



Tiago Andrade
Terra Pereira

**Mobilização de elementos após aplicação de cinza
de biomassa no solo**



**Tiago Andrade
Terra Pereira**

**Mobilização de elementos após aplicação de cinza
de biomassa no solo**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo” PTDC/AAC-AMB/098112/2008 - FCOMP-01-0124-FEDER-008487, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia

o júri

Presidente

Professor(a) Doutor(a) Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora Etelvina Maria de Almeida Paula Figueira
Professora Auxiliar, Departamento de Biologia - Universidade de Aveiro

Professor(a) Doutor(a) José de Jesus Figueiredo da Silva,
Professor Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço ao orientador Professor Doutor José Figueiredo pela partilha de conhecimentos e pela disponibilidade no esclarecimento das questões relativas à concretização da dissertação.

À Helena Oliveira, Doutora Diana e Manuela do Departamento de Ambiente e Ordenamento pela partilha de conhecimentos e ajuda ao longo do trabalho experimental.

Aos meus pais e à minha irmã por todo o apoio.

palavras-chave

Cinza de biomassa florestal, lixiviação, água de percolação, mobilização de elementos

resumo

Em Portugal, as indústrias da pasta de papel e de produção de energia produzem grandes quantidades de cinza através da combustão de biomassa florestal, que necessitam de gestão adequada. O uso da cinza de biomassa como fertilizante no solo permitiria a valorização do resíduo, eliminando os custos crescentes associados à sua deposição em aterro.

O trabalho realizado e apresentado nesta dissertação teve como objetivo o estudo da mobilização de elementos no solo, após aplicação de cinza de biomassa. A água que percola o solo em resultado da chuva vai mobilizar alguns constituintes da cinza aplicada, dando origem à troca de elementos no solo, podendo causar a exportação de elementos para as massas de água. Para avaliar o efeito de aplicação de cinza no solo foram realizados ensaios no campo e no laboratório, recolhendo amostras de água de percolação e amostras de solo para extração de elementos solúveis, após aplicação de cinza.

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que a aplicação de cinza fez aumentar o GSB, através do aumento de Ca, K e Mn no complexo de troca do solo e que ocorreu um aumento na concentração dos elementos Ca, Mg, Mn, N e Cl nas águas de percolação recolhidas.

Keywords

Ash, biomass, Ash forestry biomass, leaching, mobilization of elements, water percolation

abstract

In Portugal, the industries from paper pulp and energy production produce large amounts of ash from the combustion of forest biomass, which require proper management. The use of biomass ash as fertilizer in the soil may allow recovery of the residue, eliminating the rising costs associated with landfilling.

The work performed and presented in this thesis aimed to study the mobilization of elements in soil after application of biomass ash. The water that percolates the soil as a result of rain will mobilize some constituents of ash applied, giving rise to exchange of elements in the soil, causing the export of elements to the water bodies. To evaluate the effect of application of ash, soil tests were performed in field and laboratory by taking samples of percolating water and soil samples for extraction of solubles, after application of ash.

From the results obtained it was concluded that the application of ash increased the GSB through the increase of Ca, K, and Mn in the exchange complex of the soil and that there was an increase of Ca, Mg, Mn, N and Cl elements concentration in the collected percolation water.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Plano de Trabalho	3
1.3 Biomassa usada como combustível	4
1.4 Cinza resultante de conversão termoquímica de biomassa	7
1.5 Mobilização de elementos.....	11
1.6 Enquadramento Legal.....	16
2. Metodologia	18
2.1 Caracterização do local de estudo	18
2.2 Origem e aplicação da cinza	20
2.3 Métodos de amostragem.....	21
2.4 Codificação das amostras.....	25
2.5 Caracterização do solo	26
2.5.1 pH.....	26
2.5.2 Condutividade	26
2.5.3 Capacidade de Campo	27
2.5.4 Humidade e matéria seca	27
2.5.5 Teor em Voláteis.....	28
2.6 Caracterização de Águas de percolação e lixiviados	30
2.6.1 pH.....	30
2.6.2 Condutividade	30
2.6.3 Ião Cloreto	30
2.6.4 Azoto total e ião nitrato	31
2.6.5 Metais	31
3. Resultados Experimentais e Discussão.....	32
3.1 Caracterização da Cinza	32
3.2 Caracterização do Solo	35
3.2.1 Capacidade de campo.....	35
3.2.2 Teor em Voláteis.....	35

3.2.3	Teor de Humidade e Matéria seca.....	36
3.2.4	Fracção Grosseira	37
3.2.5	Capacidade de troca catiónica (CTC)	37
3.3	Aplicação de cinza no solo florestal.....	40
3.3.1	pH e condutividade no solo e na água de percolação.....	42
3.3.2	lões nos lixiviados do solo e na água de percolação	45
3.4	Aplicação de cinza em colunas de solo no laboratório.....	55
3.4.1	pH e condutividade no solo e água de percolação	56
3.4.2	lões nos lixiviados do solo e água de percolação	60
4	Conclusões.....	72
	Bibliografia	74
	Anexo 1 – Protocolos experimentais.....	79
	Anexo 2 – Resultados experimentais.....	101
	Anexo 3 – Calibração.....	122

Índice de Figuras

Figura 1 – Áreas por uso do solo em Portugal (10 ⁶ Ha) (IFN).	6
Figura 2 – Percentagem de ocupação de área por espécie em Portugal (IFN).	6
Figura 3 – Localização da área florestal em estudo.	18
Figura 4 – Unidades pedológicas para a carta de solos da Europa (FAO).	19
Figura 5 - Coluna de solo em cilindro de acrílico.	21
Figura 6 – Sistema de aplicação/recolha de água utilizado no ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo.	22
Figura 7 - Percentagem de elementos maioritários na forma de óxidos, em base seca, presentes na cinza.	32
Figura 8 - Percentagem de elementos maioritários, em base seca, presentes na cinza utilizada no estudo.	33
Figura 9 - Concentração de alguns metais pesados, em base seca, encontrados na cinza utilizada no estudo.	34
Figura 10 – Precipitação pluviométrica diária registada ao longo do tempo do ensaio.	41
Figura 11 - Precipitação pluviométrica diária acumulada registada ao longo do tempo do ensaio.	41
Figura 12 - Variação de pH nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	43
Figura 13 - Variação de condutividade nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	44
Figura 14 - Variação da concentração de lã cloreto nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	46
Figura 15 - Variação de concentração de cálcio ao longo do tempo do ensaio, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	48
Figura 16 - Variação de concentração de magnésio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	50
Figura 17 - Variação de concentração de potássio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo do ensaio, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	51
Figura 18 - Variação de concentração de manganês nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	52
Figura 19 - Variação de concentração de sódio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	54
Figura 20 - Variação de pH ao longo do tempo nas amostras de água de percolação das colunas com e sem tratamento.	56
Figura 21 - Variação da condutividade ao longo do tempo nas águas de percolação, nas colunas de solo sem tratamento.	58
Figura 22 - Variação da condutividade ao longo do tempo nas águas de percolação, nas colunas de solo com tratamento 1.	58
Figura 23 - Variação da condutividade ao longo do tempo nas águas de percolação, nas colunas de solo com tratamento 2.	59

Figura 24 - Variação da concentração de ião cloreto ao longo do tempo nas amostras de água de percolação das colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.	61
Figura 25 -- Variação da concentração de Azoto total ao longo do tempo nas águas de percolação nas colunas de solo sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2. 62	
Figura 26 - Variação de concentração de cálcio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.	63
Figura 27 - Variação de concentração de magnésio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.64	
Figura 28 - Variação de concentração de potássio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2. 65	
Figura 29 - Variação de concentração de manganês nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.67	
Figura 30 - Variação de concentração de ferro nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.	68
Figura 31 - Variação de concentração de alumínio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas com tratamento 2.	69
Figura 32 - Variação de concentração de sódio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.	70
Figura 33 - Retas de calibração nº1 para determinação do ião cloreto.....	122
Figura 34 - Retas de calibração nº2 para determinação do ião cloreto.....	123
Figura 35 - Retas de calibração nº3 para determinação do ião cloreto.....	123
Figura 36 - Retas de calibração nº 1 para determinação de nitrato.....	124
Figura 37 - Retas de calibração nº 2 para determinação de nitrato.....	125
Figura 38 - Retas de calibração nº 3 para determinação de nitrato.....	125
Figura 39 - Retas de calibração nº 4 para determinação de nitrato.....	125
Figura 40 - Retas de calibração nº 5 para determinação de Azoto total.	126
Figura 58 - Retas de calibração nº 1 para determinação de cálcio.....	127
Figura 42 - Retas de calibração nº 1 para determinação de cálcio.....	128
Figura 43 - Retas de calibração nº 3 para determinação de cálcio.....	129
Figura 44 - Curvas de calibração nº 1 para determinação de magnésio.	130
Figura 45 - Retas de calibração nº 2 para determinação de magnésio.....	130
Figura 46 - Retas de calibração nº 3 para determinação de magnésio.....	131
Figura 47 - Curvas de calibração nº 1 para determinação de potássio.....	132
Figura 48 - Curvas de calibração nº 2 para determinação de potássio.....	132
Figura 49 - Curvas de calibração nº 3 para determinação de potássio.....	133
Figura 50 - Curvas de calibração nº 1 para determinação de manganês.	134
Figura 51 - Curvas de calibração nº 2 para determinação de manganês.	134
Figura 52 - Curvas de calibração nº 1 para determinação de ferro.	135
Figura 53 - Retas de calibração nº 2 para determinação de ferro.....	136
Figura 54 - Retas de calibração nº 1 para determinação de alumínio.	137
Figura 55 - Retas de calibração nº 2 para determinação de alumínio.	138
Figura 56 – Curvas de calibração nº 1 para determinação de sódio.	139

Figura 57 - Curva de calibração nº 2 para determinação de sódio.	139
Figura 58 - Curva de calibração nº 3 para determinação de sódio.	140

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Valores limite para metais pesados em lamas para aplicação em solos agrícolas e valores limite de carga aplicada, em Portugal (Decreto-Lei nº 276/2009).	17
Tabela 2 - Datas de recolha das amostras de água de percolação do solo.	21
Tabela 3 - Dados relativos ao ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo.....	23
Tabela 4 - Datas de recolha de água de percolação das colunas de solo.....	23
Tabela 5 – Codificação das amostras de solo, lixiviados e águas de percolação.....	25
Tabela 6 - Atribuição de código às amostras.	26
Tabela 7- Resultados obtidos na determinação do pH e condutividade nos lixiviados de cinza.	34
Tabela 8 - Resultado da determinação da capacidade de campo na amostra recolhida. .	35
Tabela 9 - Resultados da determinação do teor em voláteis nas amostras de solo recolhidas.	35
Tabela 10 - Resultados da determinação de teor de humidade e matéria seca. Wdm [%] btq – percentagem de peso seco em base húmida; WH ₂ O [%] bs – percentagem de humidade em base seca.....	36
Tabela 11 - Resultado da determinação de fracção grosseira numa amostra de solo.....	37
Tabela 12 - Resultados da determinação da CTC total através da troca com cobalto.....	37
Tabela 13 - Resultados da determinação de catiões trocáveis e CTC efetiva.....	38
Tabela 14 - Resultados da determinação do GSB e GSA.....	39
Tabela 15 - Data de recolha das amostras de águas de percolação do solo.	40
Tabela 16 - Resultados da determinação de pH nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.	42
Tabela 17 - Resultados da determinação de pH nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	42
Tabela 18 - Resultados da determinação de condutividade nos lixiviados de solo com água.	43
Tabela 19 - Resultados da determinação de condutividade nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	44
Tabela 20 - Resultados da determinação de ião cloreto nos lixiviados de solo com água.	45
Tabela 21 - Resultados da determinação de ião cloreto nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	45
Tabela 22 - Resultados da determinação de Nitrato e Azoto total nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com e sem tratamento.....	47
Tabela 23 - Resultados da determinação de Cálcio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	48
Tabela 24 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	49
Tabela 25 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	50
Tabela 26 - Resultados da determinação de Manganês nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	51
Tabela 27 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	52

Tabela 28 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).....	53
Tabela 29 - Resultados da determinação de Sódio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).	53
Tabela 30 - Resultados da medição de cálcio, magnésio, potássio, manganês, ferro, sódio e alumínio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.	55
Tabela 31 - Data de medição do pH nas amostras de água de percolação das colunas..	55
Tabela 32 - Resultados da determinação de pH da água de percolação recolhida das colunas de solo.....	56
Tabela 33 - Resultados da determinação de condutividade da água de percolação recolhida das colunas de solo.....	57
Tabela 34 - Resultados da medição de pH e condutividade nos lixiviados do solo das colunas de solo.....	60
Tabela 35 - Resultados da determinação de íão cloreto nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	61
Tabela 36 - Resultados da determinação de N total nas amostras de água de percolação das colunas de solo.	62
Tabela 37 - Resultados da determinação de cálcio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.	63
Tabela 38 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	64
Tabela 39 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	65
Tabela 40 - Resultados da determinação de manganês nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	66
Tabela 41 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de água de percolação das colunas de solo.	67
Tabela 42 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	69
Tabela 43 - Resultados da determinação de sódio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.	70
Tabela 44 - Resultados da determinação de metais nos lixiviados das colunas de solo no final do ensaio e do solo inicial.	71
Tabela 45 - Concentrações finais e volume de solução stock a adicionar ao padrão 3.	88
Tabela 46 - Massa de tricloreto de hexaminocobalto adicionada e concentração final dos padrões.....	88
Tabela 47 - Comprimentos de onda utilizados na determinação de elementos.....	89
Tabela 48 - Concentrações e volumes utilizados na preparação da solução intermédia.	98
Tabela 49 - Concentração e volumes utilizados nos padrões de calibração.	98
Tabela 50 - Resultados da determinação da capacidade de campo.	101
Tabela 51 - Resultados da determinação do teor em voláteis nas amostras de solo.	101
Tabela 52 - Resultados da determinação do teor de humidade e teor em matéria seca nas amostras de solo.	101
Tabela 53 - Resultados da determinação de íão cloreto nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	102

Tabela 54 - Resultados da determinação de azoto total nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	103
Tabela 55 - Resultados da determinação de Azoto total nas amostras de água de percolação das	104
Tabela 56 - Resultados da determinação de nitrato nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	105
Tabela 57 - Resultados da determinação de cálcio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	106
Tabela 58 - Resultados da determinação de cálcio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.	107
Tabela 59 - Resultados da determinação de cálcio nos lixiviados do solo com água.	107
Tabela 60 - Resultados da determinação de cálcio nos lixiviados das colunas de solo..	108
Tabela 61 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	108
Tabela 62 - Resultados da determinação de magnésio nos lixiviados do solo com água e cloreto de cálcio.....	109
Tabela 63 - Resultados da determinação de magnésio nos lixiviados das colunas de solo.	109
Tabela 64 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	110
Tabela 65 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	111
Tabela 66 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	112
Tabela 67 - Resultados da determinação de potássio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.....	112
Tabela 68 - Resultados da determinação de potássio nos lixiviados das colunas de solo.	113
Tabela 69 - Resultados da determinação de manganês nas águas de percolação recolhidas no campo.....	113
Tabela 70 - Resultados da determinação de manganês nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	114
Tabela 71 - Resultados da determinação de manganês nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.....	114
Tabela 72 - Resultados da determinação de manganês nos lixiviados das colunas de solo.....	115
Tabela 73 - Resultados da determinação de ferro nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.....	116
Tabela 74 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	116
Tabela 75 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de água de percolação das colunas de solo.	117
Tabela 76 - Resultados da determinação de ferro nos lixiviados das colunas de solo. ..	117
Tabela 77 - Resultados da determinação de alumínio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.....	118

Tabela 78 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	118
Tabela 79 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	119
Tabela 80 - Resultados da determinação de sódio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.....	120
Tabela 81 - Resultados da determinação de sódio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.....	120
Tabela 82 - Resultados da determinação de sódio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.....	121
Tabela 83 - Resultados da determinação de sódio nos lixiviados das colunas de solo.....	121
Tabela 84 - Resultados da medição dos padrões de calibração para determinação do ião cloreto.....	122
Tabela 85 - Resultados da medição dos padrões de calibração para determinação de Azoto total.....	124
Tabela 86 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de cálcio.....	126
Tabela 87 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de cálcio.....	127
Tabela 88 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de cálcio.....	128
Tabela 89 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de magnésio.....	129
Tabela 90 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de magnésio.....	130
Tabela 91 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de magnésio.....	131
Tabela 92 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de potássio.....	131
Tabela 93 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de potássio.....	132
Tabela 94 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de potássio.....	133
Tabela 95 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de manganês.....	133
Tabela 96 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de manganês.....	134
Tabela 97 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de ferro.....	135
Tabela 98 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de ferro.....	135
Tabela 99 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de alumínio.....	136
Tabela 100 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de alumínio.....	137

Tabela 101 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de sódio.....	138
Tabela 102 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de sódio.....	139
Tabela 103 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de sódio.....	140

Siglas Utilizadas

IFN – Inventário florestal nacional;

FAO – Food and agriculture organization;

Wdm – percentagem de peso seco em base húmida [% btq]

WH₂O – percentagem de humidade em base seca [% bs]

TV – Teor em matéria volátil [%];

CTC – Capacidade de troca catiónica;

CTC total - Capacidade de troca catiónica, calculada através da soma de iões cálcio, magnésio, potássio, sódio, manganês, ferro, alumínio e hidrogénio [cmol⁺.kg⁻¹];

CTC efetiva – Capacidade de troca catiónica, calculada através da soma de iões cálcio, magnésio, potássio, sódio, manganês, ferro e alumínio [cmol⁺.kg⁻¹];

GSB – Grau de saturação de bases [%]

GSA – Grau de saturação de acidez [%]

NCRS – National Resources Conservation Service

USDA – United states department of agriculture

ISO – International organization for standardization

LOI – Lost on ignition

bs – base seca

btq – base tal e qual

MVA – Mega volt ampere

Símbolos Químicos

Al – Alumínio;

C – Carbono;

Ca – Cálcio;

Cd – Cadmio;

Cl – Cloro;

Co – Cobalto;

Cr – Crómio;

Cu – Cobre;

Fe – Ferro;

H – Hidrogénio;

K – Potássio;

Mg – Magnésio;

Mn – Manganês;

Mo – Molibdénio;

N – Azoto;

Na – Sódio;

Ni – Níquel;

O – Oxigénio;

P – Fosforo;

Pb – Chumbo;

S – Enxofre;

SO₂ – Dióxido de enxofre;

Si – Silício;

SiO₂ – Sílica;

Ti – Titânio;

V – Vanádio;

Zn – Zinco;

Co(NH₃)₆Cl₃ – Tricloreto de hexaminocolbalto;

CaCl₂ – Cloreto de cálcio;

H₂O – Água;

Na₂O – Óxido de sódio;

MgO – Oxido de magnésio;

Al₂O₃ – Oxido de alumínio;

SO_3 – Trióxido de enxofre;

K_2O – Óxido de potássio;

CaO – Óxido de cálcio;

TiO_2 – Óxido de titânio;

MnO – Óxido de manganésio;

Fe_2O_3 – Óxido de ferro.

1. Introdução

A gestão ambiental das cinzas tem importantes implicações, a nível económico, ambiental e nas estratégias do uso de biomassa nos processos de produção de energia. .

O uso de biomassa para produção de energia tem vindo a aumentar nos últimos anos e está presente, tanto nas estratégias dos países desenvolvidos, como nos países em desenvolvimento. Um aspecto importante associado à conversão termoquímica de biomassa em energia diz respeito à produção de cinzas, as suas características e a sua gestão.

Hoje em dia, a maioria da cinza de biomassa é depositada em aterros. As autoridades responsáveis pela gestão dos aterros têm expressado grande interesse em diminuir a deposição de cinzas. O uso de combustíveis florestais e as práticas de reciclagem das cinzas podem contribuir para resolver problemas ambientais relacionados com a energia, clima, recursos hídricos e os resíduos.

As autoridades ambientais locais e governamentais, assim como a indústria, reconhecem a necessidade de um guia apropriado para a gestão das cinzas provenientes da conversão termoquímica (CT) de biomassa. No entanto, torna-se difícil estabelecer normas gerais na gestão devido à variedade de processos de conversão, de condições de operação e de combustível.

A remoção de biomassa dos ecossistemas florestais diminui a quantidade de nutrientes e capacidade tampão do solo florestal. Devido às chuvas ácidas que se registam na Europa, intensifica-se a lixiviação de certos nutrientes. Este fenómeno provoca a diminuição da capacidade tampão do solo aumentando a acidificação das massas de água nas florestas. Quando os solos minerais se tornam mais ácidos há um aumento da lixiviação de alumínio. A lixiviação vai contribuir para a acidificação de riachos e lagos, diminuindo a qualidade das águas e consequentemente para a eliminação organismos aquáticos mais sensíveis. A água que entra no solo em resultado da chuva vai mobilizar alguns constituintes da cinza aplicada no solo, dando origem a troca de elementos no solo, podendo causar a exportação de alguns elementos na água de percolação. Este efeito depende das condições técnicas da aplicação da cinza no solo, as características das cinzas e das características do solo, nomeadamente em relação ao teor em macro elementos solúveis e à capacidade de troca de catiões.

Durante o processo de CT de biomassa, os nutrientes e as bases são concentradas na cinza. O azoto, que é eliminado com os gases de combustão, é o único

elemento em falta. Quando a cinza é produzida a partir da combustão industrial, as propriedades físicas e químicas variam significativamente dependendo de alguns fatores como a temperatura de combustão, limpeza do combustível, local de coleta e o processo industrial em si.

O valor da aplicação de cinza no solo como fertilizante depende das características do próprio solo, da comunidade biótica e das características hidrológicas do solo.

As emissões de gases com efeito de estufa devem ser reduzidas para evitar consequências graves para o clima no nosso planeta. Com o objetivo de reduzir as emissões de gases a partir de combustíveis fósseis, a UE decidiu aumentar a proporção das energias renováveis com baixas emissões de gases com efeito de estufa. A utilização de biomassa para produção de energia vai dar um contributo importante. A reciclagem de cinzas de biomassa permite que uma maior quantidade de biocombustíveis possa ser extraída das florestas de forma sustentável, a longo prazo. Os elementos extraídos são repostos na sua origem, contribuindo para o fecho de ciclo de alguns elementos. Estudos relativos ao efeito das cinzas na flora, fauna, capacidade de produção florestal, na química do solo e da água, mostraram que cinza estabilizada e não contaminada pode ser utilizada para compensar a perda de nutrientes e do efeito tampão, sem efeitos negativos para o ambiente.

De acordo com Haglund (2008), embora a cinza de biomassa contenha metais pesados, se a reciclagem for feita corretamente, não aumenta os níveis de metais pesados nos solos florestais, pois os níveis seriam os mesmos caso essa biomassa tivesse sido bio degradada no solo.

A composição das cinzas pode produzir importantes mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo. Estes efeitos devem ser levados em conta no estabelecimento de normas orientadoras para a aplicação de cinza nos solos florestais, que tenham em conta a possível exportação dos elementos a partir do solo tratado com cinza.

Em Portugal, a indústria da pasta de papel produz grandes quantidades de cinza através da combustão de resíduos de abate florestal. O armazenamento dessas cinzas tem um custo elevado o que tem motivado a procura de alternativas para a sua utilização, sobretudo como fertilizante (Tarelho et al., 2012).

1.1 Objetivos

O objetivo principal do trabalho é estudar o efeito da aplicação de cinza de biomassa na alteração das propriedades químicas de solos florestais e da água que percola o solo, identificando as trocas de elementos ocorridas. Pretende-se avaliar o efeito da aplicação ao nível do solo, através da extração de macro elementos solúveis, determinação de pH, condutividade, Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Cl, ião nitrato e azoto total e, assim como, avaliar o efeito de aplicação de cinza nos processos de mobilização de elementos contidos nas cinzas através das águas de percolação.

1.2 Plano de Trabalho

O plano de trabalho divide-se em duas vertentes, uma teórica e outra prática. A vertente teórica consiste no levantamento de informação relativa aos conhecimentos atuais sobre o uso de biomassa florestal em processos de combustão, os processos de combustão usados para a conversão, a caracterização das cinzas e a aplicação de cinzas no solo florestal. A vertente prática envolve a realização de trabalho de campo, que consiste na aplicação de cinzas volantes resultantes da combustão em leito fluidizado borbulhante, numa central termoelétrica num solo florestal do centro de Portugal e ainda a realização de ensaios com colunas de solo, com solo proveniente do mesmo local. Assim, o trabalho prático consistirá:

- Aplicação de cinza no solo florestal delimitado como área de estudo, recolhendo amostras de solo antes da aplicação;
- Recolha de amostras de água de percolação resultantes da chuva, antes da aplicação e, periodicamente, após a aplicação de cinza;
- Análise de parâmetros para caracterização do solo: pH, condutividade, capacidade de campo, capacidade de troca catiónica, teor em humidade, matéria seca e voláteis;
- Realização de ensaios de laboratório em colunas de solo, aplicando cinza e água, simulando chuva, para posterior análise de elementos lixiviados;
- Realização de testes de lixiviação, em amostras de solo antes e depois da aplicação de cinza, com o objetivo de determinar: cloretos, azoto total, nitrato e metais nos lixiviados;

- Determinação de cloreto, azoto total nitrato e metais nas águas de percolação recolhidas no campo e nos ensaios de laboratório.
- Análise dos resultados obtidos nos diferentes ensaios e avaliação do efeito de aplicação de cinza na mobilização de elementos no solo;

1.3 Biomassa usada como combustível

1.3.1 Biomassa Florestal

Existem diversas formas de utilização de biomassa na produção de energia, nomeadamente o uso das culturas energéticas e dos resíduos de exploração florestal. O setor da biomassa para fins energéticos tem-se vindo a desenvolver largamente nos últimos anos, com o aumento da produção de energia elétrica à escala nacional. A produção de calor e energia elétrica a partir da combustão de biomassa de diferentes origens representa um recurso importante na matriz energética nacional e europeia.

A indústria produz e consome quantidades consideráveis de energia, sob várias formas e ao longo do processo produtivo. A maior parte da energia é produzida pelas próprias unidades industriais com recurso à queima de combustíveis. Entre estes destaca-se a utilização de biomassa, sendo que a utilização de biomassa florestal já é utilizada para alimentar o processo produtivo de algumas indústrias.

São exemplos de biomassa florestal:

- Lenha resultante do abate de árvores;
- Resíduos provenientes de árvores ardidadas;
- Resíduos provenientes de limpeza da floresta;
- Ramos e bichadas provenientes de poda;
- Matos;
- Desperdício resultante da indústria transformadora de madeira.

1.3.2 Conversão termoquímica de biomassa

As cinzas provenientes da conversão termoquímica resultam de processos de combustão. A combustão é uma reação química exotérmica acompanhada por uma grande geração de calor e luminescência, em que a reação é espontânea e contínua

devido ao calor gerado na reação. A combustão de biomassa é a forma mais simples de gerar calor através da biomassa.

Alguns dos métodos utilizados na combustão de biomassa são:

- Grelha de combustão (grelha fixa e grelha móvel);
- Leito fluidizado;
- Forno rotativo.

De acordo com Tarelho et al. (2012) a combustão por leito fluidizado é reconhecido como o processo mais apropriado para a combustão de biomassa. Algumas das vantagens são a operação a temperaturas baixas, condições isotérmicas de operação e a flexibilidade ao nível do combustível. A combustão em leito fluidizado pode ser feita em leito fluidizado circulante ou em leito fluidizado borbulhante.

O processo de conversão dá origem a dois tipos de cinza: cinza de fundo recolhida no leito da caldeira e cinza volante que é arrastada pelos gases de combustão.

A tecnologia usada na conversão influencia nas características da cinza, assim como na quantidade do tipo de cinzas produzidas.

A existência de matéria inorgânica no combustível é importante na medida em que a sua presença aumenta a quantidade de cinza produzida (Tarelho et al., 2012). As condições operatórias influenciam a transformação e a associação dos elementos químicos presentes na biomassa, assim como a sua distribuição entre as frações de cinza de fundo e cinza volante.

1.3.3 Situação Portuguesa

Dado a sua localização e aos seus recursos naturais, Portugal é um país com grande potencial para a exploração de energias renováveis. O clima e o solo português são adequados para o crescimento florestal e o país tem uma pequena área de solos adequados à agricultura.

Em Portugal, as florestas ocupam cerca de 38% do território (Figura 1) e têm uma produção económica anual avaliada em 1,2 mil milhões de euros. A floresta contribui para 3,1 % do PIB nacional, 12% do PIB industrial, 11% das exportações, sendo um importante setor da atividade industrial nacional. Adicionalmente, as áreas com matos e arbustos ocupam 21% do território, podendo contribuir para fornecer biomassa.

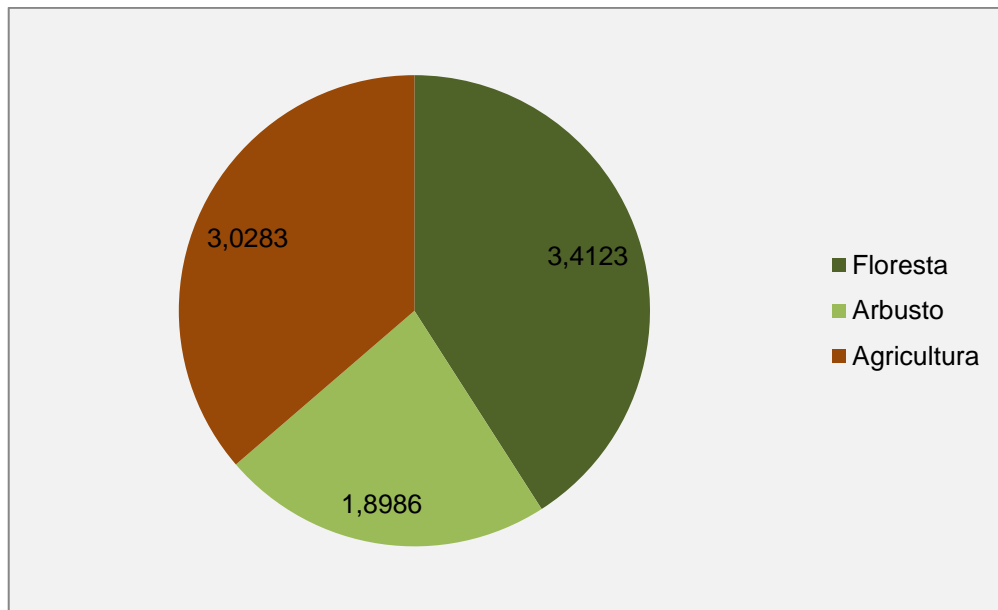


Figura 1 – Áreas por uso do solo em Portugal (10⁶ Ha) (IFN).

As principais espécies nacionais, como está representado na Figura 2, são:

- Pinheiro-bravo – 886 000 ha;
- Eucalipto – 739 000 ha;
- Sobreiro – 716 000 ha;

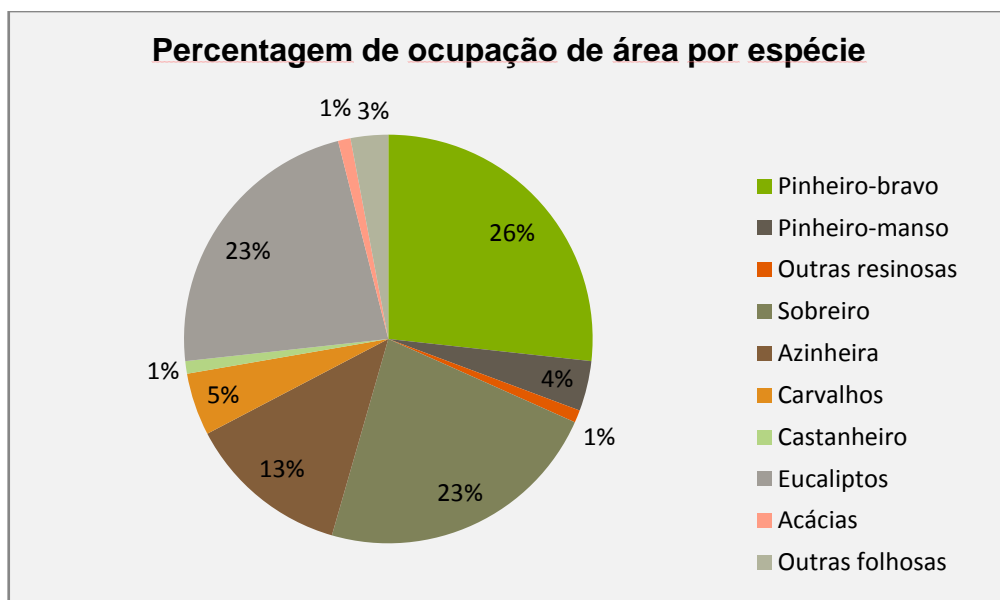


Figura 2 – Percentagem de ocupação de área por espécie em Portugal (IFN).

Em 2008 foi adotado um pacote de medidas denominado “Pacote 20-20-20” com objetivo de reduzir a emissão dos gases com efeito de estufa em 20% em relação a 1990,

reduzir 20% o consumo energético através do aumento da eficiência e atingir uma quota de 20% de energia renovável no total de energia consumida até 2020.

Está planeada a construção de 13 novas centrais termoelétricas correspondentes a uma potência de 95 MVA. As novas centrais termoelétricas definidas permitirão aumentar a quota de energia renovável e ainda promover a utilização de resíduos florestais. A recolha destes resíduos permitirá também a remoção de arbustos dos bosques, reduzindo o risco de incêndio. O setor energético consome uma grande quantidade de biomassa e gera também uma elevada quantidade de cinzas que podem ser valorizadas de várias formas.

Segundo Monteiro et al. (2011), Portugal tem um grande potencial em termos de biomassa que pode ser usada para produzir energia, no entanto, as indústrias de pasta de papel e mobiliário já utilizam esse recurso. Assim, o uso e a provável competição pelo mesmo recurso requerem atenção, por forma a evitar o excesso de exploração e o consequente desequilíbrio dos ecossistemas.

1.4 Cinza resultante de conversão termoquímica de biomassa

A cinza de biomassa resultante do processo de combustão constitui um subproduto industrial reconhecido como um poluente ambiental. Devido aos problemas associados à cinza, o tema tem sido objeto de estudo em todo o mundo. No entanto, as cinzas podem ser valorizadas de forma a diminuir o impacto causado nos custos relativos à sua eliminação, tendo já sido objeto de estudo a sua aplicação em várias áreas, como por exemplo, a aplicação da cinza no solo como fertilizante, a aplicação no ramo da construção e ainda a remoção de poluentes de águas residuais.

O uso de resíduos florestais para produção de energia tem aumentado e a reciclagem da cinza produzida na queima desses resíduos pode ser usada como forma de compensar a perda de alguns nutrientes causada pela sua remoção da floresta (Nieminen et al.,2005).

A natureza da biomassa usada como combustível tem uma grande influência na composição das cinzas que resultam do processo de conversão que as origina. A composição mineral e elementar das cinzas é influenciada pelo tipo de planta usado na combustão, assim como pela volatilidade dos elementos face à temperatura de

combustão e o próprio método de combustão (Singh et al., 2011; Olanders e Steenari, 1995; Zimmerman e Frey, 2002).

De acordo Ahmaruzzaman (2010), os constituintes da cinza de biomassa variam consoante fatores de produção como a forma de abate e armazenamento, e consoante fatores de crescimento como o tipo de solo, condições meteorológicas e origem geográfica.

A cinza derivada da queima dos ramos e raízes é mais rica em certos elementos do que a cinza derivada do lenho. A cinza derivada das folhas e da casca, apresenta concentrações de elementos, entre 5 a 10 vezes superiores às concentrações verificadas no lenho (Pitman, 2006).

Segundo Emilsson (2006) a concentração dos nutrientes é consideravelmente mais alta nos ramos e folhagem do que no lenho.

Os principais elementos que constituem a cinza de biomassa são Ca, K, Mg, Na, Al, Si e P (Ahmaruzzaman, 2010; Olanders e Steenari, 1995). Segundo Park et al. (2005), os elementos mais abundantes são Ca e K, contendo ainda quantidades consideráveis de Mg, Al, Fe, P e ainda pequenas quantidades de outros elementos.

Elementos como o Ca, K, e Mg são responsáveis pelo efeito tampão do solo e surgem nas cinzas como sais solúveis, óxidos, carbonatos e silicatos (Emilsson, 2006).

Um estudo realizado por Tarelho et al.,(2012) onde se comparou a composição de cinzas provenientes de três centrais termoelétricas onde foram usados tipos de biomassa e tecnologias de conversão, mostrou que: os elementos químicos com concentração mais alta foram Si, Ca, K, Al e Fe; em comparação com as cinzas de fundo, as cinzas volantes são enriquecidas em quase todos os elementos excepto em Si; a diferença de concentração é alta para elementos como S, Cl e alguns metais pesados.

O elevado teor de Si presente nas cinzas, deve-se em parte à contaminação da matéria-prima com areia devido ao abate e ao transporte (Olanders e Steenari, 1995; Tarelho et al, 2012).

Nas cinzas de biomassa, elementos como o N e o S estão presentes em baixas concentrações ou totalmente ausentes devido à volatilização que ocorre durante a combustão (Zimmerman e Frey, 2002).

De acordo com Demeyer et al. (2001), nas cinzas de biomassa, o N e C estão presentes em baixas concentrações ou não se encontram presentes, devido à volatilização durante a combustão.

Em relação à mineralogia, um estudo realizado por Etiegni e Campbell (2000) mostrou que a calcite (CaCO_3) é o composto principal da cinza de biomassa e identificou como compostos adicionais o óxido de cálcio (CaO), riebeckite $((\text{NaCa})_2(\text{FeMn})_3\text{Fe}_2(\text{SiAl})_8)$, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), hidrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e Serendite $((\text{Na}(\text{MnCa})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH}))$.

Vários autores referem que a aplicação de cinza no solo resulta num aumento do pH e da concentração dos nutrientes mais importantes no solo (Brunner et al., 2004; Geibe et al., 2003; Mandre et al., 2006; Nkana et al., 2002; Park et al., 2005; Steenari et al., 1999; Zimmermann e Frey., 2002). No estudo realizado por Geibe et al. (2003) verificou-se o aumento da nitrificação pelos microrganismos e impedimento da lixiviação de Al para águas superficiais e subterrâneas, devido ao aumento do pH do solo.

Segundo Demeyer et al. (2001) mais de 80% das cinzas de biomassa são compostas por partículas < 1,0 mm e a massa volúmica é cerca de 0,27 g/cm³.

De acordo com Park et al. (2005) a pequena dimensão das partículas da cinza contribui para a sua rápida taxa de reação.

As cinzas resultantes de CT de biomassa contêm óxidos reativos, quantidades significativas de sais solúveis, pH elevado e área de superfície específica elevada, o que pode resultar em taxas de reação e lixiviação rápidas originando efeitos negativos posteriores quando aplicada diretamente sobre o solo (Tarelho et al., 2012)

Para que a cinza seja aplicada como fertilizante, sem causar danos na vegetação e na comunidade biótica do solo, deve ser sujeita a um pré-tratamento antes de ser aplicada. O objetivo do pré-tratamento é estabilizar e homogeneizar a cinza, diminuindo a proporção das frações finas, ou seja, aumentar o tamanho e a densidade das partículas. Para além de se evitar o choque alcalino na vegetação, a cinza homogeneizada é bastante mais fácil de aplicar nas florestas.

A estabilização físico-química da cinza consiste no endurecimento por aglomeração química. Atualmente existem três métodos para o processamento da cinza: auto

endurecimento, compactação (peletização) e granulação. Todos estes processos têm como requisito a adição de água por forma a permitir o endurecimento químico.

O auto endurecimento converte os óxidos em hidróxidos, através da adição de água, e caso reaja com o dióxido de carbono atmosférico, em carbonatos. Os carbonatos são menos solúveis, o que reduz a taxa de lixiviação e de neutralização de ácido depois da aplicação. Dependendo do pH e da composição química da cinza, diferentes compostos químicos podem formar-se na fase sólida (Tarelho et al.,2012).

No processo de compactação, são formados grãos a partir da mistura da cinza e água, através de um método de pressão. O processo de compactação é baseado na humedificação da cinza através de um “cilindro de pressão”. Agentes de ligação como o cimento, podem ser adicionados durante este processo, por forma a produzir um produto mais estável. Em testes de lixiviação realizados no âmbito do Ecocycle project na Suécia, concluiu-se que os peletes tinham boas propriedades de lixiviação. O produto resultante deste processo pode ser aplicado no solo, durante a fase de abate, sem riscos para a vegetação do solo (Emilsson, 2006).

O processo de granulação consiste na mistura de água e cinza num tambor ou num prato. Esta técnica permite produzir partículas muito duras e com uma taxa de lixiviação lenta. Vários tipos de agentes de ligação podem também ser adicionados no processo de forma a produzir um produto final ainda mais estável. O principal problema desta técnica está relacionado com os custos adjacentes à secagem com ar quente (Emilsson, 2006).

Fertilizantes granulados de cinza são menos solúveis que os fertilizantes triturados/pulverizados e do que os produtos estabilizados por auto endurecimento (Tarelho et al.,2012).

Por forma a aumentar a aglomeração e para compensar a falta de alguns nutrientes, o tratamento da cinza e sua aplicação no solo pode ser realizada adicionando outros materiais à mistura, como adubo, lama e fertilizantes azotados (Tarelho et al.,2012).

De acordo com Tarelho et al. (2012) as práticas de tratamento trazem benefícios uma vez que permitem:

- Melhor distribuição das cinzas no solo, devido à minimização das perdas devido às condições climáticas;

- Reduzir os efeitos negativos no solo, comunidade biótica e saúde pública, devido à redução da taxa de lixiviação de alguns elementos e à não ocorrência do choque no pH do solo e na vegetação;
- Introduzir outros nutrientes essenciais às plantas através da mistura da cinza com outros materiais.

1.5 Mobilização de elementos

As florestas cobrem cerca de 30% da superfície terrestre e desempenham um papel relevante ao nível ecológico. Entre as suas principais funções destacam-se a proteção do solo contra a erosão, o controlo do ciclo da água e o controlo da qualidade da água.

As florestas diminuem a velocidade de dispersão da água da chuva e favorecem a sua infiltração lenta no solo. A cobertura vegetal diminui a intensidade do vento, enquanto as raízes permitem manter o solo no seu lugar. A dispersão lenta da água e a sua percolação para os lençóis freáticos impedem as cheias e a erosão severa das margens dos rios.

A lixiviação de nutrientes do solo contribui para a contaminação das águas subterrâneas. À medida que a água se infiltra no solo, pode dissolver elementos químicos e arrastá-los para zonas mais profundas onde não são acessíveis às raízes das plantas, e posteriormente, para as águas subterrâneas, interferindo com a qualidade da água.

A adsorção de catiões no solo, impede que estes sejam lixiviados através do seu perfil.

A capacidade de troca catiónica é a soma dos catiões trocáveis encontrados nos coloides orgânicos e inorgânicos presentes no solo.

A CTC de um solo depende da classe de mineral de argila presente e do teor de matéria orgânica. A contribuição relativa das partículas de argila e de matéria orgânica na CTC do solo depende largamente da proporção e da quantidade presente (Tate, 1987).

Segundo Brady (1989), solos argilosos apresentam maior CTC do que solos arenosos.

De acordo com Boudot et al.(1986) solos com predominância de óxidos de ferro e alumínio apresentam menor CTC do que os solos com predominância de argilas silicatadas. Grande parte das cargas dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio são positivas, o que faz repelir os cátions dispersos na solução do solo.

O grau de humificação da matéria orgânica afeta a CTC do solo. Quanto maior o grau de decomposição da matéria orgânica maior a CTC do solo (Neary et al.,2005). Os coloides orgânicos são formados a partir da decomposição química e biológica e apresentam alta densidade de cargas negativas devido à presença de grande quantidade de grupos carboxílicos, fenólicos, amídicos, imidazólicos e álcoois (Sposito,1989).

Um valor baixo de CTC indicia uma fraca capacidade de reter cátions. Segundo Ronquim (2010), em solos com CTC baixa, a adição de fertilizantes deve ser feita de forma parcelada pois a sua capacidade para reter cátions é baixa, resultando na lixiviação de grande parte dos nutrientes adicionados.

Quando a CTC de um solo está maioritariamente ocupada por Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ o solo é rico para a nutrição de plantas. Quando a CTC está ocupado por iões Al^{3+} e H^+ , o solo é pobre, devido a estes iões serem potencialmente tóxicos (Ronquim,2000).

A perda de nutrientes minerais ou orgânicos do solo para os sistemas aquáticos como rios ou lagos pode dar início ao processo de Eutrofização. O aumento da carga de nutrientes, sobretudo compostos químicos ricos em P e N, origina um excesso de vida vegetal caracterizado pelo rápido aumento e multiplicação de fitoplâncton, que provoca o aumento da turbidez da água. O aumento da turbidez da água dificulta a penetração da luz solar e, conseqüentemente, a fotossíntese da vegetação aquática submersa, reduzindo o oxigénio produzido em profundidade. O rápido crescimento e multiplicação de fitoplâncton levam ao excesso populacional e à morte, havendo acumulação de detritos no leito. Os detritos servem de alimento às populações de decompositores primários. As bactérias aeróbias criam uma necessidade adicional de oxigénio dissolvido, que já se encontra em níveis baixos. As bactérias anaeróbias alimentam-se dos detritos produzindo produtos orgânicos e minerais com cheiros desagradáveis e muitas vezes tóxicos. O resultado é o declínio da qualidade da água e da fauna aquícola.

O azoto presente no solo está sujeito a diversas transformações que para além de determinarem a sua disponibilidade para as plantas, têm influência sobre o potencial movimento de iões nitrato para os cursos de água.

Segundo O'Leary (1994), quando o N existente no solo excede a necessidade das plantas, existe a possibilidade de a quantidade excessiva de NO_3^- ser libertado nas águas superficiais e subterrâneas.

O azoto orgânico presente no solo é convertido na forma amoniacal (NH_4^+) através do processo de mineralização. O azoto amoniacal pode ser absorvido pelas plantas ou, devido à sua carga positiva, atraído pelas partículas do solo e pela matéria orgânica. A nitrificação é o processo biológico que transforma o NH_4^+ em NO_3^- . Como o nitrato tem carga negativa não é retido pelo solo e é solúvel em água o que pode levar à sua perda através do perfil do solo.

No estudo realizado por Geibe et al. (2003), após a aplicação de cinza verificou-se o aumento da nitrificação por parte dos microrganismos, devido ao aumento do pH do solo. No entanto, num estudo realizado por Cerevelli et al. (1987), concluiu-se que a aplicação de cinza volante no solo inibiu a nitrificação. Vários autores justificam a inibição devido à presença de metais pesados como Cu e Zn na composição das cinzas (Cela & Summer, 2002; Stuczynsky, 2003).

Outros estudos detetaram efeitos negativos na desnitrificação devido a vários metais pesados (Bardgett et al., 1994; Holten-Hartwig et al, 2002).

O fósforo, elemento necessário ao crescimento das espécies vegetais, está presente na solução do solo e encontra-se nas formas aniónicas, H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , sendo facilmente assimilável pelas plantas. A lixiviação é pouco comum.

Em solos com pH acima de 5.5, a maioria dos fosfatos reagem com o cálcio para formar fosfatos de cálcio. Em solos ácidos, o ião Al^{3+} é abundante e reage mais facilmente com os fosfatos formando fosfatos de alumínio. O facto dos fosfatos de alumínio serem menos solúveis em água, comparativamente aos fosfatos de cálcio, faz com que em solos ácidos a maioria do fósforo fique retido, diminuindo a sua disponibilidade.

O fósforo na forma orgânica não é assimilável pelas plantas, sendo necessário o processo de mineralização para que se torne disponível. Os aniões H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} libertados no processo de mineralização são rapidamente adsorvidos pelos coloides do solo. A adsorção ocorre na superfície mineral, através da argila, óxidos de ferro, óxidos

de alumínio e carbonatos. De acordo com Gama (2002), os óxidos de ferro e alumínio são os mais efetivos na adsorção de P.

O fósforo existente nas cinzas de biomassa é pouco solúvel e a grande parte é imobilizada no solo (Erich,1991).

O cálcio e o magnésio são componentes de vários minerais primários e secundários presentes no solo, que são insolúveis. No entanto, estes minerais são as fontes originais das formas solúveis de Ca e Mg. O Ca e o Mg estão presentes no solo também em forma solúvel, adsorvidos no complexo de troca do solo ou em solução. Em solos ácidos, a quantidade de cálcio e magnésio disponível é mais baixa.

O cálcio está presente no solo em minerais como o anfíbolos, apatite, calcite ou dolomite. O cálcio é o íon predominante retido nas partículas de argila pois é mais firmemente retido do que outros cátions trocáveis como Mg^{2+} e K^+ . A lixiviação de cálcio através do solo é geralmente reduzida, devido à sua atração à superfície das partículas de argila.

Os íons de magnésio presentes no solo estão retidos na superfície da argila e da matéria orgânica. Enquanto esta forma trocável de magnésio estiver disponível para as plantas, não será facilmente lixiviada do solo. Os solos ácidos geralmente apresentam baixos níveis de magnésio.

O cloro, disponível no solo como íon cloreto (Cl^-), é um anião muito solúvel e facilmente lixiviado. Sendo um anião, é bastante móvel excepto quando mantido nos sítios de troca aniônica do solo (argila caolínica, óxidos de ferro e alumínio). O íon entra no solo através de fertilizantes, água de rega ou por deposição atmosférica. A deposição atmosférica tende a diminuir à medida que a distância à costa marítima aumenta.

Tipicamente, os solos possuem entre 1 a 5% de ferro. A maioria do ferro é encontrado em minerais silicatados, óxidos e hidróxidos de ferro, não estando prontamente disponíveis para as plantas. O ferro existente no solo está na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} . O pH do solo e o arejamento determinam a forma predominante disponível. A matéria orgânica aumenta a disponibilidade de ferro, diminuindo a fixação química e a precipitação como hidróxido de ferro, resultando em concentrações mais elevadas na solução do solo. Em águas naturais de pH baixo, o ferro é geralmente encontrado em formas quimicamente reduzidas como Fe^{2+} , podendo formar-se precipitados favorecidos pelo pH e pela presença de agentes oxidantes.

O sódio, apesar de não desempenhar um papel fundamental na nutrição das espécies vegetais, tem um papel bastante importante no solo. A concentração elevada de sódio no solo resulta em problemas estruturais como a diminuição da permeabilidade. À medida que o nível de sódio aumenta o nível de cálcio solúvel diminui e é o cálcio solúvel que induz ao solo a sua estrutura permeável.

O conteúdo do solo em potássio é bastante variável. A maioria do K contido no solo é parte da estrutura de vários minerais presentes no solo. Apenas uma pequena percentagem está disponível para as plantas (entre 0,1% e 2,0%). Quando o complexo de troca do solo está preenchido por iões Al^{3+} e H^+ , o potássio adicionado ao solo através de fertilizantes, ficará em solução, sendo facilmente lixiviado. Embora não seja considerado um poluente ambiental, a lixiviação de K do solo pode afetar o crescimento e qualidade das espécies vegetais. De acordo com Quaggio (2000), baixos valores de pH aumentam a lixiviação de K, mesmo em solos argilosos pouco propícios a essa ocorrência.

No solo, o manganês ocorre na forma de manganês trocável, óxidos de manganês, manganês orgânico ou ainda como componente de silicatos minerais. O manganês contido na estrutura dos minerais do solo não está disponível para as plantas, tornando-se lentamente disponível devido ao intemperismo. A quantidade de manganês disponível no solo é influenciada pelo pH do solo, teor de matéria orgânica, humidade e arejamento do solo. Em solos ácidos com pH inferior a 5,5 a toxicidade devido à quantidade de Mn^{2+} disponível é comum. Um menor arejamento do solo aliado a processos biológicos provoca a transformação de óxidos de manganês em manganês solúvel, que é lixiviado do solo.

O alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre, com uma percentagem a rondar os 8%, em peso (Fitzpatrick, 1986).

A toxicidade do alumínio é considerado como o fator limitante mais importante do crescimento das espécies vegetais em solos ácidos (Foy, 1984; Carver e Ownby, 1995).

O alumínio é um dos principais constituintes de uma grande variedade de minerais primários e secundários. Em condições ácidas, estes minerais libertam Al^{3+} para a solução do solo. Entre os catiões de solo mais importantes que hidrolisam e contribuem para a acidez do solo são o Al^{3+} e Fe^{3+} (Thomas e Hargrove, 1984).

De acordo com Geibe et al. (2003) quando os solos apresentam pH baixo, o alumínio é libertado para a solução do solo e pode ser transportado para águas subterrâneas, superficiais e lagos. A acidificação e a mobilização de alumínio podem ser reduzidas através da calagem.

1.6 Enquadramento Legal

As cinzas resultantes do processo de combustão de biomassa constituem um problema para o seu detentor, pois este é responsável pela gestão dos resíduos produzidos.

O Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Outubro, estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos. O documento define as prioridades na gestão de resíduos, onde as opções de valorização são prioritárias à deposição dos resíduos em aterro.

A Portaria nº 209/2004, de 3 de Março, adota a Lista Europeia de Resíduos (LER), que serve para classificar os resíduos provenientes nos mais variados setores de atividade, características de perigo dos resíduos, operações de valorização e eliminação possíveis. Dependendo da sua origem, as cinzas de biomassa provenientes das centrais termoelétricas ou de cogeração podem ser classificadas com o código 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras) ou com o código 10 01 03 (cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada).

A visão para a utilização da cinza nos solos agrícolas e florestais varia entre os países Europeus, devido às diferentes condições a que estejam sujeitos. Na floresta, a remoção de resíduos madeiros leva à perda de azoto, fósforo e substâncias com efeito tampão. Em grande parte da Europa o solo é rico em cálcio o que permite amortecer o efeito acidificante provocado pela remoção de biomassa. Nas florestas onde o azoto é muito alto, a remoção de azoto através da biomassa pode até ser benéfico.

Alguns países do Norte e Centro da Europa (Áustria, Dinamarca, Finlândia, Alemanha e Suécia) desenvolveram regulação para a aplicação de cinza no solo florestal e agrícola, estabelecendo limites de concentração para certos nutrientes, metais pesados e para a carga de cinza aplicada. Na Suécia, a reciclagem de cinzas é considerada uma parte importante na sustentabilidade das florestas. Na Finlândia, as cinzas são utilizadas como fertilizante para aumentar o crescimento das florestas. Ao contrário destes países, Portugal ainda não desenvolveu legislação neste contexto. A diretiva 86/278/EC,

transposta para a legislação portuguesa no Decreto-lei 276/2009, é utilizada como guia no que diz respeito à aplicação de cinza de biomassa no solo (Tabela 1), embora esta legislação diga respeito à aplicação de lamas em solos agrícolas. A cinza de biomassa apresenta valores de concentração de metais pesados inferiores aos limites impostos por esta legislação.

Tabela 1 - Valores limite para metais pesados em lamas para aplicação em solos agrícolas e valores limite de carga aplicada, em Portugal (Decreto-Lei nº 276/2009).

	Valor limite para lamas (mg.kg ⁻¹)	Valor limite de carga aplicada (kg.ha ⁻¹ .ano ⁻¹)
Cádmio (Cd)	20	0.15
Crómio (Cr)	1000	4.5
Cobre (Cu)	1000	12
Mercúrio (Hg)	16	0.1
Níquel (Ni)	300	3
Chumbo (Pb)	750	15
Zinco (Zn)	2500	30

2. Metodologia

2.1 Caracterização do local de estudo

A região escolhida para o estudo dos efeitos da aplicação de cinza em solo florestal foi a região litoral-centro. A área em estudo fica no Roxico, que pertence ao concelho de Estarreja, no distrito de Aveiro. A área florestal em estudo, com 160 m² de área total, foi delimitada em duas parcelas de 80 m², onde numa das parcelas foi aplicada uma carga de cinza correspondente a 0,5 kg/m².

A área em estudo, indicada na Figura 3, fica situada num terreno declivoso por forma a permitir a recolha da água que percola o solo e a comparação dos efeitos da aplicação de cinza.

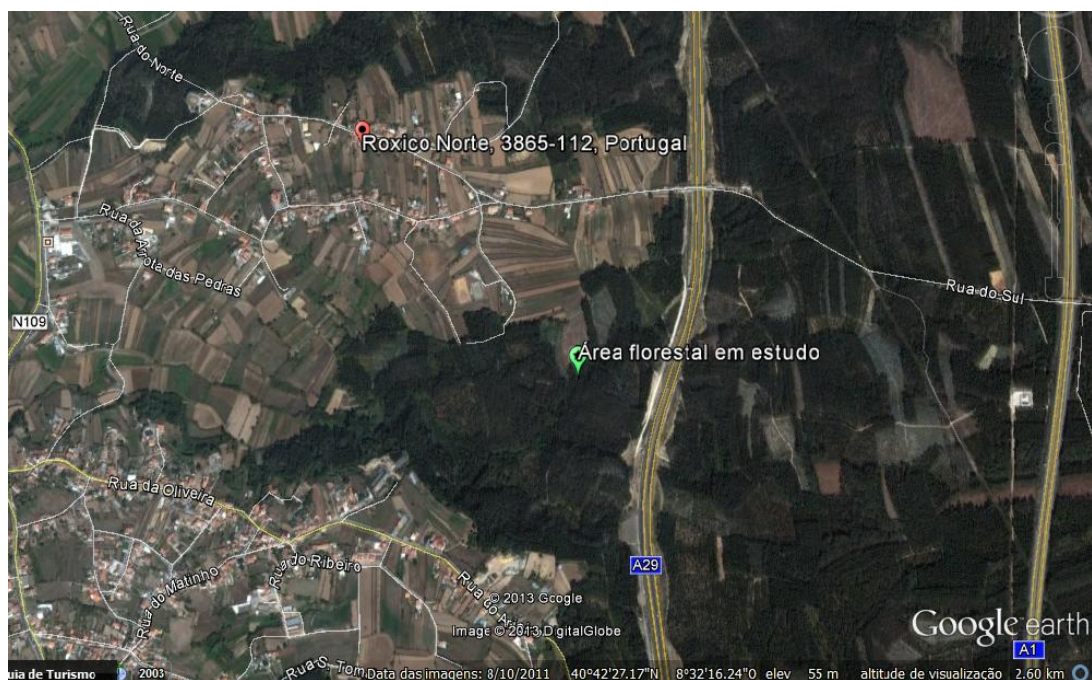


Figura 3 – Localização da área florestal em estudo.

Como se pode ver na Figura 4, segundo o esquema da FAO para a carta de solos da Europa, o tipo de solo característico da região é o Cambissolo.

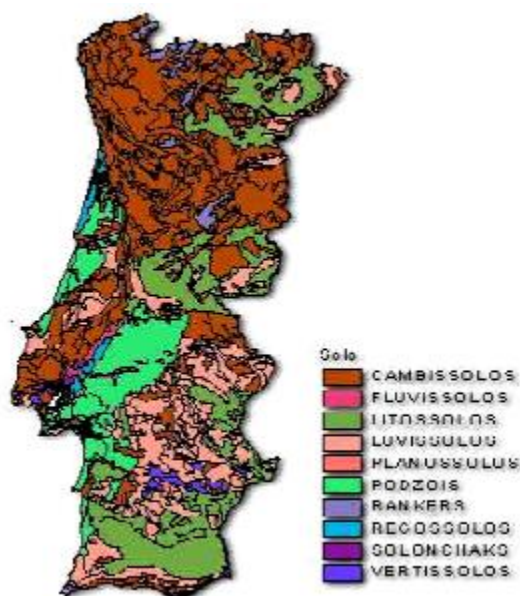


Figura 4 – Unidades pedológicas para a carta de solos da Europa (FAO).

Os cambissolos são solos pouco desenvolvidos, constituídos por material mineral, apresentando horizonte A ou hístico, seguido de horizonte B incipiente. Os cambissolos podem ser muito diferentes de local para local devido à heterogeneidade dos fatores de formação:

- Textura franco-arenosa ou mais argilosa;
- Teores uniformes ou pequenas variações de Argila;
- Drenagem variada;
- Altas e baixas profundidades;
- Colorações diversas;
- Diferentes tipos de estruturação.

Através de um estudo de análise granulométrica concluiu-se que o solo é do tipo Franco-Limoso, segundo o diagrama triangular de Atterberg. (Pires, 2012).

2.2 Origem e aplicação da cinza

A cinza utilizada no presente estudo provém de uma central termoelétrica situada na zona litoral centro de Portugal. A central termoelétrica produz energia a partir de biomassa florestal proveniente de eucaliptais e pinhais (rama, casca, resíduos de abate, solo e inertes).

A cinza foi recolhida na saída da caldeira, incluindo os filtros de precipitação eletrostática e, por isso, denominada de cinza volante do filtro, a qual representa a fração mais fina em termos de distribuição de tamanho de partículas.

A cinza aplicada no campo e no laboratório foi aplicada na forma polvorenta, não tendo sido sujeita a qualquer tipo de tratamento/estabilização. A aplicação no campo foi feita manualmente no dia 13 de Fevereiro de 2013, numa área de 80 m² (8 x 10 m) com uma carga equivalente a 0,5 kg/m² na qual já havia sido aplicada uma carga de cinza similar no ano de 2012. Uma parcela adjacente com a mesma área foi usada como área de controlo.

Nos ensaios realizados no laboratório, a cinza foi aplicada no topo das colunas de solo, com cargas equivalentes a 1 kg/m² (T1) e 5 kg/m² (T2). Estas cargas foram escolhidas face aos resultados obtidos por Pires (2012).

2.3 Métodos de amostragem

Para o ensaio de campo foram recolhidas amostras de água de percolação provenientes das duas áreas em estudo, para comparação de resultados. A primeira amostragem foi realizada no dia em que se procedeu à aplicação de cinza, imediatamente antes da aplicação. A recolha de amostras de água de percolação foi feita de forma periódica (Tabela 2).

Tabela 2 - Datas de recolha das amostras de água de percolação do solo.

Amostragem	Data	Dias após aplicação de cinza
1	13-02-2013	0
2	27-02-2013	14
3	05-03-2013	20
4	10-03-2013	25
5	23-03-2013	38
6	07-04-2013	53
7	21-04-2013	67
8	01-05-2013	77
9	14-05-2013	90
10	05-06-2013	112

Os ensaios de aplicação de cinza em colunas de solo foram realizados com solo proveniente da área de controlo, recolhido a uma profundidade entre 0-20 cm com a ajuda de um cilindro metálico e posteriormente transferido para sacos ou cilindros de acrílico (Figura 5).



Figura 5 - Coluna de solo em cilindro de acrílico.

Foram recolhidas 8 colunas de solo, sendo que em duas foram aplicadas cargas de cinza de 1 kg/m^2 (Tratamento 1), em outras duas foram aplicadas cargas de cinza de 5 kg/m^2 (Tratamento 2), em outras três não foi aplicada qualquer carga de cinza e a outra coluna serviu para determinar a capacidade de campo do solo.

Para este ensaio montou-se um sistema (Figura 6) que permitiu adicionar água bidestilada através de um funil e a sua posterior recolha no fundo das colunas de solo. A base das colunas de solo foi tapada com pano para evitar a perda de solo. As colunas foram colocadas dentro de copos, com um suporte para evitar o contacto com o fundo e permitir a saída da água de percolação.



Figura 6 – Sistema de aplicação/recolha de água utilizado no ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo.

Para a obtenção da água de percolação foi adicionada água bidestilada por gotejamento, admitindo uma precipitação mensal de $100 \text{ mm H}_2\text{O}$. Os dados do ensaio são apresentados na tabela 3:

Tabela 3 - Dados relativos ao ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo.

	Sem tratamento	Tratamento 1	Tratamento 2
Diâmetro cilindro [cm]	9,4	9,4	9,4
Área do cilindro [cm ²]	70	70	70
Dose cinza [g/cm ²]	0	0,1	0,5
Dose cinza a aplicar [g]	0	7	35
Precipitação mensal [mm H ₂ O]	100	100	100
Precipitação mensal [mL/cm ²]	10	10	10
Volume água a aplicar [mL]	700	700	700

Assim, planeou-se a aplicação de 70 mL por dia, num total de 10 dias, para que a aplicação equivalesse á precipitação de um mês. Posteriormente decidiu-se continuar o ensaio, aplicando novamente 70 mL por dia durante mais 3 semanas. Portanto, durante o tempo que decorreu o ensaio, foi aplicada água correspondente à precipitação de 2 meses e meio de inverno. O volume total de água aplicado foi de 1750 mL, equivalente a 250 mm de água.

De referir que durante o período do ensaio, houve intervalos na aplicação de água devido aos fins de semana e a feriados.

A água de percolação foi recolhida no dia seguinte à aplicação de água destilada ou no mesmo dia, quando possível.

A água de percolação foi recolhida a partir do momento em que começou a atingir o fundo das colunas de solo, o que só se verificou ao fim de duas aplicações de água, devido ao solo não estar saturado. Assim que a água era recolhida foi sendo medida a sua condutividade e o resultado registado.

Na Tabela 4 estão indicadas as datas de recolha da água de percolação das colunas.

Tabela 4 - Datas de recolha de água de percolação das colunas de solo.

Semana	1	2	3	4	5
Data de recolha		16-Abr	23-Abr	30-Abr	08-Mai
		17-Abr	24-Abr	02-Mai	09-Mai
	11-Abr	18-Abr	26-Abr	03-Mai	10-Mai
	12-Abr	19-Abr	29-Abr	06-Mai	13-Mai
	15-Abr	22-Abr		07-Mai	14-Mai
Amostra	1		2	3	4

Devido ao volume total recolhido no final da primeira semana do ensaio não ser suficiente para a realização de todas as análises, optou-se por fazer uma amostra composta com o volume de água recolhido durante a segunda semana de aplicação. Assim, a água de percolação da primeira e segunda semana do ensaio compõe apenas uma amostra.

Durante a terceira semana do ensaio ocorreu um erro no volume de água aplicado. Deveria ter sido aplicado um volume de 70 mL de água destilada diariamente, no entanto no dia 23 de Abril e no dia 24 de Abril foram aplicados 140 mL diariamente. Assim, de forma a não exceder os 350 mL por semana, no dia 26 de Abril aplicou-se 70 mL e não se voltou a aplicar até dia 29 de Abril, embora se tenha conseguido recolher ainda algum volume de amostra.

2.4 Codificação das amostras

As amostras recolhidas foram identificadas segundo a codificação descrita na tabela 5 e 6.

Tabela 5 – Codificação das amostras de solo, lixiviados e águas de percolação.

Caracterização	Nomenclatura	Descrição
Tipo de solo	S	Solo (Saco)
	C	Solo (Coluna)
Tipo de Amostra	A	Água de percolação
	L	Lixiviado
Nº de Amostra	1	Primeira amostra
	2	Segunda amostra
	3	Terceira amostra
	4	Quarta amostra
	5	Quinta amostra
	6	Sexta amostra
	7	Sétima amostra
	8	Oitava amostra
	9	Nona amostra
	10	Décima amostra
Parcela de solo	B	Parcela de solo não sujeita a aplicação de cinza
	T	Parcela de solo sujeita a aplicação de cinza
Tipo de lixiviado	H ₂ O	Água bidestilada
	CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
Tratamento	B	Coluna sem tratamento
	T1	Coluna com tratamento 1
	T2	Coluna com tratamento 2

Tabela 6 - Atribuição de código às amostras.

Amostra	Ordem	Exemplo
Lixiviado	Tipo de Amostra; Tipo de solo; Nº de amostra; Parcela de solo; Tipo lixiviado	L_S1B_H2O
Água de percolação do ensaio de campo	Tipo de Amostra; Amostragem; Parcela de solo	A1B
Coluna de solo	Tipo de solo; Nº de Amostra; Tratamento	C1T1
Água de percolação das colunas de solo	Tipo de Amostra; Tipo de solo; Nº de amostra; Tratamento	A_C1T1
Solo	Tipo de solo; Nº de amostra; Parcela de solo	S1B

2.5 Caracterização do solo

2.5.1 pH

O pH, consiste num índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio. É um indicador importante das condições químicas do solo pela sua capacidade de interferir na disponibilidade de alguns elementos químicos essenciais ao desenvolvimento das plantas.

A acidez de um solo caracteriza-se pelo seu valor de pH e quanto menor for esse valor, maior é o seu carácter ácido. Entre as causas de acidez no solo estão, por exemplo, a libertação de bases do complexo de troca pela água deixando iões H^+ no seu lugar, a oxidação microbiana de N amoniacal que conduz à libertação de H^+ , a libertação de H^+ pela matéria orgânica presente no solo, a troca de H^+ por catiões por parte das raízes das plantas, entre outras.

O método utilizado para a medição do pH dos lixiviados do solo foi o método eletrométrico, caracterizado pela determinação da atividade dos iões de hidrogénio na solução, através da medição do potencial. O lixiviado usado na medição do pH do solo foi preparado agitando 10 g de solo seco em 25 mL de água bidestilada.

2.5.2 Condutividade

A condutividade elétrica é uma forma de medir a quantidade de sais solúveis existentes numa dada amostra de solo ou água. A determinação baseia-se no princípio de que quanto maior for a concentração de sais diluídos na solução menos será a resistência à passagem da corrente elétrica. A medição da condutividade em solos é feita através da preparação de um lixiviado de solo, com água destilada, medindo a

condutividade do lixiviado através de um eletrodo de condutividade com termopar incorporado, que fornece os dados para a temperatura de referência de 25 °C. O lixiviado usado na medição do pH do solo foi preparado agitando 10 g de solo seco em 25 mL de água bidestilada.

2.5.3 Capacidade de Campo

Segundo Veihmeyer e Hendrickson (1931), a capacidade de campo define-se como a quantidade de água retida no solo após o excesso ter sido drenado e a taxa de movimento descendente ter decrescido, que se verifica 2-3 dias após a precipitação ou irrigação, em solos permeáveis com estrutura e textura uniforme. Resumindo, a capacidade de campo de um solo é a capacidade máxima de retenção de água no solo, após o excesso ter sido drenado.

Para a determinação da capacidade de campo, foi recolhida uma amostra de solo em coluna (0-20 cm), adicionou-se água destilada até saturar o solo e deixou-se drenar durante 72 horas. Após este período secou-se o solo na estufa a 105 °C até que este atingisse uma massa constante. A capacidade de campo é calculada através da relação entre o volume de água retido no solo, e o seu volume.

$$\text{Capacidade de Campo} = \frac{V_{\text{água}}}{V_{\text{solo}}} \times 100$$

O protocolo experimental seguido está descrito no ponto 3 do Anexo 1.

2.5.4 Humidade e matéria seca

A determinação da humidade num solo consiste na evaporação de toda a água contida no solo. O processo mais utilizado é a evaporação em estufa a 105°C, que permite remover a totalidade da água contida na amostra. A norma ISO 11465:1993 (E) define o procedimento para determinação da humidade em solos. A secagem em estufa é realizada por um período mínimo de 24h. Após esse período pesa-se a amostra, com intervalos de 1h, até que a variação de massa seja inferior a 0,1 %. O teor de humidade,

W_{H_2O} , é calculado através da relação entre o peso da amostra antes de ir à estufa e o peso após a secagem na estufa:

W_{dm} – Teor de matéria seca

W_{H_2O} – Teor de água ou Humidade

$$W_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

$$W_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

Onde:

m_0 – massa, em gramas, do recipiente vazio com tampa.

m_1 – massa, em gramas, do recipiente mais solo tal e qual.

m_2 – massa, em gramas, do recipiente mais o solo seco na estufa.

O procedimento experimental encontra-se descrito no ponto 1 do Anexo 1.

2.5.5 Teor em Voláteis

O teor em voláteis é uma medida pouco precisa da quantidade de matéria orgânica disponível no solo. Para a determinação do teor em voláteis no solo utilizou-se solo seco a 105 °C, para que a água fosse eliminada e assim determinado o teor de humidade. O procedimento para a determinação do teor em voláteis consiste na ignição de uma amostra de solo numa mufla a 550°C. A determinação do teor em voláteis é feita através da relação entre a massa da amostra perdida durante a ignição e a massa de amostra inicial:

$$TV = \frac{(m1 - m2)}{(m1 - mC)}$$

Onde,

TV – Teor em matéria volátil [% bs]

mC – Massa do cadinho [g]

m1 – Massa do cadinho + amostra, antes de ir á mufla [g bs]

m2 – Massa do cadinho + amostra, depois de ir á mufla [g bs]

O procedimento experimental encontra-se descrito no ponto 2 do Anexo 1.

2.5.6 Capacidade de troca catiónica

A capacidade de troca catiónica (CTC) é a quantidade máxima de catiões disponíveis para troca na solução do solo, que um solo é capaz de reter, a um certo pH. Assim, quanto mais alta for a CTC de um solo, mais catiões o solo poderá reter. A CTC é usada como uma medida de fertilidade, capacidade de retenção de nutrientes e capacidade de proteção das águas subterrâneas da contaminação por catiões.

Os três principais fatores que afetam a CTC do solo são a textura do solo, o tipo e quantidade de argila e o teor em matéria orgânica. A argila e a matéria orgânica presente no solo possuem cargas superficiais que atraem os iões em solução e os retêm. Esta capacidade depende da proporção de argila e matéria orgânica presente no solo.

Quanto maior a quantidade de catiões trocáveis, mais acidez pode ser neutralizada. Um solo com CTC alta, leva mais tempo a acidificar do que um solo com CTC baixa. À medida que a acidez do solo aumenta, mais iões H⁺ ficam retidos nos coloides, fazendo com que outros catiões sejam libertados para a solução do solo.

A determinação da CTC nas amostras de solo foi feita seguindo a norma ISO 23470:2007. A norma especifica o método para a determinação da CTC e o teor de catiões trocáveis (Al³⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mn²⁺, Na⁺). A extração dos catiões é feita através de uma solução de hexaminocobalto, a pH igual a 7. O cobalto presente na solução de extração, vai ocupar as posições de troca. A determinação do cobalto, das bases de troca e a acidez trocável é realizada por espectrofotometria de absorção e emissão atômica.

O procedimento experimental encontra-se descrito no ponto 5 do Anexo 1.

2.6 Caracterização de Águas de percolação e lixiviados

A libertação de solutos pelo solo foi avaliada analisando amostras de água resultante da percolação da água aplicada sobre a superfície do solo e também pela análise de lixiviados obtidos por agitação de uma massa de solo com um volume de água numa proporção fixa. Para o pH e a condutividade a proporção solo /água foi de 1 /2,5 enquanto que para os restantes constituintes foi de 1 /10.

2.6.1 pH

O método utilizado para a medição do pH das amostras das águas de percolação recolhidas no campo e nos lixiviados do solo foi o método eletrométrico, caracterizado pela determinação da atividade dos iões de hidrogénio na solução, através da medição do potencial das amostras.

2.6.2 Condutividade

A determinação baseia-se no princípio de que quanto maior for a concentração de sais diluídos na solução menor será a resistência à passagem da corrente elétrica. Nas amostras de água de percolação foi determinada a condutividade diretamente enquanto que nos lixiviados, a medição é feita através da preparação de um lixiviado de solo, com água destilada, medindo a condutividade do lixiviado através de um elétrodo de condutividade com termopar incorporado, que fornece os dados para a temperatura de referência de 25 °C.

2.6.3 Ião Cloreto

O ião cloreto (Cl⁻) é facilmente lixiviado através do perfil do solo e pode ser transportado para as águas subterrâneas.

O método utilizado para a determinação do ião cloreto nas águas de percolação e nos lixiviados do solo consiste na medição do potencial das amostras, utilizando um elétrodo de ião cloreto. O procedimento experimental está descrito no ponto 6 do Anexo 1.

2.6.4 Azoto total e ião nitrato

O Azoto existe no solo em diversas formas e transforma-se facilmente de uma forma para outra.

O método utilizado na determinação do nitrato foi o método de redução em coluna de cádmio, que consiste na redução de nitrato a nitrito, seguido de desenvolvimento de cor através da adição de um reagente e posterior leitura de absorvância no espectrofotómetro. O procedimento experimental está descrito no ponto 7 no Anexo 1.

O azoto total foi também medido através do método de redução em coluna de cádmio. No entanto, anteriormente à passagem da amostra na coluna de cádmio, procedeu-se à digestão da amostra através da adição de um reagente de digestão, e colocou-se os tubos a digerir na autoclave. O procedimento experimental está descrito no ponto 8 no Anexo 1.

2.6.5 Metais

Os metais são contaminantes ambientais que não podem ser degradados ou destruídos. Devido ao facto de estarem presentes na cinza aplicada no solo, torna-se importante perceber se esses metais ficam retidos no solo ou se são arrastados pela água que percola o solo. Neste contexto, procedeu-se à medição de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, e Na nas águas de percolação recolhidas no campo, nas águas de percolação das colunas de solo e nos lixiviados de solo.

A concentração de metais nas amostras foi medida através do método de espectrofotometria de absorção e emissão atómica. O procedimento encontra-se descrito no ponto 8 do Anexo 1.

3. Resultados Experimentais e Discussão

3.1 Caracterização da Cinza

Num estudo realizado por Tarelho et al., (2012), foram determinados os elementos maioritários e minoritários presentes na cinza de biomassa utilizada neste trabalho. A técnica utilizada foi a Fluorescência de raio X, que permitiu uma análise quantitativa e qualitativa da amostra. Os resultados obtidos para os elementos maioritários são apresentados na Figura 7 e 8.

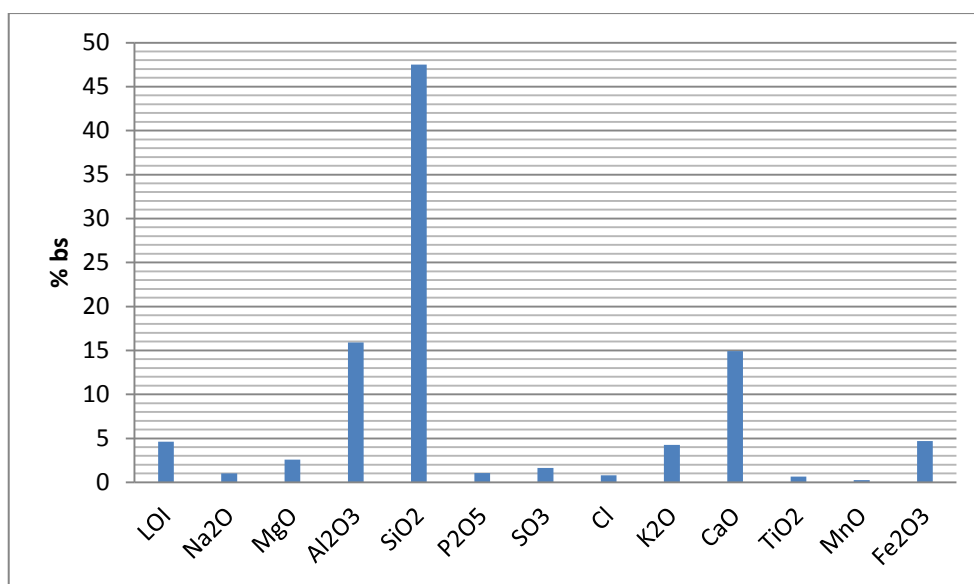


Figura 7 - Percentagem de elementos maioritários na forma de óxidos, em base seca, presentes na cinza.

Através do gráfico da Figura 7, podemos observar que os elementos maioritários, estão na forma de óxidos sendo os mais abundantes SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃.

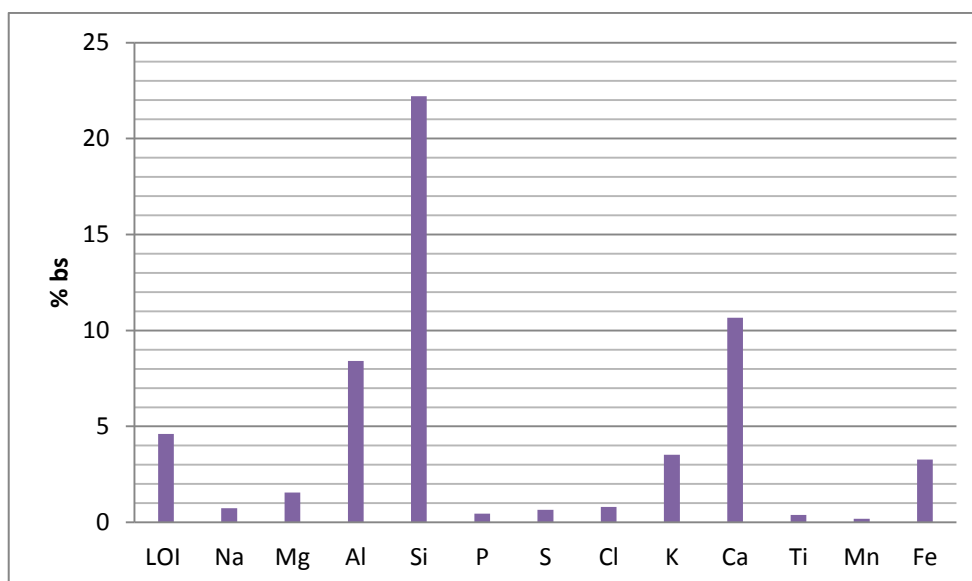


Figura 8 - Percentagem de elementos maioritários, em base seca, presentes na cinza utilizada no estudo.

Observando a Figura 8 constata-se que os elementos com maior concentração são Si, Ca, Al, K e Fe. Pelo contrário na cinza de madeira são mais abundantes, cálcio, potássio e magnésio. Assim verifica-se que a cinza usada incorpora uma grande fração de alumino-silicatos provavelmente com origem em solo misturado na biomassa. O teor elevado de silício e de alumínio está relacionado com a presença destes minerais no combustível, devido ao processo de abate e transporte.

Outro aspecto importante a ter em conta é a concentração de metais pesados presentes nas cinzas produzidas. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos na medição das concentrações de alguns metais pesados (Tarelho et al.,2012).

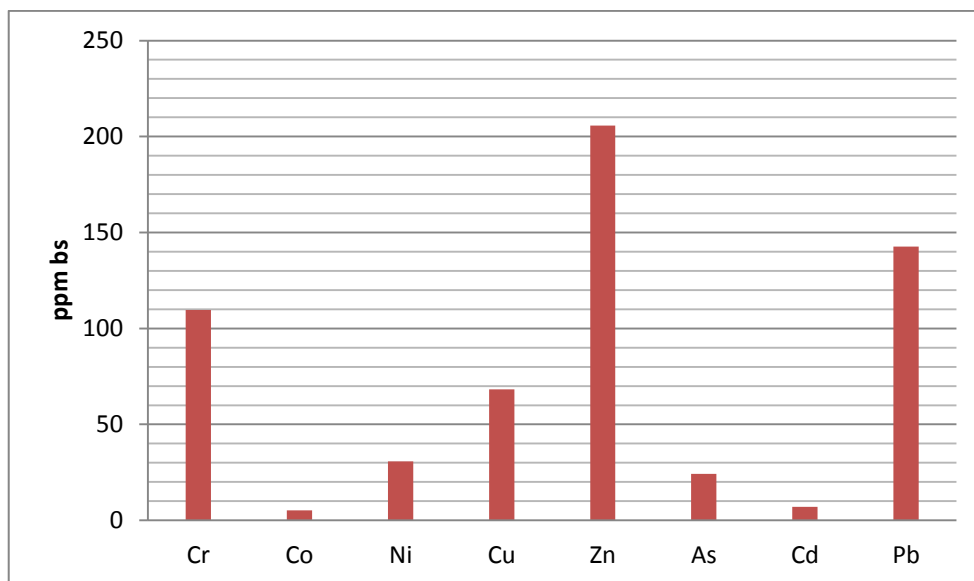


Figura 9 - Concentração de alguns metais pesados, em base seca, encontrados na cinza utilizada no estudo.

Os metais pesados com concentração mais elevada são Zn, Pb e Cr. A sua concentração é importante pois a legislação impõe limites de concentração para estes metais. Assim, comparando com os valores definidos, observa-se que as concentrações estão dentro dos parâmetros permitidos.

A solubilidade dos elementos em água foi observada através da preparação de lixiviados de cinza. Os lixiviados de cinza permitiram também a medição do pH e da condutividade. Os resultados da medição do pH e condutividade em lixiviados obtidos agitando 10 g de cinza em 100 mL de água destilada são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados obtidos na determinação do pH e condutividade nos lixiviados de cinza.

	L_Ci1	L_Ci2	L_Ci3
pH	12,5	12,4	12,5
Condutividade [ms/cm]	11,79	11,81	11,8

Os resultados obtidos revelam que a cinza tem elevada condutividade e um pH alcalino elevado, acima de 12, tal como era esperado.

3.2 Caracterização do Solo

3.2.1 Capacidade de campo

A capacidade de campo foi determinada a partir de uma coluna de solo recolhida na parcela não sujeita a qualquer tratamento. A coluna de solo recolhida foi saturada em água por imersão e deixou-se drenar durante 72 horas. O resultado da determinação é apresentado na tabela 8. O valor obtido é característico de solos francos.

Tabela 8 - Resultado da determinação da capacidade de campo na amostra recolhida.

Amostra	Capacidade de Campo [%]
C4B	38,60

A textura do solo e a presença de matéria orgânica determinam a capacidade de um solo para reter água. A presença de matéria orgânica aumenta a capacidade de campo dos solos devido à sua capacidade de atracção. Solos argilosos compostos por pequenas partículas disponibilizam uma maior área de superfície comparativamente aos solos arenosos, possibilitando uma maior capacidade de retenção de água.

3.2.2 Teor em Voláteis

O teor em voláteis foi determinado através da calcinação, em mufla a 550°C, de amostras de solo. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da determinação do teor em voláteis nas amostras de solo recolhidas.

Amostra	Teor em voláteis (%)	Teor em voláteis médio (%)
S1B1	8,17	8,45
S1B2	8,42	
S1B3	8,75	
S2B1	8,26	8,16
S2B2	8,01	
S2B3	8,22	

Os resultados obtidos para as duas amostras não revelam diferenças significativas no teor em voláteis determinado, que ronda os 8%. No entanto, o valor obtido por este método é uma estimativa sujeita a erro uma vez que, devido à temperatura de 550°C, inicia-se a destruição de carbonato que possa existir na amostra e alguns minerais perdem a água estrutural ou grupos hidroxilo, inflacionando o teor de matéria orgânica (Schumacher,2002).

3.2.3 Teor de Humidade e Matéria seca

A determinação do teor de humidade (WH₂O) e matéria seca (Wdm) foi feita através da secagem das amostras em estufa a 105°C. Os resultados obtidos para as amostras de solo recolhidas no dia 13 de fevereiro de 2013 na parcela não tratada (SxBx) com cinza e para as amostras de solo nas colunas dos ensaios de laboratório (Cxxx) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da determinação de teor de humidade e matéria seca. Wdm [%] btq – percentagem de peso seco em base húmida; WH₂O [%] bs – percentagem de humidade em base seca

Amostra	Wdm [%] btq	WH ₂ O [%] bs	Wdm médio [%] btq	WH ₂ O [%] bs
S1B1	71,88	39,12	72,22	38,47
S1B2	72,24	38,43		
S1B3	72,53	37,87		
S2B1	76,19	31,25	76,03	31,53
S2B2	76,03	31,53		
S2B3	75,87	31,81		
C1B	73,89	35,34	73,89	35,33
C2B	73,52	36,02		
C3B	74,28	34,63		
C1T1	74,28	34,62	73,44	36,19
C2T1	72,59	37,76		
C1T2	74,88	33,55	76,15	31,35
C2T2	77,43	29,15		

3.2.4 Fração Grosseira

A fração grosseira de um solo é a fração cujo tamanho das partículas é superior a 2 mm. A fração de dimensões superiores a 2 mm é importante pois afeta o comportamento do solo e o crescimento das plantas. Se presente em grande proporção a disponibilidade de água é mais baixa, assim como a quantidade de nutrientes assimiláveis.

Para a determinação da fração superior a 2 mm foi utilizado um peneiro de malha de 2 mm e os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultado da determinação de fração grosseira numa amostra de solo.

Amostra	m total [g]	m <2mm [g]	m >2mm [g]	Fração <2mm [%]	Fração >2mm [%]
S1B	1993	675,32	684,32	49,7	50,3

Através do ensaio observou-se que a percentagem de elementos grosseiros é de cerca de 50%.

3.2.5 Capacidade de troca catiónica (CTC)

A CTC foi determinada nas amostras de solo recolhidas da parcela sem tratamento do ensaio de campo (SxB), assim como nas amostras relativas ao ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo realizada em laboratório (Cxxx).

Os resultados da determinação da CTC total são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da determinação da CTC total através da troca com cobalto.

Amostra	CTC Total [cmol ⁺ /kg]
S1B	0,385
S2B	0,321
C1B	1,210
C2B	2,023
C3B	0,831
C1T1	0,831
C2T1	0,576
C1T2	1,336
C2T2	0,958

Os resultados obtidos para a CTC total apresentam uma elevada variabilidade entre as amostras que não permite tirar conclusões sobre a influência da aplicação de cinza. O erro pode estar relacionado com o facto de, aquando da preparação dos balões para medição de cobalto, ter sido necessário recorrer a uma grande diluição da amostra, tendo sido utilizado um volume muito reduzido. Contudo observou-se um grande aumento da CTC total entre as amostras tal como recolhidas e depois da aplicação de água para obter percolado.

O procedimento experimental utilizado permitiu determinar a contribuição para a CTC efetiva das bases de catiões trocáveis e da acidez trocável. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da determinação de catiões trocáveis e CTC efetiva.

Amostra	[Ca] [cmol+/kg]	[Mg] [cmol+/kg]	[K] [cmol+/kg]	[Fe] [cmol+/kg]	[Mn] [cmol+/kg]	[Al] [cmol+/kg]	[Na] [cmol+/kg]	CTC efetiva [cmol+/kg]
S1B	0,226	0,069	0,141	0,005	0,045	1,286	0,177	1,941
S2B	0,158	0,126	0,060	0,019	0,114	1,044	0,056	1,566
C1B	0,077	0,069	0,078	0,060	0,086	1,492	0,044	1,906
C2B	0,068	0,057	0,074	0,060	0,055	1,286	0,068	1,659
C3B	0,155	0,100	0,100	0,055	0,127	1,504	0,069	2,100
C1T1	0,206	0,093	0,110	0,035	0,150	1,323	0,030	1,945
C2T1	0,211	0,101	0,195	0,035	0,178	1,129	0,030	1,879
C1T2	0,394	0,073	0,139	0,034	0,152	1,226	0,031	2,049
C2T2	0,290	0,114	0,226	0,041	0,056	1,250	0,033	2,010

O cálculo da CTC efetiva foi feito através da soma das bases de troca (Ca, Mg, K e Na) e da acidez trocável (Fe, Al e Mn). Tal como na determinação da CTC total, os resultados da CTC efetiva apresentam uma variabilidade que não permite retirar muitas conclusões. No entanto, pode-se observar que as amostras apresentam concentrações baixas de bases de troca e elevado teor de alumínio. Verifica-se uma maior concentração de Ca, K e Mn, nas amostras de solo sujeitas a tratamento (C1T1, C2T1, C1T2 e C2T2) relativamente às amostras sem tratamento. O catião predominante em todas as amostras de solo é o Alumínio.

Através das bases de troca, da acidez trocável e da CTC efetiva determinada é possível determinar o grau de saturação em bases (GSB) e o grau de saturação em acidez (GSA). O GSB define-se como a relação entre as bases de troca e a CTC efetiva,

enquanto, que a GSA é a relação entre a acidez trocável e a CTC efetiva. Os resultados obtidos para o GSB e GSA são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados da determinação do GSB e GSA.

Amostra	GSB [%]	GSA [%]
S1B	31,1	68,9
S2B	24,9	75,1
C1B	14,0	86,0
C2B	15,5	84,5
C3B	19,7	80,3
C1T1	22,5	77,5
C2T1	28,6	71,4
C1T2	31,1	68,9
C2T2	32,9	67,1

Observando a diferença no GSB entre as amostras de solo recolhidas no campo (S1B e S2B) e as amostras das colunas de solo após aplicação de água e sem tratamento com cinza (C1B,C2B e C3B) verifica-se que a percentagem de saturação de bases diminui cerca de 10 %,o que poderá estar relacionado com a lixiviação de bases de troca pela água de percolação que foi sendo adicionada durante o ensaio e Comparando as colunas de solo sem tratamento e com tratamento verifica-se que há um aumento no GSB quanto maior a carga de cinza aplicada.

3.3 Aplicação de cinza no solo florestal

Após a aplicação de $0,5 \text{ kg/m}^2$ de cinza sobre o solo, procedeu-se à recolha periódica de amostras de água de percolação das parcelas de solo com e sem tratamento, com o intuito de perceber os efeitos dessa mesma aplicação através da comparação dos resultados obtidos nas diferentes parcelas. Na Tabela 15 são apresentadas as datas de recolha das amostras.

Tabela 15 - Data de recolha das amostras de águas de percolação do solo.

Amostragem	Data	Dias Após aplicação de cinza
1	13-02-2013	0
2	27-02-2013	14
3	05-03-2013	20
4	10-03-2013	25
5	23-03-2013	38
6	07-04-2013	53
7	21-04-2013	67
8	01-05-2013	77
9	14-05-2013	90
10	05-06-2013	112

Devido à sua importância na mobilização de elementos da cinza para o solo, registou-se a precipitação pluviométrica ocorrida na área florestal em estudo durante o intervalo de tempo em que o ensaio foi realizado.

Os dados relativos à precipitação pluviométrica diária (Figura 10) e à precipitação pluviométrica diária acumulada (Figura 11) vão permitir relacionar a queda de chuva com os resultados obtidos para as amostras que, periodicamente, foram recolhidas.

Por forma a facilitar a interpretação dos resultados, os dados relativos à precipitação pluviométrica estão representados em função do tempo decorrido após a aplicação de cinza no solo.

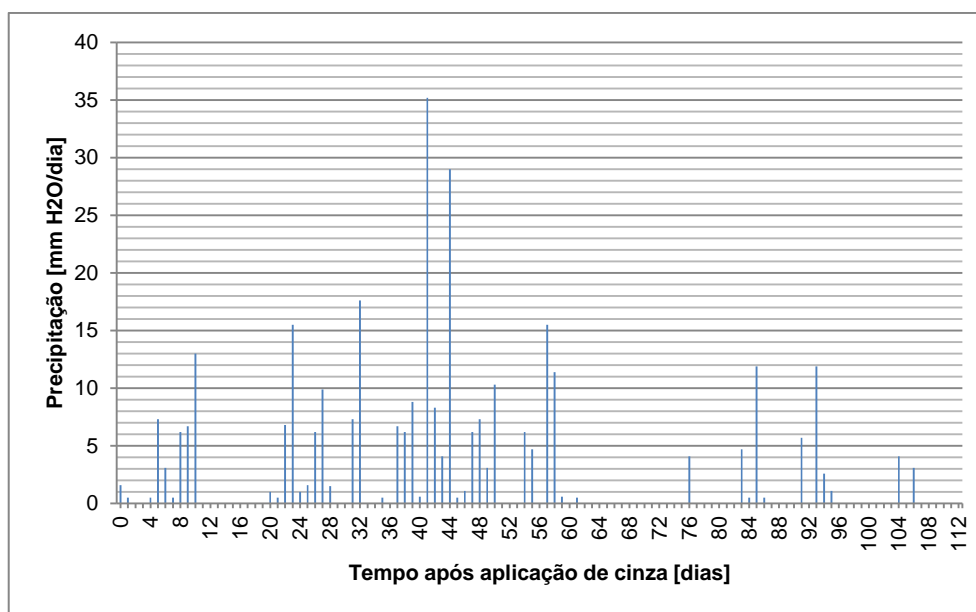


Figura 10 – Precipitação pluviométrica diária registada ao longo do tempo do ensaio.

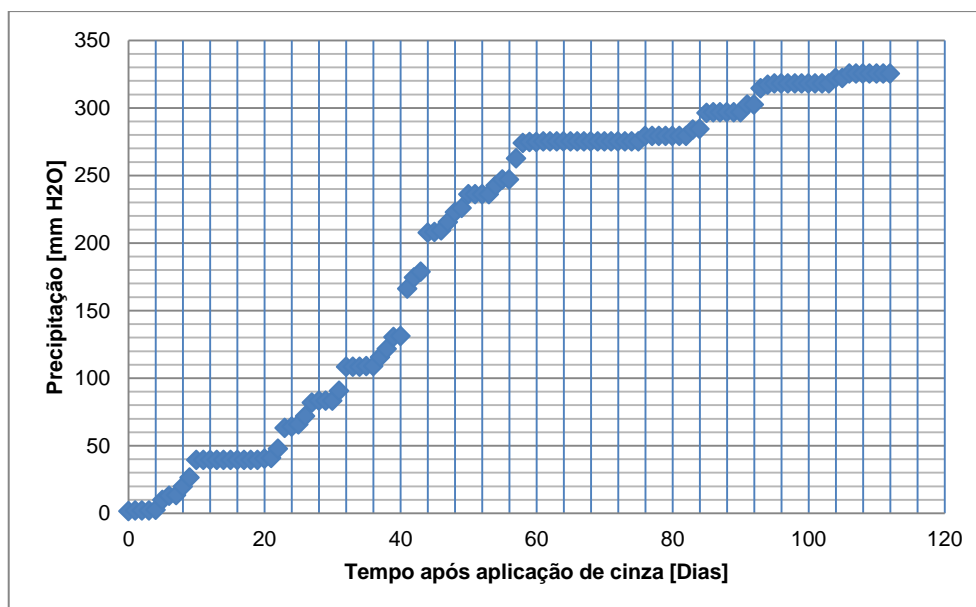


Figura 11 - Precipitação pluviométrica diária acumulada registada ao longo do tempo do ensaio.

A observação das Figuras 10 e 11 permitem identificar os períodos de tempo em que a precipitação pluviométrica foi mais intensa e os períodos em que foi mais reduzida. Nota-se que nos 60 dias após o tratamento ocorreu uma precipitação total de 270 mm.

Observou-se que foi durante o período entre o dia 20 e o dia 61 do ensaio que a precipitação foi mais intensa (cerca de 235 mm H₂O). O período mais longo em que não

ocorreu precipitação foi entre o dia 62 e o dia 75. A precipitação máxima diária (35,1 mm) foi registada no dia 41 do ensaio.

3.3.1 pH e condutividade no solo e na água de percolação

O pH influencia a comunidade biótica dos solos, condicionando a disponibilidade de nutrientes. Solos com pH baixo são pobres em bases e têm elevado teor de alumínio. O pH das amostras de solo recolhidas na parcela de solo sem tratamento (S1B e S2B) foi determinado através do procedimento de lixiviação com H₂O e CaCl₂. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados da determinação de pH nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	pH
L_S1B_H2O	4,61
L_S2B_H2O	5,02
L_S1B_CaCl2	4,24
L_S2B_CaCl2	4,16

Os resultados obtidos indicam que o solo em estudo é um solo ácido, possuindo um pH inferior a 5. A determinação da CTC já havia demonstrado que o solo possuía elevado teor de alumínio e baixo teor em bases. O solo pode ser classificado como muito fortemente ácido (pH entre 4,5-5,0) e extremamente ácido (pH entre 3,5-4,4) segundo a NCRS do USDA.

O pH das amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento foi determinado à medida que as amostras foram sendo recolhidas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17 e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 12.

Tabela 17 - Resultados da determinação de pH nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	pH									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AB	4,58	4,52	4,5	4,7	4,70	4,53	4,81	4,7	4,67	4,82
AT	5,3	5,33	5,2	5,65	5,57	5,24	5,19	5,5	5,55	5,46
AG				4,9	5,04	4,52	4,64	5,05	5,57	

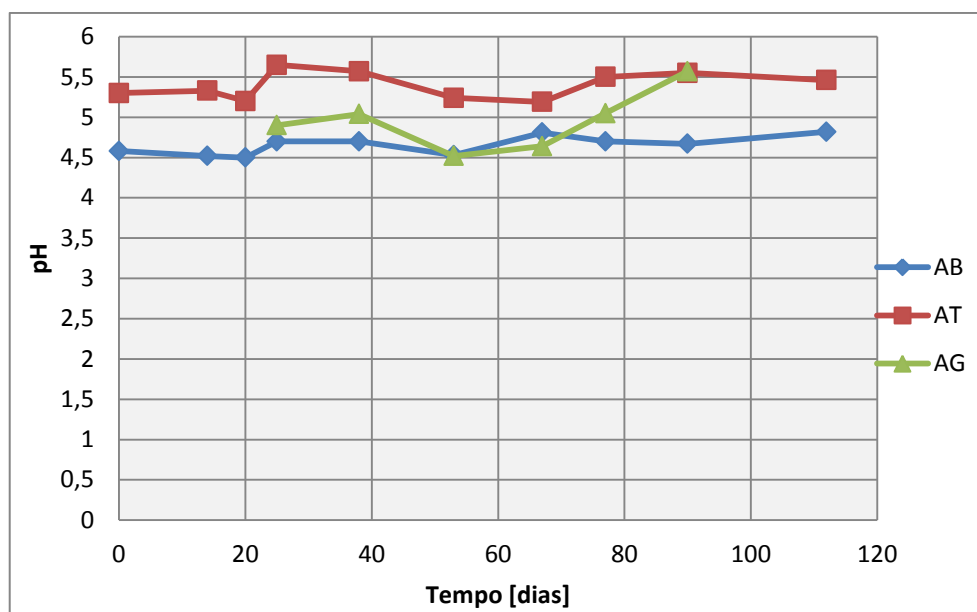


Figura 12 - Variação de pH nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Observando a variação do pH nas águas de percolação das duas parcelas é notório o pH mais elevado nas amostras AT, referentes à parcela onde foi aplicada cinza, provavelmente em consequência da lixiviação de elementos presentes na composição das cinzas. O pH nas amostras AB foi sempre inferior relativamente às amostras AT e variou entre 4,5 e 4,82, enquanto que o pH nas amostras AT variou entre 5,19 e 5,65.

A condutividade é uma medida da quantidade de sais solúveis existentes numa dada amostra. Quanto maior a condutividade maior a concentração de sais solúveis existente na amostra. Os resultados da determinação da condutividade nos lixiviados de solo e nas águas de percolação são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Resultados da determinação de condutividade nos lixiviados de solo com água.

Amostra	Condutividade [μS/cm]
L_S1B_H2O	32,9
L_S2B_H2O	33,1

Tabela 19 - Resultados da determinação de condutividade nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Condutividade [$\mu\text{S/cm}$]										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AB	124,5	124,4	124,8	126,1	125,3	121,5	124	126,7	127,7	131,1
AT	131,9	139,1	141,5	134,2	134,2	121	130,3	161,8	141,4	152,9
AG				124,3	122,9	116,8	118,9	122,3	123,4	

Na Figura 13 é apresentada a variação da condutividade nas amostras de águas percolação recolhidas nas parcelas com e sem tratamento, ao longo do tempo.

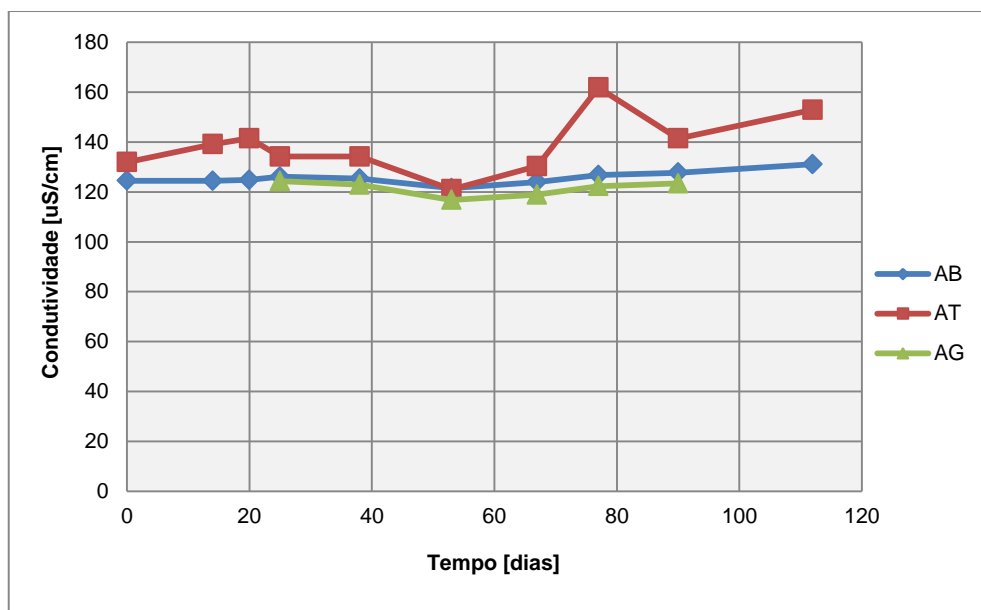


Figura 13 - Variação de condutividade nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Verificou-se que a condutividade elétrica é mais elevada nas amostras AT, recolhidas na parcela de solo com cinza, do que nas amostras AB, da parcela sem tratamento. O valor máximo registado de condutividade nas amostras AB foi de 131,1 $\mu\text{S/cm}$, enquanto que o valor máximo registado nas amostras AT foi de 161,8 $\mu\text{S/cm}$. As amostras AT tiveram condutividade superior às amostras AB e AG ao longo de todo o ensaio.

3.3.2 Iões nos lixiviados do solo e na água de percolação

A determinação do ião cloreto (Cl^-) no solo foi feita a partir de um lixiviado de solo com água, através de um eletródio seletivo de ião cloreto.

A reta de calibração obtida através da medição dos padrões de ião cloreto é apresentada no ponto A do Anexo III.

O ião cloreto tem uma solubilidade elevada e é facilmente lixiviado pela água da chuva. Os valores de concentração de ião cloreto obtidos nos lixiviados e nas águas de percolação são apresentados nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Resultados da determinação de ião cloreto nos lixiviados de solo com água.

Amostra	Cl [mg/kg solo]
LS1B1_H2O	4,4
LS1B2_H2O	5,0

Tabela 21 - Resultados da determinação de ião cloreto nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	Concentração de Cl^- [ppm]							
	1	2	3	4	5	6	7	8
AB	3,0	3,2	3,2	2,6	2,4	4,2	4,0	3,8
AT	4,0	4,4	4,5	4,6	3,7	4,0	5,4	4,5
AG				3,4	2,5	4,0	4,4	3,9

Na Figura 14 está representada a variação de concentração de ião cloreto, nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento, ao longo do tempo.

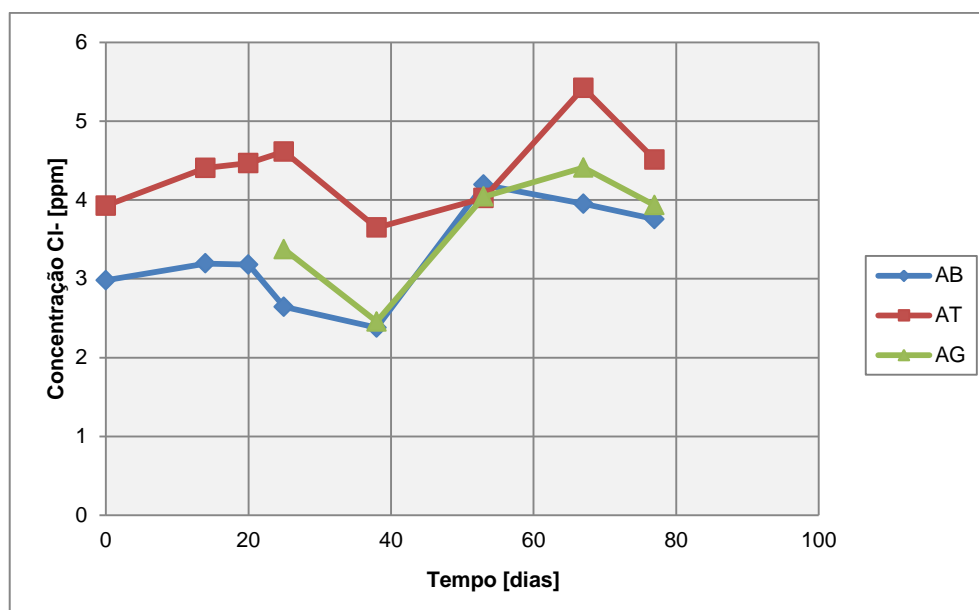


Figura 14 - Variação da concentração de íon cloreto nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Observou-se que a concentração de íon cloreto é mais elevada nas amostras AT, referentes à parcela com cinza, ao longo de quase todas as amostragens. No entanto, desde a 1ª amostragem que se verifica uma maior concentração nas amostras AT, não se podendo afirmar que a diferença de concentração entre as duas parcelas seja devido à cinza aplicada. Entre a 5ª e a 6ª amostragem, correspondente ao período de precipitação mais intensa, verificou-se um aumento elevado em todas as amostras, comprovando a elevada solubilidade e a facilidade na lixiviação do íon cloreto.

A determinação do íon nitrato e do azoto total foi feita através do método de redução em coluna de cádmio, seguido de desenvolvimento de cor e medição da absorvância a um comprimento de onda de 543 nm.

As retas de calibração obtidas a partir da medição da absorvância nos padrões são apresentadas no ponto 2 do Anexo III.

Os resultados da concentração de íon nitrato e azoto total nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados da determinação de Nitrato e Azoto total nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com e sem tratamento.

Amostra	Azoto total [mg/L]	Nitrato [mg/L]
A1B	1,1	0,2
A2B	1,4	0,6
A3B	1,1	1,4
A4B	2,3	1,9
A5B	1,1	1,8
A6B	1,3	1,5
A7B	1,0	1,6
A8B	1,0	1,5
A9B	2,2	1,5
A1T	0,1	0,1
A2T	0	0
A3T	0,0	0
A4T	0,1	0,1
A5T	0,2	0
A6T	0,6	0
A7T	0,1	0
A8T	0,1	0
A9T	0	0
A4G	2,4	2,6
A5G	1,0	2,2
A6G	2,5	2,6
A7G	1,0	2,4
A8G	1,0	2,1
A9G	2,2	2,0

A cinza não possui azoto na sua constituição. No entanto a aplicação de cinza no solo pode resultar no aumento da nitrificação devido ao aumento do pH.

Verificou-se que tanto em termos de ião nitrato como em termos de azoto total a concentração é superior nas amostras de água de percolação relativas à parcela de solo sem tratamento. Seria de esperar uma maior concentração de azoto total relativamente ao ião nitrato, o que não se verificou em todas as amostras, provavelmente devido a erros analíticos. Nas amostras da parcela onde foi aplicada cinza a concentração de azoto total e nitrato é consideravelmente mais baixa do que na parcela onde não foi aplicada cinza. Observa-se que as concentrações de ião nitrato e azoto total nas amostras da parcela onde foi aplicada cinza são baixas e em alguns casos até iguais a zero. Esta diferença pode estar relacionada com o facto de a poça onde é recolhida a água de percolação do solo da parcela sem cinza, ser mais profunda e poder receber

águas provenientes de campos agrícolas situados a montante do terreno em estudo como já tinha observado Pires (2012).

A determinação de metais (Ca, Mg, K, Mn, Fe, Al e Na) nas águas de percolação foi feita através do método de espectrofotometria de absorção e emissão atómica. Na determinação de Ca, Mg, Mn, Fe e Al recorreu-se à espectrofotometria de absorção atómica e para a determinação de K e Na recorreu-se à espectrofotometria de emissão atómica.

As retas de calibração obtidas através da medição dos padrões são apresentadas nos pontos C, D, E, F, G, H e I do Anexo III.

Os resultados obtidos na determinação da concentração de cálcio nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 23 enquanto que a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 15.

Tabela 23 - Resultados da determinação de Cálcio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

		Concentração Ca [ppm]								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB		0,8	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6
AT		0,5	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,7	0,5	0,6
AG					0,6	0,6	0,5	0,7	0,6	0,6

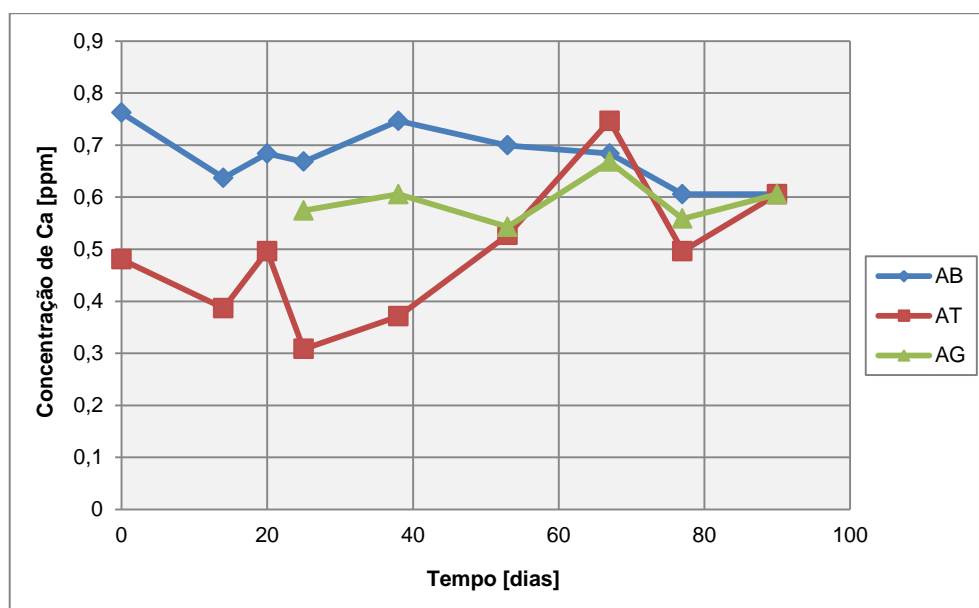


Figura 15 - Variação de concentração de cálcio ao longo do tempo do ensaio, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Observa-se que inicialmente a concentração de cálcio nas amostras AB é mais elevada do que nas amostras AT. A concentração de Ca nas amostras AB foi sofrendo uma pequena variação ao longo do tempo. No entanto, nas amostras AT verificou-se uma maior variação, ocorrendo um aumento significativo entre a 4ª e a 7ª amostragem, referente ao período de maior intensidade na precipitação, não se verificando este aumento nas amostras AB. Na 8ª amostragem verificou-se uma descida na concentração de cálcio nas amostras AT, sendo que no período entre a 7ª e a 8ª amostragem não ocorreu precipitação, o que indica que o aumento da concentração de Ca se deve à lixiviação lenta de Ca a partir da cinza de biomassa aplicada. O aumento de Ca na água de percolação da parcela com tratamento reflete o efeito da aplicação de cinza, caracterizada pela grande quantidade de Ca.

Os resultados obtidos na determinação de magnésio nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 24 enquanto que a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 16.

Tabela 24 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

		Concentração Mg [ppm]								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB		4,4	4,3	4,1	3,9	4,0	4,3	4,4	4,3	4,4
AT		4,4	5,1	5,5	5,0	4,9	4,7	4,7	5,2	5,4
AG					3,9	4,0	2,9	3,7	3,6	4,1

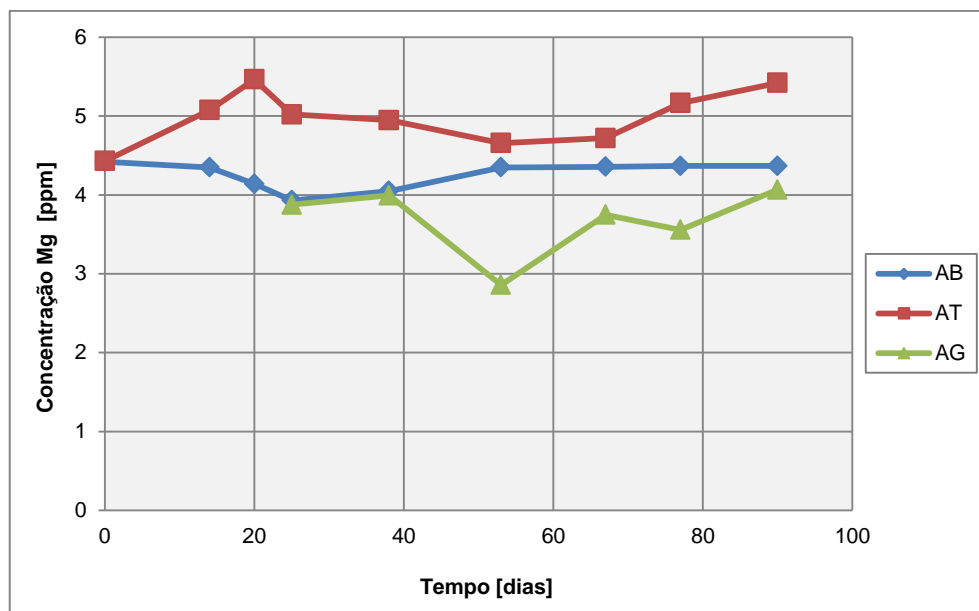


Figura 16 - Variação de concentração de magnésio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Na primeira amostragem a concentração de Mg nas águas de percolação das duas parcelas era igual. Ao longo das amostragens foi-se verificando um aumento na concentração de Mg nas amostras AT relativamente às amostras AB, embora a diferença nas concentrações não seja muito elevada. O aumento pode ser explicado pela presença de magnésio na cinza aplicada. Em solos ácidos os iões não se ligam aos colóides com a mesma facilidade, admitindo-se a ordem $Al^{3+} \gg Ca^{2+} > Mg^{2+} \gg K^+ > NH_4^+ > Na^+$ de acordo com o número de carga e raio iónico (Fonseca, 2000). Assim, nem todo o magnésio presente na cinza é adsorvido pelo solo, sendo lixiviado com a água da chuva mais rapidamente que o cálcio.

Os resultados obtidos na determinação da concentração de potássio nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 25 enquanto que a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 17.

Tabela 25 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	Concentração K [ppm]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB	0,1	0,8	0,2	0,2	0,0	1,0	0,3	0,2	0,2
AT	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5	0,8	0,1
AG				0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1

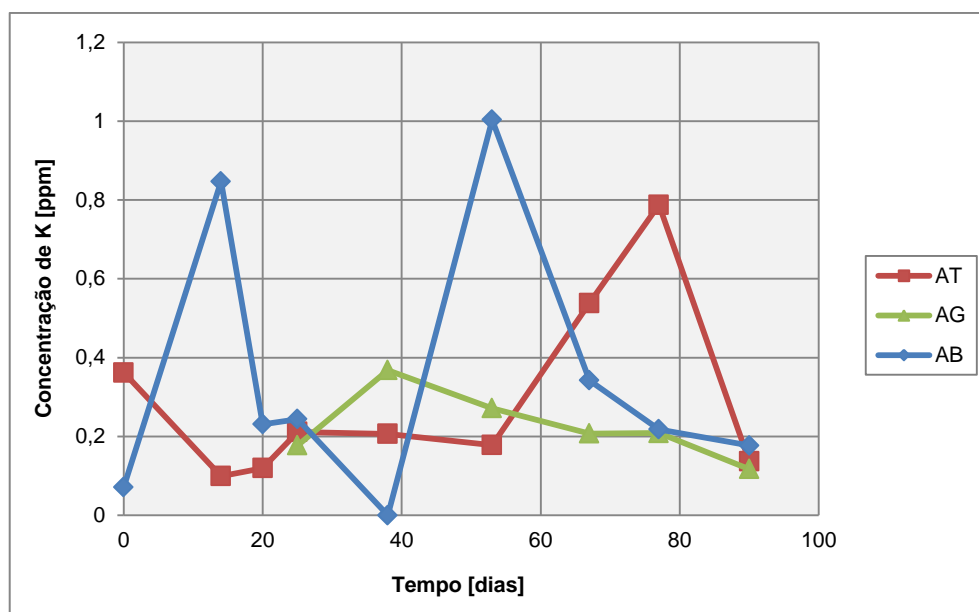


Figura 17 - Variação de concentração de potássio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo do ensaio, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Os resultados obtidos na determinação da concentração de potássio nas amostras recolhidas são bastante variáveis, não permitindo observar nem uma tendência na concentração entre as diferentes parcelas, nem uma tendência na concentração ao longo do tempo. Note-se contudo que as concentrações são baixas, indicando baixa lixiviação deste elemento na água de percolação.

Os resultados obtidos na determinação da concentração de manganês nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 26 enquanto que a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 18.

Tabela 26 - Resultados da determinação de Manganês nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	Concentração Mn [ppm]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
AT	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4
AG				0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2

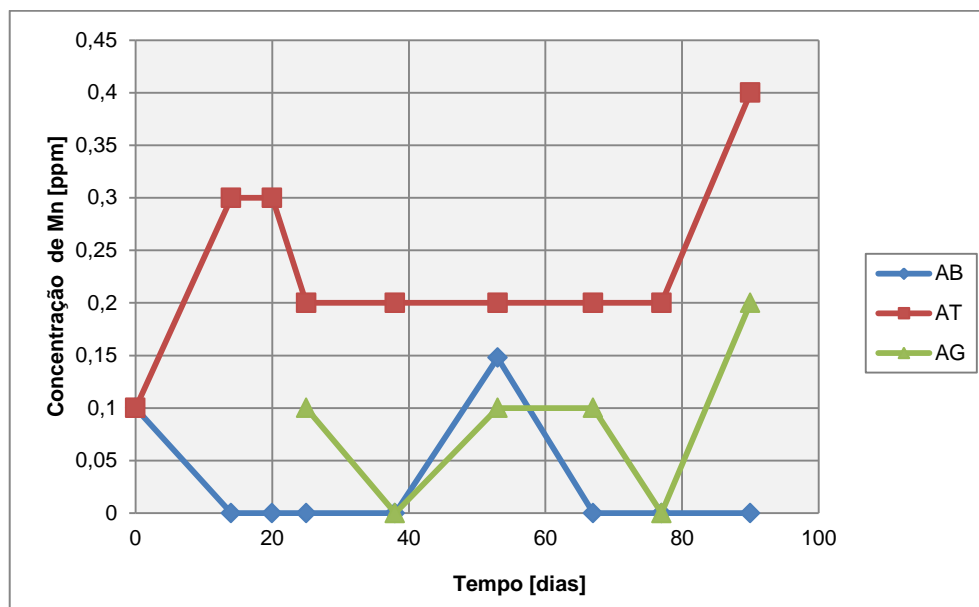


Figura 18 - Variação de concentração de manganês nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Observa-se que a concentração de Mn nas amostras AT é superior à concentração de Mn nas amostras AB, em todas as amostragens. Verificou-se que a concentração de Mn nas águas de percolação da parcela com cinza aumentou após a sua aplicação.

Os resultados obtidos na determinação da concentração de ferro nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	Concentração Fe [ppm]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB	0,2	0	0	0	0	4,2	0	0	0
AT	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AG				0	0	0	0	0	0

À exceção da 1ª e 6ª amostragem da parcela de solo sem tratamento, verificou-se que a concentração de ferro nas águas de percolação era inexistente, portanto não é lixiviado na água de percolação.

Os resultados obtidos na determinação da concentração de alumínio nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	Concentração Al [ppm]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AG				0	0	0	0	0	0

Verifica-se que não há presença de alumínio em qualquer uma das amostras recolhidas.

Os resultado obtidos na determinação da concentração de sódio nas amostras de água de percolação das parcelas com e sem tratamento são apresentados na Tabela 29 enquanto que a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 19.

Tabela 29 - Resultados da determinação de Sódio nas amostras de águas de percolação do solo recolhidas, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

	Concentração Na [ppm]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AB	16,9	17,0	17,3	18,3	17,0	17,7	17,0	17,2	18,7
AT	18,2	19,0	19,3	18,9	17,6	17,0	19,6	18,4	19,6
AG				17,8	17,8	15,9	16,9	17,5	16,7

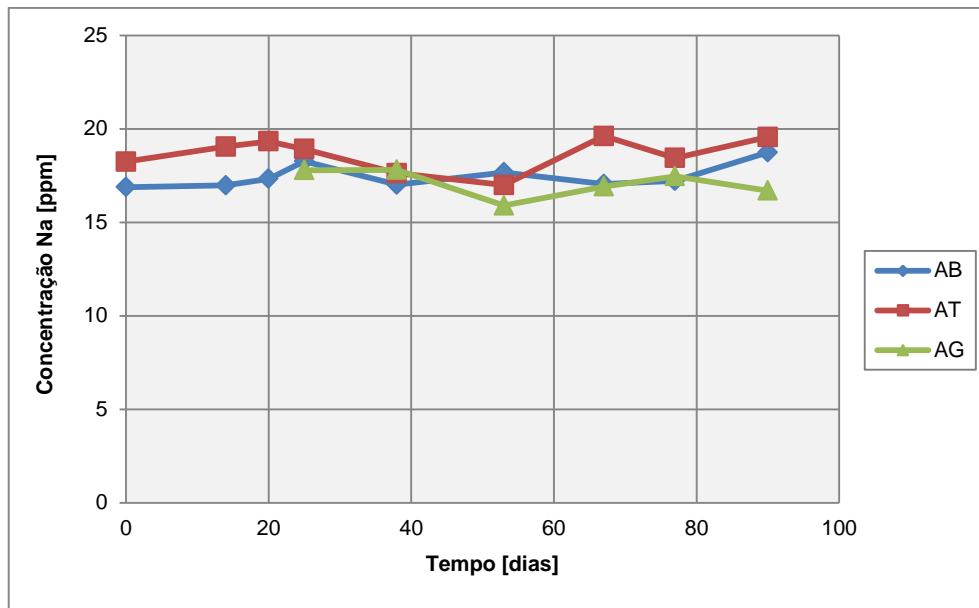


Figura 19 - Variação de concentração de sódio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas parcelas com (AT) e sem tratamento (AB e AG).

Os resultados obtidos mostram que a concentração de sódio é ligeiramente mais elevada nas amostras AT relativamente às amostras AB, excepto na 6ª amostragem. No entanto, a concentração mais elevada de sódio na água de percolação da parcela com cinza, já se verificava na 1ª amostragem. Verifica-se que o sódio, ao contrário do potássio, é facilmente lixiviado do solo.

Foi também determinada a concentração de metais lixiviados do solo por água. O procedimento de lixiviação foi adaptado da norma ISO/TS 21268 – 2:2007 e encontra-se descrito no ponto 4 do Anexo I. A norma define como lixiviante uma solução de cloreto de cálcio, mas devido ao facto de se ter que determinar ião cloreto e o cálcio, foi também realizada a lixiviação com H₂O destilada. A utilização de cloreto de cálcio como lixiviante permite a minimização da lixiviação de matéria orgânica dissolvida e da defloculação de argila e matéria orgânica. A lixiviação foi realizada com uma razão L/S de 10 L por kg de matéria seca a 105°C da fração de solo menor que 2 mm. A agitação foi realizada durante 6 horas. Após 24h de sedimentação foi extraído o sobrenadante e centrifugado a durante 15 minutos a 2500-3000 rotações por minuto.

Tabela 30 - Resultados da medição de cálcio, magnésio, potássio, manganês, ferro, sódio e alumínio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Ca [mg/kg solo]	Mg [mg/kg solo]	K [mg/kg solo]	Mn [mg/kg solo]	Fe [mg/kg solo]	Na [mg/kg solo]	Al [mg/kg solo]
LS1B1_H2O	124,3	7,5	18,7	28,9	26,6	35,2	24,9
LS1B2_H2O	58,2	3,8	27,1	18,1	9,3	52,0	0,0
LS1B1_CaCl2		20,8	31,7	51,7	0,0	52,3	0,0
LS1B2_CaCl2		29,9	27,4	30,9	0,0	35,1	0,0

No final do ensaio de campo não foram recolhidas amostras de solo não se podendo comparar o efeito de aplicação de cinza na composição do solo. Os elementos presentes em maior concentração nos lixiviados são o cálcio, sódio e manganês. O ferro e o alumínio não foram detetados no lixiviado com cloreto de cálcio, concluindo-se que a concentração detetada no lixiviado com água resulta da desfloculação de argila e matéria orgânica, resultando na libertação de colóides contendo Al e Fe.

3.4 Aplicação de cinza em colunas de solo no laboratório

O ensaio realizado com colunas de solo no laboratório consistiu na aplicação de cinza, em diferentes cargas, seguindo-se a aplicação de água de forma a obter a água de percolação do solo e perceber o efeito da cinza na sua composição. Para isso foi também aplicada água em colunas onde não foi aplicada cinza.

O pH da água de percolação das colunas foi sendo medido periodicamente. As datas de medição do pH na água de percolação das colunas são apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31 - Data de medição do pH nas amostras de água de percolação das colunas.

Amostragem	Data
1	15-Abr
2	22-Abr
3	29-Abr
4	07-Mai
5	14-Mai

3.4.1 pH e condutividade no solo e água de percolação

Os resultados da determinação do pH na água de percolação das colunas são apresentados na Tabela 32 e a sua variação ao longo do tempo do ensaio está representada na Figura 20.

Tabela 32 - Resultados da determinação de pH da água de percolação recolhida das colunas de solo.

	pH				
	1	2	3	4	5
A_C1B	4,9	4,92	4,4	4,95	4,29
A_C2B	3,77	4,03	3,01	3,97	3,95
A_C3B	4,38	4,53	3,48	4,31	3,98
A_C1T1	4,02	4,12	3,52	4,59	4,15
A_C2T1	5,01	4,61	3,23	4,35	4,21
A_C1T2	3,93	4,16	3,29	3,89	4,02
A_C2T2	4,1	4,27	4,24	4,32	4,46

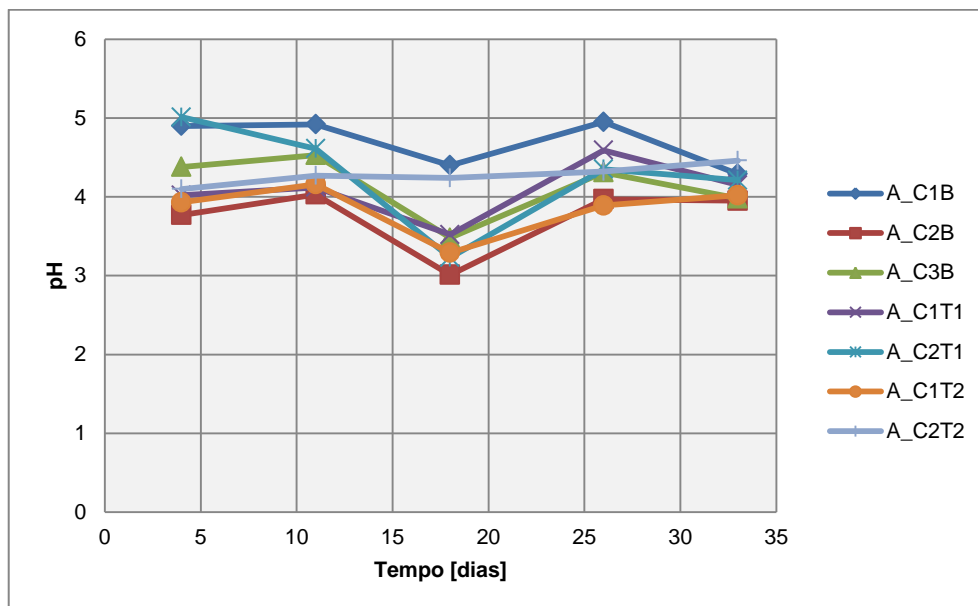


Figura 20 - Variação de pH ao longo do tempo nas amostras de água de percolação das colunas com e sem tratamento.

Os valores de pH medidos nas águas de percolação das colunas de solo apresentam valores variáveis embora não se observe uma tendência entre a água das colunas de solo com tratamento e sem tratamento. O pH medido nas águas de

percolação variou entre 3,23 e 5,01. À exceção da amostra A_C1B, o valor mínimo de pH foi observado na 3ª amostragem, que foi efetuada no final da semana 3. Com o aumento da presença de elementos provenientes da cinza de biomassa seria de esperar um decréscimo no pH da água de percolação e um aumento do pH do solo, devido à libertação de iões ácidos e adsorção de catiões.

A determinação da condutividade na água de percolação das colunas de solo foi sendo feita à medida que a água era recolhida. Os resultados da determinação da condutividade da água de percolação recolhida das colunas de solo são apresentados na Tabela 33 e a sua variação ao longo do tempo do ensaio está representada nas Figuras 21, 22 e 23.

Tabela 33 - Resultados da determinação de condutividade da água de percolação recolhida das colunas de solo.

		Condutividade [uS/cm]						
		C1B	C2B	C3B	C1T1	C2T1	C1T1	C2T2
Semana 1		34,2	145	96,5	440	247	975	2240
		53,6	121,4	107,7	344	394	896	1189
		58,9	114,6	109,3	333	345	953	979
Semana 2		55,9	105,1	105,9	328	351	816	931
		62,7	94,7	65,5	312	308	851	872
		71,4	85,7	53,3	302	265	782	789
		73,9	77	83,2	289	212	792	769
		73,7	71,4	82,5	270	198	756	691
Semana 3		72,3	67,1	73,8	543	663	1301	741
		60,1	59	77,7	275	164	593	592
		29,9	59,4	62,5	193	165	507	498
		53,3	58,7	67,4	181	149	430	520
Semana 4		59,3	59,1	66,8	152	145	430	479
		47,6	59,2	70,1	151,2	144,3	451	462
		48,2	69,2	68,3	185,1	154,7	461	517
		57,1	63,2	66,3	160,6	153,5	409	471
		28,6	61,4	67,8	154,8	147,8	386	447
Semana 5		51,3	58,3	67,5	136,7	134,1	335	396
		57,6	57,3	70,4	132,3	130,4	313	395
		49,5	63,4	74,2	145,1	135,9	330	391
		34	53,4	82,3	122,4	114	318	374
		39,4	57	72,3	127,7	117,2	296	368

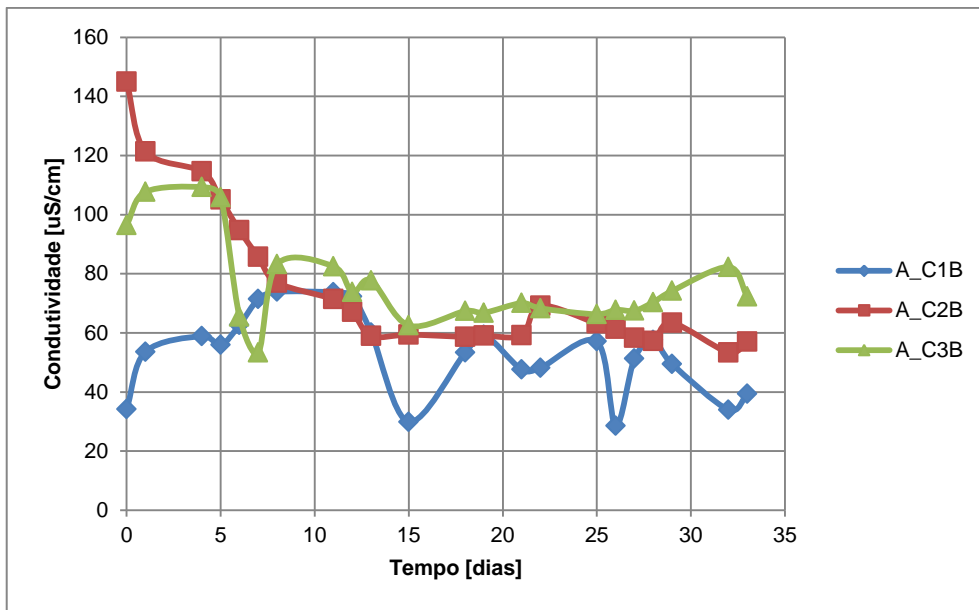


Figura 21 - Variação da condutividade ao longo do tempo nas águas de percolação, nas colunas de solo sem tratamento.

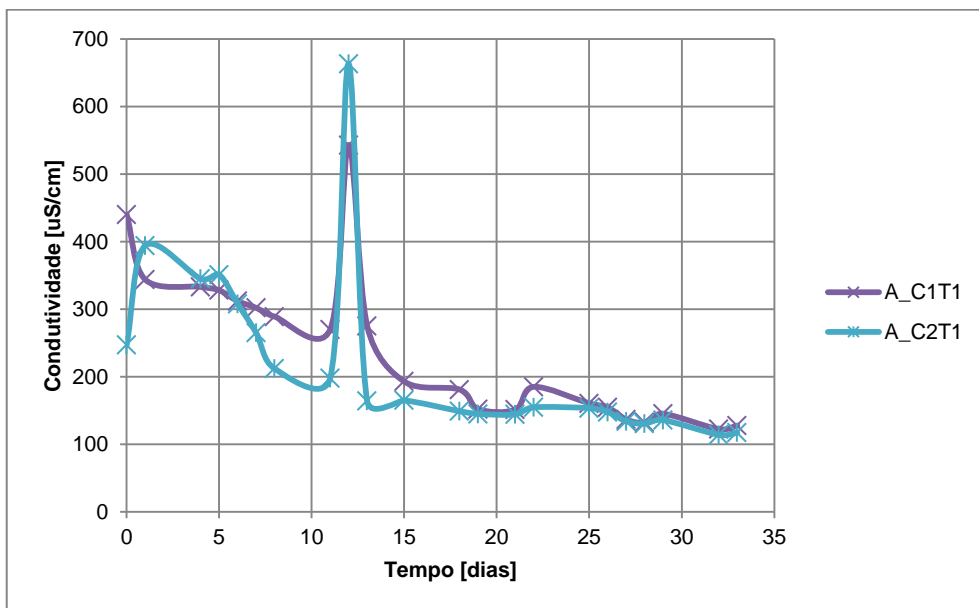


Figura 22 - Variação da condutividade ao longo do tempo nas águas de percolação, nas colunas de solo com tratamento 1.

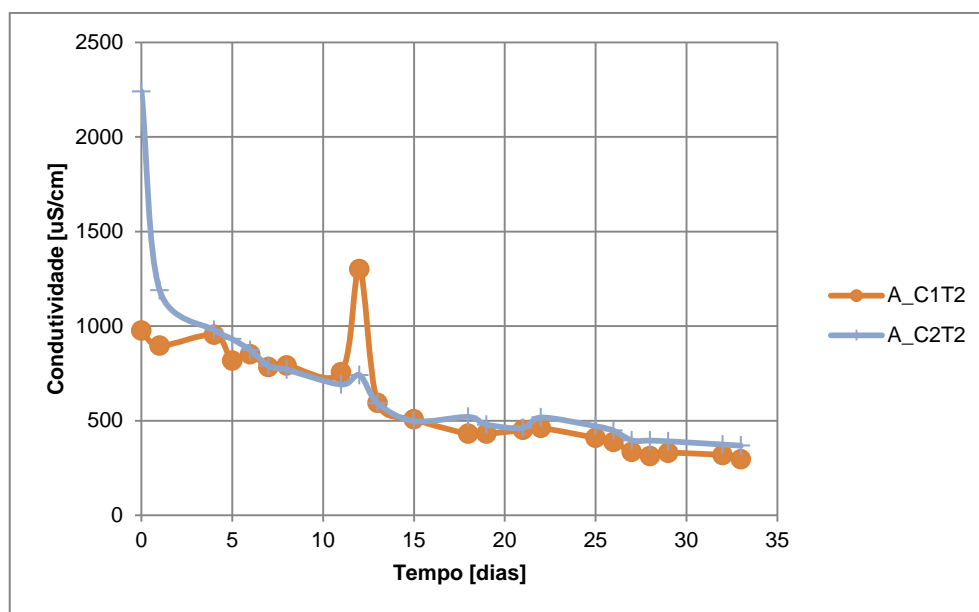


Figura 23 - Variação da condutividade ao longo do tempo nas águas de percolação, nas colunas de solo com tratamento 2.

Observa-se que a condutividade é menor nas colunas sem tratamento e vai aumentando à medida que se aumenta a carga de cinza aplicada. Nas águas de percolação colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) a condutividade variou entre 114 $\mu\text{S/cm}$ e 663 $\mu\text{S/cm}$, enquanto que nas águas de percolação das colunas com tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2) variou entre 296 $\mu\text{S/cm}$ e 2240 $\mu\text{S/cm}$. Nas colunas com tratamento 1 e tratamento 2 observa-se que a condutividade foi descendo ao longo do tempo do ensaio, excepto na semana 3, devido à aplicação excessiva de água num espaço mais curto de tempo o que terá causado maior lixiviação de elementos. Quanto maior a carga de cinza aplicada, maior a condutividade da água que percola o solo em resultado da dissolução de elementos presentes na cinza e da troca de elementos entre os coloides e a solução do solo, ocorrendo um pico após a aplicação de cinza e diminuindo ao longo do tempo.

Na Tabela 34 são apresentados os resultados relativos à determinação de pH e condutividade nos lixiviados do solo das colunas.

Tabela 34 - Resultados da medição de pH e condutividade nos lixiviados do solo das colunas de solo.

Amostra	Réplica	pH	Condutividade [$\mu\text{S/cm}$]
L_C1B	1	4,11	24,1
L_C1B	2	4,09	25,2
L_C1B	3	4,11	25,3
L_C2B	1	3,91	27,3
L_C2B	2	3,91	28,5
L_C2B	3	3,97	27,7
L_C1T1	1	4,1	51,7
L_C1T1	2	4,09	43,8
L_C1T1	3	3,84	43,5
L_C2T1	1	4,39	49,6
L_C2T1	2	4,31	49,7
L_C2T1	3	4,4	49,1
L_C1T2	1	4,03	90,5
L_C1T2	2	3,85	81,3
L_C1T2	3	4,06	87
L_C2T2	1	4,33	71,9
L_C2T2	2	4,29	64,1
L_C2T2	3	4,34	63,9

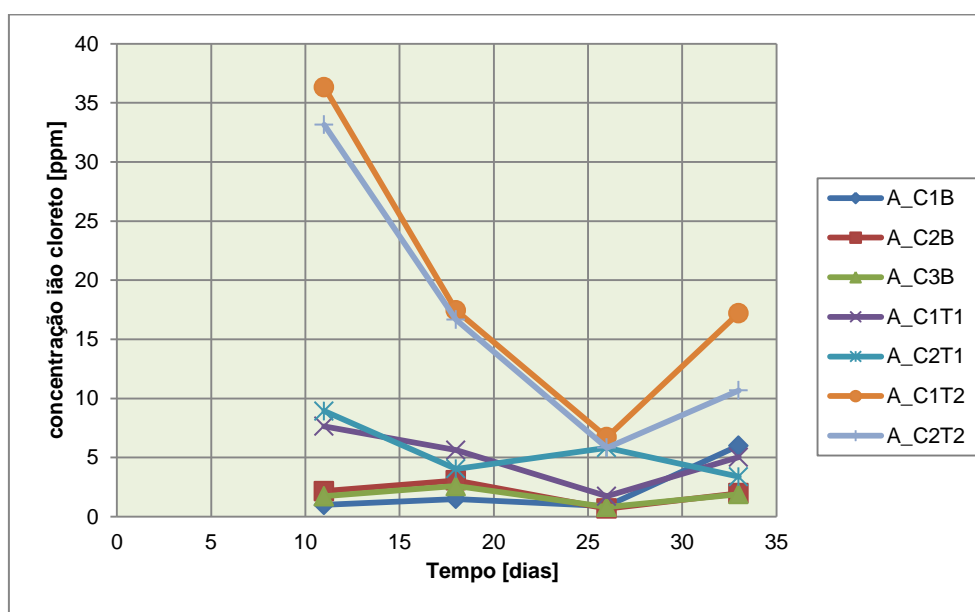
Verifica-se um aumento na condutividade do solo das colunas onde foi aplicada cinza. Nas colunas sem tratamento a condutividade variou entre 24,1 $\mu\text{S/cm}$ e 28,5 $\mu\text{S/cm}$. Nas colunas de solo com tratamento 1 variou entre 43,5 $\mu\text{S/cm}$ e 49,7 $\mu\text{S/cm}$. Nas colunas com tratamento 2, referente à carga de cinza mais elevada, registaram-se as condutividades mais elevadas variando entre 63,9 $\mu\text{S/cm}$ e 90,5 $\mu\text{S/cm}$. Relativamente ao pH, é perceptível um pequeno aumento em duas amostras com tratamentos diferentes (L_C2T1 e L_C2T2) comparando com o pH das colunas de solo sem tratamento. No entanto as réplicas (L_C1T1 e L_C1T2) registam pH na mesma gama que as colunas de solo sem tratamento.

3.4.2 Iões nos lixiviados do solo e água de percolação

Na Tabela 35 são apresentados os resultados relativos à determinação da concentração de ião cloreto na água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 24.

Tabela 35 - Resultados da determinação de íon cloreto nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Cl ⁻ [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	1,0	2,2	1,7	7,6	8,9	36,3	33,1
Semana 2	1,5	3,1	2,6	5,6	4,0	17,5	16,7
Semana 3	0,9	0,7	0,8	1,7	5,8	6,7	5,8
Semana 4	6,0	2,0	1,9	5,0	3,4	17,2	10,7

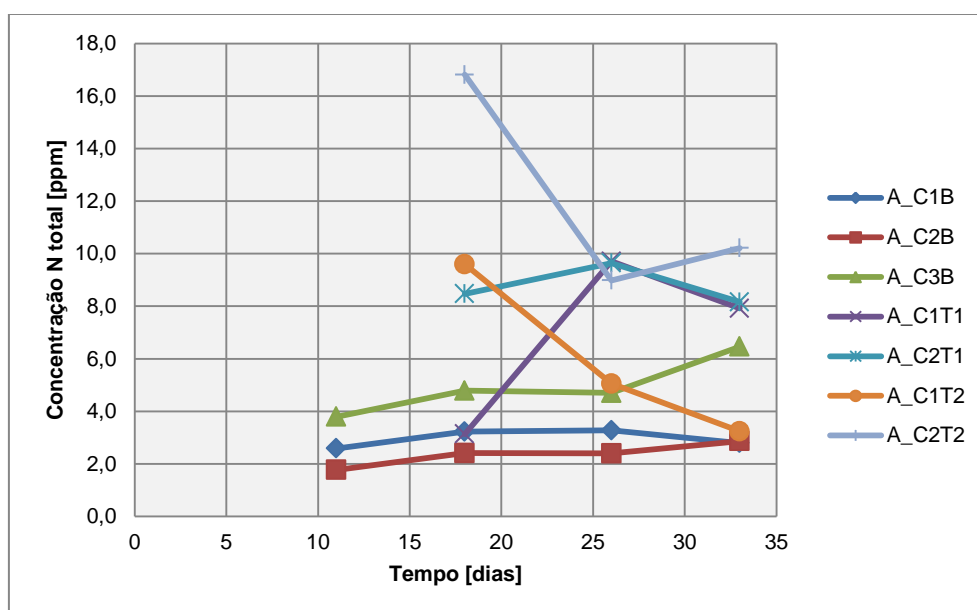
**Figura 24** - Variação da concentração de íon cloreto ao longo do tempo nas amostras de água de percolação das colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

As águas de percolação das colunas de solo sem tratamento (A_C1B, A_C2B e A_C3B) registam valores mais baixos relativamente às amostras de água de percolação das colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) e tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2). As cinzas possuem cloretos na sua composição e devido à facilidade de lixiviação encontram-se numa concentração superior nas amostras de água das colunas onde foi aplicada cinza. Verifica-se também que inicialmente a concentração de cloretos é mais acentuada, diminuindo ao longo do tempo.

Na Tabela 36 são apresentados os resultados relativos à determinação de azoto total nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 25.

Tabela 36 - Resultados da determinação de N total nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração N total [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	2,6	1,8	3,8				
Semana 2							
Semana 3	3,2	2,4	4,8	3,1	8,5	9,6	16,8
Semana 4	3,3	2,4	4,7	9,7	9,6	5,1	9,0
Semana 5	2,8	2,9	6,5	7,9	8,2	3,2	10,2

**Figura 25** -- Variação da concentração de Azoto total ao longo do tempo nas águas de percolação nas colunas de solo sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

O azoto não está presente na composição das cinzas de biomassa, uma vez que é transformado na forma gasosa no decorrer da combustão. No entanto, quando aplicada no solo, a cinza pode aumentar o pH do solo e estimular a nitrificação aumentando a concentração de nitrato no solo. As águas de percolação das colunas de solo sem tratamento (A_C1B, A_C2B e A_C3B) registam valores mais baixos relativamente às amostras de água de percolação das colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) e tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2). Nas águas de percolação das colunas sem tratamento a concentração variou entre 1,8 ppm e 6,5 ppm, enquanto que nas águas das colunas de solo com tratamento a concentração variou entre 3,1 ppm e 16,8 ppm. Os resultados da primeira amostragem das colunas com tratamento não foram considerados devido a um erro na calibração pela qual se obtiveram os resultados.

Na Tabela 37 são apresentados os resultados relativos à determinação de cálcio nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 26.

Tabela 37 - Resultados da determinação de cálcio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Ca [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	1,0	1,6	1,8	14,0	3,2	19,3	29,8
Semana 2							
Semana 3	0,8	0,9	3,4	5,9	1,5	19,5	13,4
Semana 4	1,7	1,4	1,2	3,7	4,2	18,9	7,6
Semana 5	2,8	1,4	1,1	3,5	2,2	18,6	7,8

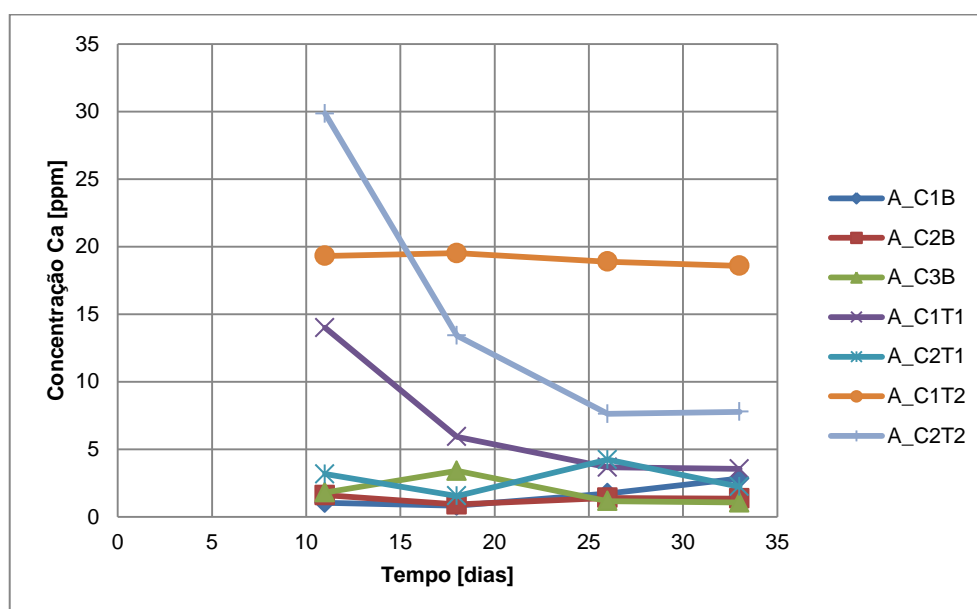


Figura 26 - Variação de concentração de cálcio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

As águas de percolação das colunas de solo sem tratamento (A_C1B, A_C2B e A_C3B) registam, de uma forma geral, concentrações de cálcio mais baixas relativamente às amostras de água de percolação das colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) e tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2). As amostras relativas ao tratamento 2 apresentam os valores mais elevados variando entre 7,8 ppm e 29,8 ppm. A concentração elevada de cálcio nas águas de percolação está relacionada com a falta de

capacidade do solo em adsorver todo o Ca^{2+} que é adicionado pela aplicação de cinza, resultando na sua lixiviação.

Na Tabela 38 são apresentados os resultados relativos à determinação de magnésio nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 27.

Tabela 38 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Mg [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1							
Semana 2	0,5	1,4	0,6	3,0	2,4	5,8	15,6
Semana 3	0,4	0,9	0,5	3,8	1,6	9,4	9,8
Semana 4	0,4	0,9	0,5	3,5	3,6	6,1	7,0
Semana 5	0,6	1,0	0,6	3,5	1,7	5,9	7,1

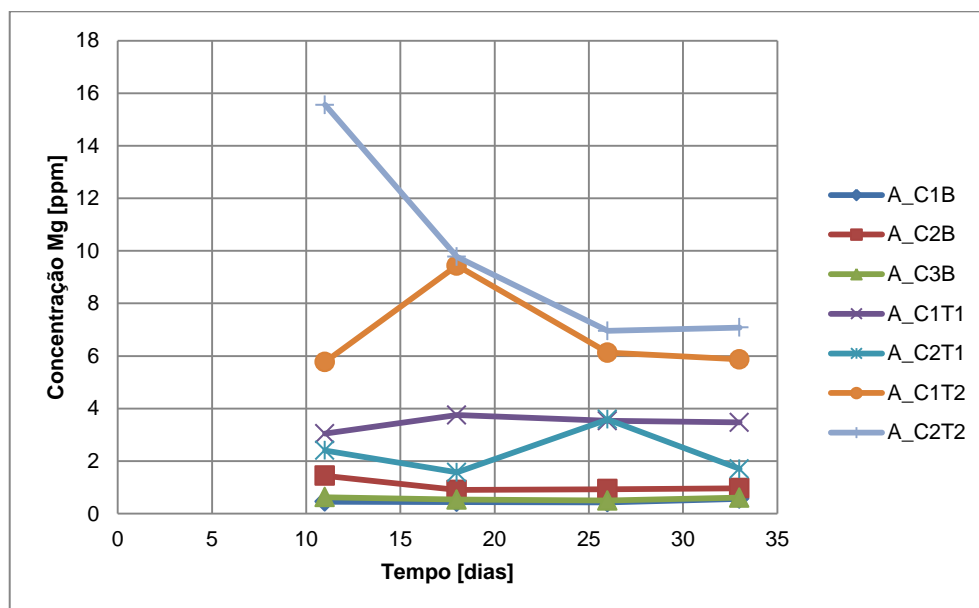


Figura 27 - Variação de concentração de magnésio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

As águas de percolação das colunas de solo sem tratamento (A_C1B, A_C2B e A_C3B) registam concentrações de magnésio mais baixas relativamente às amostras de água de percolação das colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) e tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2). Nas colunas de solo sem tratamento a concentração máxima observada foi de 1,4 ppm, enquanto que nas colunas de solo com tratamento 1 foi de 3,8

ppm e nas colunas de solo com tratamento 2 foi de 15,6 ppm. O efeito da aplicação de cinza é notório, fazendo aumentar a concentração de magnésio nas águas de percolação. A concentração de magnésio aumentou com o aumento da carga de cinza aplicada.

Na Tabela 39 são apresentados os resultados relativos à determinação de potássio nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada nas Figura 28, 29 e 30.

Tabela 39 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração K [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	1,8	1,9	2,1	1,9	1,4	1,1	1,2
Semana 2	1,8	1,9	2,1	1,9	1,4	1,1	1,2
Semana 3	1,0	2,5	3,1	2,4	2,8	16,4	3,9
Semana 4	3,5	41,1	194,8	3,0	3,1	1,8	44,8
Semana 5	48,0	41,1	23,7	106,2	61,0	38,7	34,5

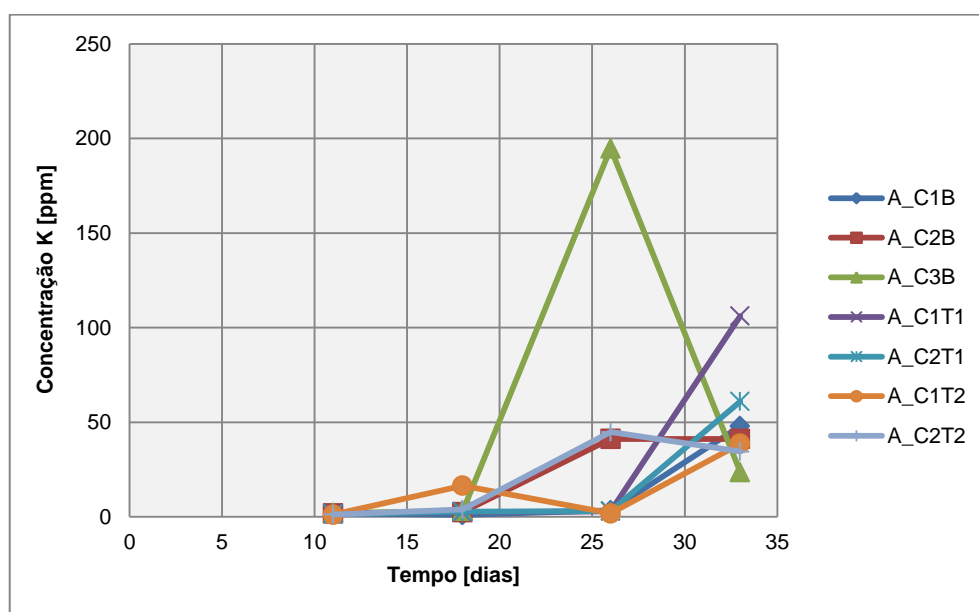


Figura 28 - Variação de concentração de potássio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

Nas águas de percolação recolhidas na semana 1 e semana 2, a concentração de K detetada situou-se entre 1,1 ppm e 2,1 ppm, não se verificando uma diferença

significativa entre as amostras relativas às colunas com e sem tratamento. Nas amostras referentes à semana 3 registou-se um aumento na generalidade das colunas, tendo ocorrido um aumento significativo em uma das colunas com tratamento 2 (A_C1T2). Nas amostras relativas à semana 4 verificou-se um grande aumento nas amostras de água de percolação de duas colunas sem tratamento (A_C2B e A_C3B) e em uma coluna com tratamento 2 (A_C2T2). Na semana 5 as amostras de água de percolação de todas as colunas apresentavam valores de concentração de potássio muito elevadas (entre 23,7 ppm e 106,2 ppm) relativamente à concentração das duas primeiras semanas. O aumento da lixiviação de potássio ocorreu tanto para as colunas sem tratamento como naquelas em que foi aplicada cinza, estando este efeito provavelmente relacionado com a aplicação contínua de água e a procura do solo pela manutenção do equilíbrio. Segundo Rosolem et al., (2006) a passagem de potássio da forma trocável para a forma não trocável pode ser rápida, dependendo da concentração de potássio na solução do solo, fazendo com que possam ocorrer perdas por lixiviação das formas inicialmente não disponíveis, devido à tendência natural de equilíbrio do solo.

Na Tabela 40 são apresentados os resultados relativos à determinação de manganês nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 29.

Tabela 40 - Resultados da determinação de manganês nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Mn [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	0,0	0,2	0,0	0,4	0,1	1,3	5,0
Semana 2							
Semana 3	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	3,9	1,9
Semana 4	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	6,6	1,0
Semana 5	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,8	6,0

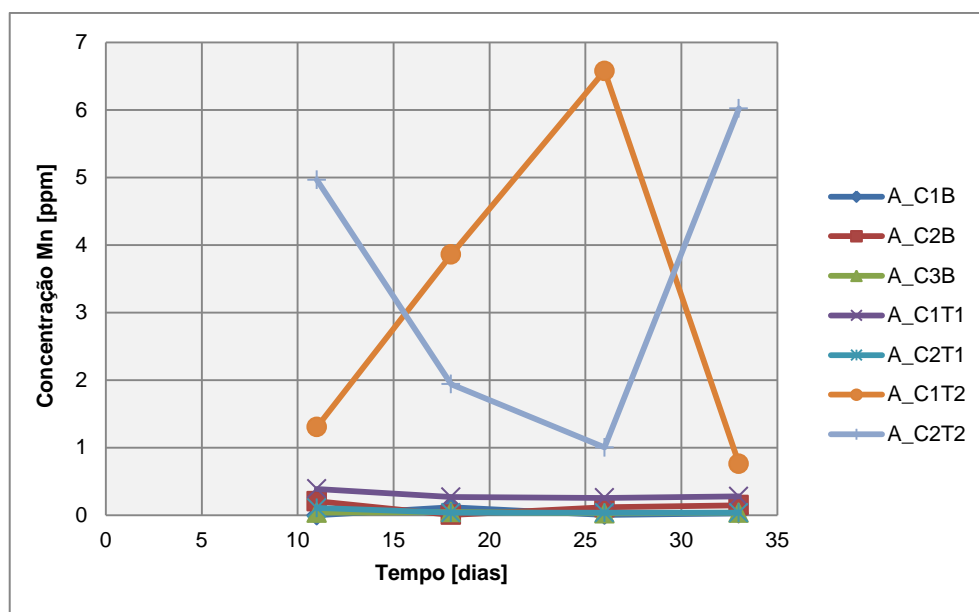


Figura 29 - Variação de concentração de manganês nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

As águas de percolação das colunas de solo sem tratamento (A_C1B, A_C2B e A_C3B) e das colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) registam concentrações de manganês mais baixas relativamente às águas de percolação das colunas com tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2). Nas colunas de solo com tratamento 2 a concentração nas águas de percolação variou entre 0,8 ppm e 6,0 ppm. O óxido de manganês, é transformado em manganês solúvel e sob a condição de saturação é lixiviado do solo.

Na Tabela 41 são apresentados os resultados relativos à determinação de ferro nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 30.

Tabela 41 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Fe [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1							
Semana 2	1,5	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Semana 3	0,3	0,0	3,1	0,3	0,0	0,0	0,2
Semana 4	0,4	0,1	4,0	0,0	0,0	0,3	0,1
Semana 5	0,2	0,0	2,6	0,0	0,2	0,0	0,0

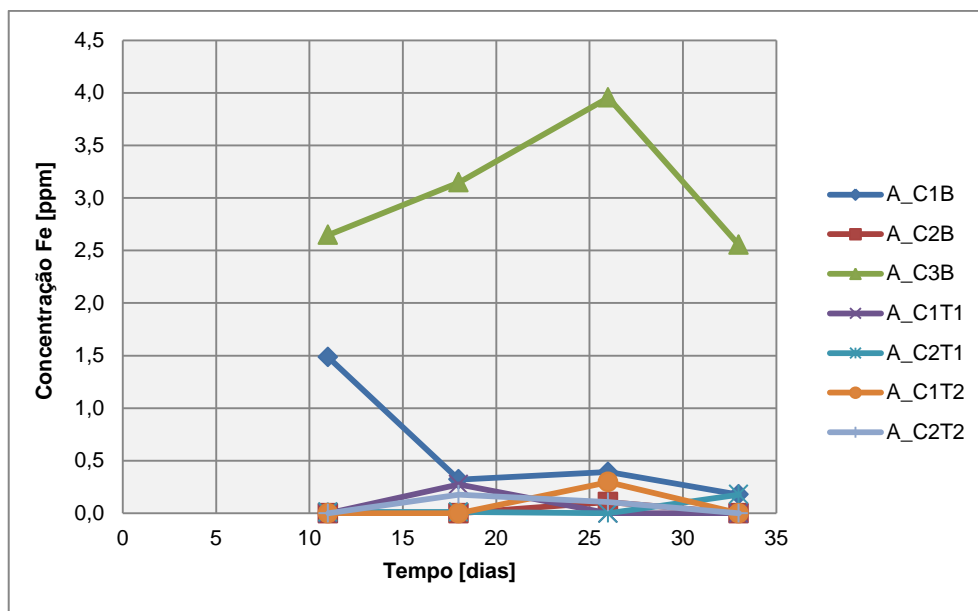


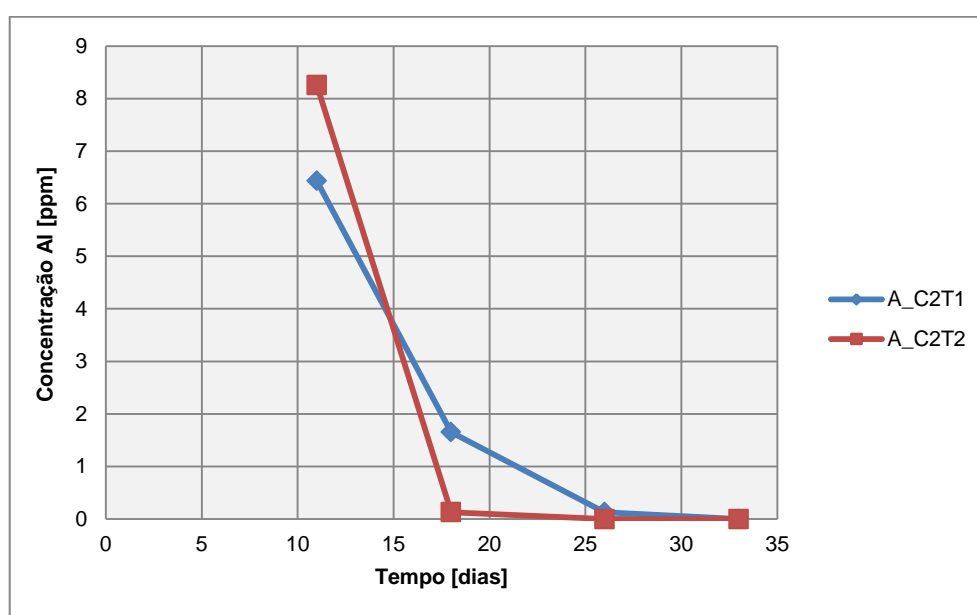
Figura 30 - Variação de concentração de ferro nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

As águas de percolação das colunas de solo onde foi aplicada cinza apresentam concentrações de ferro baixas ou iguais a zero (entre 0 ppm e 0,3 ppm). As concentrações mais elevadas foram registadas nas amostras A_C3B (entre 2,6 ppm e 4,0 ppm). Embora tenha sido detetado ferro nas amostras A_C1B e A_C3B, nas amostras A_C2B a concentração determinada está na gama de concentração das amostras das colunas com tratamento. Com a aplicação de cinza seria de esperar uma diminuição na solubilidade do Ferro, devido ao aumento do pH, o que se verificou pela concentração inferior nas colunas onde foi aplicada cinza.

Na Tabela 42 são apresentados os resultados relativos à determinação de alumínio nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 31.

Tabela 42 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Al [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4	0,0	8,3
Semana 2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,1
Semana 3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Semana 4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Semana 5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

**Figura 31** - Variação de concentração de alumínio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas com tratamento 2.

Nas águas de percolação das colunas de solo sem tratamento não foi detetado alumínio. Verificou-se a presença de alumínio na água de percolação do solo A_C2T1 e A_C2T2. A presença de alumínio nestas amostras pode ser explicada pela substituição do alumínio no complexo de troca do solo, por outros elementos presentes na cinza aplicada.

Na Tabela 43 são apresentados os resultados relativos à determinação de sódio nas amostras de água de percolação das colunas de solo e a sua variação ao longo do tempo está representada na Figura 32.

Tabela 43 - Resultados da determinação de sódio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

	Concentração Na [ppm]						
	A_C1B	A_C2B	A_C3B	A_C1T1	A_C2T1	A_C1T2	A_C2T2
Semana 1	5,9	10,8	10,3	65,0	60,8	71,4	106,3
Semana 2							
Semana 3	6,5	6,6	9,1	23,0	16,4	49,1	60,5
Semana 4	4,8	5,4	6,9	9,8	7,2	23,2	26,3
Semana 5	4,5	4,3	4,9	2,1	3,0	5,5	8,2

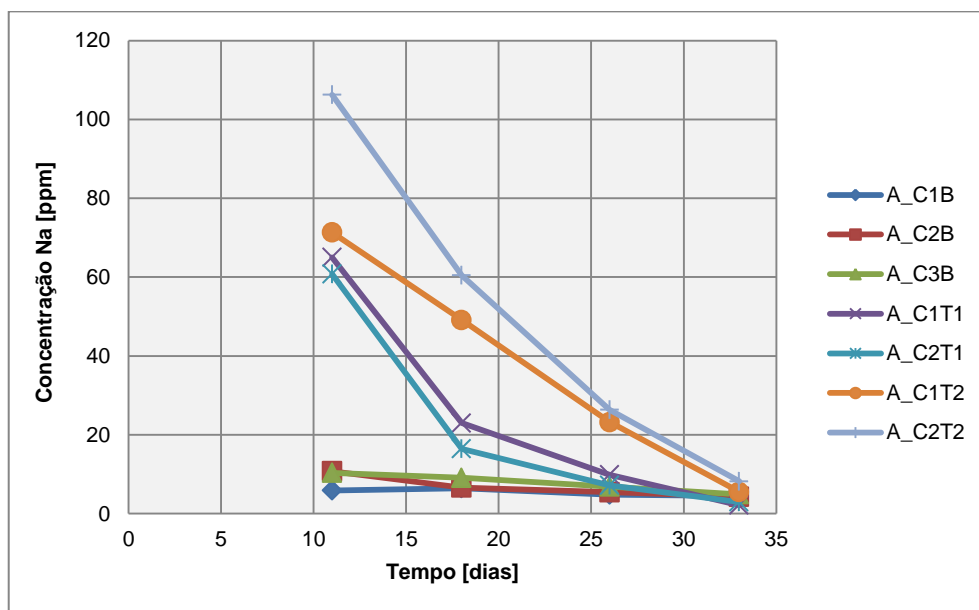


Figura 32 - Variação de concentração de sódio nas amostras de água de percolação ao longo do tempo, nas colunas sem tratamento, com tratamento 1 e com tratamento 2.

O sódio é o elemento mais susceptível à lixiviação através da água de percolação e foi detetado em todas as águas de percolação das colunas de solo. Observa-se que a concentração de sódio detetada decresceu ao longo do tempo em todas as colunas. As águas de percolação referentes às colunas com tratamento 1 (A_C1T1 e A_C2T1) e tratamento 2 (A_C1T2 e A_C2T2) registaram concentração mais elevada relativamente às águas de percolação das colunas sem tratamento (A_C1B, A_C2B e A_C3B).

No final do ensaio de aplicação de água nas colunas, foram preparados lixiviados do solo de todas as colunas e determinadas as concentrações de metais. Os lixiviados foram

preparados com solo crivado numa malha de 2 mm e utilizada água destilada como solução lixiviante. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 44.

Tabela 44 - Resultados da determinação de metais nos lixiviados das colunas de solo no final do ensaio e do solo inicial.

Amostra	Ca [mg/kg solo]	K [mg/kg solo]	Na [mg/kg solo]	Mg [mg/kg solo]	Mn [mg/kg solo]	Fe [mg/kg solo]
L_S1B_H2O	125,0	18,8	35,4	7,5	29,1	26,7
L_S2B_H2O	58,5	27,2	52,2	3,8	18,2	9,4
L_S1B_CaCl2		31,8	52,5	20,9	51,9	0,0
L_S2B_CaCl2		27,6	35,3	30,0	31,1	0,0
L_C1B	12,5	10,4	16,8	7,7	75,2	9,1
L_C2B	9,8	8,9	20,7	6,0	73,8	5,3
L_C3B	18,4	11,8	19,5	13,1	113,3	8,9
L_C1T1	41,4	13,4	15,5	16,3	116,3	6,3
L_C2T1	50,3	21,7	15,5	22,4	117,7	7,7
L_C1T2	50,3	29,1	13,8	8,6	66,4	7,0
L_C2T2	39,6	54,3	20,0	16,0	104,5	4,4

Através da comparação dos resultados obtidos para o solo inicial e para as colunas de solo sem tratamento é perceptível o efeito de aplicação de água e da consequente lixiviação de elementos do solo. Os elementos que sofreram lixiviação mais acentuada foram o cálcio, o potássio e sódio. O aumento do manganês nos lixiviados de solo das colunas sem tratamento poderá estar relacionado com o facto de condição de saturação do solo levar à lixiviação desse mesmo elemento, em resultado da transformação dos óxidos de manganês em manganês solúvel.

Os resultados obtidos indicam que nas colunas sem tratamento, os elementos com concentração mais elevada são o cálcio, sódio e manganês. O manganês registou uma concentração mais elevada relativamente aos outros metais. Comparando as colunas de solo sem tratamento com as colunas de solo com tratamento observa-se:

- Concentração mais elevada de Ca nas colunas de solo com tratamento;
- Concentração mais elevada de K nas colunas de solo com tratamento, verificando-se um aumento com o aumento da carga de cinza aplicada;
- Concentração mais elevada de Mg nas colunas de solo com tratamento.

Assim, a cinza de biomassa aplicada levou a um aumento de cálcio, potássio e magnésio no solo.

4 Conclusões

O trabalho realizado e apresentado nesta dissertação teve como principal objetivo o estudo do efeito da aplicação de cinza de biomassa sobre o solo florestal e a mobilização de elementos da cinza através da água que percola o solo.

No ensaio de campo verificaram-se oscilações do pH e da condutividade da água da percolação ao longo do tempo do ensaio, que podem estar relacionadas com a ocorrência de precipitação; o pH e a condutividade mantiveram-se mais elevadas na parcela onde se aplicou cinza. Este aumento indica que ocorreu lixiviação de bases da cinza para o solo através da água da chuva. No ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo não se observaram diferenças significativas entre o pH das amostras de água de percolação das colunas sem tratamento e com tratamento. No entanto verificou-se que a condutividade das amostras recolhidas das colunas com tratamento era mais elevada, aumentando com a carga de cinza aplicada.

Relativamente ao ião cloreto, no ensaio de campo observou-se que é facilmente lixiviado com a água de percolação do solo, aumentando a sua lixiviação quanto maior a intensidade de precipitação verificada, ocorrendo tanto na parcela sem tratamento como na parcela com tratamento. Este efeito foi também verificado no ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo, observando-se uma maior concentração de ião cloreto nas águas de percolação recolhidas das colunas com tratamento.

Embora a cinza de biomassa não tenha azoto na sua constituição, no ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo verificou-se uma maior concentração de azoto total nas amostras de água de percolação recolhida o que indica um aumento da nitrificação. No ensaio de campo, a variabilidade dos resultados não permite retirar conclusões.

Verificou-se o aumento de elementos como o Ca, Mg e Mn nas águas de percolação recolhidas, tanto no ensaio de aplicação de cinza no campo como no ensaio de aplicação de cinza em laboratório em resultado da mobilização de elementos da cinza.

No ensaio de aplicação de cinza em colunas de solo foi possível verificar um aumento de pH da camada de solo situada 10 cm abaixo da superfície, nas duas colunas

com tratamentos diferentes. Relativamente à concentração de elementos no solo, verificou-se que após a aplicação de cinza nas colunas de solo houve um aumento no GSB, ocorrendo um aumento de concentração de Ca^{2+} , K^+ e Mn^{2+} que substituíram o Al^{3+} adsorvido à superfície das partículas do solo. O aumento no GSB no solo poderia ser benéfico para as espécies vegetais, aumentando a quantidade de nutrientes disponíveis e contribuindo para uma maior produtividade das espécies.

A carga de cinza a aplicar é importante pois cada solo tem uma diferente capacidade para assimilar os elementos provenientes da cinza de biomassa. Observou-se que ambas as cargas aplicadas aumentam o GSB do solo, sendo esse aumento proporcional à carga aplicada. No entanto, verificou-se que quanto maior a carga aplicada maior a concentração de elementos lixiviados na água de percolação.

A cinza de biomassa não agregada aplicada sobre o solo resultou numa taxa de mobilização rápida, o que foi possível observar no ensaio de aplicação de cinza nas colunas de solo, uma vez que se observou um pico de condutividade e alguns elementos na primeira amostragem das amostras de águas de percolação recolhidas. A utilização de cinza de biomassa na forma agregada e estabilizada pode reduzir essa taxa de reação e diminuir a lixiviação de elementos através do solo, o que pode ser vantajoso em solos com baixa capacidade para reter catiões no complexo de troca.

A escolha da aplicação de cinza de biomassa no solo em detrimento da sua deposição em aterro é vantajosa pois quase todos os nutrientes retirados do ecossistema florestal aquando do abate ficam retidos nas cinzas após a combustão. A aplicação da cinza no solo florestal pode devolver alguns dos nutrientes extraídos durante o abate assim como reduzir/eliminar os custos relativos à eliminação do resíduo.

Bibliografia

Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327–363.

Bardgett R.D., Speir T.W., Ross D.J., Yeates G.W., Kettles H.A., 1994. Impact of pasture contamination by copper, chromium, and arsenic timber preservative on soil microbial properties and nematodes. *Biol Fert Soils*, 18:71–9

Brunner, I., Zimmermann, S., Zingg, A., Blaser, P., 2004. Wood-ash recycling affects forest soil and tree fine-root chemistry and reverses soil acidification. *Plant Soil*. 267, 61-71.

Cerevelli, S., Petruzzelli. G., Perna A., 1987. Fly ashes as an amendment in cultivated soils. I. Effect on mineralization and nitrification. *Water Air Soil Pollut*, 33, 331–8.

Cela, S., Sumner, M.E., 2002. Critical concentrations of copper, nickel, lead, and cadmium in soils based on nitrification. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 33, 19-30

Decreto-Lei n.o 276/2009, de 2 de Outubro. Diário da República n.o 192, Serie I.

Decreto-Lei n.o 178/2006, de 5 de Setembro. Diário da República n.o 171, Serie I.

Demeyer, A., Nkana, J.C.V., Verloo, M.G., 2001.Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*. 77, 287-295.

Evans, J. & Williams, P.T., 2000. Heavy metal adsorption onto fly ash in waste incineration flue gases. *Trans IChemE*. 78(B), 40-46.

Emilsson, S., 2006. From Extraction of forest fuels to Ash recycling. Swedish Forest Agency. Jonkoping

Erich, M.S., 1991. Agronomic effectiveness of wood ash as a source of phosphorus and potassium. *J.Environ.Qual*, 20, 576-581

Fonseca, F., 2000. Apontamentos de apoio as aulas teóricas. Pedologia I. IPB. Bragança.

Geibe, C.E., Holmstrom, J.M., van Hees, P.A.W., Lundstrom, U. S., 2003. Impact of lime and ash applications on soil solution chemistry of an acidified podzolic soil. *Water, Air, and Soil Pollution. Focus*. 3, 77-96.

Gama, M. A. P., 2002. Dinâmica do fósforo em solo submetido a sistemas de preparo alternativos ao de corte e queima no nordeste paraense. Tese Doutorado – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

Gonçalves, J.L.M., Moro, L., 1995. Uso da Cinza de biomassa florestal como fonte de nutrientes em povoamentos puros de *Eucalyptus grandis*. *IPEF*, 48/49, 28-37

Haglund, N., 2008. Guideline for classification of ash from solid biofuels and peat utilized for recycling and fertilizing in forestry and agriculture. Nordic Innovation Centre, Oslo.

Holtan-Hartwig L., Bechmann, M., Høyås, T.R., Linjordet, R., Bakken, L.R., 2002. Heavy metals tolerance of soil denitrifying communities: N₂O dynamics. *Soil Biol Biochem*, 34, 1181–90.

International Organization for Standardization, 2007. ISO-TS 23470, Soil Quality – Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution. International Organization for Standardization, Geneve.

International Organization for Standardization, 1993. ISO 11465, Soil Quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric method. International Organization for Standardization, Geneve.

International Organization for Standardization, 2007. ISO-TS 21268, Soil Quality – Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials. International Organization for Standardization, Geneve.

Khanna, P.K., Raison, R.J., Falkiner, R.A., 1994. Chemical properties of ash derived from *Eucalyptus* litter and its effects on forest soils. *Forest Ecology Management*. 66, 107-125.

Lundstrom, U.S., Bain, D.C., Taylor, A.F.S., van Hess, P.A.W., Geibe, C.E., Holmstrom, S. J. M., Melkerud, P.-A., Finlay, R., Jones, D.L., Nyberg, L., Gustafsson, J.P., Riise, G., Strand L.T., 2003. Effects of acidification and its mitigation with lime and wood ash on forest soil processes in southern Sweden. A joint multidisciplinary study. *Water, Air and Soil Pollution. Focus*. 3, 167-188.

Meiwes, K.J., 1995. Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 85, 143-152.

Mandre M., Parn H., Ots K., 2006. Short-term effects of wood ash on the soil and the lignin concentration and growth of pinus sylvestris L. *Forest Ecology and Management*. 223:349.

Moro, L., Goncalves, J. L. M., 1995. Efeitos da "cinza" de biomassa florestal sobre a produtividade de povoamentos puros de Eucalyptus grandis e avaliação financeira. *IPEF*, v. 48/49, 18-27.

Neary, D. G., Ryan, K. C., DeBano, L. F., 2005. Wildland fire in ecosystems. Effects of fire on soil and water. General Technical Report, vol. 4. Rocky Mountain Research Station, Forest Service, USDA, Fort Collins, Colorado. RMRS-GTR-42, Washington DC.

Nieminen, M., Piirainen, S., Moilanen, M., 2005. Release of mineral nutrients and heavy metals from wood and peat ash fertilizers: Field studies in Finnish forest soils. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 20, 146-153

Nkana, J.C.V., Demeyer, A., Verloo, M.G., 2002. Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study. *Bioresourse Technology*. 85, 323- 325.

Olanders, B., Steenari, B., 1995. Characterization of ashes from wood and straw. *Biomass and Bioenergy*, vol.8, no.2, 105-115.

Park, B.B., Yanai, R.D., Sahm, J.M., Lee, D.K., Abrahamson, L.P., 2005. Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation. *Biomass and Bioenergy*, 28:355.

Pires, J.M.N., 2012. “Elementos mobilizados de cinza de biomassa aplicada num solo florestal.” Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.

Pitman, R.M., 2006. Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts . *Forestry*, Vol.79, No 5, 564-588

Quaggio, J.A., 2000. Acidez e calagem em solos tropicais. Instituto Agronômico de Campinas. Campinas

Rosolem, C.A., Santos, F.P., Foloni, J.S.S., Calonego, J.C., 2006. Potássio no solo em consequência da adubação sobre a palha de milho e chuva simulada. *Pesq. Agropec. Bras.*, 41, 1033-1040

Ronquim, C.C., 2010. Conceito de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Boletim de pesquisa e desenvolvimento. EMBRAPA/ISSN 1806-3322. Rio de Janeiro.

Schumacher, B.A., 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments – NCEA-C- 1282 EMASC-001. United States Environmental Protection Agency Environmental - Sciences Division - National Exposure Research Laboratory.

Singh, S., Ram, L. C., Masto, R. E., Verma, S. K., 2011. A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 87, 112–120.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press. New York

Steenari, B.M., Karlsson, L.G., Lindqvist, O., 1999. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy*. 16, 119-136.

Stuczynski, T.I., McCarty G.W., Siebielec G., 2003. Response of soil microbiological activities to cadmium, lead, and zinc salt amendments. *J Environ Qual*, 32, 1346–55.

Tarelho, L. A. C., Teixeira, E. R., Modolo, R. C. E., Silva, J. J. F., 2012. Characteristics, management and applications of ashes from thermochemical conversion of biomass to energy, in World Bioenergy Proceedings, 2012. Conference & Exhibition on Biomass for Energy, 29-31 May, Jonkoping, 154-163.

Veihmeyer, F. J., Hendrickson, A. H., 1931. The moisture equivalent as a measure of the field capacity of soil. *Soil Science*, Baltimore, V32, 181-193.

Anexo 1 – Protocolos experimentais

1. Determinação da Humidade Inicial em amostras de solo (adaptado da Norma ISO 11465:1993 (E))

Material:

- Saco de plástico
- Cilindro
- Pá
- Peneiro de 2 mm
- Caixa de Petri
- Exsiccador
- Estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Balança Analítica com sensibilidade de pelo menos 1 mg

Procedimento:

- Recolher uma coluna de solo de 20 cm e transferir para saco de plástico.
- Transferir a amostra recolhida para um peneiro de 2 mm e recolher a fração menor que 2 mm num saco de plástico.
- Pesas as caixas de Petri previamente secas na estufa a 105°C .
- Colocar 30g de solo nas caixas de Petri pesando com precisão de 1 mg. Usar 3 réplicas em que a variação de humidade determinada deve ser inferior a 5%.
- Identificar as caixas de Petri.
- Colocar na estufa a 105°C durante 24 horas, com a tampa ao lado.
- Retirar da estufa e colocar as caixas de Petri, com a tampa, no exsiccador.

- Deixar arrefecer por uma hora e pesar com precisão de 1 mg.
- Verificar peso constante repetindo a secagem por mais uma hora.

Cálculo:

W_{dm} – Teor de matéria seca

W_{H_2O} – Teor de água ou Humidade

$$W_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

$$W_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

Onde:

m_0 – massa, em gramas, do recipiente vazio com tampa.

m_1 – massa, em gramas, do recipiente mais solo tal e qual.

m_2 – massa, em gramas, do recipiente mais o solo solo seco na estufa.

2. Determinação de teor em voláteis

Material:

- Cadinhos
- Mufla
- Balança com sensibilidade de 0,1 mg
- Exsicador
- Luva resistente ao calor

Procedimento:

- Colocar o cadinho na mufla a calcinar à temperatura de 550 °C durante 24 horas.
- Remover o cadinho da mufla e transferir para o exsiccador.
- Retirar o cadinho e após o cadinho arrefecer até à temperatura ambiente, pesar na balança com precisão de 0,1 mg.
- Identificar o cadinho com o código da amostra e pesar (mC)
- Colocar cerca de 20 g de amostra de solo no cadinho.
- Pesar o conjunto cadinho + amostra (m1) na balança.
- Colocar o cadinho com a amostra e na mufla a temperatura de 550 °C durante 24 horas.
- Retirar o cadinho da mufla e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente, dentro do exsiccador.
- Pesar o conjunto cadinho + amostra (m2).

$$TV = \frac{(m1 - m2)}{(m1 - mC)}$$

Onde,

TV – Teor em matéria volátil [% bs]

mC – Massa do cadinho [g]

m1 – Massa do cadinho + amostra, antes de ir à mufla [g bs]

m2 – Massa do cadinho + amostra, depois de ir à mufla [g bs]

3. Capacidade de Campo

Material:

- Copo de 2L
- Pano
- Anel de borracha
- Funil de decantação de 1 L
- Saco de plástico
- Estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

Procedimento:

- Vedar a secção inferior do cilindro com a amostra de solo usando um pano e um anel de borracha e colocar dentro de um copo de 2 L.
- Usar um funil de decantação para adicionar água destilada gota a gota na superfície do cilindro, até a água no copo atingir metade da altura do cilindro.
- Levantar o cilindro, retirar a água, colocar um suporte dentro do copo para apoiar o cilindro e deixar drenar durante 48 a 72 horas, mantendo o conjunto fechado com um saco plástico.
- Após este período, transferir o solo para um saco de papel num tabuleiro e pesar, pesar também apenas o saco de papel e o tabuleiro.
- Colocar o tabuleiro com a amostra na estufa a secar, a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 a 48 horas.
- Deixar arrefecer e pesar.

$$\text{Capacidade de Campo} = \frac{V_{\text{água}}}{V_{\text{solo}}} \times 100$$

4. Lixiviação

(adaptado da norma ISO/TS 21268-2, 2007)

Reagentes:

- Água desmineralizada, desionizada ou de pureza equivalente ($5 < \text{pH} < 7,5$), com uma condutividade de $< 0,5 \text{ mS/m}$, de acordo com o grau três da norma 3696, feito para $0,001 \text{ M CaCl}_2$.
- Solução edulcorante (enxaguamento) ácido nítrico $0,1 \text{ mol / l}$ (grau analítico) e / ou solvente orgânico (acetona).

Material:

- Garrafas de vidro de borossilicato com tampa, em conformidade com ISO 5667-3, com um volume de 1 L.
- Agitador
- Filtro de membrana com poros de $0,45 \mu\text{m}$, pré-lavados para filtração (lavados com $0,1 \text{ mol / l HNO}_3$ e água).
- Crivo de 2 mm.
- Centrifuga que opere a 2000 g de 2500g
- Medidor de pH
- Balança com sensibilidade de $0,1 \text{ g}$
- Provetas para determinação de volume com precisão de 1%.

Tratamento e redução de tamanho da amostra.

- Obter uma amostra representativa de pelo menos 2 kg (matéria seca) do material e divida-la através de aquartejamento.
- Passar a mostra por um peneiro com malha de 2 mm.

Determinação do teor de matéria seca e teor de água

- A massa seca da amostra será determinada a 105 ± 5 °C, em conformidade com a norma ISO 11465 e o teor de matéria seca e calculado através da equação 1:

$$W_{dm} = 100 \times \frac{mD}{mW} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

W_{dm} – conteúdo de matéria seca (%)

mD – massa de amostra seca (kg)

mW – massa da amostra não desidratada (kg)

O teor de água e calculado pela Equação 2:

$$W_{H2O} = 100 \times \frac{(mW - mD)}{mD} \quad (\text{Equação 2})$$

Procedimento:

- Colocar uma porção de amostra com massa total m correspondente a 90 ± 5 g de massa seca mD numa garrafa.
- Usando uma proveta, adicionar uma quantidade de solução lixiviante (VL), calculada pela equação 3, para estabelecer uma relação de líquido/sólido (L / S) de $10 \pm 0,2$ l / kg durante a extração.

$$VL = \left[10 - \frac{W_{H2O}}{\rho_{H2O} \times 100} \right] \times mD \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

VL – volume de solução lixiviante usado (l)

mD – massa seca da porção de teste (kg)

ρ_{H2O} – densidade da água (1 kg/l)

wH2O – teor de água da porção de teste (%)

- Colocar a garrafa num dispositivo de agitação, agitar por 6 horas.
- Deixar sedimentar durante a noite e retirar o sobrenadante.
- Transferir o sobrenadante para tubos de centrífuga.
- Centrifugar o eluato durante 5 horas a 2000 g para 2500 g usando uma centrífuga de baixa velocidade.
- Refrigerar para manter uma temperatura a 20 +/- 5° C.
- Apos a centrifugação, o lixiviado deve ser transferido imediatamente para um recipiente adequado para medição de pH e condutividade e armazenados para posterior análise química.

Cálculos:

- A concentração dos constituintes na solução de extração e medida por métodos analíticos adequados em mg / l. O resultado final e uma fração de massa, calculada sobre volume de solução de extração e da massa da toma de ensaio utilizado, em mg / kg de matéria seca.
- Calcular a quantidade de lixiviados do material, com base na massa seca do material original, a partir da equação 4:

$$A = \rho_{\text{consti}} \times \left[\left(\frac{VL}{mD} \right) + \left(\frac{WH2O}{\rho_{H2O} \times 100} \right) \right] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

A – Concentração do constituinte (mg/kg de matéria seca)

ρ_{consti} - concentração de um constituinte particular no eluato (mg/l)

VL - volume de solução lixivante usada (L)

wH2O – teor de água da porção de teste (%)

mD - massa seca da porção de teste (kg)

ρ_{H2O} – densidade da água (1 kg/L)

5. Determinação da Capacidade de troca catiónica em solos (CTC)

(Extração com cobalto adaptado da norma ISO 23470:2007)

5.1 Reagentes:

- Água desmineralizada ou destilada, com condutividade inferior a $0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$ e sem a presença dos elementos químicos a analisar.

- Solução de tricloreto de hexaminocobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3] = 0,0166 \text{ mol/L}$

- Soluções stock de Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , com concentração de 1 g/L .

- Solução de tricloreto de hexaminocobalto:

Dissolver e homogeneizar $4,458 \text{ g}$ de tricloreto de hexaminocobalto num balão volumétrico de 1 L , contendo 700 mL de água destilada e acertar até à marca.

5.2 Material:

- Balança analítica com precisão até $0,1 \text{ mg}$

- Espectrofotómetro de absorção/emissão atómica de chama (FAAS)

- Agitador de frascos de 100 mL

- Pipeta de 50 mL

- Filtros de papel

- Centrífuga a 4000 rpm

- Crivo de 2 mm

- Frascos de 100 mL

5.3 Preparação das amostras de solo

- Solo crivado a 2 mm , homogeneizado e seco a 105°C .

5.4 Procedimento

5.4.1 Determinação de quantidade de amostra a analisar:

- Pesar, com precisão de 1 mg a massa selecionada de amostra e transferir para o frasco de 100 mL.

CTC medida [mmol/kg]	<25	25-50	50-100	100-320	320-640
Massa de solo para teste [g]	10	10	5	2,5	1,25

Reação de troca catiónica:

- Adicionar 50 mL de solução de tricloreto de hexaminocobalto ao frasco com a amostra e agitar durante 60 ± 5 minutos no agitador.
- Separar imediatamente o conteúdo por centrifugação ou com o uso de filtro lento.
- Recolher o sobrenadante ou filtrado.
- Realizar as determinações em 24 horas após a extração, caso contrário, verificar a neutralidade das condições de armazenamento.
- Realizar um teste em branco, repetindo o procedimento sem amostra de solo.

5.4.3 Determinação da CTC e catiões trocáveis por espectrofotometria de absorção/emissão atômica de chama (FAAS)

Preparação das soluções padrão para determinação dos catiões trocáveis:

- Padrão 0 (branco): corresponde à solução de tricloreto de hexaminocobalto com 50 meq/L.
- Padrão 3: para cada elemento transferir o volume de solução stock correspondente (Tabela 45) para um balão volumétrico de 500 ml. Adicionar e dissolver 2,229 g de tricloreto de hexaminocobalto (25 meq). Ajustar o volume com água bidestilada e homogeneizar.
- Padrão 2: transferir 50 ml do padrão 3 para um balão volumétrico de 100 mL, ajustar o volume no balão com o padrão 0 e homogeneizar.
- Padrão 1: transferir 25 ml do padrão 3 para um balão volumétrico de 100 mL e ajustar o volume com o padrão 0 e homogeneizar.

Tabela 45 - Concentrações finais e volume de solução stock a adicionar ao padrão 3.

Elemento	Volume da solução stock [mL]	Concentração final [mg/L]	Equivalentes carga 50+x [meq/L]
Al	40	80	+8.89
Ca	20	40	+2.00
Fe	10	20	+0.72
K	10	20	+0.51
Mg	10	20	+1.65
Mn	10	20	+0.73
Na	10	20	+0.87

Preparação das soluções padrão para a determinação de cobalto:

A determinação da CTC é baseada na diferença das concentrações de cobalto entre o padrão 0 e a amostra. A gama de concentração pode ser reduzida apenas para a parte superior da gama.

Preparar padrões dissolvendo determinadas quantidades de tricloreto de hexaminocobalto em água bidestilada num balão volumétrico de 1000 mL de acordo com a tabela 46.

Tabela 46 - Massa de tricloreto de hexaminocobalto adicionada e concentração final dos padrões.

Padrão	Massa de tricloreto de hexaminocobalto [g]	Concentração final [mmol/L]
0	4.458	16.667
1	3.789	14.165
2	2.898	10.834
3	2.229	8.333

Determinação de catiões trocáveis por FAAS:

- Preparar o espectrofotómetro de chama (FAAS) para o comprimento de onda específico para o elemento químico a determinar, de acordo com a tabela 47.

Tabela 47 - Comprimentos de onda utilizados na determinação de elementos.

Elemento	Comprimento de onda [nm]	Gama de concentração [mg/L]
Al	309.3	5-100
Ca	422.7	0.2-20
Fe	248.3	0.3-10
K	766.5	0.1-2
Mg	285.2	0.3-10
Mn	279.5	0.1-10
Na	589.0	0.03-1
Co	240.7	0.5-10

- Calibrar o FAAS com as soluções padrão de 0 a 3 para o elemento químico a determinar.

- Medir a absorvância/Intensidade para as soluções de branco e para as amostras.

Determinação da concentração de cobalto por FAAS:

Neste caso, o ponto de referência não será a solução a solução branco, mas sim a solução mais concentrada. Como as diferenças entre concentrações podem ser baixas, é necessário tomar algumas precauções, nomeadamente:

- A gama de trabalho pode ser reduzida para a segunda metade de toda a gama de concentrações padrão (padrões 0 a 3). Logo, a linearidade é principalmente verificada na parte superior da gama.

- Erros e possíveis interferências espectrais e não espectrais provocadas pela reação de troca (permuta iônica) têm de ser cuidadosamente controlados e corrigidos.

- Utilizar comprimento de onde de 241,765 nm.

5.5. Cálculo da CTC

- A concentração dos elementos nas amostras, em ppm, é calculada através das retas de calibração obtidas a partir da leitura dos padrões preparados.

- Cálculo da CTC total através da concentração do cobalto nas amostras é calculado através da diferença entre a concentração de cobalto no branco e a concentração de cobalto na amostra que se pretende determinar a CTC total.

- Cálculo da CTC efetiva

A CTC efetiva é calculada através da soma das bases de troca e da acidez trocável, determinadas por espectrofotometria.

6. Método do eletrodo seletivo do ião cloreto

Material:

- Medidor de pH/mV
- Agitador magnético
- Erlenmeyers de 150 mL
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas

Reagentes:

- Água bidestilada
- Água destilada
- ISA (NaNO_3) 5 M
- Padrão Cl^- 1000 ppm
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 N

Preparação de reagentes:

- ISA (NaNO_3) 5 M - encher um balão volumétrico de 200 mL com 100 mL de água bidestilada e adicionar 85 g de NaNO_3 . Agitar a mistura até dissolver o nitrato de sódio e de seguida, perfazer com água bidestilada até a capacidade do balão (200 mL).
- Padrão Cl^- 1000 ppm: encher um balão volumétrico de 1000 mL com 500 mL de água bidestilada e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140 °C. Agitar a mistura até dissolver o sal e de seguida, perfazer com água bidestilada até a capacidade do balão (1000 mL).

Preparação do eletródio:

- Colocar uma gota de água destilada no papel polish e polir a ponta do eletródio, rodando suavemente.
- Lavar o elétrodo exteriormente com água destilada.
- Encher o elétrodo com solução eletrólito ate perto do orifício.
- Preparar um padrão de concentração 335,7 ppm Cl⁻ num balão volumétrico de 200 ml, adicionando 71,1 ml da solução padrão de Cl⁻ (1000 ppm). Guardar o elétrodo por alguns dias no volume de 200 ml de padrão.
- Armazenar o elétrodo seco com a respetiva tampa de borracha.

Procedimento:

- Se as amostras tiverem concentração elevada (superior a 10 ppm), então preparar padrões em balões volumétricos de 100 ml com concentrações de 1, 10, 100 e 1000 ppm, adicionando 0.1, 1, 10 e 100 ml da solução padrão de Cl⁻ (1000 ppm), respetivamente.
- Transferir os padrões para erlenmeyers de 150 ml, adicionando 1 ml de ISA.
- Agitar a solução do erlenmeyer através do agitador magnético e mergulhar o elétrodo na solução. As leituras com o elétrodo devem ser realizadas a partir do padrão de concentração mais baixa.
- Apontar o valor do potencial medido (y), em mV, apos a sua estabilização.
- Proceder do mesmo modo para as leituras das amostras, adicionando 50 ml de amostra e 1 ml de ISA em erlenmeyers de 150 ml.
- Realizar um teste em branco com 100 ml de água destilada.

Cálculo:

- Cálculo da concentração de ião cloreto na solução, expressa em mg/L, partindo da construção da reta de calibração:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

x – \log_{10} (Concentração de ião cloreto na solução em mg/L)

y – Potencial medido na solução [mV]

a – Declive da reta de calibração

b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração [mV]

**7. Determinação de nitrato – Método de redução em coluna de cádmio
(SM -4500- NO3-)****Reagentes:**

- Solução stock Cloreto de Amónia (1000 ppm)

Dissolver 3,819 g de NH_4Cl anidro previamente seco a 100°C em água destilada e diluir para 1000 mL (1mL = 1,00 mg N- NH_3).

- Solução padrão de amónia (2 ppm)

Diluir 2 ml da solução stock em 1000 ml de água destilada (1,00 ml = 5 μg N)

- Reagente de cor

1. Adicionar 10 mL de ácido fosfórico (85%) a 1g de sulfanamida a 70 mL de água destilada.
2. Após dissolução completa adicionar 0,1 g n-(-1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride.
3. Misturar até dissolver e diluir para 100 mL de água destilada.

(Solução estável durante um mês quando armazenada num frasco escuro, dentro de um frigorífico)

- Cloreto de amónia – EDTA (nitrato)

1. Dissolver 26g de NH₄Cl e 3,4g de EDTA em 1800 mL de água destilada, usando um copo de 2L.

2. Ajustar o pH para 8,5 com NH₄OH, com agitação, e transferir para um balão de 2L ajustando à marca.

- Solução stock de nitrato

1. Secar nitrato de potássio numa estufa a 105 °C durante 24h.

2. Pesar 0,7218g de nitrato de potássio seco e dissolver para 1L. (1,00 mL = 100,00 µg N-NO₃⁻).

3. Preservar com 2ml de CHCl₃ /L.

(Solução estável durante 6 meses)

- Solução intermédia de nitrato

Diluir 50 ml de solução stock de nitrato em 500 ml de água destilada (1,00 ml = 10,00 µg N-NO₃⁻)

Concentração de nitrato [mg N / L]	0	0,1	0,2	0,5	1,0
Volume de solução intermédia [mL]	0,0	1,0	2,0	5,0	10,0
Volume final [mL]	100				

Procedimento:

A. Preparação dos padrões

1. Por diluição da solução intermédia de NO₃⁻, preparar os padrões, pipetando os volumes indicados nas tabelas para balões volumétricos, e perfazendo o volume com água destilada.

B. Ativação da coluna de cádmio

2. Numa proveta rolhada de 100 mL adicionar 25 mL do padrão mais concentrado e 75 mL de NH₄ – EDTA. Tapar com a rolha e agitar bem.
 3. Passar na coluna de cádmio a uma taxa de 10 ml/min.
 4. Desperdiçar os primeiros 40 ml, colher os 50 ml, num erlenmeyer de 100 mL e adicionar 2 ml de reagente de cor.
 5. Proceder da mesma forma para o branco (25 mL de água destilada + 75 mL de NH₄ – EDTA) e verificar que não se desenvolve cor. Se necessário passar um segundo branco pela coluna.
- C. Tratamento dos padrões e amostras
6. Repetir pontos 2,3 e 4 para os padrões e acabar com um branco, verificando que não desenvolve cor.
 7. Repetir pontos 2,3 e 4 para as amostras e diluir se necessário. A lavagem da coluna entre as amostras, não é necessária.

Cálculos:

- Através da reta de calibração obtida a partir da leitura dos padrões, calcular a concentração nas amostras analisadas.

8. Determinação de Azoto total - Método de redução em coluna de cádmio (SM – 4500-Norg D)

Reagentes:

- Solução stock Cloreto de Amónia (1000 ppm)

Dissolver 3,819 g de NH₄Cl anidro previamente seco a 100°C em água destilada e diluir para 1000 mL (1mL = 1,00 mg N-NH₃).

- Solução padrão de amónia (2 ppm)

Diluir 2 ml da solução stock em 1000 ml de água destilada (1,00 ml = 5 µg N)

- Reagente de digestão

Dissolver 2,01 g de persulfato de potássio (K₂S₂O₈) e 0,3 g de NaOH em água destilada e diluir para 100 ml.

- Solução tampão de borato

Dissolver 6,18 g de ácido bórico (H_3BO_3) e 0,8g de NaOH em água destilada e diluir para 100 ml.

Reagentes para determinação de nitrato:

- Reagente de cor

1. Adicionar 10 mL de ácido fosfórico (85%) a 1g de sulfanamida a 70 mL de água destilada.

2. Após dissolução completa adicionar 0,1 g n-(-1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride.

3. Misturar até dissolver e diluir para 100 mL de água destilada.

(Solução estável durante um mês quando armazenada num frasco escuro, dentro de um frigorífico)

- Cloreto de amónia – EDTA (nitrato)

1. Dissolver 26g de NH_4Cl e 3,4g de EDTA em 1800 mL de água destilada , usando um copo de 2L.

2. Ajustar o pH para 8,5 com NH_4OH , com agitação, e transferir para um balão de 2L ajustando à marca.

Padrões de nitrato:

- Solução stock de nitrato

1. Secar nitrato de potássio numa estufa a 105 °C durante 24h.

2. Pesar 0,7218g de nitrato de potássio seco e dissolver para 1L. (1,00 mL = 100,00 μg N- NO_3^-).

3. Preservar com 2ml de $CHCl_3$ /L.

(Solução estável durante 6 meses)

- Solução intermédia de nitrato

Diluir 50 ml de solução stock de nitrato em 500 ml de água destilada (1,00 ml = 10,00 $\mu\text{g N-NO}_3^-$)

Concentração de nitrato [mg N / L]	0	1,0	2,0	4,0
Volume de solução intermédia [mL]	0,0	10	20	40
Volume final [mL]	100			

Procedimento de digestão:

A- Limpeza dos tubos de digestão

1. Juntar 5 mL de reagente de digestão com 10 mL de água destilada em todos os tubos e digerir na autoclave durante 30 minutos a 110 °C.

B- Digestão das amostras na autoclave.

1. Nos tubos limpos juntar 10 mL de amostra (ou menos se a concentração for muito elevada, perfazendo com água destilada) e 5 mL de reagente de digestão.

2. Preparar um branco com 10 mL de água destilada e 5 mL de reagente de digestão.

3. Digerir os tubos na autoclave durante 30 min a 110°C.

4. Depois de arrefecer, adicionar aos tubos 1 mL de solução tampão de borato e agitar muito bem.

C- Redução em coluna de cádmio

1. Seguir o procedimento de determinação de nitratos.

2. Tomar para análise 10 mL da solução digerida e diluir na proveta para 25 mL.

Cálculos:

- Através da reta de calibração obtida a partir da leitura dos padrões, calcular a concentração nas amostras analisadas.

- Calcular a diluição que ocorreu no procedimento para calcular concentração inicial nas amostras.
- 10 mL amostra + 5 mL de reagente de digestão + 1 mL solução tampão = 16 mL.
- 10 mL amostra + 15 mL de água destilada + 75 mL de NH₄ EDTA.
- Dos 10 mL de amostra usada na análise do nitrato $10 \cdot 10 / 16 = 6,25$ mL.
- A concentração de Azoto total nas amostras digeridas é dada pela concentração determinada pela reta multiplicada por $25 / 6,25 = 4$.

9. Método de espectrofotometria de absorção e emissão atômica (adaptado de APHA,AWWA e WEF)

Material:

- Espectrofotómetro de absorção e emissão atômica
- Lâmpadas de Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Pipetas graduadas

Reagentes:

- Água destilada para preparação de soluções
- Água bidestilada para a lavagem do material de laboratório
- Água acidificada para a preparação dos padrões de calibração e como água de diluição para as amostras (1,5 mL HNO₃/L água bidestilada)
- Ar-acetileno
- Soluções stock de Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn (1000 ppm)

- Solução de lantânio 25,0 g/L: num balão volumétrico de 1L adicionar 58,65g de La_2O_3 , 250 mL de ácido clorídrico concentrado e água bidestilada até perfazer o volume de 1L.

Procedimento:

- A partir das soluções stock, preparar uma solução intermédia (Tabela 48) para preparação dos padrões de calibração.

Tabela 48 - Concentrações e volumes utilizados na preparação da solução intermédia.

Solução intermédia	Concentração [mg/L]	Volume pipetado [mL]
Na	50	5
K	50	5
Ca	40	4
Mg	10	1
Fe	60	6
Mn	20	2

- Preparar uma gama de padrões combinados (Tabela 49) de 100 ml, utilizando água acidificada para perfazer o volume dos balões, com as seguintes concentrações (no padrão de Ca e Mg deve-se adicionar 2 ml de lantânio aos 20 ml de padrão):

Tabela 49 - Concentração e volumes utilizados nos padrões de calibração.

	Balão de diluição 1	Balão de diluição 2	Balão de diluição 3	Balão de diluição 4	Balão de diluição 5	Balão de diluição 6
V_{pipetar} [mL]	1	2	3	4	5	10
V_f [mL]	100					
[Ca] [ppm]	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00	4,00
[Na] [ppm]	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
[K] [ppm]	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
[Mg] [ppm]	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	1,00
[Mn] [ppm]	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
[Fe] [ppm]	0,60	1,20	1,80	2,40	3,00	6,00

- Na determinação da concentração de Ca e Mg deve-se adicionar 2 ml de lantânio por cada 20 ml de amostra.

- Efetuar a otimização da leitura no espectrofotómetro através dos padrões de ajuste.

- Proceder à leitura dos padrões e amostras para o Ca, por espectrofotometria de absorção atômica, a um comprimento de onda de 422,7 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras para o Mg, por espectrofotometria de absorção atômica, a um comprimento de onda de 285,2 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras para o Na, por espectrofotometria de absorção atômica, a um comprimento de onda de 589,0 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras para o K, por espectrofotometria de absorção atômica, a um comprimento de onda de 766,5 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras para o Fe, por espectrofotometria de absorção atômica, a um comprimento de onda de 248,3 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras para o Mn, por espectrofotometria de absorção atômica, a um comprimento de onda de 279,5 nm.
- Efetuar as diluições necessárias com água acidificada, caso as leituras nas amostras ultrapasse a absorvância lida no padrão de maior concentração.

Cálculos:

- Se a correlação se aproximar de um polinómio de 1º grau, o cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L é dada por:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde,

x – concentração do metal na amostra [mg/L]

y – absorvância ou intensidade medida

b – valor da ordenada na origem da reta de calibração

a – declive da reta de calibração

Caso a correlação se aproxime de um polinómio de 2º grau, então o cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L, é com base na seguinte equação de calibração com eixos trocados para facilitar o cálculo:

$$y = c_3 \times x^2 + c_2 \times x + c_1$$

Onde,

y – concentração do metal na amostra [mg/L]

x – absorvância ou intensidade medida

c_i – coeficientes do polinómio de calibração, i= 1,2 e 3

Anexo 2 – Resultados experimentais

Capacidade de campo

Tabela 50 - Resultados da determinação da capacidade de campo.

Amostra	msolo	msolo	V água retida	Volume solo	CC
C4B	1393,56	1006	0,39	1,01	38,60

Teor em voláteis

Tabela 51 - Resultados da determinação do teor em voláteis nas amostras de solo.

Amostra	mb [g]	m3 [g]	m4 [g]	Teor em voláteis (%)	Teor em voláteis médio (%)
S1B1	55,354	75,39	73,753	8,17	8,45
S1B2	44,482	64,506	62,82	8,42	
S1B3	52,753	72,78	71,028	8,75	
S2B1	42,519	62,547	60,893	8,26	8,16
S2B2	50,761	70,773	69,171	8,01	
S2B3	52,375	72,391	70,746	8,22	

Teor de humidade e matéria seca

Tabela 52 - Resultados da determinação do teor de humidade e teor em matéria seca nas amostras de solo.

Amostra	massa C [g]	massa A [g]	m C+A [g] btq	m C+A [g] bs	Wdm (%)	WH20 (%)
S1B1	70,611	30,005	100,616	92,178	71,9	39,1
S1B2	93,882	30,011	123,893	115,562	72,2	38,4
S1B3	70,066	29,997	100,063	91,823	72,5	37,9
S2B1	83,822	30,018	113,84	106,693	76,191	31,2
S2B2	82,919	30,006	112,925	105,732	76,0281	31,5
S2B3	69,7	30,024	99,724	92,478	75,866	31,8
C1B	103,62	66,05	169,67	152,423	73,9	35,3
C2B	112,38	67,13	179,51	161,734	73,5	36,0
C3B	102,02	60,3	162,32	146,809	74,3	34,6
C1T1	102,21	67,56	169,77	152,395	74,3	34,6
C2T1	120,39	66,98	187,37	169,012	72,6	37,8
C1T2	116,58	65,16	181,74	165,371	74,9	33,5
C2T2	103,63	65,86	169,49	154,623	77,4	29,2

Determinação do ião cloreto**Tabela 53** - Resultados da determinação de ião cloreto nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Calibração	Potencial [mV]	Concentração Cl ⁻ [ppm]
A1B	1	191,3	2,98
A1T		185,3	3,93
A2B		189,8	3,19
A2T		182,8	4,41
A3B		189,9	3,18
A3T		182,5	4,47
A4B		193,9	2,64
A4T		181,8	4,61
A4G		188,6	3,37
A5B		196,2	2,38
A5T		186,9	3,65
A5G		195,5	2,46
A6B		2	184,6
A6T	185,5		4,02
A6G	185,4		4,04
A7B	185,9		3,95
A7T	179		5,42
A7G	183,5		4,41
A8B	187		3,76
A8T	183		4,51
A8G	186	3,93	

Determinação de Azoto total e nitrato**Tabela 54** - Resultados da determinação de azoto total nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Absorvância	Volume [ml]	Calibração	FD	N total [mg/L]
A1B	0,388	10	3	1	1,12
A2B	0,469	10	3	1	1,42
A3B	0,388	10	3	1	1,12
A4B	0,72	10	3	1	2,34
A5B	0,38	10	3	1	1,09
A6B	0,436	10	3	1	1,30
A7B	0,351	10	3	1	1,0
A8B	0,358	10	3	1	1,0
A9B	0,403	5	4	2	2,2
A1T	0,101	5	3	2	0,1
A2T	0,051	5	3	2	0
A3T	0,084	5	3	2	0
A4T	0,094	5	3	2	0,1
A5T	0,109	5	3	2	0,2
A6T	0,241	10	3	1	0,6
A7T	0,112	10	3	1	0,1
A8T	0,116	10	3	1	0,1
A9T	0,077	1	4	10	0
A4G	0,738	10	3	1	2,4
A5G	0,363	10	3	1	1,0
A6G	0,753	10	3	1	2,5
A7G	0,364	10	3	1	1,0
A8G	0,363	10	3	1	1,0
A9G	0,402	5	4	2	2,2

Tabela 55 - Resultados da determinação de Azoto total nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Absorvância	Volume [ml]	Calibração	FD	N total [mg/L]
C1B1	0,681	10	1	1	2,6
C1B2	0,556	5	4	2	3,2
C1B3	0,563	5	4	2	3,3
C1B4	0,493	5	4	2	2,8
C2B1	0,495	10	1	1	1,8
C2B2	0,437	5	4	2	2,4
C2B3	0,435	5	4	2	2,4
C2B4	0,504	5	4	2	2,9
C3B1	0,956	10	1	1	3,8
C3B2	0,784	5	4	2	4,8
C3B3	0,772	5	4	2	4,7
C3B4	1,029	5	4	2	6,5
C1T11	0,891	5	2	2	2,9
C1T12	0,176	1	4	10	3,1
C1T13	0,794	2,5	4	4	9,7
C1T14	0,663	2,5	4	4	7,9
C2T11	0,843	5	2	2	2,7
C2T12	0,332	1	4	10	8,5
C2T13	0,789	2,5	4	4	9,6
C2T14	0,681	2,5	4	4	8,2
C1T21	0,797	1	2	10	12,4
C1T22	0,365	1	4	10	9,6
C1T23	0,232	1	4	10	5,1
C1T24	0,179	1	4	10	3,2
C2T21	1,552	1	2	10	27,5
C2T22	0,576	1	4	10	16,8
C2T23	0,347	1	4	10	9,0
C2T24	0,383	1	4	10	10,2

Tabela 56 - Resultados da determinação de nitrato nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Absorvância	Volume [ml]	Calibração	FD	Nitrato [mg/L]
A1B	0,097	2	5	5	0,2
A2B	0,118	2	5	5	0,6
A3B	0,167	2	5	5	1,4
A4B	0,196	2	5	5	1,9
A5B	0,188	2	5	5	1,8
A6B	0,169	2	5	5	1,5
A7B	0,178	2	5	5	1,6
A8B	0,173	2	5	5	1,5
A9B	0,173	2	5	5	1,5
A1T	0,036	10	5	1	0,1
A2T	0,031	10	5	1	0,0
A3T	0,017	10	5	1	0,0
A4T	0,066	10	5	1	0,1
A5T	0,021	10	5	1	0,0
A6T	0,026	10	5	1	0,0
A7T	0,018	10	5	1	0,0
A8T	0,021	10	5	1	0,0
A9T	0,03	10	5	1	0,0
A4G	0,237	2	5	5	2,6
A5G	0,212	2	5	5	2,2
A6G	0,234	2	5	5	2,6
A7G	0,222	2	5	5	2,4
A8G	0,209	2	5	5	2,1
A9G	0,203	2	5	5	2,0

Determinação de metais

Cálcio

Tabela 57 - Resultados da determinação de cálcio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Ca [ppm]
A1B	25	25	0,1	0,0004	1	2	0,8
A1T	25	25	0,082	0,0004	1	2	0,5
A2B	25	25	0,092	0,0004	1	2	0,6
A2T	25	25	0,076	0,0003	1	2	0,4
A3B	25	25	0,095	0,0003	1	2	0,7
A3T	25	25	0,083	0,0007	1	2	0,5
A4B	25	25	0,094	0,0005	1	2	0,7
A4T	25	25	0,071	0,0008	1	2	0,3
A4G	25	25	0,088	0,0001	1	2	0,6
A5B	25	25	0,099	0,0004	1	2	0,7
A5T	25	25	0,075	0,0008	1	2	0,4
A5G	25	25	0,09	0,0003	1	2	0,6
A6B	25	25	0,096	0,0003	1	2	0,7
A6T	25	25	0,085	0,0002	1	2	0,5
A6G	25	25	0,086	0,0002	1	2	0,5
A7B	25	25	0,095	0,0003	1	2	0,7
A7T	25	25	0,099	0,0004	1	2	0,7
A7G	25	25	0,094	0,0006	1	2	0,7
A8B	25	25	0,09	0,0001	1	2	0,6
A8T	25	25	0,083	0,0002	1	2	0,5
A8G	25	25	0,087	0,0005	1	2	0,6
A9B	25	25	0,09	0,0001	1	2	0,6
A9T	25	25	0,09	0,0003	1	2	0,6
A9G	25	25	0,09	0,0003	1	2	0,6

Tabela 58 - Resultados da determinação de cálcio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Ca [ppm]
A_C1B1	20	20	0,118	0,0004	1	2	1,0
A_C2B1	20	20	0,154	0,0007	1	2	1,6
A_C3B1	20	20	0,167	0,0003	1	2	1,8
A_C1T11	20	5	0,275	0,0014	4	2	14,0
A_C2T11	20	5	0,102	0,0003	4	2	3,2
A_C1T21	20	1	0,113	0,0006	20	2	19,3
A_C2T21	20	2	0,242	0,0009	10	2	29,8
A_C1B2	20	20	0,104	0,0004	1	2	0,8
A_C2B2	20	20	0,11	0,0009	1	2	0,9
A_C3B2	20	20	0,269	0,0012	1	2	3,4
A_C1T12	20	5	0,146	0,0002	4	2	5,9
A_C2T12	20	5	0,076	0,0005	4	2	1,5
A_C1T22	20	2	0,176	0,0002	10	2	19,5
A_C2T22	20	2	0,137	0,0004	10	2	13,4
A_C1B3	20	20	0,162	0,0008	1	2	1,7
A_C2B3	20	20	0,141	0,0006	1	2	1,4
A_C3B3	20	20	0,126	0,0005	1	2	1,2
A_C1T13	20	5	0,11	0,001	4	2	3,7
A_C2T13	20	5	0,119	0,0003	4	2	4,2
A_C1T23	20	2	0,172	0,0008	10	2	18,9
A_C2T23	20	2	0,1	0	10	2	7,6
A_C1B4	20	20	0,233	0,0009	1	2	2,8
A_C2B4	20	20	0,138	0,0005	1	2	1,4
A_C3B4	20	20	0,119	0,0006	1	2	1,1
A_C1T14	20	5	0,108	0,0005	4	2	3,5
A_C2T14	20	5	0,087	0,0001	4	2	2,2
A_C1T24	20	2	0,17	0,0002	10	2	18,6
A_C2T24	20	2	0,101	0,0004	10	2	7,8

Tabela 59 - Resultados da determinação de cálcio nos lixiviados do solo com água.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Ca [ppm]
L_S1B_H2O	10	2	0,211	0,0002	5	12,5
L_S2B_H2O	10	2	0,126	0,0009	5	5,8

Tabela 60 - Resultados da determinação de cálcio nos lixiviados das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Ca [ppm]
L_C1B	20	20	0,075	0,0004	1	3	1,2
L_C2B	20	20	0,06	0,0001	1	3	1,0
L_C3B	20	2	0,015	0,0003	10	3	1,8
L_C1T1	20	2	0,028	0,0004	10	3	4,1
L_C2T1	20	2	0,033	0,0006	10	3	5,0
L_C1T2	20	2	0,033	0,0003	10	3	5,0
L_C2T2	20	2	0,027	0,0002	10	3	4,0

Magnésio

Tabela 61 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mg [ppm]
A1B	25	2,5	0,510	0,0031	10	2	4,4
A1T	25	2,5	0,511	0,0013	10	2	4,4
A2B	25	2,5	0,502	0,0019	10	2	4,3
A2T	25	2,5	0,582	0,0026	10	2	5,1
A3B	25	2,5	0,479	0,0026	10	2	4,1
A3T	25	2,5	0,625	0,0031	10	2	5,5
A4B	25	2,5	0,456	0,0009	10	2	3,9
A4T	25	2,5	0,576	0,0011	10	2	5,0
A4G	25	2,5	0,450	0,0018	10	2	3,9
A5B	25	2,5	0,469	0,0026	10	2	4,0
A5T	25	2,5	0,568	0,0033	10	2	4,9
A5G	25	2,5	0,463	0,0018	10	2	4,0
A6B	25	2,5	0,502	0,0017	10	2	4,3
A6T	25	2,5	0,536	0,0053	10	2	4,7
A6G	25	2,5	0,338	0,0002	10	2	2,9
A7B	25	2,5	0,503	0,0025	10	2	4,4
A7T	25	2,5	0,543	0,0039	10	2	4,7
A7G	25	2,5	0,436	0,0026	10	2	3,7
A8B	25	2,5	0,504	0,0018	10	2	4,4
A8T	25	2,5	0,592	0,0002	10	2	5,2
A8G	25	2,5	0,415	0,0011	10	2	3,6
A9B	25	2,5	0,504	0,0028	10	2	4,4
A9T	25	2,5	0,620	0,0016	10	2	5,4
A9G	25	2,5	0,471	0,0017	10	2	4,1

Tabela 62 - Resultados da determinação de magnésio nos lixiviados do solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mg [ppm]
L_S1B_H2O	10	2	0,189	0,0006	5	2	0,8
L_S2B_H2O	10	2	0,106	0,0002	5	2	0,4
L_S1B_CaCl2	10	2	0,483	0,001	5	2	2,1
L_S2B_CaCl2	10	2	0,685	0,0037	5	2	3,0

Tabela 63 - Resultados da determinação de magnésio nos lixiviados das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mg [ppm]
L_C1B	20	20	0,679	0,0053	1	3	0,8
L_C2B	20	20	0,529	0,005	1	3	0,6
L_C3B	20	2	0,122	0,008	10	3	1,3
L_C1T1	20	2	0,15	0,0031	10	3	1,6
L_C2T1	20	2	0,203	0,0011	10	3	2,2
L_C1T2	20	2	0,083	0,0004	10	3	0,9
L_C2T2	20	2	0,147	0,0003	10	3	1,6

Tabela 64 - Resultados da determinação de magnésio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mg [ppm]
A_C1B1	20	20	0,527	0,0021	1	2	0,5
A_C1B2	20	20	0,514	0,0008	1	2	0,5
A_C1B3	20	20	0,498	0,0012	1	2	0,4
A_C1B4	20	20	0,642	0,0007	1	2	0,6
A_C2B1	20	10	0,818	0,0026	2	2	1,4
A_C2B2	20	20	1,016	0,0019	1	2	0,9
A_C2B3	20	20	1,048	0,0031	1	2	0,9
A_C2B4	20	20	1,09	0,0033	1	2	1,0
A_C3B1	20	20	0,711	0,0009	1	2	0,6
A_C3B2	20	20	0,612	0,0011	1	2	0,5
A_C3B3	20	20	0,57	0,0012	1	2	0,5
A_C3B4	20	20	0,69	0,022	1	2	0,6
A_C1T11	20	2,5	0,442	0,0023	8	2	3,0
A_C1T12	20	5	1,056	0,0014	4	2	3,8
A_C1T13	20	5	0,995	0,0043	4	2	3,5
A_C1T14	20	5	0,979	0,0036	4	2	3,5
A_C2T11	20	5	0,685	0,0035	4	2	2,4
A_C2T12	20	5	0,456	0,0018	4	2	1,6
A_C2T13	20	5	1,01	0,0029	4	2	3,6
A_C2T14	20	5	0,493	0,0011	4	2	1,7
A_C1T21	20	1	0,341	0,001	20	2	5,8
A_C1T22	20	2	1,063	0,0013	10	2	9,4
A_C1T23	20	2	0,698	0,0026	10	2	6,1
A_C1T24	20	2	0,67	0,0035	10	2	5,9
A_C2T2	20	1	0,88	0,0043	20	2	15,6
A_C2T22	20	2	1,1	0,0069	10	2	9,8
A_C2T23	20	2	0,789	0,0009	10	2	7,0
A_C2T24	20	2	0,803	0,0033	10	2	7,1

Potássio**Tabela 65** - Resultados da determinação de potássio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	K [ppm]
A1B	10	10	1292	21,78	1	2	0,1
A1T	10	10	5227	97,24	1	2	0,4
A2B	10	10	10312	33,84	1	2	0,8
A2T	10	10	1724	68,49	1	2	0,1
A3B	10	10	3575	43,56	1	2	0,2
A3T	10	10	2023	36,5	1	2	0,1
A4B	10	10	3745	14,16	1	2	0,2
A4T	10	10	3313	52,4	1	2	0,2
A4G	10	10	2847	118,3	1	2	0,2
A5B	10	10	40,15	19,04	1	2	0
A5T	10	10	3248	19,69	1	2	0,2
A5G	10	10	5302	45,25	1	2	0,4
A6B	10	10	11721	48,22	1	2	1,0
A6T	10	10	2861	33,81	1	2	0,2
A6G	10	10	4103	86,62	1	2	0,3
A7B	10	10	4989	27,9	1	2	0,3
A7T	10	10	7232	43,17	1	2	0,5
A7G	10	10	3262	4,825	1	2	0,2
A8B	10	10	3402	13,79	1	2	0,2
A8T	10	10	9751	20,43	1	2	0,8
A8G	10	10	3275	5,692	1	2	0,2
A9B	10	10	2841	6,222	1	2	0,2
A9T	10	10	2276	21,43	1	2	0,1
A9G	10	10	1990	13,47	1	2	0,1

Tabela 66 - Resultados da determinação de potássio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	K [ppm]
A_C1B1	25	25	18173	44,74	1	2	1,8
A_C2B1	10	10	18394	169,8	1	2	1,9
A_C3B1	10	10	20059	207,6	1	2	2,1
A_C1T11	10	10	18543	66,68	1	2	1,9
A_C2T11	25	25	15115	68,28	1	2	1,4
A_C1T21	10	10	12819	205,2	1	2	1,1
A_C2T21	10	10	13577	52,86	1	2	1,2
A_C1B2	20	20	11846	84,93	1	2	1,0
A_C2B2	25	25	22554	226,8	1	2	2,5
A_C3B22	10	10	25714	57,79	1	2	3,1
A_C1T12	10	10	21745	118,1	1	2	2,4
A_C2T12	20	20	23955	71,25	1	2	2,8
A_C1T22	25	0,5	4826	32,07	50	2	16,5
A_C2T22	10	10	30302	85,02	1	2	4,0
A_C1B3	10	10	27920	48,77	1	2	3,5
A_C2B3	10	0,5	19636	47,26	20	2	41,1
A_C3B3	25	0,5	30036	102,5	50	2	194,8
A_C1T13	10	10	25215	115,3	1	2	3,0
A_C2T13	10	10	26139	87,24	1	2	3,2
A_C1T23	25	25	18126	39,94	1	2	1,8
A_C2T23	25	0,5	10763	52,7	50	2	44,9
A_C1B4	10	0,5	21813	43,27	20	2	48,0
A_C2B4	10	0,5	19636	47,26	20	2	41,1
A_C3B4	25	0,5	6518	59,17	50	2	23,7
A_C1T14	25	0,5	20073	78,9	50	2	106,2
A_C2T14	10	0,5	25612	35,44	20	2	61,0
A_C1T24	10	0,5	18809	43,75	20	2	38,7
A_C2T24	25	0,5	8805	33,63	50	2	34,5

Tabela 67 - Resultados da determinação de potássio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	K [ppm]
L_S1B_H2O	10	2	7283	30,81	5	2	2,7
L_S2B_H2O	10	2	8261	60,29	5	2	3,2
L_S1B_CaCl2	10	2	7371	13,08	5	2	2,8
L_S2B_CaCl2	10	2	7371	13,08	5	2	2,8

Tabela 68 - Resultados da determinação de potássio nos lixiviados das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	K [ppm]
L_C1B	20	20	6912	7	1	3	1,0
L_C2B	20	20	6000	39,05	1	3	0,9
L_C3B	20	20	7691	37,69	1	3	1,2
L_C1T1	20	20	8555	46,76	1	3	1,3
L_C2T1	20	20	12367	68,06	1	3	2,2
L_C1T2	20	20	15143	112	1	3	2,9
L_C2T2	20	20	22576	64,71	1	3	5,4

Manqanês

Tabela 69 - Resultados da determinação de manganês nas águas de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mn [ppm]
A1B	10	10	0,007	0,0007	1	2	0,1
A1T	10	10	0,012	0,0005	1	2	0,1
A2B	10	10	0,003	0,0007	1	2	0,0
A2T	10	10	0,029	0,0006	1	2	0,3
A3B	10	10	0,002	0,0005	1	2	0,0
A3T	10	10	0,031	0,0004	1	2	0,3
A4B	10	10	0,002	0,0005	1	2	0,0
A4T	10	10	0,017	0,0001	1	2	0,2
A4G	10	10	0,007	0,0004	1	2	0,1
A5B	10	10	0,002	0,0004	1	2	0,0
A5T	10	10	0,018	0,0006	1	2	0,2
A5G	10	10	0,006	0,0006	1	2	0,0
A6B	10	10	0,016	0,0007	1	2	0,1
A6T	10	10	0,019	0,0007	1	2	0,2
A6G	10	10	0,012	0,0002	1	2	0,1
A7B	10	10	0,002	0,0017	1	2	0,0
A7T	10	10	0,025	0,001	1	2	0,2
A7G	10	10	0,009	0,0004	1	2	0,1
A8B	10	10	0,002	0,0014	1	2	0,0
A8T	10	10	0,026	0,0002	1	2	0,2
A8G	10	10	0,006	0,0007	1	2	0,0
A9B	10	10	0,002	0,0005	1	2	0,0
A9T	10	10	0,036	0,0008	1	2	0,3
A9G	10	10	0,018	0,0012	1	2	0,2

Tabela 70 - Resultados da determinação de manganês nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mn [ppm]
A_C1B1	10	10	0,001	0,0005	1	2	0,0
A_C1B2	10	10	0,013	0,0012	1	2	0,1
A_C1B3	10	10	0,002	0,0003	1	2	0,0
A_C1B4	10	10	0,004	0,0003	1	2	0,0
A_C2B1	10	10	0,022	0,001	1	2	0,2
A_C2B2	10	10	0,002	0,0007	1	2	0,0
A_C2B3	10	10	0,013	0,0003	1	2	0,1
A_C2B4	10	10	0,016	0,001	1	2	0,1
A_C3B1	10	10	0,005	0,001	1	2	0,0
A_C3B2	10	10	0,006	0,001	1	2	0,0
A_C3B3	10	10	0,004	0,0003	1	2	0,0
A_C3B4	10	10	0,005	0,0005	1	2	0,0
A_C1T11	10	10	0,04	0,0011	1	2	0,4
A_C1T12	10	10	0,028	0,0004	1	2	0,3
A_C1T13	10	10	0,027	0,001	1	2	0,3
A_C1T14	10	10	0,029	0,0007	1	2	0,3
A_C2T11	10	10	0,012	0,001	1	2	0,1
A_C2T12	10	10	0,005	0,0019	1	2	0,0
A_C2T13	10	10	0,005	0,0002	1	2	0,0
A_C2T14	10	10	0,005	0,0015	1	2	0,0
A_C1T21	10	10	0,131	0,0018	1	2	1,3
A_C1T22	10	2	0,078	0,0002	5	2	3,9
A_C1T23	10	2	0,132	0,0001	5	2	6,6
A_C1T24	10	10	0,077	0,0008	1	2	0,8
A_C2T21	10	2	0,1	0,0008	5	2	5,0
A_C2T22	10	10	0,194	0,002	1	2	1,9
A_C2T23	10	10	0,101	0,0004	1	2	1,0
A_C2T24	10	2	0,121	0,0006	5	2	6,0

Tabela 71 - Resultados da determinação de manganês nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mn [ppm]
L_S1B_H2O	25	3	0,036	0,0004	8,3	2	2,9
L_S2B_H2O	25	3	0,023	0,0009	8,3	2	1,8
L_S1B_CaCl2	10	3	0,156	0,0012	3,3	2	5,2
L_S2B_CaCl2	10	3	0,094	0,0006	3,3	2	3,1

Tabela 72 - Resultados da determinação de manganês nos lixiviados das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Mn [ppm]
L_C1B	20	2	0,052	0,0017	10	3	7,5
L_C2B	20	2	0,051	0,0033	10	3	7,4
L_C3B	20	2	0,078	0,0013	10	3	11,3
L_C1T1	20	2	0,08	0,0011	10	3	11,6
L_C2T1	20	2	0,081	0,0004	10	3	11,8
L_C1T2	20	2	0,046	0,0006	10	3	6,6
L_C2T2	20	2	0,072	0,0018	10	3	10,5

Ferro**Tabela 73** - Resultados da determinação de ferro nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Fe [ppm]
L_S1B_H2O	25	25	0,111	0,0079	1	2	2,7
L_S2B_H2O	25	25	0,038	0,0071	1	2	0,9
L_S1B_CaCl2	25	10	-0,016	0,0048	2,5	2	0
L_S2B_CaCl2	25	10	-0,009	0,0031	2,5	2	0

Tabela 74 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Fe [ppm]
A1B	10	10	0,006	0,0014	1	2	0,2
A1T	10	10	-0,013	0,0031	1	2	0
A2B	10	10	-0,014	0,004	1	2	0
A2T	10	10	-0,012	0,0069	1	2	0
A3B	10	10	-0,017	0,0012	1	2	0
A3T	10	10	-0,011	0,0076	1	2	0
A4B	10	10	-0,011	0,0039	1	2	0
A4T	10	10	-0,011	0,0024	1	2	0
A4G	10	10	-0,016	0,0022	1	2	0
A5B	10	10	-0,012	0,0007	1	2	0
A5T	10	10	-0,011	0,0024	1	2	0
A5G	10	10	-0,018	0,0026	1	2	0
A6B	10	10	0,176	0,0037	1	2	4,2
A6T	10	10	-0,016	0,0038	1	2	0
A6G	10	10	-0,013	0,006	1	2	0
A7B	10	10	-0,014	0,004	1	2	0
A7T	10	10	-0,015	0,0023	1	2	0
A7G	10	10	-0,013	0,0021	1	2	0
A8B	10	10	-0,013	0,0035	1	2	0
A8T	10	10	-0,01	0,0051	1	2	0
A8G	10	10	-0,013	0,0039	1	2	0
A9B	10	10	-0,014	0,0069	1	2	0
A9T	10	10	-0,007	-0,0031	1	2	0
A9G	10	10	-0,018	0,005	1	2	0

Tabela 75 - Resultados da determinação de ferro nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Fe [ppm]
A_C1B1	10	10	0,061	0,0021	1	2	1,5
A_C1B2	10	10	0,012	0,0054	1	2	0,3
A_C1B3	10	10	0,015	0,0034	1	2	0,4
A_C1B4	10	10	0,006	0,0011	1	2	0,2
A_C2B1	10	10	-0,011	0,0021	1	2	0
A_C2B2	10	10	-0,007	0,0054	1	2	0
A_C2B3	10	10	0,003	0,0012	1	2	0,1
A_C2B4	10	10	-0,009	0,0031	1	2	0
A_C3B1	10	10	0,11	0,0071	1	2	2,6
A_C3B2	10	10	0,131	0,004	1	2	3,1
A_C3B3	10	10	0,165	0,0038	1	2	4,0
A_C3B4	10	10	0,106	0,0035	1	2	2,6
A_C1T11	10	10	-0,018	0,0015	1	2	0
A_C1T12	10	10	0,01	0,0019	1	2	0,3
A_C1T13	10	10	-0,008	0,0023	1	2	0
A_C1T14	10	10	-0,01	0,0028	1	2	0
A_C2T11	10	10	-0,001	0,0016	1	2	0
A_C2T12	10	10	-0,001	0,005	1	2	0
A_C2T13	10	10	-0,003	0,0029	1	2	0
A_C2T14	10	10	0,006	0,0022	1	2	0,2
A_C1T21	10	10	-0,008	0,0033	1	2	0
A_C1T22	10	2	-0,01	0,0025	5	2	0
A_C1T23	10	2	0,001	0,0027	5	2	0,3
A_C1T24	10	10	-0,006	0,0051	1	2	0
A_C2T21	10	2	-0,005	0,0019	5	2	0
A_C2T22	10	10	0,006	0,0025	1	2	0,2
A_C2T23	10	10	0,003	0,0029	1	2	0,1
A_C2T24	10	2	-0,004	0,043	5	2	0

Tabela 76 - Resultados da determinação de ferro nos lixiviados das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Fe [ppm]
L_C1B	20	20	0,037	0,0047	1	3	0,9
L_C2B	20	20	0,021	0,0045	1	3	0,5
L_C3B	20	20	0,036	0,0028	1	3	0,9
L_C1T1	20	20	0,025	0,003	1	3	0,6
L_C2T1	20	20	0,031	0,0035	1	3	0,8
L_C1T2	20	20	0,028	0,0022	1	3	0,7
L_C2T2	20	20	0,017	0,002	1	3	0,4

Alumínio**Tabela 77** - Resultados da determinação de alumínio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Al [ppm]
L_S1B_H2O	25	10	0,010	0,0002	2,5	2	2,5
L_S2B_H2O	25	25	0,004	0,0001	1	2	0
L_S1B_CaCl2	25	10	-0,004	0,0003	2,5	2	0
L_S2B_CaCl2	25	10	-0,004	0,0004	2,5	2	0

Tabela 78 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Al [ppm]
A1B	10	10	-0,004	0,0004	1	2	0
A1T	10	10	-0,005	0,0004	1	2	0
A2B	10	10	-0,005	0,0004	1	2	0
A2T	10	10	-0,005	0,0004	1	2	0
A3B	10	10	-0,005	0,0005	1	2	0
A3T	10	10	-0,002	0,0004	1	2	0
A4B	10	10	-0,005	0,0004	1	2	0
A4T	10	10	-0,005	0,0004	1	2	0
A4G	10	10	-0,006	0,0005	1	2	0
A5B	10	10	-0,005	0,0001	1	2	0
A5T	10	10	-0,006	0,0004	1	2	0
A5G	10	10	-0,005	0,0002	1	2	0
A6B	10	10	-0,005	0,0001	1	2	0
A6T	10	10	-0,005	0,0002	1	2	0
A6G	10	10	-0,006	0,0000	1	2	0
A7B	10	10	-0,006	0,0002	1	2	0
A7T	10	10	-0,005	0,0003	1	2	0
A7G	10	10	-0,006	0,0001	1	2	0
A8B	10	10	-0,006	0,0003	1	2	0
A8T	10	10	-0,005	0,0003	1	2	0
A8G	10	10	-0,005	0,0001	1	2	0
A9B	10	10	-0,006	0,0000	1	2	0
A9T	10	10	-0,006	0,0001	1	2	0
A9G	10	10	-0,005	0,0003	1	2	0

Tabela 79 - Resultados da determinação de alumínio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Absorvância	Desvio Padrão	FD	Calibração	Al [ppm]
A_C1B1	10	10	-0,001	0,0004	1	2	0
A_C1B2	10	10	-0,004	0,0002	1	2	0
A_C1B3	10	10	-0,004	0,0001	1	2	0
A_C1B4	10	10	-0,004	0,0004	1	2	0
A_C2B1	10	10	-0,004	0,0003	1	2	0
A_C2B2	10	10	-0,005	0,0002	1	2	0
A_C2B3	10	10	-0,004	0,0004	1	2	0
A_C2B4	10	10	-0,005	0,0002	1	2	0
A_C3B1	10	10	0,005	0,0005	1	2	0
A_C3B2	10	10	0,005	0,0001	1	2	0
A_C3B3	10	10	0,004	0,0007	1	2	0
A_C3B4	10	10	0,001	0,0004	1	2	0
A_C1T11	10	10	0,000	0,0004	1	2	0
A_C1T12	10	10	-0,001	0,0001	1	2	0
A_C1T13	10	10	-0,003	0,0001	1	2	0
A_C1T14	10	10	-0,003	0,0003	1	2	0
A_C2T11	10	10	0,035	0,0004	1	2	6,4
A_C2T12	10	10	0,013	0,0001	1	2	1,7
A_C2T13	10	10	0,006	0,0003	1	2	0,1
A_C2T14	10	10	0,000	0,0007	1	2	0
A_C1T21	10	10	-0,003	0,0004	1	2	0
A_C1T22	10	2	-0,003	0,0001	5	2	0
A_C1T23	10	2	-0,004	0,0001	5	2	0
A_C1T24	10	10	-0,004	0,0001	1	2	0
A_C2T21	10	2	0,013	0,0006	5	2	8,3
A_C2T22	10	10	0,006	0,0002	1	2	0,1
A_C2T23	10	10	0,000	0,0002	1	2	0
A_C2T24	10	2	-0,002	0,0001	5	2	0

Sódio**Tabela 80** - Resultados da determinação de sódio nos lixiviados de solo com água e cloreto de cálcio.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	Na [ppm]
L_S1B_H2O	10	2	11861	251,8	5	2	3,5
L_S2B_H2O	10	2	14532	194,8	5	2	5,2
L_S1B_CaCl2	10	2	14571	193,2	5	2	5,2
L_S2B_CaCl2	10	2	11855	195,5	5	2	3,5

Tabela 81 - Resultados da determinação de sódio nas amostras de água de percolação recolhidas no campo.

Amostra	Volume Balão [ml l]	Volume Amostra [ml l]	Intensidade ²	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	Na [ppm]
A1B	10	2	702674064	26508	14,65	5	2	16,9
A1T	10	2	759939489	27567	11,92	5	2	18,2
A2B	10	2	706390084	26578	16,11	5	2	17,0
A2T	10	2	794056041	28179	25,06	5	2	19,0
A3B	10	2	721137316	26854	14,68	5	2	17,3
A3T	10	2	806105664	28392	26,42	5	2	19,3
A4B	10	2	761263281	27591	18,94	5	2	18,3
A4T	10	2	788711056	28084	50,59	5	2	18,9
A4G	10	2	740982841	27221	14,85	5	2	17,8
A5B	10	2	708038881	26609	65,01	5	2	17,0
A5T	10	2	734030649	27093	29,19	5	2	17,6
A5G	10	2	741418441	27229	24,44	5	2	17,8
A6B	10	2	735928384	27128	18,79	5	2	17,7
A6T	10	2	707187649	26593	9,029	5	2	17,0
A6G	10	2	660849849	25707	4,895	5	2	15,9
A7B	10	2	709316689	26633	9,152	5	2	17,0
A7T	10	2	817902801	28599	7,265	5	2	19,6
A7G	10	2	703840900	26530	8,624	5	2	16,9
A8B	10	2	716525824	26768	14,33	5	2	17,2
A8T	10	2	768398400	27720	7,233	5	2	18,4
A8G	10	2	727057296	26964	23,06	5	2	17,5
A9B	10	2	780867136	27944	17,2	5	2	18,7
A9T	10	2	815673600	28560	52,31	5	2	19,6
A9G	10	2	694375201	26351	24,79	5	2	16,7

Tabela 82 - Resultados da determinação de sódio nas amostras de água de percolação das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	Na [ppm]
A_C1B1	25	10	22045	22,23	2,5	2	5,9
A_C1B2	10	5	25927	19,87	2	2	6,5
A_C1B3	10	10	31793	57,09	1	2	4,8
A_C1B4	10	10	30562	37,31	1	2	4,5
A_C2B1	25	10	29975	56,73	2,5	2	10,8
A_C2B2	10	5	26244	17,56	2	2	6,6
A_C2B3	10	2	14840	38,22	5	2	5,4
A_C2B4	20	20	29989	19,11	1	2	4,3
A_C3B1	25	10	29380	18,76	2,5	2	10,3
A_C3B2	10	5	30844	67,1	2	2	9,1
A_C3B3	10	2	16736	18,35	5	2	6,9
A_C3B4	20	10	22486	18,34	2	2	4,9
A_C1T11	25	0,5	16275	23,06	50	2	65,0
A_C1T12	10	2	30989	4,644	5	2	23,0
A_C1T13	10	2	20133	203,9	5	2	9,8
A_C1T14	25	25	20928	3,079	1	2	2,1
A_C2T11	25	0,5	15721	32,06	50	2	60,8
A_C2T12	10	2	26132	158,8	5	2	16,4
A_C2T13	10	2	17121	16,55	5	2	7,2
A_C2T14	25	25	24773	20,87	1	2	3,0
A_C1T21	25	0,5	17072	38,63	50	2	71,4
A_C1T22	10	0,5	22541	15,05	20	2	49,1
A_C1T23	10	0,5	15346	68,37	20	2	23,2
A_C1T24	25	2	9230	16,26	12,5	2	5,5
A_C2T21	25	0,5	20937	33,59	50	2	106,3
A_C2T22	10	0,5	25057	49,06	20	2	60,5
A_C2T23	10	0,5	16384	15,09	20	2	26,3
A_C2T24	25	2	11382	27,55	12,5	2	8,2

Tabela 83 - Resultados da determinação de sódio nos lixiviados das colunas de solo.

Amostra	Volume Balão [mL]	Volume Amostra [mL]	Intensidade	Desvio Padrão	FD	Calibração	Na [ppm]
L_C1B	20	20	11903	31,6	1	3	1,7
L_C2B	20	20	13465	36,72	1	3	2,1
L_C3B	20	20	13000	31,07	1	3	2,0
L_C1T1	20	20	11324	16,23	1	3	1,6
L_C2T1	20	20	11324	35,04	1	3	1,6
L_C1T2	20	20	10525	32,8	1	3	1,4
L_C2T2	20	20	13201	13,52	1	3	2,0

Anexo 3 – Calibração

A. ião cloreto

Tabela 84 - Resultados da medição dos padrões de calibração para determinação do ião cloreto.

Calibração	Padrão	Concentração [ppm]	Log([Cl ⁻])	Potencial [mV]
1	P1	1	0	215
	P2	10	1	165,2
	P3	100	2	114,6
	P4	1000	3	65
2	P1	1	0	215
	P2	10	1	167
	P3	100	2	115,3
	P4	1000	3	64,8
3	P1	1	0	257
	P2	10	1	212
	P3	100	2	158,5
	P4	1000	3	104

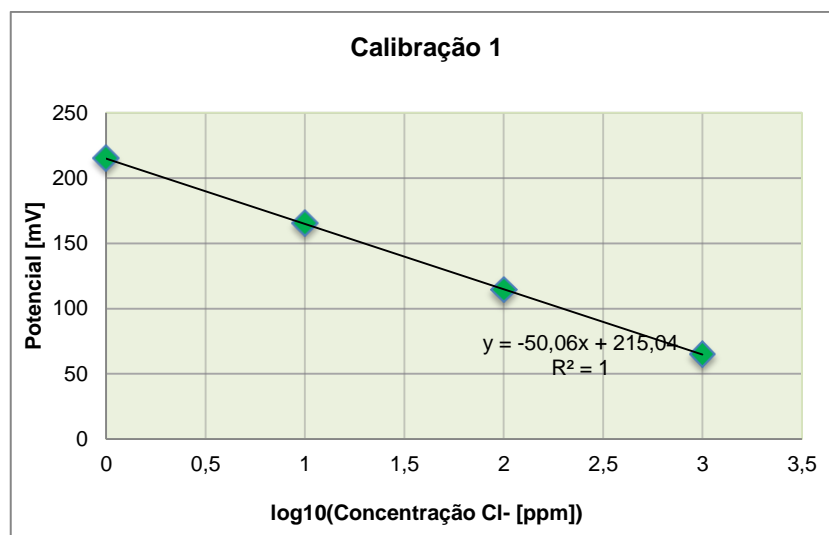


Figura 33 - Reta de calibração nº1 para determinação do ião cloreto.

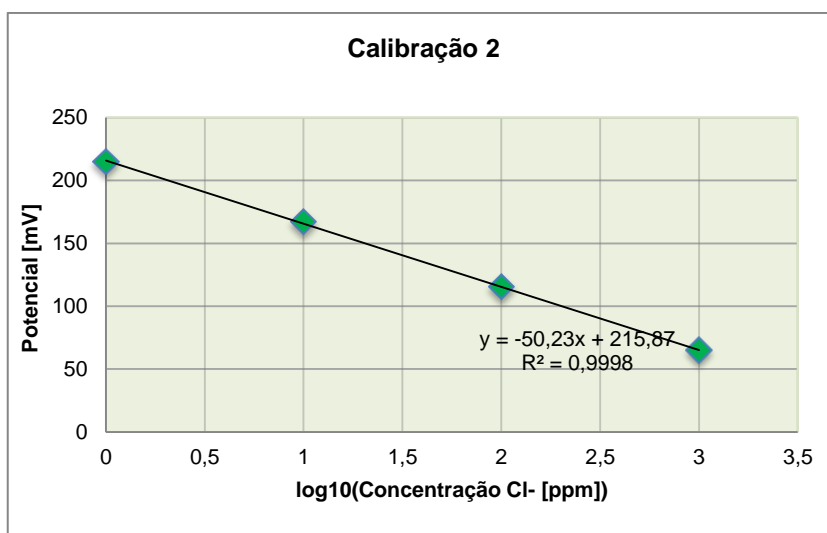


Figura 34 - Reta de calibração nº2 para determinação do ião cloreto.

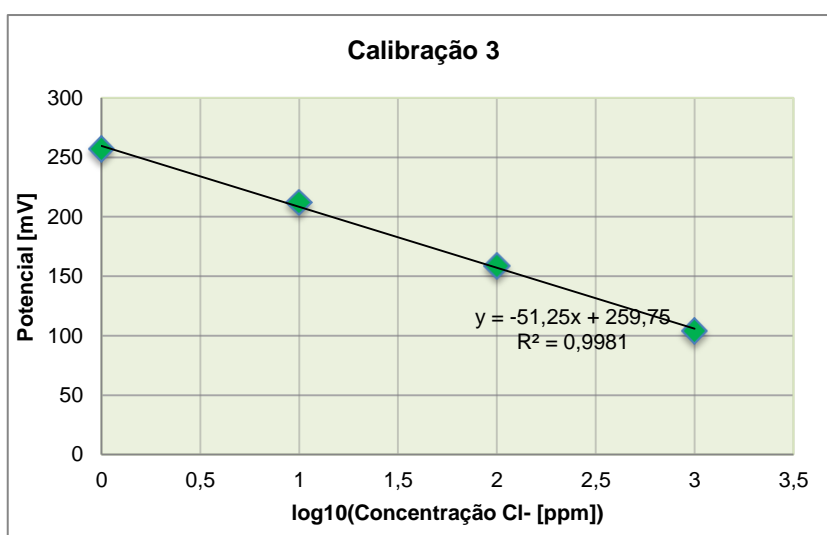


Figura 35 - Reta de calibração nº3 para determinação do ião cloreto.

B. Azoto total e lã Nitrato

Tabela 85 - Resultados da medição dos padrões de calibração para determinação de Azoto total.

Calibração	Padrão	Concentração [ppm]	Absorvância
1	P1	0	0,05
	P2	1	0,343
	P3	2	0,597
	P4	4	0,973
2	P1	0	0,178
	P2	0,625	0,479
	P3	1,25	0,814
	P4	2,5	1,422
3	P1	0	0,087
	P2	1	0,315
	P3	2	0,675
	P4	4	1,158
4	P1	0	0,069
	P2	1	0,407
	P3	2	0,654
	P4	4	1,024
5	P1	0	0,006
	P2	0,1	0,051
	P3	0,2	0,098
	P4	0,5	0,215
	P5	1	0,406

A calibração nº 5 diz respeito a padrões não digeridos para determinação de nitrato.

Os resultados obtidos pela calibração 2 não foram considerados devido a erro analítico.

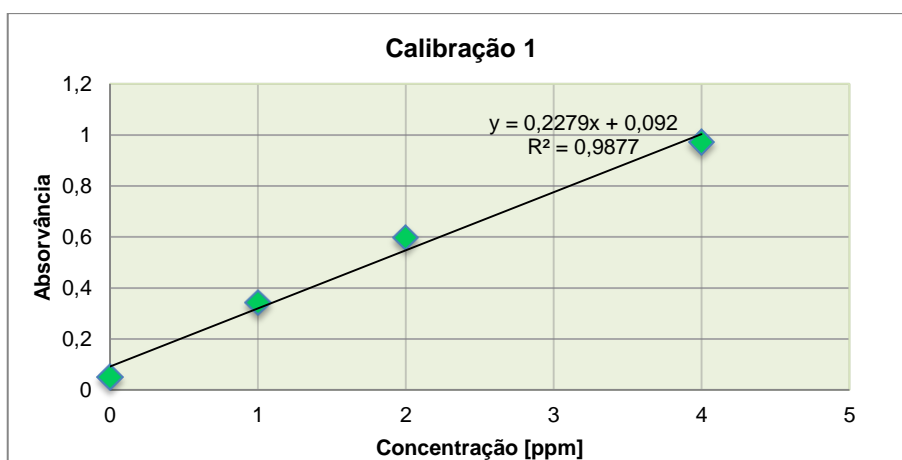


Figura 36 - Reta de calibração nº 1 para determinação de nitrato.

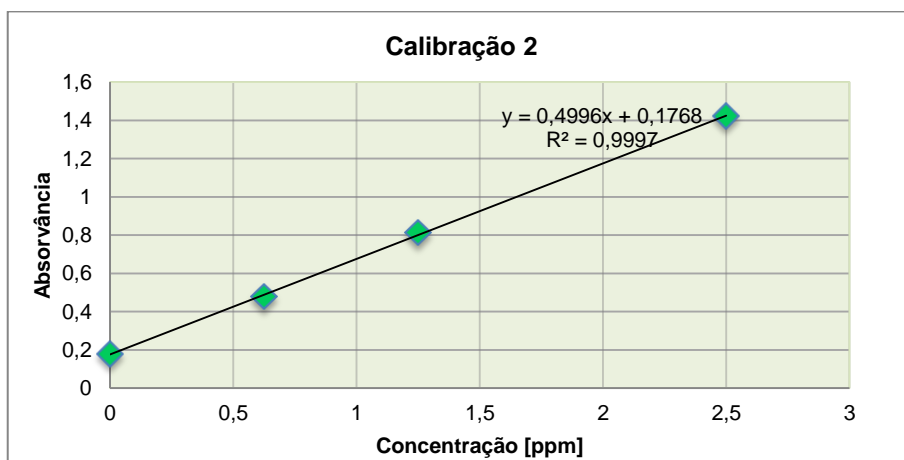


Figura 37 - Retas de calibração nº 2 para determinação de nitrato.

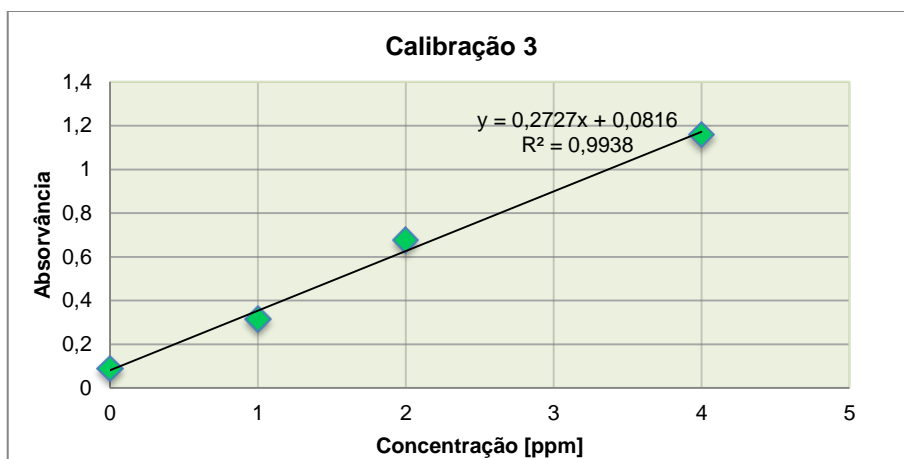


Figura 38 - Retas de calibração nº 3 para determinação de nitrato.

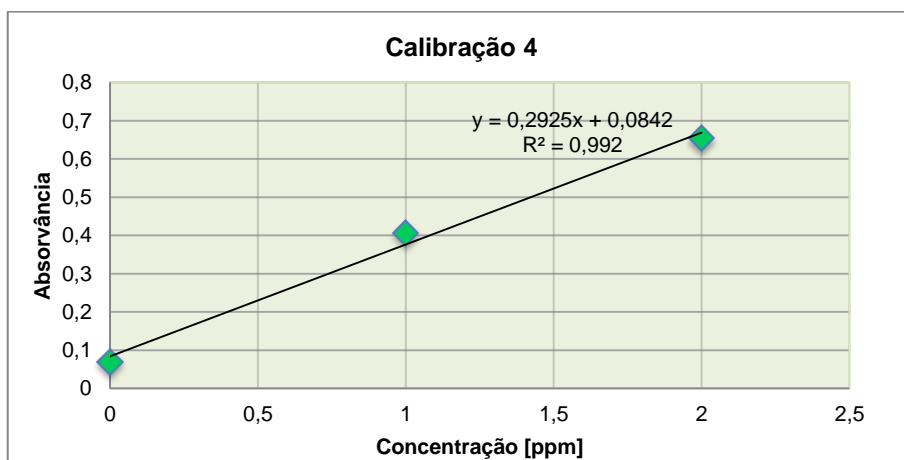


Figura 39 - Retas de calibração nº 4 para determinação de nitrato.

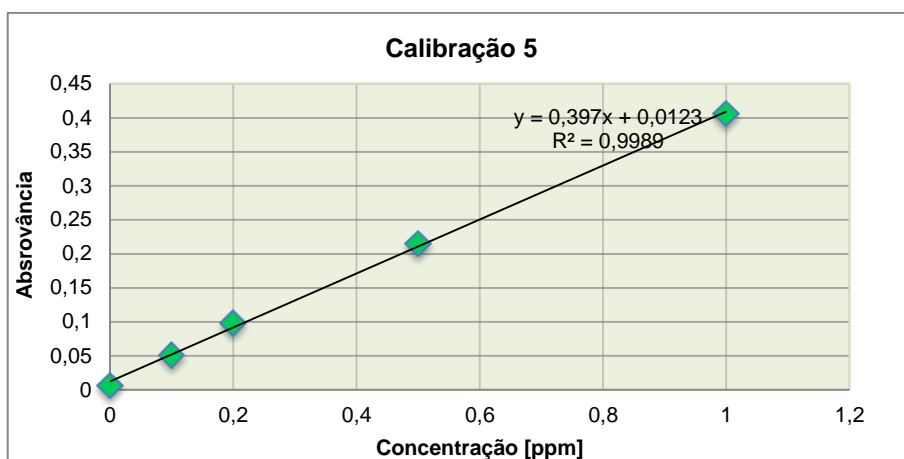


Figura 40 - Retas de calibração nº 5 para determinação de Azoto total.

C. Cálcio

Tabela 86 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de cálcio.

Calibração	Padrões	Concentração Ca [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
1	1	0,20	0,031	0,0003
	2	2,00	0,127	0,0013
	3	5,00	0,274	0,0008
	4	10,00	0,510	0,0043
	5	20,00	0,980	0,0012

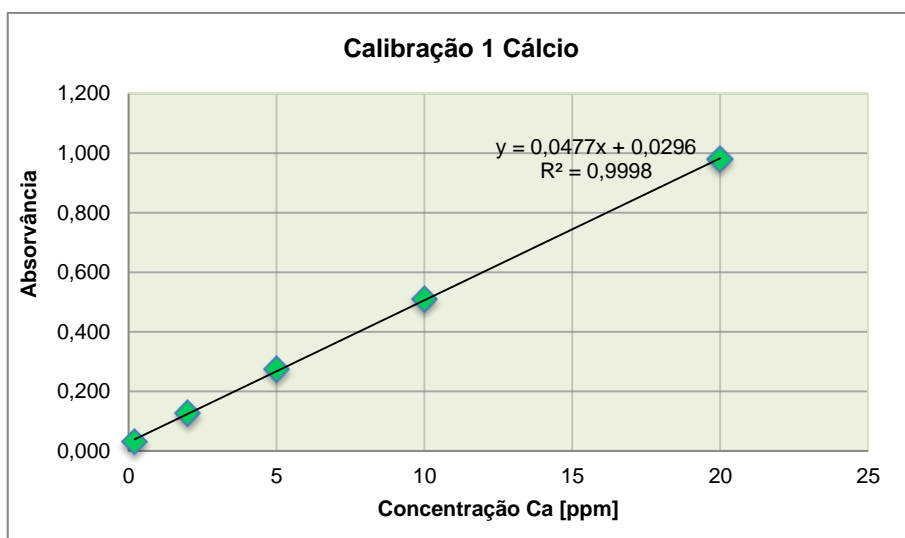


Figura 41 - Reta de calibração nº 1 para determinação de cálcio.

Tabela 87 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de cálcio.

Calibração	Padrões	Concentração Ca [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
2	1	0,0	0,049	0,0009
	2	0,4	0,076	0,0012
	3	0,8	0,1	0,0007
	4	1,2	0,133	0,0009
	5	1,6	0,156	0,0022
	6	2,0	0,179	0,0004
	7	4,0	0,305	0,0008

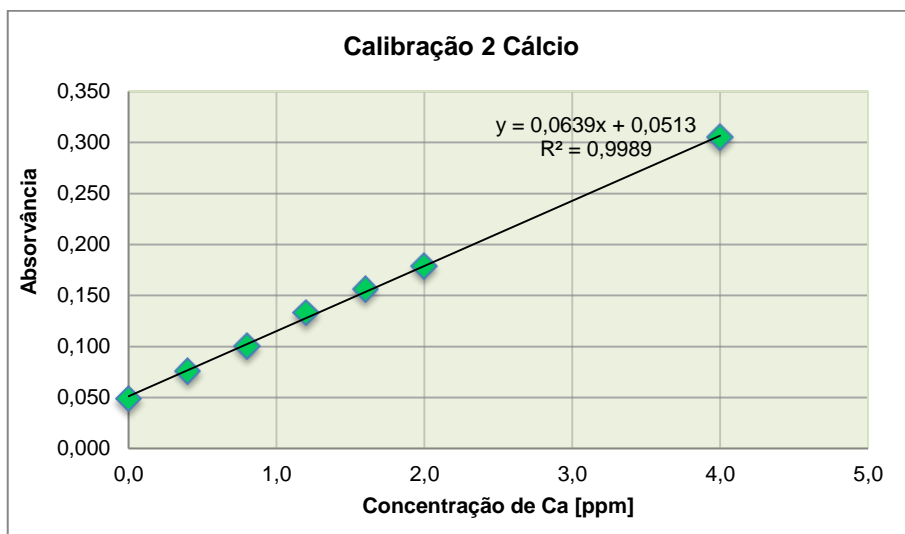


Figura 42 - Reta de calibração nº 1 para determinação de cálcio.

Tabela 88 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de cálcio.

Calibração	Padrões	Concentração [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
3	1	0,2	0,015	0,0003
	2	0,4	0,023	0,0008
	3	0,8	0,051	0,0003
	4	1,2	0,075	0,0006
	5	1,6	0,094	0,0004
	6	2,0	0,122	0,0001
	7	4,0	0,228	0,0002

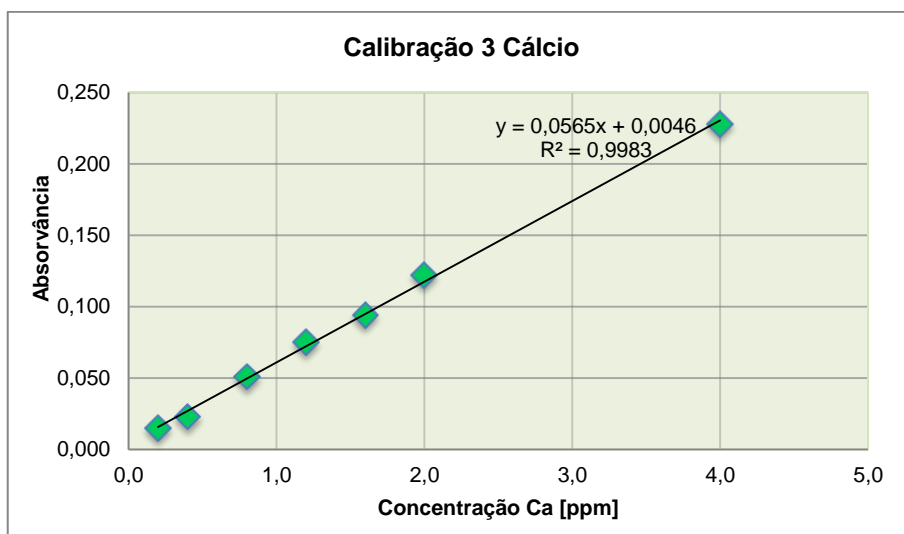


Figura 43 - Reta de calibração nº 3 para determinação de cálcio.

D. Magnésio

Tabela 89 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de magnésio.

Calibração	Padrões	Concentração Mg [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
1	1	0,10	0,150	0,0017
	2	0,30	0,421	0,0047
	3	1,00	1,174	0,0199
	4	1,75	1,647	0,0282
	5	2,50	1,932	0,0236

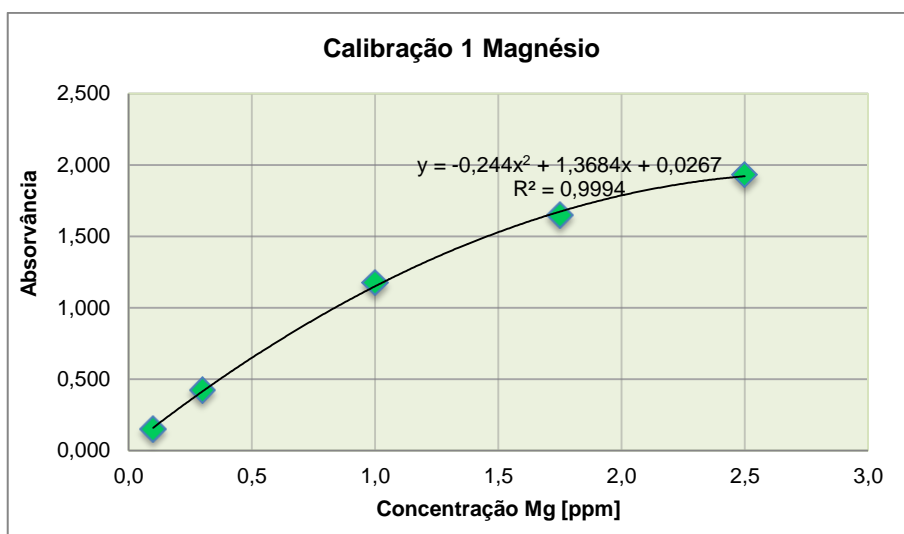


Figura 44 - Curva de calibração nº 1 para determinação de magnésio.

Tabela 90 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de magnésio.

Calibração	Padrões	Concentração Mg [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
2	1	0,00	0,004	0,0005
	2	0,05	0,077	0,0005
	3	0,10	0,124	0,0003
	4	0,20	0,244	0,0008
	5	0,30	0,36	0,0022
	6	0,40	0,487	0,0021
	7	0,50	0,592	0,0029
	8	1,00	1,105	0,0055

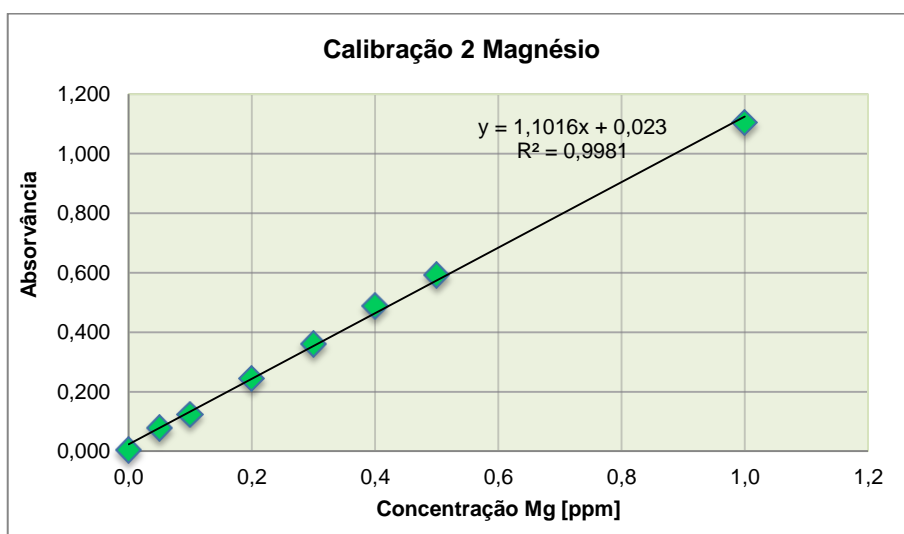


Figura 45 - Retas de calibração nº 2 para determinação de magnésio.

Tabela 91 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de magnésio.

Calibração	Padrões	Concentração [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
3	1	0,05	0,047	0,0006
	2	0,10	0,085	0,0009
	3	0,20	0,185	0,0006
	4	0,30	0,274	0,0015
	5	0,40	0,355	0,0013
	6	0,50	0,457	0,0054
	7	1,00	0,868	0,0074

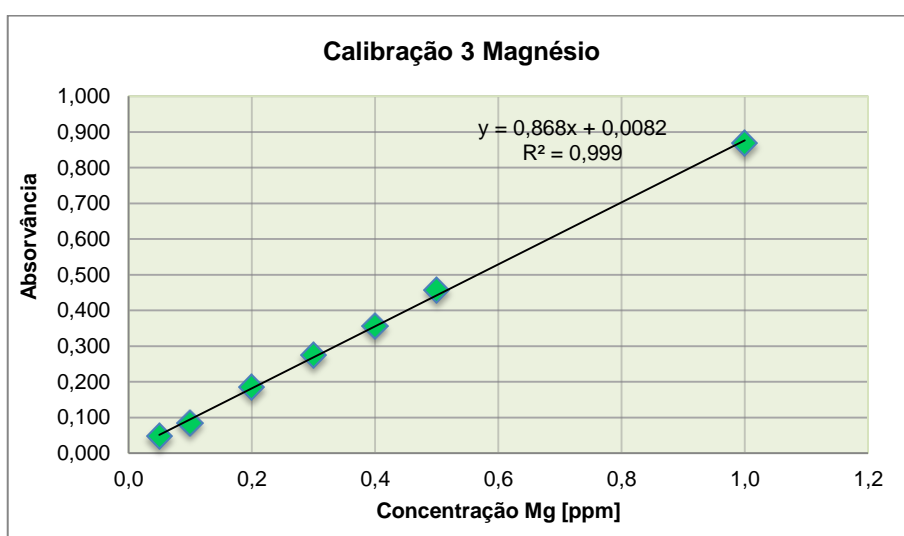


Figura 46 - Reta de calibração nº 3 para determinação de magnésio.

E. Potássio

Tabela 92 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de potássio.

Calibração	Padrões	Concentração K [ppm]	Intensidade	Desvio padrão
1	1	0,10	742	6,392
	2	0,30	2627	16,46
	3	1,00	7053	9,544
	4	1,75	10769	43,69
	5	2,50	13375	23,62
	6	5,00	22613	50,67
	7	10,00	31950	44,23

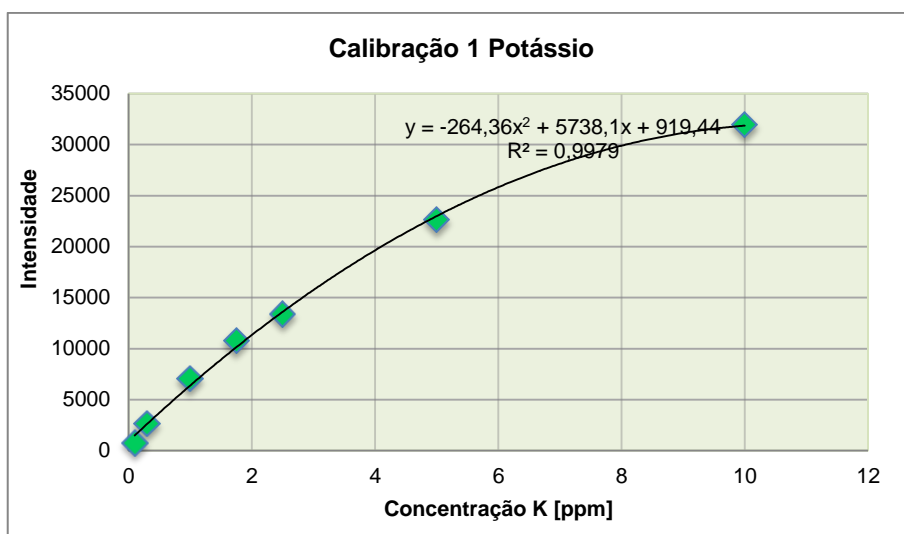


Figura 47 - Curva de calibração nº 1 para determinação de potássio.

Tabela 93 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de potássio.

Calibração	Padrões	Concentração K [ppm]	Intensidade	Desvio padrão
2	1	0,0	143	3,835
	2	0,5	7116	12,05
	3	1,0	11286	22,57
	4	2,0	19368	82,05
	5	3,0	25304	24,85
	6	4,0	30664	85,55
	7	5,0	35132	63,19

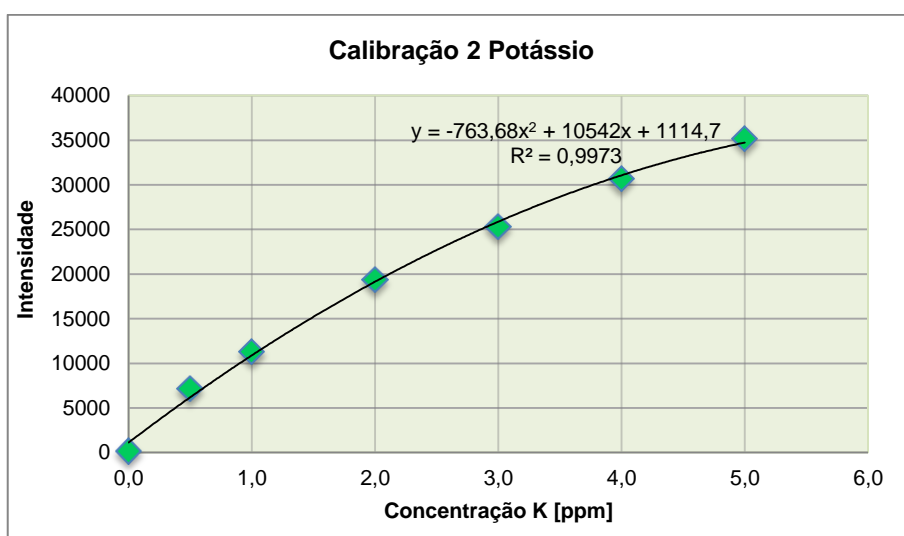


Figura 48 - Curva de calibração nº 2 para determinação de potássio.

Tabela 94 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de potássio.

Calibração	Padrões	Concentração K [ppm]	Intensidade	Desvio padrão
3	1	0,5	3710	15,79
	2	1,0	6242	43,04
	3	2,0	11441	100,4
	4	3,0	15490	74,99
	5	4,0	18643	30,42
	6	5,0	21594	25,95
	7	10	32411	175,5

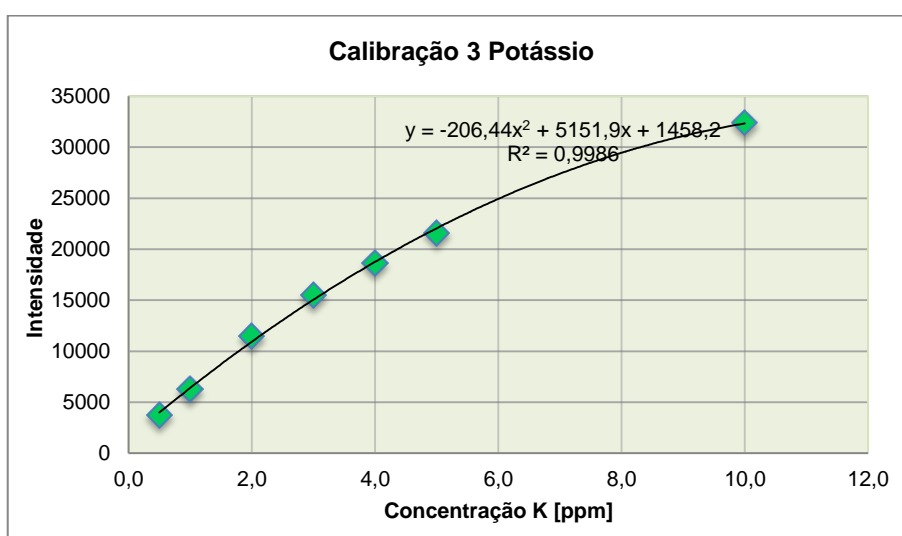


Figura 49 - Curva de calibração nº 3 para determinação de potássio.

F. Manganês

Tabela 95 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de manganês.

Calibração	Padrões	Concentração Mn [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
1	1	0,00	0	0,0005
	2	0,10	0,008	0,0030
	3	1,00	0,259	0,0030
	4	2,50	0,571	0,0001
	5	5,00	1,014	0,0068
	6	10,00	1,451	0,0504

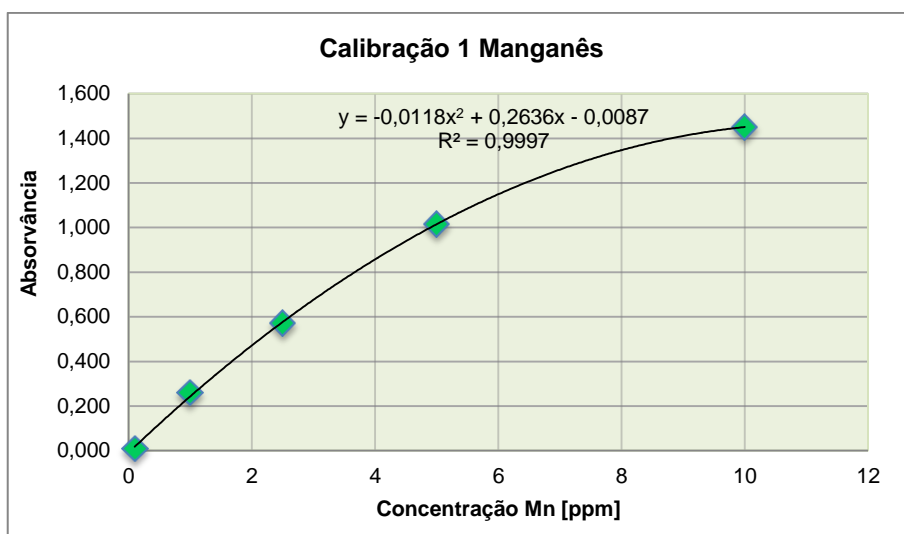


Figura 50 - Curva de calibração nº 1 para determinação de manganês.

Tabela 96 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de manganês.

Calibração	Padrões	Concentração Mn [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
2	1	0	0	0,0007
	2	0,2	0,02	0,0005
	3	0,4	0,042	0,0008
	4	0,6	0,062	0,0006
	5	0,8	0,081	0,0003
	6	1	0,102	0,0013
	7	2	0,199	0,0014

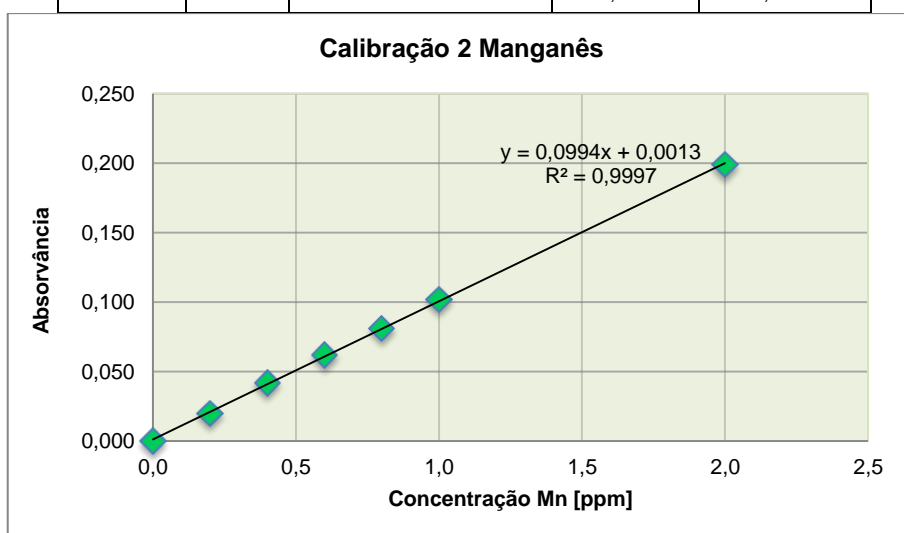


Figura 51 - Curva de calibração nº 2 para determinação de manganês.

G. Ferro

Tabela 97 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de ferro.

Calibração	Padrões	Concentração Fe [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
1	1	0,10	0,006	0,0012
	2	0,30	0,019	0,0017
	3	1,00	0,057	0,0049
	4	2,50	0,131	0,0018
	5	5,00	0,255	0,0049
	6	10,00	0,432	0,0116

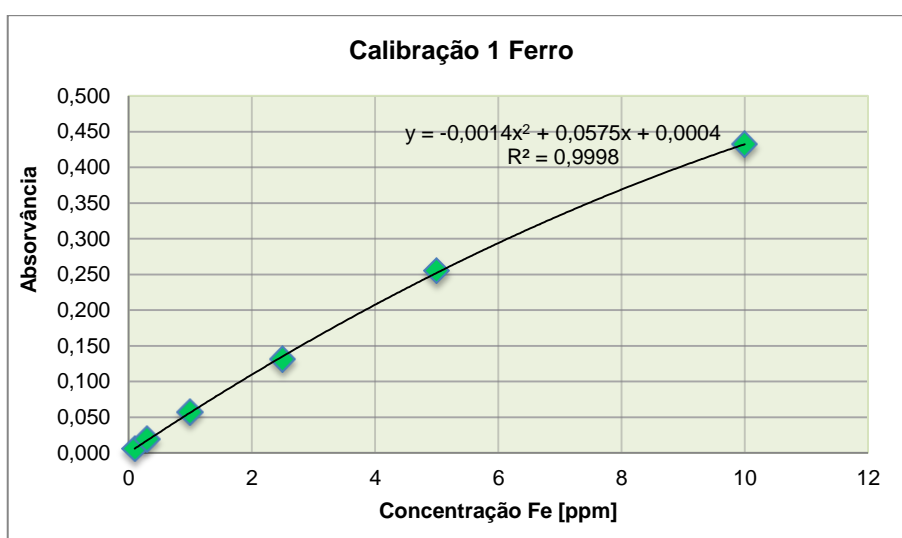


Figura 52 - Curva de calibração nº 1 para determinação de ferro.

Tabela 98 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de ferro.

Calibração	Padrões	Concentração Fe [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
2	1	0	0	0,0007
	2	0,6	0,021	0,003
	3	1,2	0,05	0,0048
	4	1,8	0,076	0,0024
	5	2,4	0,099	0,006
	6	3	0,126	0,0043
	7	6	0,25	0,0052

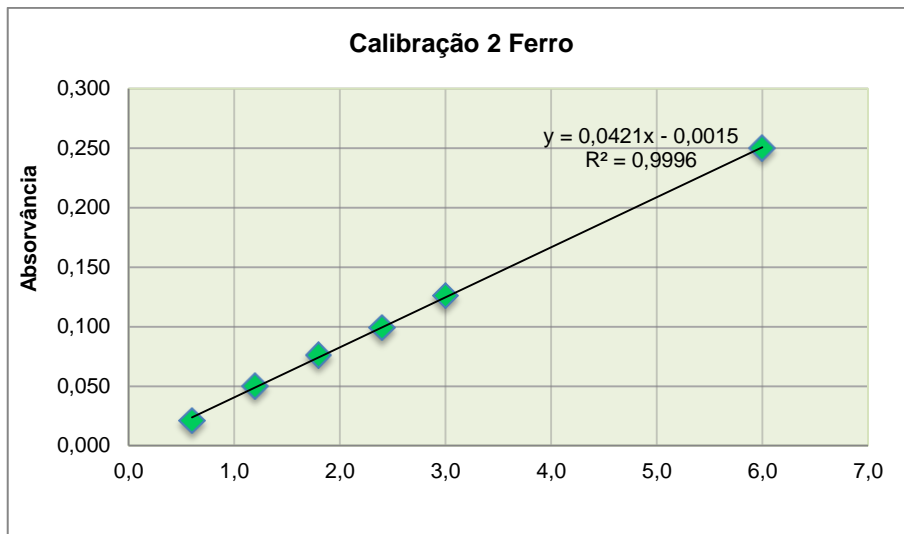


Figura 53 - Reta de calibração nº 2 para determinação de ferro.

H. Alumínio

Tabela 99 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de alumínio.

Calibração	Padrões	Concentração Al [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
1	2	4,00	0,008	0,0030
	3	10,00	0,259	0,0030
	4	20,00	0,571	0,0001
	5	40,00	1,014	0,0068
	6	80,00	1,451	0,0504

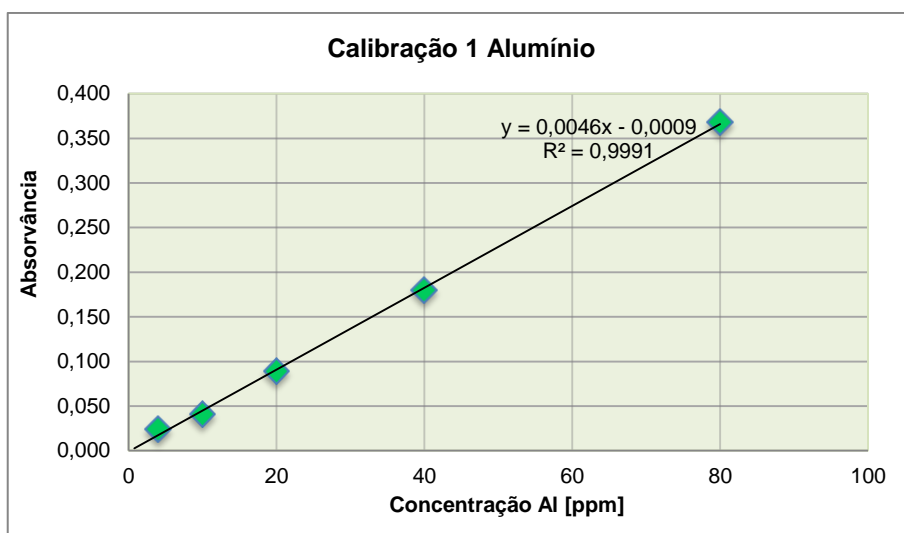


Figura 54 - Reta de calibração nº 1 para determinação de alumínio.

Tabela 100 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de alumínio.

Calibração	Padrões	Concentração Al [ppm]	Absorvância	Desvio padrão
2	1	5	0,026	0,0001
	2	10,0	0,053	0,0002
	3	20,0	0,097	0,0002
	4	30,0	0,145	0,0008
	5	40,0	0,191	0,001
	6	50,0	0,233	0,001
	7	100,0	0,361	0,002

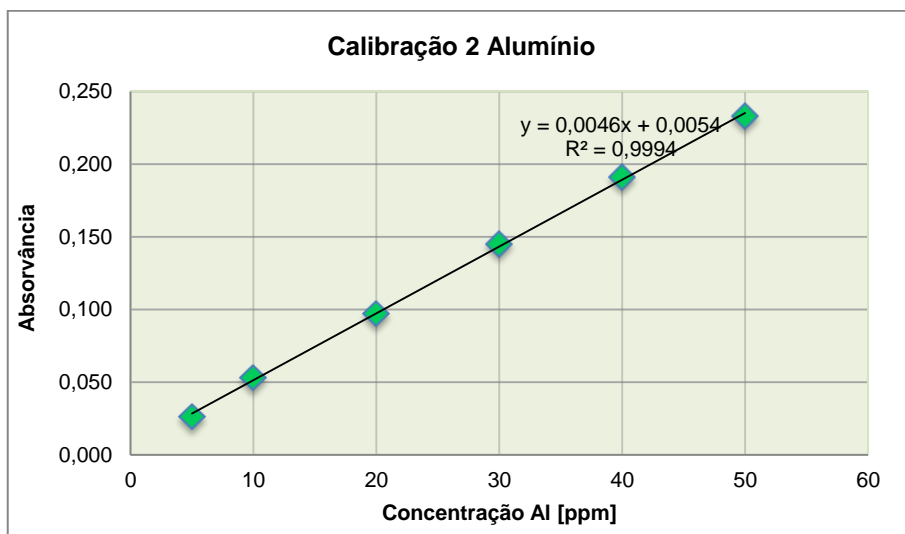


Figura 55 - Retas de calibração nº 2 para determinação de alumínio.

I. Sódio

Tabela 101 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº1 para determinação de sódio.

Calibração	Padrões	Concentração Na [ppm]	Intensidade	Desvio padrão
1	1	0,10	928	0,0017
	2	0,30	3729	0,0047
	3	1,00	9549	0,0199
	4	1,75	14014	0,0282
	5	2,50	16554	0,0236

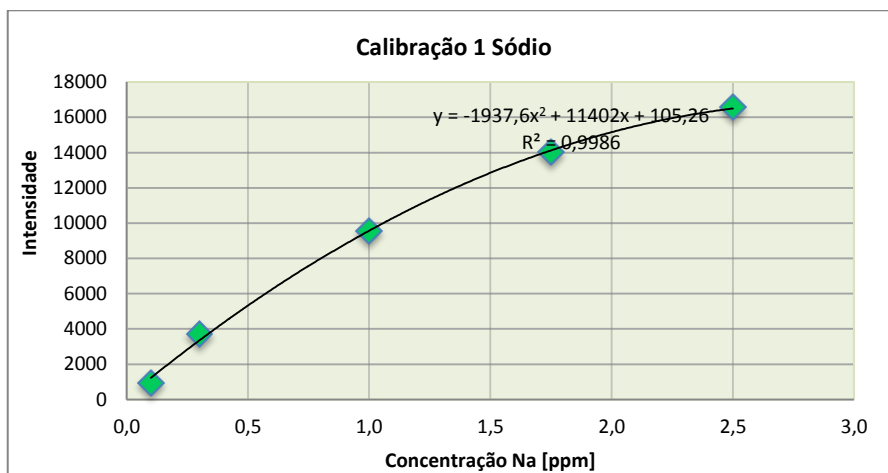


Figura 56 – Curva de calibração nº 1 para determinação de sódio.

Tabela 102 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº2 para determinação de sódio.

Calibração	Padrões	Concentração Na [ppm]	Intensidade	Desvio padrão
2	1	0	175	27,49
	2	0,6	9753	20,79
	3	1,2	13784	25,41
	4	1,8	20564	17,18
	5	2,4	24998	30,18
	6	3	29000	30,51
	7	6	32211	15,17

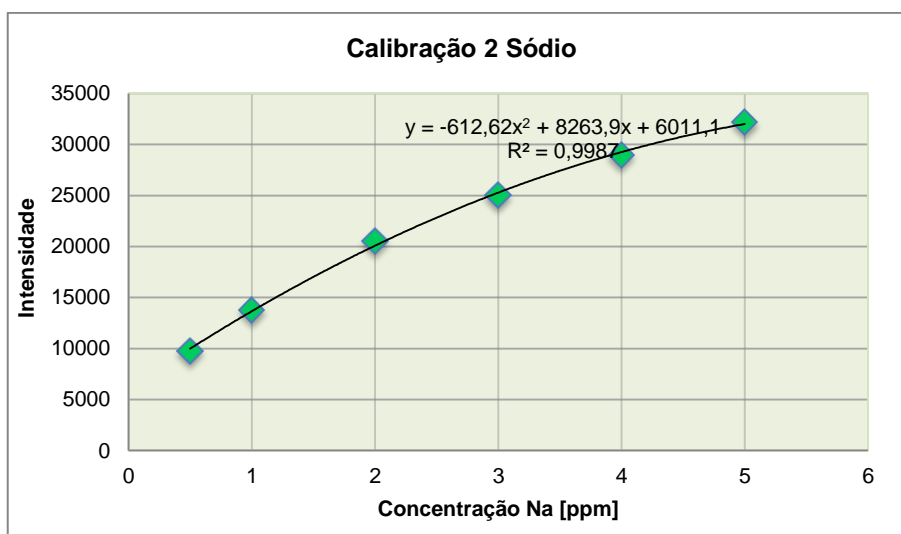


Figura 57 - Curva de calibração nº 2 para determinação de sódio.

Tabela 103 - Resultados da medição dos padrões da calibração nº3 para determinação de sódio.

Calibração	Padrões	Concentração Na (ppm)	Intensidade	Desvio padrão
3	1	0	459	35,23
	2	0,5	4932	44,42
	3	1,0	8133	59,31
	4	2,0	13469	49,36
	5	3,0	16968	21,38
	6	4,0	19584	24,2
	7	5,0	22192	34,97

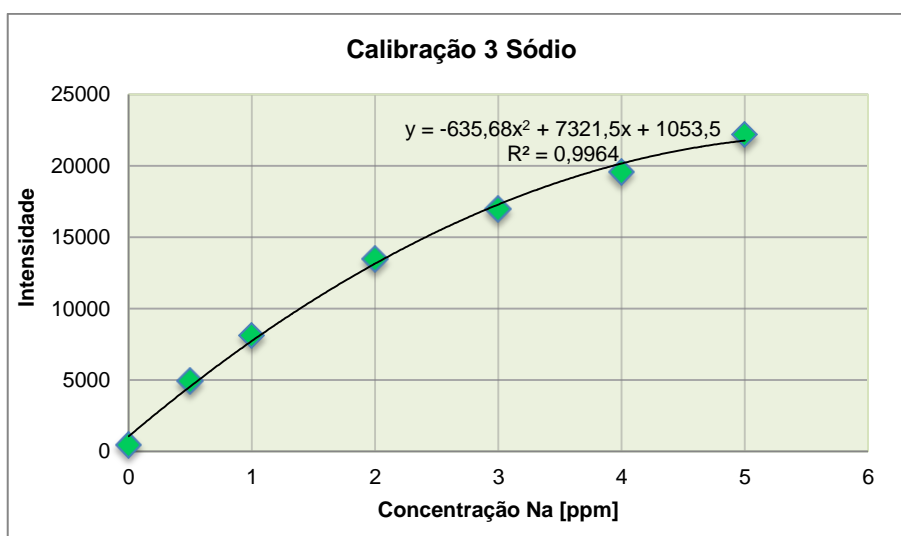


Figura 58 - Curva de calibração nº 3 para determinação de sódio.