, dependente de condições climáticas, qualidade do solo e práticas agrícolas. Para além disto, as culturas acima referidas são também culturas alimentares e, apesar de apresentarem claras vantagens comparativamente aos combustíveis fósseis, também evidenciam alguns aspetos controversos, tais como a competição por área de cultivo, que se traduz no aumento dos preços destes alimentos, a dependência a um determinado tipo de solo e, consoante a procura, a utilização de recursos como água ou fertilizantes (Basili & Rossi, 2018).

Neste sentido, a *Brassica carinata* é apresentada como solução para os problemas acima referidos. Não só evidencia características que lhe permitem ser resistente a situações de *stress* hídrico, como também apresenta capacidades fitoremediadoras. Para além disso, pode ainda ser inserida em solos contaminados ou de diferentes tipos, podendo até servir de cultura de rotação com algumas espécies agrícolas de elevada importância, como por exemplo o trigo, visto que, durante a fase de pousio do mesmo, esta pode contribuir para a manutenção dos teores de humidade e da quantidade de nutrientes no solo (Basili & Rossi, 2018).

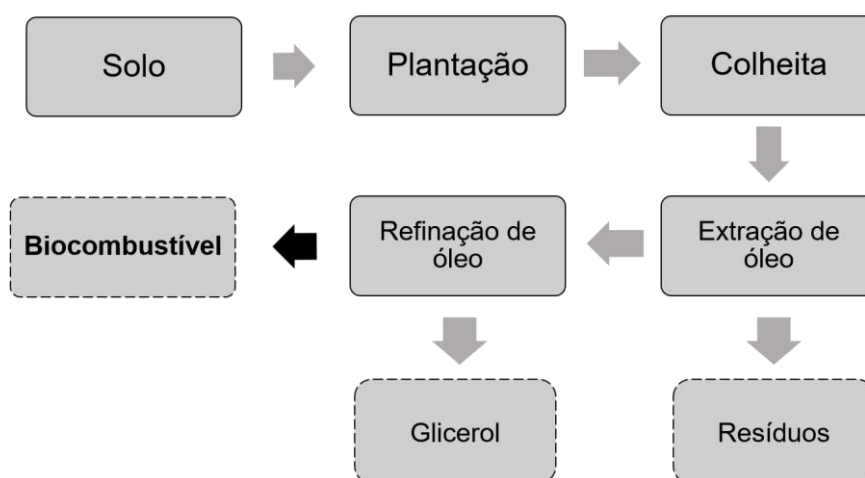
A análise económica tem em consideração todo o processo “*from cradle to crate*”, isto é, desde o início do cultivo da *Brassica* até à fase de utilização dos produtos por parte do consumidor. Na Figura 3.23 é possível observar um exemplo esquemático da produção de bioenergia e de biocombustível. O sistema, sob o ponto de vista económico, pode ser dividido em duas fases: uma agrícola, onde são considerados todos os custos relativos aos fertilizantes, combustíveis, maquinaria, água e eletricidade, e outra de extração de óleo e, em paralelo, da utilização da palha como fonte de biomassa para calor e eletricidade, onde são incluídos os respetivos custos, processos químicos, a própria construção da biorrefinaria, incluindo materiais e maquinaria. Posto isto, foram assumidos 1 ha de área de cultivo, num ano.



**Figura 3.23: Exemplo esquemático da produção de biocombustível a partir do cultivo da *Brassica carinata***

(Fonte: Fiorentino et al., (2014), adaptado)

Para que fosse possível fazer uma estimativa da avaliação económica da presente dissertação, os dados de área de cultivo e preço de produção por litro de biocombustível a partir da *Brassica*, foram baseados no estudo de Basili & Rossi (2018). Neste caso, foi considerada apenas a possibilidade da produção de biodiesel a partir da semente, não sendo considerada a palha para calor e electricidade. O processo da produção de biodiesel encontra-se esquematizado na Figura 3.24.



**Figura 3.24: Exemplo esquemático da produção de biocombustível**

Para melhor entender o processo na sua totalidade, vai ser feita uma descrição económica de cada etapa. Posto isto, e começando pelo cultivo da *Brassica carinata*, os custos basearam-se na preparação do solo, com recurso a maquinaria, para garantir uma melhor e mais uniforme distribuição das sementes, já que, devido ao seu reduzido tamanho, a deposição poderia ser pouco regular. O custo desta técnica rondou os 88 €/ha. Dada a elevada resistência da espécie, não é necessário aplicar qualquer tipo de herbicidas, pelo que não haverá custos relativos a este processo. No entanto, na produção desta oleaginosa em larga escala, recomenda-se o uso de um herbicida pré-emergência, que tem um custo de 38,00 €/ha (custo do produto 24,00 €/ha e custo da aplicação 14,00 €/ha). A fertilização tem um custo associado de 102,00 €/ha. No estudo de viabilidade, considera-se que o custo associado à sementeira é de 74,00 €/ha e que o custo associado à colheita é de 101,00 €/ha, assumindo-se a possibilidade de produção de 2 t/ha em semente (Basili & Rossi, 2018).

A extração do óleo é, como seria de esperar, um processo essencial para a produção de biocombustível, sendo necessário a separação entre as gorduras e proteínas, principais constituintes das sementes. Esta técnica pode ser feita de duas maneiras: mecânica e química, sendo que a primeira é apenas realizada se o teor de gordura nas sementes for superior a 20%. Caso contrário, é aplicada apenas a fase química. Tal como o nome indica, ambas as fases dão origem a óleo, mas podem também gerar sub-produtos. A fase mecânica produz resíduos normalmente compostos por proteína, e a fase química dá origem a “farinhas”. Estes resíduos podem ser utilizados nas rações para animais. Este processo tem um custo aproximado de 47,72 €/t de semente. O balanço de massas da fase de extração de óleo fornece informações relativas à percentagem dos produtos e sub-produtos. Do processamento de uma tonelada de sementes, a percentagem de óleo é, em média, de 42%, obtendo-se 420 kg de produto (óleo “bruto”) e 580 kg de sub-produtos (resíduos) (Basili & Rossi, 2018).

O processo de refinação retrata a fase de conversão do óleo vegetal em produto final. Para que este óleo possa ser utilizado em motores de combustão, têm de ser removidas algumas substâncias, tais como proteínas, resinas, aldeídos e cetonas. A glicerina presente no óleo faz com que o produto adquira uma elevada viscosidade, podendo causar danos nas bombas e nos injetores, se usado diretamente nos motores. A solução passa então por reduzir a viscosidade, através da transformação dos triglicéridos presentes no óleo em ésteres metílicos, pelo processo de transesterificação. Neste procedimento, a quantidade de óleo esterificado corresponde a 98% do óleo bruto, produzindo-se o sub-produto glicerina (10% da quantidade de óleo bruto). O custo associado à refinação de óleo é de 70,00 €/t de óleo bruto, a transesterificação tem um custo de 100,00 €/t de óleo bruto e o armazenamento (necessário para que o óleo não oxide e rancifique, perdendo qualidade) também tem um custo associado: 10,00 €/t de óleo bruto (Basili & Rossi, 2018).

Na Tabela 3.14 estão indicados os custos médios relativos a cada fase do processo de produção de biocombustível.

**Tabela 3.14: Custo de cada etapa relativa à produção de uma tonelada de biocombustível derivado da *Brassica carinata***

<b>Etapa</b>	<b>Custo (€/t)</b>
Cultivo	501,70
Extração de óleo	115,94
Refinação do óleo	71,43
Transesterificação	102,04
Armazenamento	10,20
<b>Total</b>	<b>801,31</b>

Para avaliar a sustentabilidade económica do biocombustível derivado da *B. carinata*, é necessário comparar os custos gerais de produção com as receitas totais, que podem ser obtidas a partir da cadeia de produção. É então obtida uma estimativa das receitas totais obtidas com a venda de uma tonelada de biocombustível e sub-produtos, obtendo-se o valor de cerca de 770,00 €/t. Relativamente ao primeiro sub-produto “resíduos”, o seu preço de venda pode ser estimado através da FAO, que indica o valor de cerca de 294,70 €/t de biodiesel produzido. No que diz respeito ao segundo sub-produto “glicerina”, o valor de venda é de 41,80 €/t de biodiesel produzido.

Na Tabela 3.15 estão apresentados os valores monetários (€/t) de retorno de cada produto e sub-produto relativos à produção de 1 tonelada de biocombustível resultante da produção da *B. carinata*.

**Tabela 3.15: Retorno monetário da produção de 1 tonelada de biocombustível proveniente do cultivo da *Brassica carinata***

<b>Produto</b>	<b>Retorno por tonelada de biocombustível (€/t)</b>
Biocombustível	769,20
Resíduos da <i>B. carinata</i>	294,70
Glicerina	41,80
<b>Total</b>	<b>1105,70</b>

Ora, aplicando os valores referidos ao longo do capítulo à situação real obtida durante o presente estudo, são apresentados dois cenários possíveis: Cenário 1 e Cenário 2.

No Cenário 1 assumem-se as produtividades das sementes, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação, tal como indicado na Tabela 3.16.

**Tabela 3.16: Produtividades médias (g/m<sup>2</sup>) das síliquis para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

<b>Genótipo</b>	<b>6134</b>	<b>6165</b>	<b>6091</b>	<b>6084</b>	<b>Média</b>
<b>Controlo</b>	2,6	17	62,7	7,7	<b>22,5</b>
<b>AR Znl</b>	5,2	2,3	17,9	1,2	-
<b>AR ZnII</b>	20	3,3	26,9	6,8	-

De seguida, calculou-se a percentagem de produção em relação à média do cenário de Controlo, e os resultados podem ser observados na Tabela 3.17.

**Tabela 3.17: Percentagem (%) de produção em relação à média do cenário de Controlo**

<b>Genótipo</b>	<b>6134</b>	<b>6165</b>	<b>6091</b>	<b>6084</b>
<b>Controlo</b>	12%	76%	279%	34%
<b>AR Znl</b>	23%	10%	80%	5%
<b>AR ZnII</b>	87%	15%	120%	30%

Para que de seguida, fosse calculado o retorno relativo à produção de biocombustível de cada genótipo, foi preciso calcular, primeiramente, o retorno baseado em valores da bibliografia. Ora, supondo que houve uma produção de 1 hectare, que correspondeu a 2 toneladas de sementes e, por sua vez, a 0,8232 toneladas de biocombustível, o valor de retorno obtido foi igual ao valor descrito em bibliografia 1105,70 €/t biodiesel (como descrito na Tabela 3.15) multiplicado pelas toneladas de biocombustível correspondentes à área de produção (0,8232 t). Deste modo, o valor de retorno foi igual a 910,00 €/ha. Depois de calculado o retorno que serviu de meio de comparação, procedeu-se ao cálculo do mesmo, para cada genótipo e para cada tipo de irrigação, tendo em conta a percentagem de produção em relação à média do cenário de Controlo (Tabela 3.18).

**Tabela 3.18: Retorno monetário (€/ha) para cada genótipo e para cada tipo de irrigação**

<b>Genótipo</b>	<b>6134</b>	<b>6165</b>	<b>6091</b>	<b>6084</b>
<b>Controlo</b>	105	688	2536	311
<b>AR Znl</b>	210	93	724	49
<b>AR ZnII</b>	789	133	1088	275

Visto que o genótipo 6091 obteve melhores produtividades (Tabela 3.16), foi também o que obteve um melhor retorno monetário, como seria de esperar.

Por fim, e de maneira a calcular o lucro total, foi necessário proceder ao cálculo do lucro gerado por valores referidos em bibliografia, da mesma maneira que foi feito para o retorno. Assim, e sabendo que o custo foi igual a 801,31 €/t de biocombustível (como referido na Tabela 3.14), e o retorno foi igual a 1105,7 €/t de biocombustível (como referido na Tabela 3.15), o lucro vai ser calculado através da diferença entre o retorno e o custo, obtendo-se assim um valor igual a 304,39 €/t de biocombustível. Traduzindo-se para valores monetários por área, o lucro gerado foi igual a 251 €/ha, sendo que os custos são de 660 €/ha.

Desto modo, foi possível calcular o lucro obtido por cada genótipo e consoante o tipo de irrigação, como é descrito na equação seguinte:

$$\text{Lucro genótipo} = \text{Retorno genótipo} - \text{Custo}$$

Posto isto, os resultados de lucros (€/ha) obtidos para cada genótipo encontram-se na Tabela 3.19. Neste cálculo considerou-se o mesmo custo/ha para todos os genótipos e tipos de água de rega.

**Tabela 3.19: Lucro (€/ha) obtido por cada genótipo e para cada tipo de irrigação, no Cenário 1**

<b>Genótipo</b>	<b>6134</b>	<b>6165</b>	<b>6091</b>	<b>6084</b>
<b>Controlo</b>	-554,00	28,00	1877,00	-348,00
<b>AR Znl</b>	-449,00	-567,00	64,00	-611,00
<b>AR ZnII</b>	129,00	-526,00	429,00	-385,00

Mais uma vez, o genótipo 6091 foi o que obteve valores de lucro superiores, e sempre positivos, comparativamente aos outros genótipos, mesmo quando a planta era regada com AR's. Ainda assim, os genótipos 6134 e 6165 geram lucros positivos, nos cenários AR ZnII e Controlo, respetivamente.

Como seria de esperar, e devido às baixas produtividades das sementes, o genótipo 6084 não é interessante para a produção de biocombustível.

Os genótipos 6165 e 6091 são os mais viáveis à produção, visto que foram os mais produtivos em termos de valores obtidos para as sementes.

Para o segundo Cenário, foi retirada a aplicação do fertilizante e o seu custo associado, assumindo que as AR's fornecem estes nutrientes. Assim, a percentagem de produção em relação à média do Controlo e os valores de Retorno, para cada genótipo e tipo de irrigação, mantiveram-se os mesmos que no Cenário 1. Visto que são retirados os custos associados à aplicação de fertilizantes, os lucros finais de cada genótipo vão ser diferentes e, conseqüentemente, maiores. Sem os custos associados aos fertilizantes, o custo total é de 548 €/ha.

**Tabela 3.20: Lucro (€/ha) obtido por cada genótipo e para cada tipo de irrigação, no Cenário 2**

<b>Genótipo</b>	<b>6134</b>	<b>6165</b>	<b>6091</b>	<b>6084</b>
<b>Controlo</b>	-442,00	140,00	1989,00	-236,00
<b>AR ZnI</b>	-337,00	-455,00	176,00	-499,00
<b>AR ZnII</b>	241,00	-414,00	541,00	-273,00

De acordo com a Tabela 3.20, e comparativamente à Tabela 3.19, é possível confirmar o aumento dos lucros devido à remoção dos custos de fertilização. De resto, a situação mantém-se semelhante à do primeiro Cenário, com os genótipos 6165 e 6091 a demonstrarem melhores valores de produção.

Após a avaliação da análise económica é possível afirmar que a produção de biocombustível a partir do cultivo da *Brassica carinata* é uma opção viável e sustentável sob o ponto de vista ambiental. Será importante referir que os custos da produção sofrerão uma redução se houver proximidade entre a biorefinaria e o campo de cultivo, reduzindo-se, deste modo, o transporte entre as duas localizações. Para além disso, seria útil se o cultivo da espécie fosse realizado em concordância com uma cultura de rotação, como o trigo, aproveitando-se, deste modo, o espaço e os recursos, bem como a preservação das qualidades e características do solo.

## 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A irrigação de culturas energéticas com águas residuais traduz-se em vantagens ambientais na medida em que apresentam nutrientes que promovem o crescimento da planta, a poupança de recursos como a água potável, a redução da utilização de fertilizantes, e melhoram a produtividade e qualidade dos solos pouco férteis.

Para além disto, e já que grande parte das culturas energéticas têm a capacidade de fitoremediar os efluentes com que são regadas, este processo também representa uma vantagem económica, visto que os métodos convencionais de remediação dos solos implicam elevados custos, elevada mão-de-obra e podem provocar danos irreversíveis nas propriedades do solo, ou até mesmo criar problemas secundários de poluição, se forem utilizadas técnicas de remediação química dos solos. A descontaminação e consequente recuperação dos solos por este processo pode implicar, dependendo das suas características, uma nova utilidade dos mesmos, como para a agricultura ou para a diversificação biológica e paisagística.

Para que o resultado da utilização deste processo seja positivo, a tecnologia dependerá, certamente, da escolha da cultura e respetivas características. Visto que as alterações climáticas se fazem sentir cada vez mais, pela maior ocorrência de ondas de calor e períodos de seca, maior degradação e contaminação dos solos, e escassez hídrica, fará sentido escolher uma espécie que seja tolerante a situações de *stress* e que seja hiperacumuladora, isto é, que seja capaz de absorver elevadas quantidades de metais nas suas estruturas.

O presente estudo teve como objetivo estudar a influência da irrigação com águas residuais de suinicultura contaminadas com zinco na produtividade de quatro genótipos da *Brassica carinata*, bem como as suas capacidades em fitoremediar esse mesmo efluente.

A partir dos resultados obtidos, foi possível demonstrar que a *Brassica carinata* não é grandemente afetada quando é utilizada água residual tratada na irrigação da cultura e que a mesma tolera elevados níveis de zinco. As alturas dos caules, parte da planta que retrata o seu comportamento face à presença de um metal, foram superiores quando irrigadas com águas residuais. O genótipo que melhor produtividade apresentou foi o 6091 aquando da irrigação com AR ZnII (266 g/m<sup>2</sup>) e o que melhor capacidade teve em fitoremediar o efluente foi o 6134, cujos Índices de Translocação foram iguais a 1,40 e 1,08 para a situação AR ZnI e AR ZnII, respetivamente. Ainda assim, os resultados obtidos demonstram que nenhum dos restantes genótipos foi influenciado negativamente pela irrigação com águas contaminadas. No que diz respeito aos Teores de Cinzas, e como já foi referido anteriormente, é ambiental e economicamente benéfico que as frações da planta com maior utilidade para a produção de energia apresentem teores reduzidos deste parâmetro. Assim, é possível concluir que a parte aérea da planta que apresentou um teor inferior, foram os caules. Também as análises às águas de percolação sugerem uma capacidade



fitodepuradora do sistema solo-planta. De acordo com os valores obtidos, existe uma baixa probabilidade de contaminação dos lençóis freáticos, visto que as taxas de remoção rondaram os 99% para ambos os cenários (AR ZnI e AR ZnII). Em condições reais e em grande escala, essa probabilidade será ainda menor, já que o perfil de solo percorrido pelo efluente será maior e superior à altura de solo no vaso, ou seja, existirá uma maior retenção de elementos no solo antes que os mesmo atinjam os lençóis freáticos.

Com o crescente aumento dos custos energéticos e a incerteza dos recursos fósseis, é importante procurar soluções economicamente acessíveis, seguras e renováveis. A bioenergia surge então como uma solução, que se traduz em sistemas com balanços praticamente neutros em termos de emissões de dióxido de carbono e que implicam claras vantagens ambientais e económicas.

## 5. TRABALHOS FUTUROS

No seguimento do presente estudo, são tidas em conta algumas algumas propostas futuras. Assim, e de forma a dar continuidade ao estudo que avalia a suscetibilidade da *Brassica carinata* à irrigação com águas residuais contaminadas sinteticamente com Zinco, propõe-se:

- Aplicação do mesmo estudo, mas em larga escala;
- Estudar a dose letal do Zinco na *Brassica carinata*;
- Realizar um estudo energético no que diz respeito à constituição das siliquas (teor de óleos e proteínas), bem como às restantes frações da planta, de modo a determinar os processos que deêm origem a uma maior valorização da espécie;
- Irrigar a *Brassica carinata* com águas residuais urbanas, ao invés de águas residuais de suinicultura, já que o aumento populacional dará origem a um maior volume de efluentes gerados, que estará, por sua vez, associado à redução de solo disponível para construção e aumento da área das Estações de Tratamento de Águas Residuais, e sob uma perspetiva de economia circular.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, N., Carroll, D., Madalinski, K., & Rock, S. (2000). *Introduction to phytoremediation*. 1–105. Retrieved from <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/30003T7G.PDF>
- Adams, S., & Nsiah, C. (2019). Reducing carbon dioxide emissions; Does renewable energy matter? *Science of The Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.094>
- Agricultura, D. (2002). *Situação da Agricultura em Portugal*. Retrieved from [http://ec.europa.eu/agriculture/publi/reports/portugal/workdoc\\_pt.pdf](http://ec.europa.eu/agriculture/publi/reports/portugal/workdoc_pt.pdf)
- Al-Jaloud, A. A., Hussain, G., Al-Saati, A. J., Shaik, S., & Karimulla, K. (1995). Effect of Wastewater Irrigation on Mineral Composition of Corn and Sorghum Plants in a Pot Experiment. *Journal of Plant Nutrition*, 18(8), 1677–1692. <https://doi.org/10.1080/01904169509365013>
- Amaro, S., Ribeiro, L., Paralta, E., & Pinto, F. C. (2004). Aplicação de efluentes de suiniculturas como fertilizantes na agricultura : impacto da qualidade dos meios hídricos : um caso de estudo em Santiago do Cacém, Alentejo. 7º Congresso Da Água, 14. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/277169335\\_Aplicacao\\_de\\_efluentes\\_de\\_suiniculturas\\_como\\_fertilizantes\\_na\\_agricultura\\_impacto\\_da\\_qualidade\\_dos\\_meios\\_hidricos\\_um\\_caso\\_de\\_estudo\\_em\\_Santiago\\_do\\_Cacem\\_Alentejo](https://www.researchgate.net/publication/277169335_Aplicacao_de_efluentes_de_suiniculturas_como_fertilizantes_na_agricultura_impacto_da_qualidade_dos_meios_hidricos_um_caso_de_estudo_em_Santiago_do_Cacem_Alentejo)
- Arunachalam, S., Loeffler, I. J. P., Hesketh, T., & Xing, Z. W. (2000). Human population growth. *Bmj*, 320(7232), 443. <https://doi.org/10.1136/bmj.320.7232.443>
- Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z. A., Ashraf, S., & Asghar, H. N. (2019). Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174(November 2018), 714–727. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.068>
- Barbosa, B., Boléo, S., Sidella, S., Costa, J., Duarte, M. P., Mendes, B., ... Fernando, A. L. (2015). Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Using the Perennial Energy Crops *Miscanthus* spp. and *Arundo donax* L. *Bioenergy Research*, 8(4), 1500–1511. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9688-9>
- Barbosa, B., Costa, J., & Fernando, A. L. (2018). Production of energy crops in heavy metals contaminated land: Opportunities and risks. *Land Allocation for Biomass Crops: Challenges and Opportunities with Changing Land Use*, 83–102. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-74536-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-74536-7_5)
- Basili, M., & Rossi, M. A. (2018). Brassica carinata-derived biodiesel production: economics, sustainability and policies. The Italian case. *Journal of Cleaner Production*, 191(2018), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.306>
- Bongaarts, J. (2009). Human population growth and the demographic transition. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1532), 2985–2990. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0137>
- Bórawski, P., Beldycka-Bórawska, A., Szymańska, E. J., Jankowski, K. J., Dubis, B., & Dunn, J. W. (2019). Development of renewable energy sources market and biofuels in The European Union. *Journal of Cleaner Production*, 228, 467–484. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.242>
- Chaoua, S., Boussaa, S., El Gharmali, A., & Boumezzough, A. (2018). Impact of irrigation with wastewater on accumulation of heavy metals in soil and crops in the region of Marrakech in

- Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssas.2018.02.003>
- Chaves, E. V. (2008). *Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de manaus pelas espécies de plantas Senna multijuca, Schizolobium amazonicum E Caesalpinia echinata*. 87.
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M. G., Smith, R., Code, K. R., & Leonard, J. (2011). Advanced Treatment of Liquid Swine Manure Using Physico-Chemical Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1632–1638. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.047>
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412–1421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
- Chyi, L. L. (2003). Trace elements in soils and plants. In *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 49). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90020-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90020-1)
- Correia, J. C. P. (2012). *Tratamento de Efluentes de Suinicultura por Coagulação/Floculação - Estudo Comparativo da Utilização de Biopolímeros versus Coagulantes convencionais*. 51.
- Costa, F. J. G. (2014). *Fitoremediação de águas residuais contaminadas com Zn ou Cu utilizando Arundo donax L.*
- Cristaldi, A., Conti, G. O., Jho, E. H., Zuccarello, P., Grasso, A., Copat, C., & Ferrante, M. (2017). Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology and Innovation*, 8, 309–326. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.002>
- Del Gatto, A., Melilli, M. G., Raccuia, S. A., Pieri, S., Mangoni, L., Pacifico, D., ... Mengarelli, C. (2015). A comparative study of oilseed crops (*Brassica napus* L. subsp. *oleifera* and *Brassica carinata* A. Braun) in the biodiesel production chain and their adaptability to different Italian areas. *Industrial Crops and Products*, 75, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.029>
- Del Río, M., De Haro, A., & Fernández-Martínez, J. M. (2003). Transgressive segregation of erucic acid content in *Brassica carinata* A. Braun. *Theoretical and Applied Genetics*, 107(4), 643–651. <https://doi.org/10.1007/s00122-003-1293-1>
- Dipti, & Priyanka. (2013). Bioenergy Crops an Alternative Energy. *International Journal of Environmental Engineering and Management*, 4(3), 265–272. Retrieved from [http://www.ripublication.com/ijeem\\_spl/ijeemv4n3\\_17.pdf](http://www.ripublication.com/ijeem_spl/ijeemv4n3_17.pdf)
- Edenhofer, O., Madrugá, R. P., Sokona, Y., Seyboth, K., Matschoss, P., Kadner, S., ... Stechow, C. von. (2012). *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation - Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Fahd, S., Fiorentino, G., Mellino, S., & Ulgiati, S. (2012). Cropping bioenergy and biomaterials in marginal land: The added value of the biorefinery concept. *Energy*, 37(1), 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.08.023>
- Fahey, J. W. (2015). Brassica: Characteristics and Properties. In *Encyclopedia of Food and Health* (3rd ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00083-0>
- FAO. (2007). *Brassica carinata*. Retrieved September 18, 2019, from Ecocrop website: <http://ecocrop.fao.org/ecocrop/srv/en/cropView?id=3848>

- Fernando, A. L., Duarte, M. P., Almeida, J., Boléo, S., & Mendes, B. (2010). Environmental impact assessment of energy crops cultivation in Europe. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Ferreira, A. L. D. (2015). *Culturas energéticas: produção de biomassa e bioenergia*. [https://doi.org/10.1016/S0753-9053\(87\)80020-0](https://doi.org/10.1016/S0753-9053(87)80020-0)
- Fiorentino, G., Ripa, M., Mellino, S., Fahd, S., & Ulgiati, S. (2014). Life cycle assessment of Brassica carinata biomass conversion to bioenergy and platform chemicals. *Journal of Cleaner Production*, 66, 174–187. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.043>
- Fiorentino, N., Fagnano, M., Adamo, P., Impagliazzo, A., Mori, M., Pepe, O., ... Zoina, A. (2013). Assisted phytoextraction of heavy metals: Compost and Trichoderma effects on giant reed (*Arundo donax* L.) uptake and soil N-cycle microflora. *Italian Journal of Agronomy*, 8(4), 244–254. <https://doi.org/10.4081/ija.2013.e29>
- Getinet, A., Rakow, G., & Downey, R. K. (1996). Agronomic performance and seed quality of Ethiopian mustard in Saskatchewan. *Canadian Journal of Plant Science*, 76(3), 387–392. <https://doi.org/10.4141/cjps96-069>
- Gómez-Sagasti, M. T., Epelde, L., Alkorta, I., & Garbisu, C. (2016). Reflections on soil contamination research from a biologist's point of view. *Applied Soil Ecology*, 105(2015), 207–210. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2016.04.004>
- Guimarães, D. C. (2013). *Novas Tecnologias de Produção de Biocombustíveis: Potencial para o Sistema Energético Português*. 131.
- Gupta, N., Khan, D. K., & Santra, S. C. (2012). Heavy metal accumulation in vegetables grown in a long-term wastewater-irrigated agricultural land of tropical India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(11), 6673–6682. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2450-7>
- Gupta, S. K., & Pratap, A. (2007). History, Origin, and Evolution. *Advances in Botanical Research*, 45(07), 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(07\)45001-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(07)45001-7)
- Güvercin, M. T. (2018). *Energy security and renewable energy efficiency in EU*. 96(February), 226–239. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.046>
- Hingsamer, M., & Jungmeier, G. (2019). Biorefineries. In *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813056-8.00005-4>
- Khan, M. A., Shaukat, S. S., & Khan, M. A. (2009). Growth, yield and nutrient content of sunflower (*Helianthus annuus* L.) using treated wastewater from waste stabilization ponds. *Pakistan Journal of Botany*, 41(3), 1391–1399.
- Khan, Moazzam Ali, Shahid Shaukat, S., Hany, O., & Jabeen, S. (2010). Irrigation of sorghum crop with waste stabilization pond effluent: Growth and yield responses. *Pakistan Journal of Botany*, 42(3), 1665–1674.
- Khan, Muhammad Amjad, Khan, S., Khan, A., & Alam, M. (2017). Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. *Science of the Total Environment*, 601–602, 1591–1605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.030>
- Kiziloglu, F. M., Turan, M., Sahin, U., Kuslu, Y., & Dursun, A. (2008). Effects of untreated and treated

- wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. rubra) grown on calcareous soil in Turkey. *Agricultural Water Management*, 95(6), 716–724. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2008.01.008>
- Leghari, S. J., Wahocho, N. A., Laghari, G. M., HafeezLaghari, A., MustafaBhabhan, G., HussainTalpur, K., ... Lashari, A. A. (2016). Role of nitrogen for plant growth and development: a review. *Advances in Environmental Biology*, 10(9), 209–219. Retrieved from [https://go.galegroup.com/ps/i.do?id=GALE%7CA472372583&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&lin kaccess=fulltext&issn=19950756&p=AONE&sw=w&userGroupName=ufrj\\_brcap](https://go.galegroup.com/ps/i.do?id=GALE%7CA472372583&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&lin kaccess=fulltext&issn=19950756&p=AONE&sw=w&userGroupName=ufrj_brcap)
- Libutti, A., Gatta, G., Gagliardi, A., Vergine, P., Pollice, A., Beneduce, L., ... Tarantino, E. (2018). Agro-industrial wastewater reuse for irrigation of a vegetable crop succession under Mediterranean conditions. *Agricultural Water Management*, 196, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.10.015>
- Licata, M., La Bella, S., Lazzeri, L., Matteo, R., Leto, C., Massaro, F., & Tuttolomondo, T. (2018). Agricultural feedstocks of two Brassica oilseed crops and energy cogeneration with pure vegetable oil for a sustainable short agro-energy chain in Sicily (Italy). *Industrial Crops and Products*, 117(November 2017), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.032>
- Lino, J. R. P. de A. (2014). *Fitorremediação de águas residuais contaminadas com Cd e Ni por três genótipos de Miscanthus*.
- Mann, J. D. (2012). *Comparison of yield, calorific value and ash content in woody and herbaceous biomass used for bioenergy production in southern Ontario, Canada*. 96.
- Marchiol, L., Sacco, P., Assolari, S., & Zerbi, G. (2004). Reclamation of polluted soil: Phytoremediation potential of crop-related BRASSICA species. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158(1), 345–356. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044862.51031.fb>
- Maryam, B., & Büyükgüngör, H. (2019). Wastewater reclamation and reuse trends in Turkey: Opportunities and challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 30(November 2016), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.10.001>
- Mendes, L. F. B. (2015). *Produção de biodiesel, Situação Atual E Perspetivas Futuras*.
- Mirza, N., Mahmood, Q., Pervez, A., Ahmad, R., Farooq, R., Shah, M. M., & Azim, M. R. (2010). Phytoremediation potential of *Arundo donax* in arsenic-contaminated synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, 101(15), 5815–5819. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.012>
- Monti, A., Di Virgilio, N., & Venturi, G. (2008). Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.012>
- Mourato, M. P., Moreira, I. N., Leitão, I., Pinto, F. R., Sales, J. R., & Martins, L. L. (2015). Effect of heavy metals in plants of the genus *Brassica*. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(8), 17975–17998. <https://doi.org/10.3390/ijms160817975>
- Mullins, G. (2009). *Phosphorus, Agriculture & the Environment*.
- N. El Bassam. (2011). Handbook of Bioenergy Crops. A Complete Reference to Species, Development and Applications. In *International Journal of Agricultural Sustainability* (Vol. 9). <https://doi.org/10.1080/14735903.2011.590321>
- Noulas, C., Tziouvalekas, M., & Karyotis, T. (2018). Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace*

- Elements in Medicine and Biology*, 49, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
- OECD. (n.d.). *OECD 2003 - Agriculture, Trade and the Environment - The Pig Sector*. 3–15. Retrieved from <http://www.oecd.org/greengrowth/sustainable-agriculture/19430433.pdf>
- Onishi, T., Kawabe, M., Ishibashi, K., Bird, J. P., Aoyagi, Y., Sugano, T., & Ochiai, Y. (1993). Scaling properties of universal conductance fluctuations in quasiballistic split-gate wires: Probing geometrical effects. *Physical Review B*, 48(16), 12353–12356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.12353>
- Panoras, A., Evgenidis, G., Bladenopoulou, S., Melidis, V., Doitsinis, A., Samaras, I., ... Matsi, T. (2003). Irrigation with reclaimed municipal wastewater. *Global Nest*, 5, 39–45. <https://doi.org/10.1007/BF00213455>
- Pelica, J. P. F. (2017). *Fitorremediação em solos contaminados com arsénio , por duas espécies de Eucalyptus ( Eucalyptus*. Retrieved from <https://run.unl.pt/>
- PlantUse. (2007). Brassica carinata (PROTA) - PlantUse English. Retrieved September 17, 2019, from [uses.plantnet-project.org](https://uses.plantnet-project.org) website: [https://uses.plantnet-project.org/en/Brassica\\_carinata\\_\(PROTA\)](https://uses.plantnet-project.org/en/Brassica_carinata_(PROTA))
- Portnov, B. A., & Safriel, U. N. (2004). Combating desertification in the Negev: Dryland agriculture vs. dryland urbanization. *Journal of Arid Environments*, 56(4), 659–680. [https://doi.org/10.1016/S0140-1963\(03\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S0140-1963(03)00087-9)
- Purakayastha, T. J., Viswanath, T., Bhadraray, S., Chhonkar, P. K., Adhikari, P. P., & Suribabu, K. (2008). Phytoextraction of Zinc, Copper, Nickel and Lead from a Contaminated Soil by Different Species of Brassica. *International Journal of Phytoremediation*, 10(1), 61–72. <https://doi.org/10.1080/15226510701827077>
- Rigola, M., Martínez-Lozano, S., Ciria, P., Gasol, C. M., Gabarrell, X., Anton, A., ... Rieradevall, J. (2009). Feasibility assessment of Brassica carinata bioenergy systems in Southern Europe. *Renewable Energy*, 34(12), 2528–2535. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.023>
- Sabeen, M., Mahmood, Q., Irshad, M., Fareed, I., Khan, A., Ullah, F., ... Tabassum, S. (2013). Cadmium phytoremediation by *Arundo donax* L. from contaminated soil and water. *BioMed Research International*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/324830>
- Saladini, F., Patrizi, N., Pulselli, F. M., Marchettini, N., & Bastianoni, S. (2016). Guidelines for emergy evaluation of first, second and third generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66(September 2015), 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.073>
- Salgueiro, M. J., Zubillaga, M., Lysionek, A., Cremaschi, G., Goldman, C. G., Caro, R., ... Boccio, J. (2000). Zinc status and immune system relationship. *Biological Trace Element Research*, 76(3), 193–205. <https://doi.org/10.1385/BTER:76:3:193>
- Shi, G., & Cai, Q. (2009). Cadmium tolerance and accumulation in eight potential energy crops. *Biotechnology Advances*, 27(5), 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.006>
- Shi, G., & Cai, Q. (2010). Zinc tolerance and accumulation in eight oil crops. *Journal of Plant Nutrition*, 33(7), 982–997. <https://doi.org/10.1080/01904161003728669>
- Signor, M., Raccuia, S. A., Del Gatto, A., Toscano, G., Duca, D., Mengarelli, C., ... Melilli, M. G. (2015). Morphological, Productive and Energetic Characterization of Brassica Carinata in Central, North

- and South Areas of Italy. *Acta Horticulturae*, (1005), 419–426. <https://doi.org/10.17660/actahortic.2013.1005.50>
- Silva, M. (2009). *Análise do balanço entre sequestro e emissão de CO 2 resultante do circuito de produção e consumo de biomassa florestal numa central de co-geração D.*
- Stamigna, C., Chiaretti, D., Chiaretti, E., & Proisini, P. P. (2012). Oil and furfural recovery from *Brassica carinata*. *Biomass and Bioenergy*, 39, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.024>
- Sturikova, H., Krystofova, O., Huska, D., & Adam, V. (2018). Zinc, zinc nanoparticles and plants. *Journal of Hazardous Materials*, 349(September 2017), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.040>
- Thakur, A. K., Singh, K. H., Sharma, D., Parmar, N., & Nanjundan, J. (2019). Breeding and genomics interventions in Ethiopian mustard ( *Brassica carinata* A . Braun ) improvement – A mini review. *South African Journal of Botany*, 125, 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.08.002>
- Tong, S., & Ebi, K. (2019). Preventing and mitigating health risks of climate change. *Environmental Research*, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.04.012>
- Tsoutsos, T., Chatzakis, M., Sarantopoulos, I., Nikologiannis, A., & Pasadakis, N. (2013). Effect of wastewater irrigation on biodiesel quality and productivity from castor and sunflower oil seeds. *Renewable Energy*, 57, 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.050>
- Vassilev, A., Schwitzguebel, J. P., Thewys, T., Van Der Lelie, D., & Vangronsveld, J. (2004). The use of plants for remediation of metal-contaminated soils. *TheScientificWorldJournal*, 4, 9–34. <https://doi.org/10.1100/tsw.2004.2>
- Venendaal, R., Jørgensen, U., & Foster, C. A. (1997). European energy crops: A synthesis. *Biomass and Bioenergy*, 13(3), 147–185. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00029-9)
- Welfle, A., & Hub, S. B. (2019). *Bioenergy*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814104-5.00012-0>
- Zegada-Lizarazu, W., Elbersen, H. W., Cosentino, S. L., Zatta, A., Alexopoulou, E., & Monti, A. (2012). Agronomic aspects of future energy crops in Europe. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>