

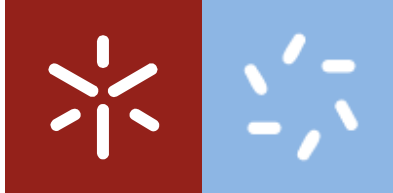


**Técnicas de análise laboratorial para solos,
matéria vegetal e corretivos orgânicos**

Adriana Filipa Faria Neves

Universidade do Minho
Escola de Ciências





Universidade do Minho

Escola de Ciências

Adriana Filipa Faria Neves

**Técnicas de análise laboratorial para solos,
matéria vegetal e corretivos orgânicos**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do

Dr. Pedro Machado

e do

Professor Doutor Michael J. Smith

DECLARAÇÃO

Nome: Adriana Filipa Faria Neves

Título da Dissertação de Mestrado:

Técnicas de análise laboratorial para solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos

Orientadores:

Dr. Pedro Machado e Professor Doutor Michael J. Smith

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado: Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SECOMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração e ajuda daqueles a que agora me refiro, a todos os meus mais sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar ao coordenador deste projeto, Dr. Michael Smith, pela disponibilidade e atenção prestada. Ao Dr. Alan pela transmissão de conhecimentos e pelo interesse demonstrado.

Aos membros do laboratório A2 Análises Químicas, pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário e pela cooperação e companheirismo. Também à empresa Braval, S.A pela colaboração quando necessário.

Queria agradecer de forma muito especial à minha família e ao meu namorado pelo apoio incondicional que sempre me deram.

E por fim, às minhas amigas e companheiras ao longo deste meu percurso.

Resumo

Com o desenvolvimento das tecnologias e com as crescentes necessidades dos seres humanos tornou-se fundamental aproveitar e reaproveitar aquilo que a natureza tem para oferecer.

O estudo das características químicas e físicas do solo apresenta uma extrema importância pois permite a criação de programas adequados para uma proteção e manutenção saudável do mesmo. Com vista a obtenção de solos com características ideais e culturas saudáveis podem ser aplicados corretivos orgânicos provenientes de várias origens, sendo que neste trabalho são apresentados maioritariamente corretivos obtidos por reaproveitamento de materiais ou aqueles provenientes de processos de origem natural.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a aplicação de técnicas laboratoriais para a análise de solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos, com vista à otimização de parâmetros nutricionais para o crescimento saudável das culturas. As técnicas utilizadas neste trabalho foram: digestão assistida por microondas, espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado, espectrofotometria Ultra Violeta-Visível e análise elementar de carbono e nitrogénio total.

Serão apresentados os procedimentos experimentais realizados, sendo que alguns outros métodos ainda em teste foram realizados, mas não serão apresentados na totalidade. Foram efetuadas análises a um elevado número de amostras mas apenas foram selecionadas algumas delas que permitem ilustrar o trabalho prático efetuado.

Neste trabalho, está também apresentada a pesquisa efetuada para a empresa Braval com o objetivo da implementação de um laboratório de análises de composto obtido a partir de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) por processos mecânicos e biológicos.

Abstract

With the development of new technologies, and the increase in the resources necessary to sustain the expansion of the global population, it has become of critical importance to use and reuse what nature has to offer.

The study of the chemical and physical characteristics of soil presents a challenge of great importance because it allows scientists to create appropriate programs for soil protection, conservation and maintenance of productive health. With the objective of obtaining soil with ideal characteristics and providing a healthy environment for growing plants, organic correctives discussed from various sources are applied. In this report most of the correctives have been obtained by reusing materials or by implementing naturally-occurring processes.

In this context, the report describes the application of laboratory techniques for the analysis of soil, organic vegetable matter and correctives. The principal objective is to optimize nutritional parameters for the healthy growth of crops. The techniques used in this project include: microwave digestion, optical emission spectrometry in an inductively coupled plasma, UV-Visible using spectroscopy and elemental analysis of carbon and total nitrogen.

Selected experimental procedures performed during this industrial placement have been presented, and some of the methods that are currently being assessed have been described, but only a small number of the samples analyzed have been included to illustrate the practical work carried out.

This report also contains a brief description of the study conducted for Braval. The purpose was to implement a composite analysis laboratory to characterize samples from municipal solid waste that have been digested by mechanical and biological processes.

Índice

Resumo.....	v
Abstract	vii
Lista de figuras.....	xiii
Lista de tabelas	xvii
Abreviaturas e Símbolos	xxi
Capítulo 1.....	1
1.1. Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos,SA.	4
1.2. A2 Análises Químicas, Lda.....	5
Capítulo 2.....	7
2.1. Resíduos e os processos de tratamento e eliminação	9
2.2. Digestão anaeróbia	10
2.2.1. Tipos de Digestores Anaeróbios de Resíduos Sólidos	12
2.3. Compostagem	13
2.3.1. Fases presentes no processo de compostagem	13
2.3.2. Parâmetros físico-químicos fundamentais no processo de compostagem.....	14
2.4. Unidade de tratamento mecânico e biológico da Braval.....	15
2.5. Solos	18
2.6. Parâmetros de análise.....	20
2.6.1. Condutividade elétrica.....	20
2.6.2. Capacidade de Troca Catiónica (CTC)	21
2.6.3. Bases de troca e Grau de saturação em bases	23
2.6.4. pH do solo.....	24
2.7. Matéria mineral do solo.....	27
2.7.1. Textura do solo	28
2.7.2. Granulometria	30
2.8. Matéria orgânica	31
2.9. Classes de fertilidade do solo.....	33
2.10. Movimento dos nutrientes no solo para a planta.....	34
2.11. Importância dos nutrientes para o desenvolvimento das plantas	36

2.12. Corretivos orgânicos	40
2.12.1. Chorumes e estrumes	41
2.12.2. Lamas de ETAR	41
2.12.3. Vermicomposto.....	42
2.12.4. Substratos de resíduos de culturas.....	43
2.13. Parâmetros de análise a corretivos.....	44
2.13.1. Avaliação da estabilização/maturação dos compostos	44
2.14. Técnicas analíticas utilizadas.....	48
2.14.1. Espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivo acoplado	48
2.14.2. Determinação elementar de Carbono e Nitrogénio utilizando um Analisador Elementar	49
2.14.3. Digestão por microondas	51
2.15. Métodos de extração de nutrientes	53
Capítulo 3.....	55
3.1. Material, Equipamento e Reagentes.....	57
3.2. Amostragem.....	60
3.2.1. Recolha das amostras de solo	61
3.2.2. Recolha das amostras de matéria vegetal.....	62
3.3. Preparação das amostras.....	62
3.3.1. Preparação das amostras de solo.....	62
3.3.2. Preparação das amostras de matéria vegetal	63
3.4. Análise de solos.....	63
3.4.1. pH do solo.....	63
3.4.2. Condutividade elétrica (CE)	64
3.4.3. Análise granulométrica	64
3.4.4. Determinação dos micro e macro nutrientes a partir da técnica ICP-OES.....	65
3.4.5. Determinação de metais pesados em solos	66
3.5. Análise de matéria vegetal.....	67
3.5.1. Procedimento da digestão assistida por microondas para obtenção do extrato aquoso	67
3.5.2. Determinação de cloretos em amostras foliares	68
3.6. Corretivos orgânicos	69

3.6.1. Determinação da humidade	69
3.6.2. Determinação dos Sólidos Voláteis	70
3.6.3. Obtenção do extrato do substrato fibra de coco pela diluição 1:1,5 (v/v)	71
3.6.4. Teste do auto-aquecimento	71
3.6.5. Ensaio de germinação	72
3.6.6. Determinação de amónia	73
3.6.7. Determinação de nitratos.....	73
3.7. Métodos a serem validados	75
3.7.1. Preparação das amostras	75
3.7.2. Determinação do boro.....	75
3.7.3. Determinação de fósforo.....	76
3.7.4. Determinação do ferro	76
3.8. Métodos de análise comum a todas as amostras.....	77
3.8.1. Espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente.....	77
3.8.2. Determinação elementar de Carbono e Nitrogénio.....	79
Capítulo 4.....	83
4.1. Solos	85
4.1.1. Textura e granulometria.....	85
4.1.2. Determinação de nutrientes em solos	86
4.1.3. Determinação de metais pesados em solos	90
4.2. Amostras de matéria vegetal	90
4.2.1. Cloretos em amostras foliares de kiwi	90
4.2.2. Cloretos em amostras foliares de citrinos.....	92
4.2.3. Nutrientes em amostras foliares de kiwi (KWB).....	93
4.2.4. Nutrientes em amostras foliares de citrinos (CIA)	94
4.3. Corretivos orgânicos	95
4.3.1. Humidade	95
4.3.2. Sólidos voláteis e/ou matéria orgânica	95
4.3.3. pH e condutividade eléctrica.....	96
4.3.4. Relação carbono/nitrogénio.....	96
4.3.5. Nutrientes.....	97

4.3.6. Metais pesados	98
4.3.7. Teste de auto-aquecimento	99
4.3.8. Ensaio de Germinação	100
4.3.9. Nitrogénio amoniacal e nitrogénio nítrico	101
4.4. Métodos a serem validados	103
4.4.1. Determinação do boro.....	103
4.4.2. Determinação do fósforo.....	104
4.4.3. Determinação do ferro	106
Conclusão.....	109
Referências.....	113
Anexos	123

Lista de figuras

Figura 1.1 - Planta das instalações da Braval [1].....	4
Figura 1.2 – Edifício Spinpark [2].	5
Figura 2.1 - Composição mundial dos RSU [3]	9
Figura 2.2 - Caracterização física dos RSU produzidos em Portugal Continental no ano de 2012 [3].....	9
Figura 2.3 - Destino final dos RSU em 2012 em Portugal (adaptado [3]).	10
Figura 2.4 - Fluxo do processo da degradação do material orgânico através do processo de digestão anaeróbia [10].....	12
Figura 2.5 - Processo de compostagem [adaptado 11].	13
Figura 2.6 - Evolução da temperatura durante as duas fases do processo de compostagem [103].....	14
Figura 2.7 - Fluxo do tratamento mecânico e biológico dos RSU na Braval.	18
Figura 2.8 - Interior e exterior da UTMB.....	18
Figura 2.9 - Constituição típica de um solo (adaptado de [30][104][105]).....	19
Figura 2.10 - Relação entre a salinidade e a disponibilidade de água para a planta [34].	20
Figura 2.11 - Exemplo de troca catiónica do solo (adaptado [36]).....	22
Figura 2.12 - pH ideal para várias culturas (adaptado [35]).....	25
Figura 2.13 - Grau de disponibilidade dos nutrientes em função do pH do solo (adaptado [59]).	26
Figura 2.14 - Relação entre os tipos de pH com a presença de nutrientes [106].....	27
Figura 2.15 - Diâmetro das partículas da matéria mineral do solo.....	27
Figura 2.16 - Método utilizado para a determinação da textura do solo.....	29
Figura 2.17 - Trajetória percorrida pelo nutriente em solos com diferentes texturas [48].	31
Figura 2.18 - Movimento dos nutrientes no solo para a raiz da planta [107].	35
Figura 2.19 - Constituição do coco [108].	43
Figura 2.20 - Pedúnculo constituinte do engaço de uva.....	44
Figura 2.21 - Vaso de Dewar utilizado com o respectivo termómetro digital utilizados.....	46

Figura 2.22 - Ensaios de germinação efetuados.	47
Figura 2.23 - Equipamento ICP-OES utilizado no trabalho prático.	49
Figura 2.24 - Configuração do Analisador Elementar Carbono/Nitrogénio.....	51
Figura 2.25 - Analisador Elementar Flash 2000 e cápsula de estanho utilizada.....	51
Figura 2.26 - Conjunto utilizado para a digestão microondas <i>Multiwave 3000 ANTON PAAR</i> . .	52
Figura 3.1 - Recolha de amostras simples de solo em ziguezague.	61
Figura 3.2 - Procedimento de recolha das amostras de solo para análise.	61
Figura 3.3 - Preparação dos solos para análise.....	63
Figura 3.4 - Montagem efetuada para a determinação da granulometria do solo.	65
Figura 3.5 - Argila e Areia respectivamente após processo de secagem.....	65
Figura 3.6 - Processo de filtração para obtenção de sobrenadante para análise.....	66
Figura 3.7 - Suporte com as amostras para análise no ICP-OES.	66
Figura 3.8 - Exemplo de um gráfico obtido da digestão microondas.	67
Figura 3.9 - Determinação de cloreto em amostras de matéria vegetal.....	68
Figura 3.10 - Determinação da humidade em amostras de corretivos.	69
Figura 3.11 - Mufla e cadinho utilizados para a determinação dos sólidos voláteis.	70
Figura 3.12 - Procedimento utilizado para a obtenção do extrato utilizado para as determinações analíticas.....	71
Figura 3.13 - Réplica de um branco de controlo, e de um extrato num teste de germinação com sementes de cenoura, alface e cebola após 24 h de ensaio.	72
Figura 3.14 - Determinação da amónia em amostras de corretivos.....	73
Figura 3.15 - Medição de nitratos.....	74
Figura 3.16 - Amostras após digestão por via húmida.....	75
Figura 3.17 - Coloração obtida das soluções padrão para a determinação do boro.	76
Figura 3.18 - Coloração obtida das soluções padrão para a determinação do fósforo.	76
Figura 3.19 - Coloração obtida das soluções padrão para a determinação do ferro.....	77
Figura 3.20 - Curvas obtidas para o branco, padrão baixo e padrão alto respetivamente.	79
Figura 3.21 - Exemplo da curva de calibração obtida para o ião boro.	79

Figura 3.22 - Microbalança utilizada para a pesagem das amostras para a análise.....	80
Figura 3.23 - Curva de calibração do nitrogénio.....	81
Figura 3.24 - Curva de calibração do carbono.	81
Figura 3.25 - Cromatograma obtido para uma amostra de solo e do branco.	82
Figura 4.1 - Diagrama triangular para a determinação da textura do solo [35].	86
Figura 4.2 - Reta obtida para o cálculo da necessidade de calcário.	88
Figura 4.3 - Curva de calibração da absorvância em função da concentração de cloreto (mg/L).	91
Figura 4.4 - Curva de calibração da absorvância em função da concentração de cloreto (mg/L).	92
Figura 4.5 - Representação gráfica do teste de auto-aquecimento do composto proveniente de resíduos sólidos urbanos (CRS).	100
Figura 4.6 - Absorvância em função da concentração de amónia (mg/L)	102
Figura 4.7 - Absorvância em função da concentração de boro (mg/L).....	104
Figura 4.8 - Absorvância em função da concentração de fósforo (mg/L) para o comprimento de onda de 880 nm.....	105
Figura 4.9 - Absorvância em função da concentração de fósforo (mg/L) para o comprimento de onda de 840 nm.....	106
Figura 4.10 - Absorvância em função da concentração de ferro (mg/L) para o comprimento de onda de 509 nm.....	107
Figura 4.11 - Absorvância em função da concentração de ferro (mg/L) para o comprimento de onda de 512 nm.....	108
Figura A.0.1 - Planta do edifício da UTMB onde se pode localizar o laboratório de trabalho .	126
Figura A.0.2 - Montagem esquemática do laboratório da unidade.	126
Figura A.0.3 - Montagem esquemática em 3D do laboratório da unidade.....	126

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Constituição típica do biogás [14].....	11
Tabela 2.2 - Macro e Micro nutrientes importantes no desenvolvimento das culturas (adaptado [33]).....	20
Tabela 2.3 - Classificação da salinidade dos solos [35].....	21
Tabela 2.4 - Classificação da capacidade de troca catiónica dos solos [35].	23
Tabela 2.5 - Classificação das bases de troca [35].....	23
Tabela 2.6 - Classificação do grau de saturação em bases dos solos [35].....	24
Tabela 2.7 - Classificação dos solos em função do seu valor de pH em água [35].	26
Tabela 2.8 - Classificação das diferentes texturas do solo [35].	30
Tabela 2.9 - Classificação dos teores de matéria orgânica dos solos [35].....	33
Tabela 2.10 - Valores indicados para a classificação das categorias do solo específicos para o agente de extracção Mehlich 3 [52].	34
Tabela 2.11 - Classificação das categorias do solo para o agente de extracção Mehlich 3 [52]	34
Tabela 2.12 - Elementos essenciais para o crescimento das plantas e a forma em que são absorvidos na solução do solo [57].	36
Tabela 2.13 - Composição típica de nutrientes em estrumes [49].....	41
Tabela 2.14 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola [62] [64].....	42
Tabela 2.15 - Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos [62] [64].	42
Tabela 2.16 - Composição típica do vermicomposto [49].	43
Tabela 2.17 - Grau de estabilidade e categoria do composto [70] [62]	46
Tabela 2.18 - Classe de estabilidade e designação do composto [adaptado 49]	47
Tabela 2.19 - Características das várias técnicas espectrofotométricas [82].....	49
Tabela 3.1 - Material e equipamento utilizado nos procedimentos experimentais	57
Tabela 3.2 - Características dos reagentes utilizados.....	58
Tabela 3.3 - Época de colheita e tipo de folhas a colher para compor a amostra para análise [98].....	62

Tabela 3.4 - Programa de aquecimento utilizado na digestão de amostras de solos.	66
Tabela 3.5 - Programa de aquecimento utilizado para a digestão de amostras de matéria vegetal.	67
Tabela 4.1 - Percentagens de areia, argila e limo obtidas para as amostras de solo.	85
Tabela 4.2 - Resultado e interpretação dos parâmetros obtidos para um solo de cultura de vinha.	87
Tabela 4.3 - Dados utilizados para a construção da reta de calibração.....	87
Tabela 4.4 - Nutrientes obtidos para amostra de solo.	88
Tabela 4.5 – Resultados dos parâmetros de análise da amostra do solo.....	89
Tabela 4.6 - Metais pesados determinados na amostra de solo.	90
Tabela 4.7 - Absorvância das soluções padrão de cloreto utilizadas.....	91
Tabela 4.8 - Valores das massas pesadas, absorvância medida e % de cloreto nas amostras de kiwi analisadas.	91
Tabela 4.9 - Absorvância das soluções padrão de cloreto utilizadas.....	92
Tabela 4.10 - Valores das massas pesadas, absorvância medida e % de cloreto nas amostras de citrinos analisadas.....	92
Tabela 4.11 - Nutrientes determinados na amostra foliar de Kiwi.....	93
Tabela 4.12 - Nutrientes determinados na amostra foliar de citrinos	94
Tabela 4.13 – Percentagem (%) de humidade determinada nos corretivos analisados	95
Tabela 4.14 - Sólidos voláteis e matéria orgânica determinados nos corretivos analisados	96
Tabela 4.15 - pH e condutividade elétrica determinados nos corretivos analisados	96
Tabela 4.16 - Nitrogénio total, Carbono orgânico total e razão C/N determinados nos corretivos analisados	97
Tabela 4.17 - Nutrientes determinados para os diferentes corretivos	97
Tabela 4.18 - Nutrientes determinados para amostra de vermicomposto (VE).....	97
Tabela 4.19 - Metais pesados determinados nas amostras de corretivos	98
Tabela 4.20 - Valores máximos admissíveis para os teores «totais» de metais pesados na matéria fertilizante com componentes orgânicos, por classe [62].	99
Tabela 4.21 - Teste de auto-aquecimento realizado para o corretivo CRS	99
Tabela 4.22 - Valores obtidos nos ensaios de germinação para os corretivos analisados.	101

Tabela 4.23 - Fatores de conversão das várias formas de nitrogénio	101
Tabela 4.24 - Valor de nitrogénio nítrico obtido para amostra de vermicomposto (VE)	101
Tabela 4.25 - Valor de nitrogénio amoniacal obtido para amostra de vermicomposto (VE)...	102
Tabela 4.26 - Valores de absorvância obtidos para os diferentes padrões de boro no comprimento de onda de 420 nm.....	103
Tabela 4.27 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração	104
Tabela 4.28 - Valores de absorvância obtidos para os diferentes padrões de fósforo no comprimento de onda de 880 e 840 nm	105
Tabela 4.29 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração	105
Tabela 4.30 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração	106
Tabela 4.31 - Valores de absorvância obtidos para os diferentes padrões de ferro no comprimento de onda de 509 e 512 nm	107
Tabela 4.32 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração	107
Tabela 4.33 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração	108

Abreviaturas e Símbolos

RSU - Resíduos Sólido Urbanos

UTMB - Unidade De Tratamento Mecânico e Biológico

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

CTC - Capacidade de Troca Catiónica

CEC - *Cation Exchange Capacity*

GSB - Grau de Saturação em Bases

cmol_c⁺ / kg - centimol de carga positiva por kg de solo

MnAI - Índice de Disponibilidade de Manganês

ICP-OES - Espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma optic emission spectrophotometry*)

FAAS – Espectrofotometria de absorção atómica com chama (*flame atomic absorption spectrophotometry*)

GFAAS - Espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite (*graphite furnace atomic absorption spectrophotometry*)

HGAAS - Espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos (*hydride generation atomic absorption spectrophotometry*)

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

S_{y/x} - Desvio padrão residual da curva de calibração

Capítulo 1

Introdução

O estágio curricular intitulado “Técnicas de análise laboratorial para solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos”, foi realizado na empresa BRAVAL – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos SA e na empresa A2 Análises Químicas, Lda. Este estágio foi desenvolvido no contexto do Projeto Individual do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química, do Departamento de Química da Universidade do Minho, Braga. Os objetivos do trabalho desenvolvido durante o período Setembro a Junho de 2015 foi a compreensão de aspetos práticos e teóricos relacionados com tratamentos de resíduos e também a aplicação de técnicas analíticas na análise de solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos. Neste trabalho, foram utilizadas técnicas e métodos, incluindo espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), método da combustão seca num analisador elementar de Carbono e Nitrogénio. A técnica de pré-tratamento das amostras foi a digestão por micro-ondas. Foram utilizados métodos já implementados no laboratório da empresa A2 Análises Químicas. O relatório sobre este estágio está dividido em duas partes, a primeira que descreve o trabalho de pesquisa realizado para a Braval. Foram contextualizados todos os objetivos que a empresa pretendia para o estágio, sendo realizada toda a pesquisa para a execução dos protocolos necessários para análise do composto. Nesta parte, foi também incluído um projeto para a montagem do laboratório, compreendendo os equipamentos, materiais e reagentes necessários. Passada esta primeira etapa, a segunda parte do estágio foi desenvolvida na empresa A2 Análises Químicas. Aqui, foram realizadas todas as análises e técnicas analíticas que constam ao longo do relatório. Este relatório está organizado em 4 capítulos principais onde se descreve o trabalho realizado. O contexto e âmbito da tese são introduzidos no presente capítulo. No segundo capítulo que descreve o estado da arte, são abordados os fundamentos teóricos associados ao estudo dos solos, da matéria vegetal e dos corretivos orgânicos, necessários à compreensão do trabalho desenvolvido. No terceiro capítulo, parte experimental, são apresentados os procedimentos utilizados, bem como as técnicas analíticas utilizadas. Por último o quarto capítulo refere-se à análise e discussão dos resultados, onde são incluídos alguns dos resultados obtidos ao longo de todo o trabalho experimental, assim como a discussão dos mesmos.

1.1. Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos,SA.

A Braval é uma empresa multimunicipal que realiza o tratamento dos resíduos sólidos e procede à sua valorização, no Baixo Cávado. O aterro sanitário da Braval situado na Serra do Carvalho recebe resíduos provenientes de 6 municípios: Braga, Póvoa de Lanhoso, Vieira do Minho, Amares, Vila Verde e Terras de Bouro. A Braval com a construção das infra-estruturas necessárias para o tratamento de resíduos sólidos, nomeadamente, o aterro sanitário, inaugurado em 1998, veio permitir o encerramento de lixeiras a céu aberto existentes nestes seis concelhos e a posterior recuperação ambiental e integração paisagística desses espaços, proporcionando uma melhoria na qualidade de vida das populações afetadas, uma vez que, por exemplo, eliminou os odores provocados por estas lixeiras. A empresa efetua o tratamento de resíduos de uma área total de 1121 km² e uma população de 275 139 habitantes que produz, sensivelmente, 100 mil toneladas/ano (em média cada habitante produz 0.97 kg/dia) de resíduos sólidos urbanos (RSU). A estratégia da BRAVAL é integrar novas tecnologias que permitam a longo prazo que o destino dos resíduos não seja o “aterro”. Para tal, foi implementada uma unidade de tratamento mecânico e biológico (UTMB), onde é possível efetuar o tratamento e valorização de resíduos com diversas origens e tipologias, garantindo assim que para aterro sanitário apenas vai a fração não valorizável destes resíduos. Na Figura 1.1 encontra-se a planta das instalações onde é possível verificar a constituição da empresa e a sua organização e com foco na UTMB [1].

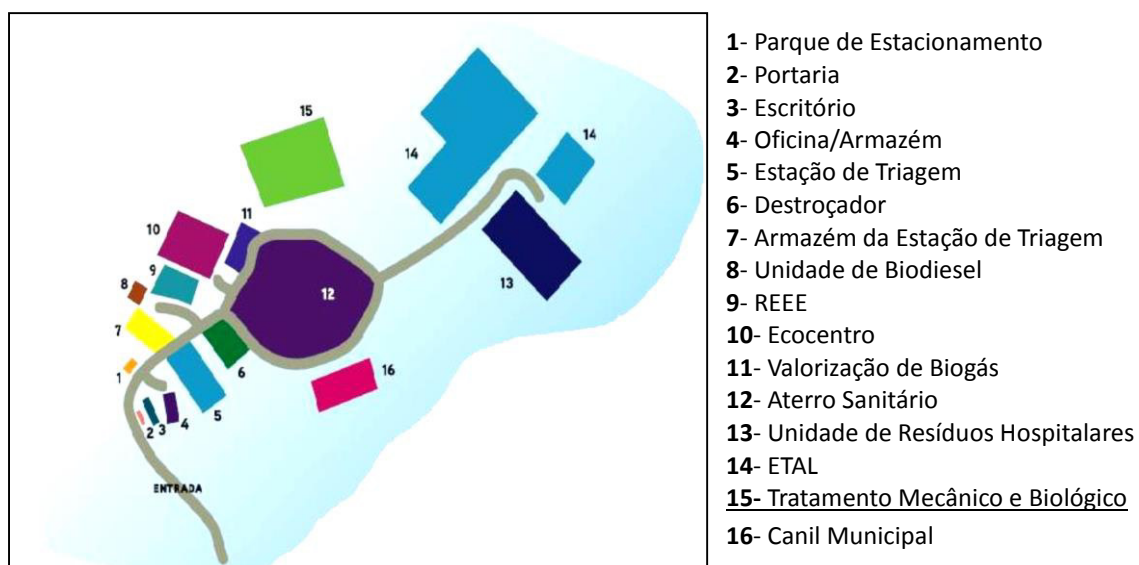


Figura 1.1 - Planta das instalações da Braval [1].

1.2. A2 Análises Químicas, Lda.

Uma parte do estágio curricular realizou-se na empresa A2 Análises Químicas, Lda. Que se dedica à realização de análises físicas, químicas e microbiológicas, de grande importância na área da agricultura. Esta empresa encontra-se localizada no Avepark – Parque de Ciência e Tecnologia, na zona industrial da Gandra, Barco, Guimarães, no edifício Spinpark (Figura 1.2). Atualmente, a empresa dispõe de vários serviços entre eles, a análise de terras, de matéria vegetal, de águas, de adubos e corretivos orgânicos e ainda a análise de calcários. Para um crescimento saudável das culturas no solo é necessário compreender e assegurar as suas características ideais. Desta forma pode ser melhorada a qualidade dos produtos e a obtenção de uma maior produção, com maior rendimento financeiro. Com a avaliação dos parâmetros das análises efetuadas por esta empresa, é possível antever o aparecimento de problemas nutricionais e ainda prevenir a ocorrência de patologias biológicas.

A empresa A2 apresenta uma variedade de análises que permitem fazer um controlo dos parâmetros na agricultura, promovendo uma melhor qualidade na produção agrícola e também um meio ambiente mais cuidado.



Figura 1.2 – Edifício Spinpark [2].

A atividade agrícola tem dois objetivos principais, tentar abastecer a população com quantidades crescentes de alimentos de qualidade e proporcionar um rendimento financeiro satisfatório. O objetivo da introdução de sistemas agrícolas e tecnologias melhoradas é bastante importante, uma vez que o aumento da produtividade oferece uma melhor relação qualidade e quantidade do produto, conduzindo a benefícios a nível económico e saúde [2].

Capítulo 2

Estado da arte

Neste segundo capítulo são abordados os fundamentos teóricos associados ao estudo dos solos, da matéria vegetal e dos corretivos orgânicos, necessários à compreensão do trabalho desenvolvido.

2.1. Resíduos e os processos de tratamento e eliminação

Na Europa, os municípios produzem mais de 258 milhões de toneladas de resíduos sólidos anualmente, sendo uma grande parte desta fração, resíduos biológicos. Como podemos constatar pelo gráfico apresentado na Figura 2.1 a maior parte da composição dos resíduos sólidos são de origem orgânica [3].

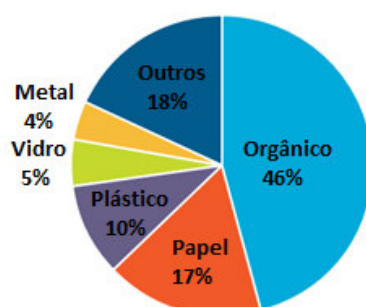


Figura 2.1 - Composição mundial dos RSU [3]

Na Figura 2.2, é possível verificar a caracterização física dos resíduos urbanos produzidos em Portugal no ano 2012. Pode constatar-se que cerca de 41 % dos resíduos produzidos são bioresíduos, isto é, resíduos de jardim biodegradáveis, resíduos alimentares e resíduos putrescíveis, tal como acontece a nível mundial (Figura 2.2) [3] [4] [5].

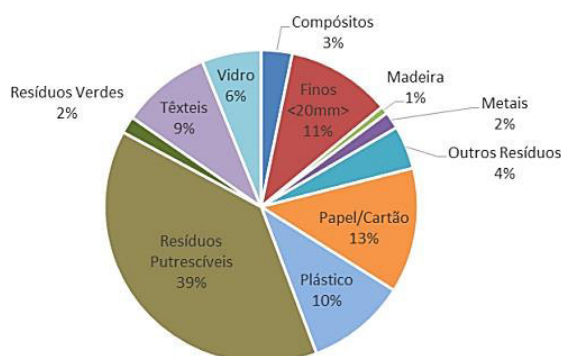


Figura 2.2 - Caracterização física dos RSU produzidos em Portugal Continental no ano de 2012 [3].

Existem várias opções de processos de tratamento final de resíduos:

- A compostagem - processo biológico onde ocorre a decomposição da matéria orgânica, originando um substrato, que pode ser utilizado como adubo orgânico.

- A incineração - processo através do qual os resíduos são eliminados pela queima a altas temperaturas (850 e 1300°C) em unidades especiais, permitindo assim a redução do seu volume e a higienização de produtos possivelmente tóxicos.
- O aterro sanitário - espaço destinado à deposição final dos resíduos sólidos.
- A reciclagem - processo de transformação aplicado a materiais (plástico, papel e vidro), transformando-se em produtos com características semelhantes às do produto original.

A partir da Figura 2.3 é possível confirmar que, na maioria dos casos (59%), o destino final dos resíduos é o aterro [6].

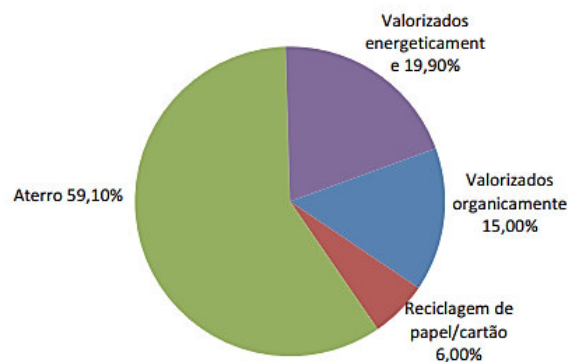


Figura 2.3 - Destino final dos RSU em 2012 em Portugal (adaptado [3]).

2.2. Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é a opção de tratamento sustentável para resíduos biológicos e trata-se de um processo em que os resíduos orgânicos sofrem um processo de degradação, por ação de microrganismos anaeróbios, na total ausência de oxigénio. O principal produto deste processo é o biogás, com elevado potencial energético, constituído por metano, dióxido de carbono e outros gases. Na Tabela 2.1 encontra-se a sua constituição típica [7] [8]. O biogás produzido é um substituto válido dos combustíveis fósseis e apresenta uma variedade de aplicações [9] [10] [11] [12] [13].

Tabela 2.1 - Constituição típica do biogás [14].

Constituinte	Percentagem
Metano (CH ₄)	50% - 80 %
Dióxido de carbono (CO ₂)	25 % - 50 %
Hidrogénio (H ₂)	0 % - 1%
Nitrogénio (N ₂)	0 % - 10 %
Oxigénio (O ₂)	0 % - 2%
Sulfureto de hidrogénio (H ₂ S)	0 % - 3 %

Há quatro fases na digestão anaeróbia:

a) **Hidrólise e acidogénese**

Nesta fase ocorre a hidrólise de matéria complexa nos compostos mais simples. Os produtos principais desta etapa são ácidos gordos voláteis, dióxido de carbono e hidrogénio. Em certos processos industriais o procedimento de hidrólise é efetuado numa etapa preliminar de forma a degradar os hidratos de carbono, antes de a matéria ser adicionada ao digestor. Este método possibilita um maior rendimento na produção de metano e reduz o tempo de digestão.

b) **Acetogénese**

As bactérias acetogénicas são responsáveis pela decomposição dos produtos da acidogénese. Os principais produtos deste processo são o ácido acético, o hidrogénio e o dióxido de carbono.

c) **Metanogénese**

As bactérias metanogénicas realizam a fase final do processo, convertendo o ácido acético, o hidrogénio e o dióxido de carbono em metano. Estas bactérias podem ainda usar como substrato o metanol e outros compostos. Os resíduos orgânicos que podem causar mais problemas são aqueles ricos em lipídios, celulose e proteínas. Por exemplo, a celulose (um polímero de cadeia longa) é facilmente degradada por bactérias aeróbias, no entanto como nos processos anaeróbios as bactérias aeróbias não sobrevivem, este processo é dificultado [11].

Na Figura 2.4 encontram-se apresentados os produtos obtidos do processo de degradação da matéria orgânica por digestão anaeróbia nas quatro fases anteriormente apresentadas.

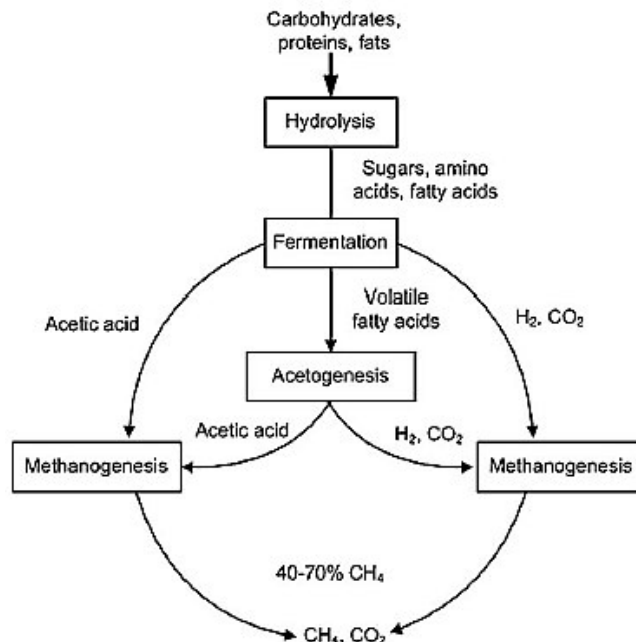


Figura 2.4 - Fluxo do processo da degradação do material orgânico através do processo de digestão anaeróbia [10].

2.2.1. Tipos de Digestores Anaeróbios de Resíduos Sólidos

Existem dois processos de digestão anaeróbia:

- Via húmida - quando o teor de sólidos totais no digestor é inferior a 15%
- Via seca - quando o teor de sólidos é superior a 15 %

Apesar dos dois tipos de processo estarem a aumentar nos últimos anos, o processo de digestão por via seca tem dominado desde a década de 90 em relação aos processos por via húmida. A digestão anaeróbia por via seca torna-se mais económica uma vez que não há necessidade de uma diluição prévia do material com água antes da colocação no reator. A digestão anaeróbia por via seca representa aproximadamente 54% da capacidade total de tratamento na Europa [15] [16] [17].

2.3. Compostagem

A compostagem é uma das tecnologias mais ecológicas para a gestão da fração orgânica dos resíduos sólidos ou resíduos biológicos, permitindo a sua valorização material. A nível industrial, a compostagem tem sido extensivamente estudada e o número de instalações de tratamento implementadas tem vindo a aumentar ao longo dos anos [18] [19].

Pode-se definir a compostagem como um processo a partir do qual resíduos orgânicos com características desagradáveis (odor, aspeto e presença de elementos tóxicos), são transformados num composto com valor agrícola, fácil de manipular e livre de microrganismos patogénicos, como é possível observar pelo esquema apresentado na Figura 2.5. Neste processo ocorre a libertação de CO₂, calor e substâncias minerais e também a formação de matéria orgânica estável e água [7] [20] [21] [22].

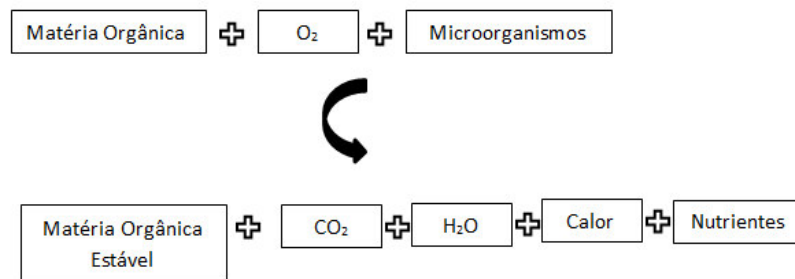


Figura 2.5 - Processo de compostagem [adaptado 11].

2.3.1. Fases presentes no processo de compostagem

A compostagem pode ser dividida em duas fases, a decomposição e a maturação, de acordo com a evolução da temperatura do composto. Durante a primeira fase, há uma intensa degradação do material, o que leva a um rápido aumento da temperatura. Após este período, a redução em material biodegradável disponível para atividade dos microrganismos fica reduzido e a temperatura vai diminuindo lentamente.

A **fase de decomposição** normalmente dura mais de 30 dias numa pilha de compostagem, enquanto que em edifícios de compostagem o tempo pode ser mais curto (cerca de 15-20 dias) devido a condições mais intensivas.

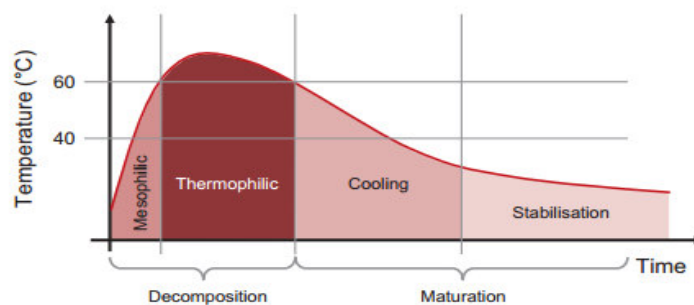


Figura 2.6 - Evolução da temperatura durante as duas fases do processo de compostagem [103].

A segunda fase do processo de compostagem é a **maturação**, fase que na maioria dos casos dura entre 30 e 60 dias. No entanto, existem casos em que esta fase dura mais tempo. Ao longo desta fase, a temperatura vai diminuir e vão surgir compostos estáveis. Na Figura 2.6 estão apresentadas as fases presentes no processo de compostagem e a evolução da temperatura durante os processos de decomposição e maturação [23] [24] [21].

2.3.2. Parâmetros físico-químicos fundamentais no processo de compostagem

A compostagem é um processo que necessita de um controlo de certos parâmetros incluindo, a areação, a temperatura, humidade, granulometria, pH e a relação carbono/nitrogénio, para que o processo possa ser otimizado e seja viável obter o composto nas melhores condições possíveis. Esta qualidade elevada pode levar à sua aplicação a plantas e solos, e numa relação tempo e custo de processo relativamente baixos. Os parâmetros estão descritos abaixo [25] [26] [27] [28] [15].

Aeração - Dado que a compostagem se trata de um processo aeróbio, o fornecimento de ar é bastante importante para a atividade microbiana, pois os microrganismos aeróbios têm necessidade de O₂ para oxidar a matéria orgânica que lhes serve de alimento. A aeração influencia a velocidade de oxidação do material orgânico e a diminuição da libertação de odores. Independentemente da tecnologia utilizada, este é um dos parâmetros principais no período inicial da compostagem, pois é nesta fase que a degradação é rápida e, conseqüentemente, a atividade microbiana é intensa. Na fase da maturação, a atividade microbiana é menor, o que leva a uma redução da necessidade de aeração.

Temperatura - O processo começa numa situação mesofílica (25 a 43°C) mas, com o passar do tempo e à medida que a ação microbiana se intensifica, a temperatura aumenta, e estamos perante uma situação termofílica (45 a 85°C). A fase termófila é importante pois ocorre a eliminação dos microrganismos patogénicos. Quando a temperatura atinge este pico inicia-se um processo de diminuição da temperatura, para valores próximos de 30°C.

Humidade – O teor de água é um parâmetro essencial para toda a atividade microbiana, mas deve encontrar-se presente em quantidades apropriadas e controladas ao longo do ciclo de compostagem. O teor de humidade ótimo para os materiais iniciais é bastante variável e depende, essencialmente, do estado físico, tamanho das partículas e do sistema de compostagem aplicado.

- Abaixo de 40 %, ocorre a desidratação do material inicial
- Se atingir valores iguais ou inferiores a 20 %, resulta um composto fisicamente estável, mas biologicamente instável.
- Em condições de humidade superior a 60 %, os interstícios dos materiais podem ser preenchidos por água, tornando reduzido o acesso do oxigénio a todo o material e, conseqüentemente, tornando-o num fator limitante da atividade microbiana, promovendo a sua diminuição. Pode, também, favorecer processos anaeróbios, resultando num processo mais lento e numa má qualidade do produto final bem como na produção de maus odores.

O teor de humidade de 60 %, considerado “máximo admissível”, é o valor mais elevado para o qual ainda não se desenvolvem condições de anaerobiose, permitindo ao processo prosseguir satisfatoriamente.

Tamanho dos resíduos (granulometria) – Quanto mais fragmentado for o material, maior a área superficial sujeita ao ataque microbiano; resíduos com dimensões grandes demoram bastante mais tempo a serem compostados, sendo necessário utilizar um triturador para diminuir o tamanho das partículas. A dimensão adequada para as partículas é de 3,5 cm como diâmetro médio.

Relação C/N (Carbono / Nitrogénio) – Estes 2 elementos químicos são de extrema importância para a atividade microbiana pois o carbono é a fonte básica de energia e o nitrogénio é a fonte básica para a respiração protoplasmática. A relação mais eficiente é de 30/1, pois os microrganismos absorvem o carbono e nitrogénio na relação 30/1.

pH - O pH ideal deve encontrar-se no intervalo de 6,5-8,0. Deve ter-se em consideração matérias-primas que contenham uma percentagem elevada de nitrogénio, pois um pH elevado (acima de 8,5) pode levar à conversão de compostos de nitrogénio em amónia.

2.4. Unidade de tratamento mecânico e biológico da Braval

Os RSU (Resíduos Sólidos Urbanos) são descarregados numa fossa de receção e transportados, por um sistema de tapete rolante metálico com uma garra, até ao tratamento

mecânico dos RSU. Esta unidade de tratamento mecânico contempla uma série de equipamentos, tais como:

- a) **Separador balístico** que separa os resíduos em função das suas características de densidade, forma e dimensão.
- b) **Separador ótico** com capacidade para separar diferentes tipos de plásticos (PET (polietileno) e PEAD (polietileno de alta densidade) utilizando sensores NIR (*Near Infra Red*) que detetam de uma forma extremamente rápida e confiável os espectros infravermelhos específicos de diversos objetos, com uma resolução ótica extremamente elevada. O processo de *scanning* duplo permite aumentar consideravelmente a distância entre a unidade do scanner e a correia transportadora, mantendo uma alta resolução. Isto minimiza os danos nos componentes óticos.
- c) O **separador de materiais não ferrosos**. O elemento separador consiste num rotor magnético com 27 mm de diâmetro, incorporado com ímanes permanentes de Neodímio de alta remanência (indução magnética que permanece num circuito após a remoção do campo magnético). A criação do campo magnético de alta frequência induz correntes de Foucault (corrente induzida num material condutor, também conhecida como corrente parasita) nas peças metálicas condutoras as quais, por sua vez, criam um campo magnético de sentido contrário ao do rotor, daí resultando uma força que, repele os elementos metálicos não ferrosos e atrai os elementos metálicos ferrosos, deixando que os restantes materiais prossigam a sua trajetória natural. Desta forma, à saída do separador, resultam 3 frações distintas: metais não ferrosos, metais ferrosos e não metais.

Todos estes equipamentos em conjunto com uma triagem manual separam a fração valorizável dos RSU, ainda suscetível de reciclagem, tais como plásticos, papel/cartão, etc. Também a fração orgânica dos RSU é separada e conduzida para valorização na unidade de valorização orgânica. Esta unidade contempla a valorização orgânica por digestão em túneis anaeróbios e aeróbios, permitindo o aproveitamento energético do biogás produzido, cuja energia será introduzida na Rede Eléctrica Nacional.

O material rececionado é encaminhado, utilizando uma pá carregadora, sem qualquer tratamento adicional. Antes de entrar nos túneis anaeróbios, o material é misturado com algum material já digerido que se encontra em recirculação, com o objetivo de aumentar a produção de gás e a concentração de metano.

Nestes túneis, ao longo do processo, é mantida uma ligeira pressão positiva para evitar a entrada do ar, durante a fase anaeróbia. Após o fecho da porta do túnel, o ventilador de baixa

pressão inicia a recirculação do ar através de uma tubagem tipo *spigot* colocada no chão. Assim é induzido um processo aeróbio preliminar para fazer aumentar rapidamente a temperatura até ao nível mesofílico exigido no processo de digestão anaeróbia. O nível de oxigénio no ar vai sendo menor, atingindo-se assim as condições para que o processo anaeróbio ocorra.

Após esta primeira etapa, a válvula do gás abre-se permitindo que esse gás seja extraído dos túneis. O gás de todo o processo vai sendo armazenado no topo do tanque de fermentação, proporcionando uma mistura adequada para o gerador de energia.

Quando o sistema de análise indica que o conteúdo de metano na atmosfera do túnel é baixo, um dispositivo de proteção abre-se e o túnel pode ser aberto. As lamas já digeridas serão retiradas dos túneis com auxílio de uma pá carregadora e transferidas para a secção de mistura, onde lhe será incorporado um material estruturante (ex. resíduos verdes ou castanhos triturados), seguindo para o processo de tratamento aeróbio.

O processo aeróbio e de compostagem ocorrem no interior dos túneis aeróbios, em duas fases. A primeira fase denominada de compostagem intensiva que se caracteriza por uma rápida decomposição da matéria orgânica, tendo uma duração aproximada de duas semanas. O material é retirado sendo descompactado e remisturado.

Cada túnel aeróbio tem o seu próprio ventilador centrífugo que alimenta uma mistura de ar fresco com ar resultante do processo. O ar extraído dos túneis, assim como o ar fresco não usado recolhido noutras áreas da unidade, atravessa um humidificador e um biofiltro antes de sair do sistema. O composto produzido nesta unidade tem como destino ser eventualmente comercializado [29].

Na Figura 2.7 encontra-se apresentado um esquema dos processos presentes na unidade de tratamento mecânico e biológico da Braval. Na Figura 2.8 encontra-se o interior e exterior desta unidade.

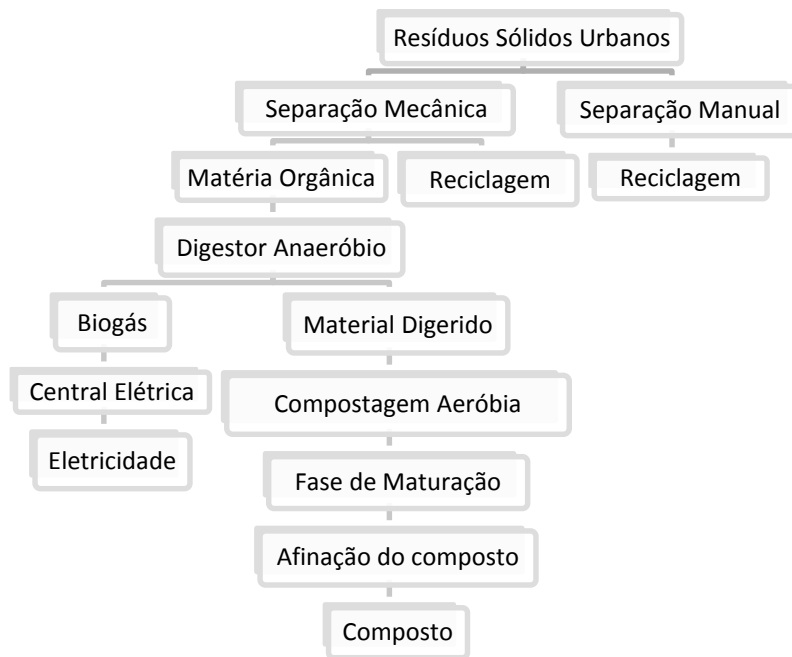


Figura 2.7 - Fluxo do tratamento mecânico e biológico dos RSU na Braval.



Figura 2.8 - Interior e exterior da UTMB.

2.5. Solos

As práticas agrícolas foram conhecidas pelos chineses há 3000 anos atrás, sendo também aprendidas pelos gregos e romanos. Estas práticas aumentavam o crescimento das culturas, desde da plantação de leguminosas, adubação com estrume animal e com o lixo proveniente de florestas, rotação de culturas, e a adição de cal.

As razões para a eficiência das boas práticas agrícolas, eram desconhecidas. Pouco ou nenhum progresso foi alcançado no mundo ocidental por quase 1500 anos, por causa da ignorância e falta de raciocínio dedutivo. Uma verdade era aceite, proveniente dos Gregos, a matéria era composta por terra, ar e água. Para a maioria da população a principal razão para

estudar a química do solo é garantir e aumentar o desenvolvimento das culturas alimentares. O solo apresenta uma importância extrema, podendo fazer-se referência às funções que desempenha sendo as principais: suportar o crescimento das plantas, uma vez que proporciona o meio (água e nutrientes) para o desenvolvimento das raízes, recicla os resíduos e tecidos mortos de animais e vegetais, fornece um habitat a milhões de seres vivos entre muitas outras funções. O solo é constituído por materiais vivos e não vivos em três formas: sólido, líquido e gasoso. A matéria orgânica e a matéria mineral no solo são a forma sólida. O ar e a água, que se movem através dos poros do solo, são o gás e o líquido respetivamente.

O solo é formado principalmente por minerais, matéria orgânica do solo, água e ar, sendo que aproximadamente 45% do volume de solo é a matéria mineral, aproximadamente 5% é matéria orgânica, e aproximadamente 50% é água e ar (Figura 2.9).

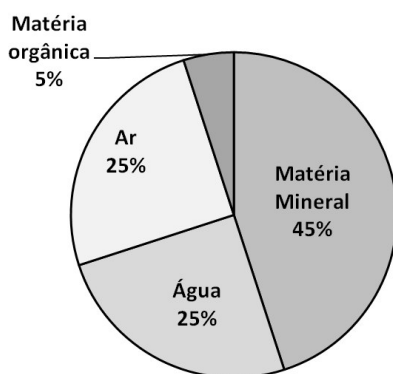


Figura 2.9 - Constituição típica de um solo (adaptado de [30][104][105]).

Minerais do solo são inorgânicos e contêm aproximadamente sessenta e quatro elementos. Estes minerais do solo, com exceção daqueles introduzidos pelos seres humanos através de fertilizantes e calcário, vêm de material de origem animal e vegetal. A composição e proporção destes componentes influenciam bastante as propriedades do solo, incluindo textura, estrutura, e a porosidade [30] [31].

Por sua vez, essas propriedades afetam o movimento de água no solo, e, assim, a capacidade do solo para fornecer todas as condições para o crescimento saudável das culturas.

Atualmente para aumentar a produtividade das culturas são adicionados fertilizantes orgânicos e inorgânicos. Devido ao uso contínuo e em excesso de tais fertilizantes, o solo vai sendo cada vez mais alterado. Os macro e micronutrientes apresentam uma importância única nas plantas, desempenhando funções de crescimento, de metabolismo, respiração, entre outros. A distinção entre macro e micronutrientes é quantitativa, ou seja, não tem uma relação

com os níveis de importância para a nutrição da planta. Por exemplo, por cada átomo de molibdênio (micro) a planta requer um milhão de átomos de nitrogênio (macro) [32]. A partir da Tabela 2.2 é possível verificar essa diferença de concentrações entre elementos considerados macro e micro. Para que seja possível fazer-se um estudo da disponibilidade destes macros e micronutrientes e de algumas outras características do solo, são determinados e avaliados parâmetros como: pH, condutividade elétrica, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, grau de saturação em bases e bases de troca, macro e micronutrientes, granulometria e textura, descritos abaixo.

Tabela 2.2 - Macro e Micro nutrientes importantes no desenvolvimento das culturas (adaptado [33]).

Macronutrientes	Concentração na matéria seca (mmol/kg)	Micronutrientes	Concentração na matéria seca (mmol/kg)
Cálcio	125	Boro	2,0
Fósforo	60	Cloro	3,0
Enxofre	30	Cobre	0,1
Potássio	250	Ferro	2,0
Magnésio	80	Manganês	1,0
Nitrogênio	1000	Molibdênio	0,001
Carbono	40,000	Zinco	0,3

2.6. Parâmetros de análise

2.6.1. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) é uma medida indireta da quantidade de sais no solo (salinidade do solo). É um importante indicador da saúde do solo. Este parâmetro afeta o rendimento das culturas, adequação das culturas e a disponibilidade dos nutrientes para as plantas. Excesso de sais dificulta o crescimento da planta, pois afeta a disponibilidade da água levando a um desequilíbrio solo-água (Figura 2.10).

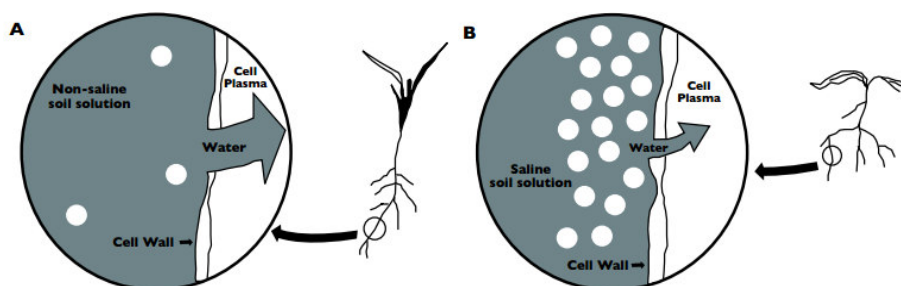


Figura 2.10 - Relação entre a salinidade e a disponibilidade de água para a planta [34].

Normalmente os solos que contêm excesso de sais provêm de climas secos. Os níveis de sal podem aumentar como resultado do cultivo, irrigação e manipulação da terra.

A condutividade elétrica do solo correlaciona-se fortemente com o tamanho e textura das partículas do solo. A areia tem uma baixa condutividade, o limo apresenta uma condutividade média, e a argila tem uma condutividade elevada [34] [35] . Os solos podem ser classificados em termos de salinidade de acordo com a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classificação da salinidade dos solos [35].

Valor ($\mu\text{S} / \text{cm}$)	Classificação
<400	Não salino
400 - 800	Ligeiramente salino
810 - 1200	Média salino
1210 - 1600	Salino
1610- 3200	Fortemente salino
> 3200	Extremamente salino

2.6.2. Capacidade de Troca Catiónica (CTC)

A capacidade de troca catiónica ou *Cation Exchange Capacity (CEC)* do solo é uma medida da sua capacidade para se ligar ou manter catiões trocáveis no solo. Podemos também considerar que se trata de uma medida do número de locais de ligação com carga negativa no solo [35] [36][37].

Os catiões são iões carregados positivamente incluindo cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), hidrogénio (H^+), alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), zinco (Zn^{2+}) e cobre (Cu^{2+}). A capacidade do solo para manter catiões, em particular, de potássio, de cálcio, de magnésio e de sódio é chamada de capacidade de troca de catiões (CTC). Quanto maior for o valor da CTC, maior é a capacidade do solo para manter os nutrientes [38], [39].

Solos de textura fina e aqueles com elevado teor de matéria orgânica e teor de argila apresentam uma CTC mais elevada. Estes catiões são fixados pela carga negativa da argila e de partículas da matéria orgânica no solo através de forças electroestáticas (partículas negativas do solo atraem os catiões positivos). Os catiões na CTC das partículas do solo são facilmente substituídos por outros catiões e como consequência, ficam disponíveis para as plantas. Assim, a CTC de um solo representa a quantidade total de catiões trocáveis que o solo pode absorver. Os catiões utilizados pelas plantas em maior quantidade são o cálcio, magnésio e potássio.

Quanto maior a CTC mais argila ou matéria orgânica está presente no solo. Em geral, isto significa que uma alta CTC (argila) os solos tem uma maior capacidade de retenção de água do que os solos de baixa CTC (arenoso). Baixas CTC os solos são mais propensos a desenvolver deficiências nos iões potássio e o magnésio, enquanto altas CTC os solos são menos suscetíveis à lixiviação e respetivamente as perdas destes catiões. Trata-se de ligações não permanentes, dado que dependem das partículas presentes e das condições do solo. Na Figura 2.11 está apresentado um exemplo da troca catiónica de um solo.

A CTC do solo é expressa em $\text{cmol}_c^+ / \text{kg}$ (centimol de carga positiva por kg de solo) ou $\text{meq} / 100 \text{ g}$ (mili-equivalentes por 100 gramas de solo). Ambas as expressões são numericamente idênticas ($10 \text{ cmol}_c^+ / \text{kg} = 10 \text{ meq} / 100 \text{ g}$) [36], [40].

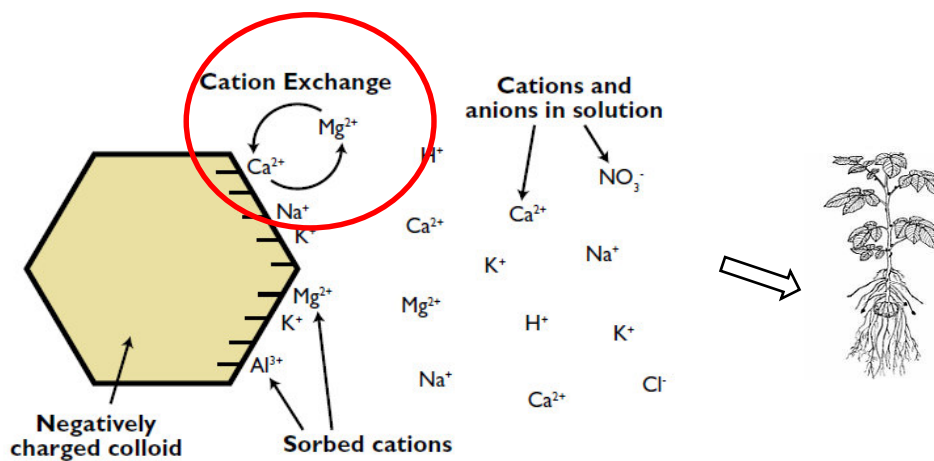


Figura 2.11 - Exemplo de troca catiónica do solo (adaptado [36]).

A capacidade de troca catiónica de um solo pode ser classificada de acordo com a Tabela 2.4. Pode-se afirmar que quanto mais alta é a capacidade de troca de um solo maior a capacidade que este tem para fornecer os nutrientes às culturas. Por exemplo, se um solo tem uma capacidade de troca catiónica de $10 \text{ cmol}_c^+ / \text{kg}$, significa que 1 kg deste solo é capaz de adsorver 10 cmol de iões H^+ , por exemplo, e de trocá-lo com 10 cmol de outro ião, como K^+ ou Na^+ , ou com 5 cmol de um ião com duas cargas, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , por exemplo [35] [41].

O cálculo da capacidade de troca catiónica é feito com base nas concentrações de todos os catiões obtidos pela extração utilizando uma solução de cloreto de hexaaminocobalto III, utilizando a Equação 1 [42].

$$\text{CTC} = \sum(|\text{Ca}^{2+}| + |\text{Mg}^{2+}| + |\text{Na}^+| + |\text{K}^+| + |\text{Al}^{3+}| + |\text{Fe}^{2+}| + |\text{Mn}^{2+}| + |\text{H}^+|) \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 2.4 - Classificação da capacidade de troca catiónica dos solos [35].

Classificação	CTC ($\text{cmol}_c^+ / \text{kg}$)
Muito baixa	$\leq 5,0$
Baixa	5,1 -10,0
Média	10,1-20,0
Alta	20,1-40,0
Muito alta	>40

2.6.3. Bases de troca e Grau de saturação em bases

O grau de saturação em bases é a fração dos locais de ligação negativos ocupados por bases. São consideradas bases do solo o cálcio, potássio, magnésio e sódio. Por exemplo, um nível de saturação em bases de 75% significa que três em cada quatro locais são ocupados por cátions básicos ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+$), sendo que os restantes 25% estão portanto ocupado por cátions ácidos ($\text{H}^+, \text{Al}^{3+}$). As bases de troca são classificadas individualmente, variando a classificação de muito baixa a muito alta, conforma a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Classificação das bases de troca [35]

Classificação	Bases de troca ($\text{cmol}_c^+ / \text{kg}$)			
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
Muito baixa	$\leq 2,0$	$\leq 0,5$	$<0,1$	$<0,1$
Baixa	2,1-5,0	0,6-1,0	0,1-0,25	0,1-0,25
Media	5,1-10,0	1,1-2,5	0,26-0,5	0,26-0,5
Alta	10,1-20,0	2,6-5,0	0,51-1,0	0,51-1,0
Muito alta	$> 20,0$	$>5,0$	$>1,0$	$>1,0$

O grau de saturação em bases é simplesmente calculado através do somatório das concentrações de cálcio, magnésio, potássio e de sódio encontrado no solo a dividir pelo valor da CTC, que engloba todos os cátions quer básicos como ácidos. O cálculo do grau de saturação em bases é feito utilizando Equação 2 [41].

$$\text{Grau de saturação em bases (\%)} = \frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}}{\text{CTC}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

A classificação do grau de saturação em bases pode ser feita conforme os valores obtidos no cálculo desta percentagem. A caracterização está indicada na tabela abaixo (Tabela 2.6). Quanto mais alta a percentagem do grau de saturação em bases mais fértil é o solo.

Tabela 2.6 - Classificação do grau de saturação em bases dos solos [35].

Classificação	GSB (%)
Muito baixa	≤ 20
Baixa	21-40
Media	41-60
Alta	61-80
Muito alta	>80

2.6.4. pH do solo

O pH é uma medida da acidez do solo e influencia a disponibilidade da maioria dos nutrientes e por esta razão é um dos parâmetros mais importantes. Para a maior parte das culturas, um pH ideal situa-se entre 5,5 e 7,5. Se o pH é demasiado alto ou muito baixo, acrescentando mais fertilizante não vai corrigir a deficiência de nutrientes de forma eficaz. O pH do solo pode ser modificado pela adição de produtos químicos diferentes. Por exemplo, quando o pH é muito baixo pode ser adicionada calcário (para aumentar o pH) ou quando o pH é muito elevado para se obter um pH mais baixo pode ser adicionado enxofre. O pH ideal do solo pode variar entre culturas, como é possível verificar na Figura 2.12. Por exemplo, amoras e alguns tipos de flores crescem melhor quando o pH se encontra no intervalo 5,5-6,5, já no caso das batatas, estas crescem melhor com uma faixa de pH do solo de 5,5 a 6,0. A maioria dos vegetais do jardim, arbustos, árvores e gramados crescem melhor quando o pH do solo é superior a 6,0 ou 6,5.

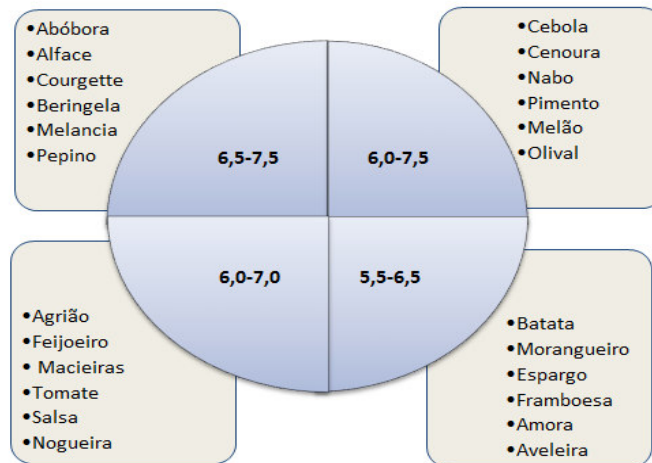


Figura 2.12 - pH ideal para várias culturas (adaptado [35]).

O intervalo entre 5,5 e 7,5 é considerado o mais favorável por duas razões, permite que os microrganismos sejam suficientes para degradar a matéria orgânica presente e também é a melhor faixa para a disponibilidade dos nutrientes. Os solos ácidos podem ser caracterizados pela presença de alumínio tóxico que é prejudicial para as plantas, influenciando o desenvolvimento do sistema radicular.

A partir do pH 5,5 não existe alumínio tóxico devido à sua precipitação na forma de óxido de alumínio. Nos solos alcalinos (pH > 7,0) há problemas com a disponibilidade de fósforo por causa da formação de fosfato de cálcio que é insolúvel e não aproveitável para as plantas. Nestes solos, há uma elevação dos teores de Ca e Mg, mas uma deficiência de micronutrientes, com exceção do molibdênio (Mo).

O pH de um solo pode mudar ao longo do tempo devido a vários fatores, incluindo o material de origem, às práticas agrícolas realizadas e à meteorização. A meteorização corresponde a um conjunto de fenômenos físicos e químicos que levam à degradação e enfraquecimento das rochas. A partir da representação gráfica apresentada na Figura 2.13 é possível constatar que a disponibilidade dos nutrientes no solo é em grande parte dependente do pH do solo. Pode ser verificado que conforme o pH aumenta há uma descida no nível de manganês, cobre, zinco e ferro. Enquanto que com o aumento do pH também a disponibilidade de molibdênio e cloro aumenta [43] [44].

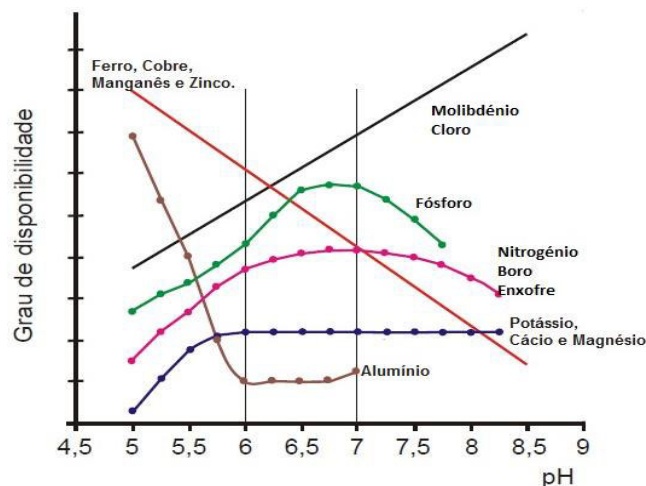


Figura 2.13 - Grau de disponibilidade dos nutrientes em função do pH do solo (adaptado [59]).

O pH do solo é medido em laboratório, utilizando um eletrodo de pH. Para avaliar este parâmetro utiliza-se uma suspensão de solo e água desionizada. Na Tabela 2.7 está apresentada a classificação dos solos em função do seu valor de pH.

Tabela 2.7 - Classificação dos solos em função do seu valor de pH em água [35].

Valor de pH	Designação
≤ 4,5	Muito ácido
4,6-5,5	Ácido
5,6-6,5	Pouco ácido
6,6-7,5	Neutro
7,6-8,5	Pouco alcalino
8,6-9,5	Alcalino
>9,5	Muito alcalino

2.6.4.1. pH em $\text{CaCl}_2(0,01 \text{ M})$

Uma solução de cloreto de cálcio CaCl_2 é também utilizada juntamente com a medição do pH. Empregando esta solução é possível obter uma medida mais real do pH do solo, uma vez que é possível reduzir os efeitos da camada difusa. Isto porque, os resultados do pH em solução de CaCl_2 são pouco influenciados pela presença de sais ou pelo revestimento dos eletrodos com óxidos de Fe e Al. Não há influência de variáveis como a época de amostragem do solo ou com o manuseio da amostra. A determinação do pH numa solução de cloreto de cálcio, permite obter resultados mais consistentes do que a determinação do pH em água. Isto porque, esta última determinação é mais afetada por pequenas quantidades de sais que podem ocorrer nas amostras de solo que chegam ao laboratório, em consequência de adubações, períodos de seca ou da mineralização que ocorre em amostras de solo húmidas acondicionadas em sacos plásticos [35] [44] .

2.6.4.2. pH tampão do solo

Outra das soluções utilizadas é constituída por uma solução saturada de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 . Trata-se de uma solução tampão e como o próprio nome indica vai ter como função indicar o poder tampão do solo. O poder tampão indica a resistência que um solo oferece a variação do pH, este poder resulta das cargas que estão dependentes do pH. O pH tampão está relacionado com a exigência de calcário das culturas. Solos ricos em matéria orgânica normalmente apresentam maior poder tampão. Solos arenosos apresentam baixa CTC e baixo poder tampão, assim necessitam de menor calcário para elevar o pH.

Na Figura 2.14 está apresentada a relação da presença de determinados nutrientes com a classificação do seu pH [35] [44].

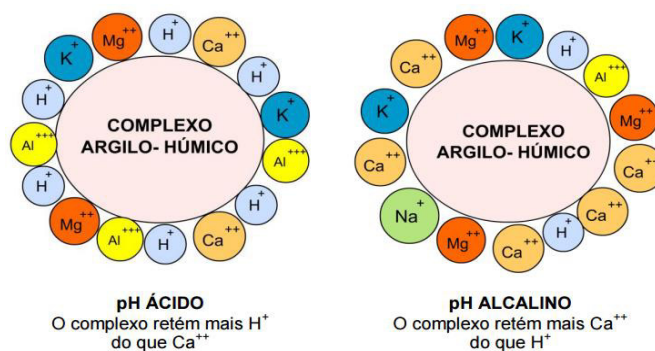


Figura 2.14 - Relação entre os tipos de pH com a presença de nutrientes [106].

2.7. Matéria mineral do solo

Os fragmentos resultantes da degradação das rochas constituem a matéria mineral do solo. As partículas minerais dos solos podem ser agrupadas de acordo com o seu tamanho, sendo designada por terra fina as partículas com diâmetro inferior a 2 mm. Esta terra fina é utilizada para as análises laboratoriais. Estes materiais podem ser agrupados em categorias consoante o seu tamanho, conforme a Figura 2.15.

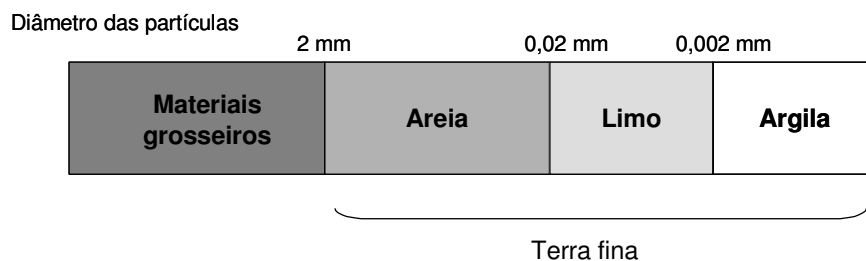


Figura 2.15 - Diâmetro das partículas da matéria mineral do solo.

Areia

A areia é constituída por fragmentos de dimensões relativamente grandes. Quando misturados com água os grão de areia depositam-se rapidamente no fundo do recipiente. Apresenta como características principais a elevada permeabilidade e mobilidade e o fraco poder de retenção de água e elementos nutritivos. Os grânulos de areia deixam entre si grandes espaços vazios por onde o ar e a água podem circular facilmente.

Argila

A argila é formada por elementos finos, misturada com água fica em suspensão durante bastante tempo. A argila possui grande plasticidade e impermeabilidade e um bom poder de retenção de água e substâncias nutritivas. A circulação de ar e água é difícil.

Limo

As partículas de limo apresentam características intermédias entre as da areia e da argila. Retêm uma quantidade considerável de água e nutrientes e têm alguma permeabilidade.

Para o estudo da proporção relativa dos teores de areia, limo e argila recorre-se à textura e/ou a granulometria.

2.7.1. Textura do solo

A textura do solo influencia a quantidade de ar e de água que as plantas em crescimento podem obter a partir do solo. O tamanho das partículas é importante pois as partículas menores, de argila, estão mais unidas do que as partículas maiores, de areia. As partículas menores apresentam superfícies específicas muito maiores do que as partículas maiores. À medida que a área de superfície aumentar, a quantidade de água adsorvida (retida) aumentará. Consequentemente, as areias retêm pouca água, porque apresentam um grande espaço poroso. Este espaço poroso permite a drenagem livre da água nos solos. No caso das argilas, vão adsorver relativamente grandes quantidades de água, dado que apresentam menores espaços porosos, o que faz com que retenham uma maior quantidade de água.

Apesar dos solos argilosos possuírem, em geral, maior capacidade de retenção de água que os solos arenosos, nem toda esta humidade está disponível para as plantas em crescimento. Os solos argilosos (e aqueles com altos teores de matéria orgânica) retêm mais fortemente a água que os solos arenosos. Isto significa uma menor quantidade de água disponível. Assim sendo, os solos argilosos retêm mais água do que os arenosos, mas a maior parte desta água não é disponível. A textura do solo pode ser determinada através de

um método conhecido como textura de campo. Este método consiste em amassar uma amostra de solo na mão humedecendo com água, até formar uma massa com consistência uniforme, adicionando água lentamente se necessário, como apresentado na Figura 2.16. Esta etapa pode levar alguns minutos, mas uma determinação precipitada ocasionará erros, pois agregados de argila e limo podem comportar-se como grãos de areia. O solo deve estar húmido, mas não em demasiado. Enquanto se comprime e amassa a amostra, deve ter-se em atenção a sua maleabilidade, pegajosidade e resistência. Trata-se de um método qualitativo e bastante subjetivo, requer bastante prática para que se consiga identificar quais os materiais presentes [35] [45].



Figura 2.16 - Método utilizado para a determinação da textura do solo.

É possível identificar as classes texturais a partir de algumas características perceptíveis ao tato, como por exemplo:

Um alto conteúdo de **limo** - sensação de maciez e sedosidade, com pouca pegajosidade ou resistência à deformação, é moldável.

Um solo com um conteúdo significativo de **areia** - sensação de aspereza e faz um rangido quando próximo ao ouvido, não é pegajosa nem moldável.

Quantidade de **argila** – macia, muito plástica e moldável, apresenta alguma pegajosidade e quando seca torna-se muito dura. Os filamentos dobram-se facilmente em argola sem partir.

Franca – teores de limo ou argila (ou apenas um deles) com a presença de areia fina. Por vezes é difícil determinar.

A classificação das diferentes texturas do solo é efectuada com base na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Classificação das diferentes texturas do solo [35].

Textura das terras	Classes correspondentes
Grosseira ou ligeira	Arenosa
	Areno-Franca
	Franco-arenosa
Média	Franca
	Franco-limosa
Fina ou pesada	Franco-argilo arenosa
	Franco-argilo-limosa
	Franco-argilosa
	Argilo-arenosa
	Argilo-limosa
	Argilosa

2.7.2. Granulometria

A granulometria ou análise granulométrica dos solos é um estudo da distribuição das dimensões dos grãos de um solo. Ou seja, é a determinação das dimensões das partículas do agregado e as suas respectivas percentagens de ocorrência. No caso de os agricultores necessitarem de uma determinação textural mais rigorosa recorre-se à análise granulométrica. Habitualmente utiliza-se a textura de campo por se tratar de um método mais rápido e económico, no entanto com muito menos rigor e mais subjetivo.

Neste trabalho, utiliza-se a remoção dos agentes cimentantes e a dispersão da amostra de solo, através do tratamento químico que consiste na dispersão com compostos de sódio: hexametáfosfato de sódio, empregando agitação mecânica [46] [47].

Na Figura 2.17 é possível verificar a influência que o tipo de textura do solo tem na trajetória percorrida pelos nutrientes até atingirem a raiz da planta. É possível verificar que para um solo argiloso a trajetória que os nutrientes têm de percorrer para chegarem a raiz é maior comparativamente a um solo arenoso, devidas às características acima referidas.

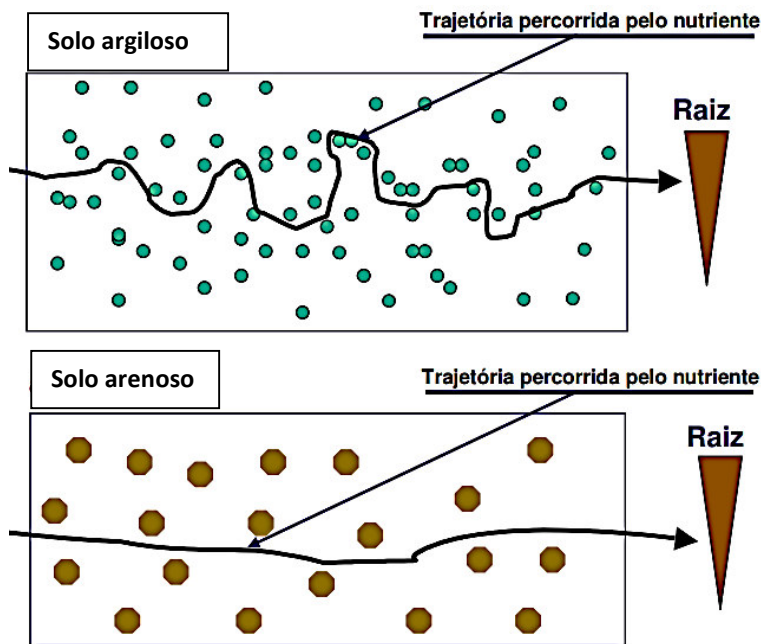


Figura 2.17 - Trajetória percorrida pelo nutriente em solos com diferentes texturas [48].

2.8. Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo pode ser considerada como um material derivado de restos vegetais e animais incorporados ao solo ou dispostos sobre sua superfície, na forma viva ou nos vários estágios de decomposição. Existem inúmeros benefícios relacionados com o teor de matéria orgânica estável num solo agrícola. Estes benefícios podem ser agrupados em três categorias:

Benefícios Físicos

- Melhora a estabilidade dos agregados, levando a que haja uma maior infiltração de água e aeração do solo, reduzindo o escoamento.
- Melhora a capacidade de retenção de água.
- Reduz a viscosidade de solos argilosos tornando-os mais fáceis de cultivar.

Benefícios Químicos

- Aumenta a CTC do solo ou a sua capacidade de captar e fornecer ao longo do tempo os nutrientes essenciais incluindo cálcio, magnésio e potássio.
- Melhora a capacidade de um solo para resistir a variações de pH.
- Acelera a decomposição dos minerais do solo ao longo do tempo, fazendo com que os nutrientes presentes nos minerais fiquem disponíveis para planta.

Benefícios Biológicos

- Fornece o alimento para os organismos vivos presentes no solo.
- Melhora a biodiversidade microbiana do solo e atividade que pode ajudar na eliminação de doenças e pragas.
- Melhora o espaço poroso do solo o que faz com que exista uma maior infiltração e reduz as perdas por lixiviação.

A matéria orgânica não apresenta apenas vantagens, existem alguns problemas por vezes com a utilização excessiva ou não cuidada da matéria orgânica, por exemplo, pode transportar uma quantidade de metais pesados que pode levar a contaminação do solo. Por vezes, o uso de medicamentos na produção dos animais pode também levar a poluição do solo quando a matéria orgânica aplicada provem dos dejectos destes animais.

A determinação da matéria orgânica é realizada a partir do teor de carbono orgânico multiplicado pelo factor de Van Bemmelen (1,724) (Equação 3). Este considera que no total da matéria orgânica, ou seja 100 %, consideramos que aproximadamente 58 % corresponde ao carbono orgânico presente nas amostras de solo [35] [49].

$$\text{Matéria orgânica (\%)} = \text{Carbono orgânico (\%)} \times 1,724 \quad \text{(Equação 3)}$$

Os solos podem ser classificados de acordo com o seu teor em matéria orgânica e de acordo com a sua textura, como indicado na Tabela 2.9. Neste trabalho a a matéria orgânica é determinada pelo carbono obtido pelo analisador elementar de carbono e nitrogénio. Existem outras técnicas que permitem também determinar a evolução da matéria orgânica contudo qualitativamente, como FTIR e ¹³C RMN, mas são técnicas mais complexas, dispendiosas e não tão adequadas para o fim que é pretendido no trabalho diário do laboratório [50].

Normalmente em Portugal os teores de matéria orgânica são baixos a médios. Sendo que os solos de zonas mais entre o Douro e Minho, Trás-os-Montes e Beira Litoral apresentam geralmente valores de alto a muito alto, devido ao cultivo intensivo e aplicação de estrumes [35] [51].

Tabela 2.9 - Classificação dos teores de matéria orgânica dos solos [35].

Classificação	Matéria Orgânica (%)	
	Solos textura grosseira	Solos textura média ou fina
Muito baixa	≤ 0,5	≤ 1,0
Baixa	0,6-1,5	1,1-2,0
Média	1,6-3,0	2,1-4,0
Alta	3,1-4,5	4,1-6,0
Muita alta	>4,5	>6,0

2.9. Classes de fertilidade do solo

A classe de fertilidade de um solo está relacionada com a disponibilidade e quantidade de nutriente disponível para as plantas. As classes de fertilidade variam de muito baixa a muito alta, sendo que quanto mais alta a classe de fertilidade maior a disponibilidade do nutriente, não existindo necessidade de aplicar adubos para a obtenção do mesmo.

Muito baixa – a quantidade de nutriente disponível no solo é muito reduzida, o que faz com que a resposta à aplicação do nutriente seja conseguida com grande probabilidade.

Baixa – a quantidade do nutriente disponível no solo é reduzida, o que faz com que a resposta à aplicação do nutriente seja conseguida com média probabilidade.

Média – a quantidade do nutriente disponível no solo é satisfatória, o que faz com que a resposta à aplicação do nutriente ainda leve a um aumento de produção.

Alta – a quantidade do nutriente disponível no solo é elevada, o que faz com que a resposta à aplicação do nutriente não aumente significativamente o rendimento da cultura. É considerada *fertilidade ótima*.

Muita alta – a disponibilidade do nutriente no solo é muito elevada, suficiente para atingir boas produções, não havendo resposta à aplicação do nutriente. Por vezes, esta classe de fertilidade apresenta mais problemas que benefícios, pois pode levar ao bloqueio dos nutrientes e levar a interações antagónicas entre os elementos.

Na Tabela 2.10 estão apresentados os valores utilizados como referencia para a atribuição da classificação da quantidade dos nutrientes disponíveis. Os valores indicados para a classificação das categorias do solo são específicos para o agente de extração utilizado, neste caso o Mehlich 3 [35].

Tabela 2.10 - Valores indicados para a classificação das categorias do solo específicos para o agente de extracção Mehlich 3 [52].

Nutriente (mg/Kg)	Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito Alta
Fósforo (P₂O₅)	0-54	55-74	75-97	98-161	>162
Potássio (K₂O)	0-19	20-40	41-72	73-139	>140
Magnésio (MgO)	0-31	32-57	58-99	100-204	>205
Cálcio (CaO)	0-359	360-588	589-818	819-1046	>1047

As categorias para os micronutrientes são pouco definidas relativamente as categorias de macronutrientes. No caso dos micronutrientes podemos definir que os valores inferiores ao "nível crítico" devem ser considerados como deficiente, valores acima de "alto" deve ser considerado como um aviso, uma vez que certos micronutrientes podem ser tóxicos para as plantas a níveis excessivos. Também os valores obtidos para os micronutrientes são obtidos a partir da solução Mehlich 3. Na Tabela 2.11 estão apresentados os valores considerados como nível crítico e alto para os micronutrientes. De referir que o valor obtido para o manganês é calculado com base no índice de disponibilidade tendo em conta o pH do solo. A fórmula de cálculo está indicada abaixo (*)[35] [52].

Tabela 2.11 - Classificação das categorias do solo para o agente de extracção Mehlich 3 [52].

Micronutriente	Nível crítico (mg/Kg)	Alto (mg/Kg)
Zinco	1,0	50
Cobre	0,5	20
Boro	0,5	20
Ferro	5,0	100
Manganês (MnAI) *	25	100

***Índice de Disponibilidade de Manganês (MnAI) = 101.7 + 3.75 [Mn] - 15.2pH**

2.10. Movimento dos nutrientes no solo para a planta

Os três processos envolvidos no movimento de iões no solo que determinam a sua disponibilidade para serem absorvidos pelas raízes das plantas são:

- Fluxo de massa
- Difusão

- Interação radicular

A. A difusão é o movimento de íons através do gradiente de concentração. Em geral os íons vão-se movimentar a partir de uma área de alta concentração para uma área de menor concentração. Este processo é bastante importante na deslocação do fósforo e potássio em direção às raízes.

B. A intercepção radicular é um processo que ocorre devido ao crescimento das raízes através do solo, como consequência deste crescimento é que com o aumento da raiz a superfície de contacto com as partículas do solo vai aumentar e assim existe uma maior oportunidade para a absorção dos íons.

C. O fluxo de massa é o movimento dos íons dissolvidos na água dentro do perfil do solo. Este movimento pode dar-se no sentido da superfície devido à chuva e/ou água de irrigação aplicada, ou o movimento para cima através da evaporação da água a partir da superfície do solo. Este movimento descendente / ascendente ocorre no solo através dos seus poros. Os íons movidos principalmente pelo fluxo de massa são o nitrato e cloreto, e a um grau moderado, o sulfato, potássio e magnésio. Outros íons podem também realizar este movimento, dependendo das características físicas e químicas do solo, da concentração e característica desse elemento no solo. Para que o processo de fluxo de massa forneça nutrientes às plantas depende de fatores como: o tipo de espécie vegetal, da disponibilidade de água no solo, da quantidade de nutrientes presentes e da quantidade de água absorvida pela planta (transpiração). Na Figura 2.18 encontra-se a representação do movimento dos nutrientes no solo para a raiz da planta [52][53] [54] [55][56].

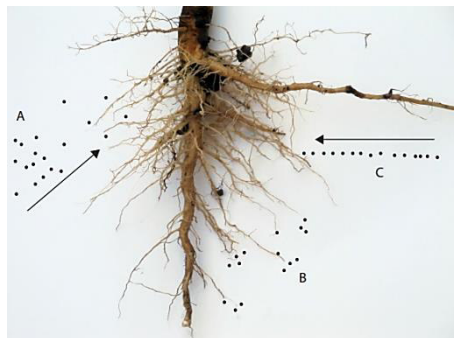


Figura 2.18 - Movimento dos nutrientes no solo para a raiz da planta [107].

Na Tabela 2.12 estão apresentados os elementos essenciais para o crescimento das plantas, ainda a forma em que são absorvidos na solução do solo.

Tabela 2.12 - Elementos essenciais para o crescimento das plantas e a forma em que são absorvidos na solução do solo [57].

Catiões		Aniões	
Elemento	Forma iónica	Elemento	Forma iónica
Amónio	NH_4^+	Boro	BO_3^{3-}
Cálcio	Ca^{2+}	Cloro	Cl^-
Cobre	Cu^{2+}	Molibdénio	MoO_4^{2-}
Zinco	Zn^{2+}	Nitrato	NO_3^-
Ferro	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Fósforo	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}$
Manganês	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$	Enxofre	SO_4^{2-}
Potássio	K^+		
Magnésio	Mg^{2+}		

2.1.1. Importância dos nutrientes para o desenvolvimento das plantas

A absorção dos nutrientes pode ser afetada pelas interações sinérgicas ou antagónicas. Quando um nutriente ajuda o outro a ser absorvido, diz-se que se trata de uma interação sinérgica, por exemplo o fósforo com o cálcio, ou por outro lado, quando um atrapalha a absorção do outro, diz-se que se trata de uma interação antagónica, como o fósforo com o zinco. Por exemplo, em termos de absorção pelas plantas, o cálcio compete com outros catiões, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} e Al^{3+} . Os solos ácidos possuem Al^{3+} livre ou a presença de uma grande quantidade de amónio aplicada ao sistema, podem diminuir a absorção de cálcio pelas plantas. Há uma gama ótima de equilíbrio entre os teores de cálcio, potássio e magnésio para as culturas. Cada nutriente apresenta funções específicas e bastante importantes, sendo que podemos considerar como nutrientes essenciais o nitrogénio, fósforo, cálcio, potássio, magnésio, enxofre, boro, cloro, cobre, ferro, manganês, zinco e molibdénio [44] [55],[57], [58], [59], [60], [61] .

Nitrogénio – faz parte da clorofila, aminoácidos e proteínas. É o elemento mais abundante nas plantas, proveniente do solo. O nitrogénio pode ser absorvido pelas plantas através das raízes na forma de nitrato (NO_3^-) e na forma de ião amónio (NH_4^+). O nitrogénio amoniacal (NH_4^+) uma vez que apresenta carga positiva vai ficar facilmente retido no solo, enquanto o nitrogénio nítrico devido a sua carga negativa vai ser mais facilmente perdido por lixiviação, ou seja, não consegue ficar retido no solo. O nitrogénio não deve estar presente em excesso pois pode levar a problemas incluindo folhas pequenas, caules finos e pouca ramificação, em algumas plantas (gramíneas por exemplo) causa o amarelecimento das folhas mais velhas.

Fósforo – Regula a atividade das proteínas, importante na fase de floração, germinação e crescimento das raízes, é importante na formação do ATP (trifosfato de adenosina) a principal fonte energética da planta. O fósforo é usado na fotossíntese e em todos os aspectos de crescimento das plantas. O fósforo é absorvido pelas raízes principalmente na forma de ortofosfato (H_2PO_4^-). Os teores de fósforo disponíveis no solo são relativamente baixos, dada a sua fixação na maioria dos solos ser bastante elevada, principalmente em solos ricos em sesquióxidos (óxido que contém três átomos de oxigênio com dois átomos de outro elemento, de ferro e ou de alumínio e ácidos). Normalmente não se encontra em quantidades (0,1 a 0,4%) suficientes para ser utilizado pelas culturas, trata-se de um nutriente de baixa mobilidade no solo, devendo ser aplicado através do uso de fertilizantes ao solo e o mais próximo das raízes. A sua deficiência pode levar ao atrofiamento no normal crescimento das raízes e ao escurecimento das folhas (passam para um tom purpura). Esta coloração acontece quando estamos perante uma deficiência em fósforo e nitrogênio suficiente pois há formação de antocianinas. A fonte natural de fósforo no solo é a matéria orgânica, ou outro resíduo orgânico que possa ser adicionado ao solo, como estrumes e restos de culturas.

Potássio - o segundo elemento mais abundante proveniente do solo, ativa as enzimas e é usado na formação de açúcares e amido. Interage com quase todos os nutrientes essenciais à planta. Diferente dos outros nutrientes, este elemento não forma compostos nas plantas, mas permanece livre para “regular” muitos processos essenciais, incluindo, ativação enzimática, fotossíntese, uso eficiente da água, formação de amido e síntese proteica. Quando se encontra em deficiência, os sintomas são folhas escuras e encurvadas, frutos pequenos e queda exagerada de frutos.

Cálcio – é um componente das paredes celulares das plantas; desempenha um papel importante na estrutura e permeabilidade das membranas e é importante na manutenção do equilíbrio entre alcalinidade e acidez do meio e da seiva das plantas. É muito importante no desenvolvimento das raízes.

O cálcio é absorvido como um íon bivalente (Ca^{2+}). Por ser imóvel na planta, o sintoma típico surge como clorose internerval nas folhas mais novas, queda das flores e crescimento reduzido das raízes. O conteúdo de cálcio no solo é função do material de origem do mesmo (rocha), sendo influenciado pela sua textura, teor de matéria orgânica e pela remoção das culturas. A sua disponibilidade às plantas, como de outros catiões (potássio e magnésio), é afetada tanto pela quantidade de nutriente disponível no solo, como pelo grau de saturação no complexo de troca e da relação com os outros catiões do complexo coloidal.

As principais fontes de cálcio são os minerais do solo, de maneira geral, solos argilosos são ricos em cálcio disponível, por serem formados por rochas ricas em minerais com alto teor de cálcio. Geralmente, a quantidade de cálcio num solo argiloso é suficiente para as plantas, desde que o solo não esteja ácido. Os calcários, utilizados como corretivos de acidez, são fontes de cálcio. A calagem tem como objetivo a correção do pH do solo, a neutralização do alumínio e a elevação dos teores de cálcio e de magnésio.

Magnésio - é absorvido pela planta e aos colóides do solo como um ião bivalente positivo (Mg^{2+}). Compõe a molécula de clorofila, que dá a cor verde às plantas. Os sintomas da falta de magnésio aparecem geralmente nas folhas mais velhas devido à sua alta mobilidade na planta, onde a clorose (perda da coloração verde) é o primeiro sintoma visível. Com o agravamento da deficiência, aparecem manchas amareladas ao longo das margens da folha, e por vezes podem tornar-se avermelhadas. Os frutos são geralmente menores que os normais. A deficiência de magnésio pode ser corrigida pela aplicação de sulfato de magnésio ou sulfato de potássio e magnésio.

Enxofre - parte dos aminoácidos e das proteínas, é a molécula do cheiro e do sabor. O enxofre é absorvido pelas raízes na forma de sulfato (SO_4^{2-}). A maior parte do enxofre do solo está imobilizado na matéria orgânica, podendo ser absorvido após a sua mineralização a sulfato pelas bactérias do solo. Os sintomas de deficiência de enxofre incluem o crescimento raquítico das plantas e o amarelecimento mais intenso das folhas mais novas. Na deficiência de enxofre, as folhas mais velhas permanecem verdes e, as mais novas, ficam com coloração amarelo-esverdeado. Na falta de nitrogénio e de enxofre, a planta pode tomar uma coloração verde amarelada uniforme, com folhas velhas e novas amareladas. A deficiência de enxofre assemelha-se muito à deficiência de nitrogénio, o que por vezes não permite ao observador fazer a diferenciação entre a deficiência de enxofre ou de nitrogénio.

Boro – é um dos componentes das paredes celulares, ajuda á divisão das células e ao transporte de açúcares. O boro é bastante imóvel na planta. O sintoma da sua deficiência é a morte do rebento apical do ramo principal.

Cloro - controla a pressão osmótica e está envolvido na fotossíntese. O cloro é um micronutriente que não tem sido constatado a deficiência nas plantas, pois a quantidade no ar e no solo, tem sido suficientes para as plantas. O cloro é necessário para a decomposição fotoquímica da água libertando o oxigénio. Sendo pouco móvel a sua deficiência irá aparecer nos órgãos mais novos das plantas.

Cobre - está mais concentrado nas raízes, é um componente das enzimas e é usado no crescimento celular. O cobre é absorvido como catião divalente, é essencial à fotossíntese e a

produção de clorofila. A sua deficiência aparece primeiro nos ramos mais novos, como amarelecimento, murchamento das folhas e morte das regiões de crescimento dos ramos. Em solos arenosos e solos com elevado pH, observa-se baixa disponibilidade de cobre para as plantas. A interação negativa entre altos níveis de nitrogénio, excesso de fósforo, ferro, zinco e alumínio podem reduzir a absorção do cobre.

Ferro - usado na fotossíntese, atua como catalisador na formação de clorofila e no transporte de oxigénio. O ferro no solo é absorvido pela planta na forma de Fe^{2+} . Grande parte dos solos contém milhares de quilos de ferro, mas devido a fixação, muito pouco está disponível para as plantas. São vários os fatores que afetam a sua disponibilidade: a calagem, quando o pH atinge valores iguais a 7,0 ou mais, pode induzir a deficiência de ferro às culturas. Solos ricos em matéria orgânica e encharcados em água são pobres em ferro. O desequilíbrio, com outros nutrientes promove a sua deficiência, o excesso de fósforo pode induzir a deficiência do ferro, os desequilíbrios entre ferro, cobre, manganês e molibdénio são particularmente importantes. Os sintomas de deficiência aparecem nas folhas mais novas, na forma de uma clorose internerval.

Manganês - parte da atividade das enzimas e tem uma ação antioxidante O manganês é absorvido como catião bivalente. Atua principalmente em sistemas enzimáticos de planta, sendo importante na fotossíntese e produção de aminoácidos. O sintoma de deficiência envolve o amarelecimento das folhas mais novas. Por exemplo, nos citrinos as folhas ficam menores, mais estreitas e os internódios mais curtos. O manganês é adsorvido aos colóides como um ião bivalente. Grandes quantidades de manganês, cerca de 10%, podem ocorrer nos solos na forma de óxidos e de hidróxidos de solubilidade variável, mas uma pequena porção está disponível às plantas. A deficiência de manganês, comumente, ocorre em solos orgânicos ou de pH neutro ou alcalino.

Zinco – é um ativador das enzimas, está ligado ao crescimento dos ramos O zinco é absorvido como catião bivalente. É importante no processo do crescimento e desenvolvimento das plantas. Os sintomas de deficiência são: plantas raquíticas, clorose internerval das folhas mais novas e internódios curtos. O zinco é adsorvido aos colóides do solo como um ião bivalente catiónico. A sua deficiência é bastante comum nos solos em que foi feita uma elevada adubação fosfatada, devido a interação negativa entre o fósforo e o zinco. O zinco está intimamente associado à matéria orgânica do solo.

Molibdénio- importante para a fixação biológica do nitrogénio no solo e nas transformações do mesmo nas plantas. As leguminosas e as brássicas (couve-flor, repolho e brócolos) são especialmente sensíveis à deficiência de molibdénio.

Os elementos sódio, níquel, cobalto e sílica são considerados elementos benéficos mas não essenciais, ou seja, a planta consegue sobreviver sem estes elementos, não colocando assim em causa a sobrevivência da planta. Influenciam na resistência da planta contra as doenças e pragas, por exemplo.

Sódio - usado no movimento da água, pode substituir o potássio em algumas circunstâncias, tem várias funções metabólicas, seja por si ou por substituir outro elemento.

Níquel - liberta oxigénio, ajuda na absorção do ferro.

Cobalto - fixa o nitrogénio e é essencial nos legumes.

Sílica - torna as paredes celulares mais resistentes e aumenta a tolerância ao calor e à seca.

2.12. Corretivos orgânicos

Um corretivo orgânico pode ser definido como um produto que pode ser adicionado ao solo com o objetivo de melhorar e/ou alterar as suas características e propriedades, incluindo a capacidade de retenção da água e a sua estrutura. É evidente que a fertilidade de um solo pode ser aumentada utilizando estes corretivos.

Este corretivo é um produto resultante da decomposição biológica controlada de material orgânico. Pode ser derivado de um número variado de materiais, incluindo restos de jardim, lodo de esgoto, madeira, subprodutos animais, adubos, resíduos de culturas, embalagens biodegradáveis, e restos de comida. O composto maduro tem pouca semelhança na forma física ao material original a partir do qual é feito. O composto é valorizado para o conteúdo de matéria orgânica, e é tipicamente utilizado para melhorar as propriedades biológicas, químicas e físicas do solo. O composto não é tipicamente um fertilizante, embora quando utilizado a taxas normais, pode reduzir a quantidade de fertilizante necessária. Devido à natureza diversificada do material que pode ser utilizado e aos diferentes processos de compostagem, a qualidade do material obtido pode variar bastante. Para que o sucesso no uso do composto como adubo seja conseguido é necessário avaliar o solo, e em seguida através dos materiais de compostagem disponíveis, determinar o melhor material para satisfazer os objetivos desejados [49] [62] [63]. Neste relatório são considerados corretivos, os chorumes, estrumes, lamas, compostos derivados dos RSU e vermicomposto, pois trata-se de produtos que têm a finalidade de melhorar as características físicas, químicas e biológicas dos solos. Iremos considerar dos substratos estudados, substratos de resíduos de culturas, incluindo substrato de fibra de coco e substrato de engaço de uva. Trata-se de meios de cultivo ao contrário dos corretivos. Na seguinte secção vão ser apresentadas as suas características.

2.12.1. Chorumes e estrumes

Os chorumes e os estrumes são dejetos líquidos e sólidos (urina e fezes), respectivamente. São constituídos por restos de alimentos, material vegetal utilizado no ninho do animal e por águas de lavagem no caso dos chorumes. A composição dos estrumes varia de acordo com vários fatores incluindo, a idade do animal. Um animal novo necessita de retirar mais nutrientes da alimentação, o que leva a que o estrume que produz apresente menor valor nutritivo. A alimentação também apresenta impacto na composição do estrume, porque se o animal se alimentar de leguminosas vai apresentar um estrume mais rico em nitrogénio, já os que se alimentam à base de gramíneas (milho, trigo, aveia, arroz, etc.), apresentam maior teor em potássio. Outro fator também importante é o tipo de atividade do animal, isto é se o animal está em estábulo ou regime de engorda vai apresentar maior teor de nutrientes que um animal que esteja em trabalho, pois o desgaste é muito menor. Na Tabela 2.13 está apresentada a composição típica de nutrientes em estrumes.

Tabela 2.13 - Composição típica de nutrientes em estrumes [49].

Tipo de estrume	Nutrientes principais (%)		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Aves	1,63	1,54	0,80
Bovinos	0,34	0,16	0,40
Equídeos	0,58	0,28	0,53
Ovinos	0,83	0,23	0,67
Suínos	0,45	0,19	0,60

2.12.2. Lamas de ETAR

Antigamente as lamas de ETAR eram conhecidas como lamas de tratamentos de esgotos, atualmente este termo engloba lamas provenientes não apenas de esgotos mas também lamas celulósicas e resíduos de indústrias agrícolas (bagaços de uva e de azeitona por exemplo).

O lodo de esgoto tem nutrientes benéficos para as plantas e propriedades de condicionamento do solo, no entanto, também pode conter bactérias, vírus, protozoários e parasitas, que podem prejudicar a prática agrícola. Alguns destes componentes do lodo podem causar problemas à saúde pública, se libertados para o meio ambiente. As lamas podem apresentar uma composição muito variada uma vez que dependem do processo que lhes dá origem. Por exemplo no caso de lamas de tratamento de esgotos, estas são tratadas por digestão biológica e desidratação, podendo ser recuperados aproximadamente 25-35% de matéria sólida e o restante líquido pode ser descarregado ou utilizado para rega [64].

Nas Tabelas 2.14 e 2.15 estão apresentados os valores limite de acordo com o estipulado pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro. Estes valores limite devem ser escrupulosamente respeitados quer por se tratar de uma questão dos perigos para o meio ambiente como para a saúde pública.

Tabela 2.14 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola [62] [64].

Parâmetro	Valor limite (mg/Kg de matéria seca)
Cádmio	20
Cobre	1 000
Níquel	300
Chumbo	750
Zinco	2 500
Mercúrio	16
Crómio	1 000

Tabela 2.15 - Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos [62] [64].

Parâmetro	Valor limite (kg/ha/ano)
Cádmio	0,15
Cobre	12
Níquel	3
Chumbo	15
Zinco	30
Mercúrio	0,1
Crómio	4,5

2.12.3. Vermicomposto

O vermicomposto trata-se de um corretivo obtido a partir dos resíduos alimentares, lodo de esgoto e resíduos urbanos utilizando como propulsores da decomposição minhocas. As espécies de minhocas mais utilizadas para vermicompostagem em Portugal pertencem ao género *Eisenia spp.* – *Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*. As minhocas mineralizam o nitrogénio, fósforo e outros elementos de natureza orgânica e mineral em formas mais facilmente assimiláveis pelas plantas.

O intestino da minhoca vai funcionar como um digestor de resíduos provenientes de várias origens e ao atravessarem o seu tracto intestinal, os resíduos sofrem processos de oxidação e mineralização. O vermicomposto é classificado como um fertilizante (actuando no fornecimento de macro e micronutrientes), correctivo (actuando na correcção das características químicas e físicas do solo) e substrato (produção de viveiros ou suporte para

plantas) orgânico [65] [66]. Na tabela 2.16 está apresentada composição típica de vermicomposto.

Tabela 2.16 - Composição típica do vermicomposto [49].

Elemento	(%)
Carbono orgânico	9,8 – 13,4
Nitrogénio	0,51 – 1,61
Fósforo	0,19 – 1,02
Potássio	0,15 – 0,73
Cálcio	1,18 – 7,61
Magnésio	0,093 – 0,568
Sódio	0,058 – 0,158
Zinco	0,0042 – 0,110
Cobre	0,0026 – 0,0048
Ferro	0,2050 – 1,3313
Manganês	0,0105 – 0,2038

2.12.4. Substratos de resíduos de culturas

O Decreto-Lei n.º 103/2015 define substrato como “um substituto de solo agrícola para germinação de sementes, enraizamento de propágulos ou crescimento de plantas recentemente enraizadas, podendo ser constituído por um único material ou por uma mistura equilibrada de materiais orgânicos, minerais ou sintéticos, independentemente de prosseguir funções fertilizantes” [62]. Abaixo estão apresentados os dois tipos de substratos apresentados ao longo do trabalho incluindo o substrato de fibra de coco e o substrato de engaço de uva.

I. Substrato de fibra de coco

A fibra de coco é constituída pelo mesocarpo fibroso do coco. Esta é processada para obter as fibras maiores que serão utilizadas em cordas e outros produtos. Este processo gera fibras mais pequenas e pó que constituem um resíduo com elevado interesse como substrato. A constituição do coco encontra-se na Figura 2.19.

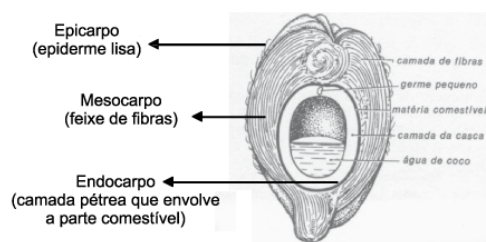


Figura 2.19 - Constituição do coco [108].

II. Substrato de engaço de uva

Os subprodutos vinícolas não representam um resíduo perigoso, mas o seu alto teor de matéria orgânica e a sua produção contínua pode contribuir para potenciais problemas de poluição. Estes subprodutos podem ser aplicados como substratos de forma a serem reaproveitados e evitando o contínuo desperdício. Um dos exemplos é o engaço de uva, o conjunto dos pedúnculos e ramificações dos cachos de uva que, após a pisa das mesmas no lagar, fermentam junto com o mosto e que, terminada a fermentação alcoólica, se retiram juntamente com a pele das uvas e as grainhas sendo posteriormente aproveitada a massa sólida obtida. Na Figura 2.20 está apresentado pedúnculo presente no cacho de uvas.

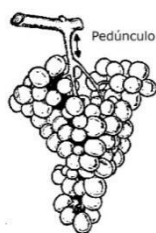


Figura 2.20 - Pedúnculo constituinte do engaço de uva.

2.13. Parâmetros de análise a corretivos

Para analisar um corretivo normalmente tem-se em consideração a legislação, ou seja quais os parâmetros que são necessários analisar e tendo em conta a finalidade pretendida.

As análises previstas no Decreto-Lei n.º 103/2015 incluem, humidade, pH, Condutividade elétrica, Massa volúmica aparente, Matéria orgânica, Nitrogénio (N) total, Fósforo (P₂O₅) total, Potássio (K₂O) total, Cálcio (CaO) total, Magnésio (MgO) total, Relação C/N, Boro (B) total, Cádmió (Cd) total, Chumbo (Pb) total, Cobre (Cu) total, Crómio (Cr) total, Mercúrio (Hg) total, Níquel (Ni) total, Zinco (Zn) total, Grau de maturação, Granulometria, Materiais inerte antropogénicos, *Salmonella spp.*, *Escherichia coli.*, Sementes e propágulos de infestantes. Sendo que as análises mais particulares correspondem ao grau de maturação e a análise de fitotoxicidade, descritas abaixo.

2.13.1. Avaliação da estabilização/maturação dos compostos

Compostos mal estabilizados (ou não maturados) podem apresentar vários problemas durante o armazenamento, comercialização e utilização. Durante o armazenamento os materiais podem desenvolver 'bolsos' anaeróbios, que podem levar à libertação de odores. Os compostos continuam ativos ou em decomposição quando adicionados ao solo, o que leva a

impactos negativos sobre o crescimento das plantas, devido a quantidade reduzida de oxigénio e / ou nitrogénio disponível ou também devido à presença de compostos fitotóxicos. A estabilidade de um dado composto é importante, pois determina o potencial impacto do material sobre o solo. Por exemplo, nas utilizações deste produto sobre o solo, se se tratar de um produto pouco estável poderá impedir que os nutrientes cheguem a planta, e prejudiquem o seu crescimento e/ou desenvolvimento saudável. A maturidade de um composto é o grau ou o nível de integridade do processo de compostagem. Esta pode ser avaliada, medindo dois ou mais parâmetros no composto, é em parte, influenciada pela estabilidade do material, mas também descreve o impacto de outras propriedades químicas da compostagem no desenvolvimento da planta. Alguns compostos imaturos podem conter quantidades elevadas de compostos perigosos solúveis em água que podem limitar a germinação das sementes e o desenvolvimento de raiz. Para a utilização do composto como adubo, é exigido um produto maduro, isto é, livre de componentes potencialmente fitotóxicos. Para o controlo da qualidade e para a avaliação do composto devem ser realizados exames laboratoriais adequados, dado que os compostos podem ser produzidos a partir de todo o tipo de resíduos. Muitos métodos têm sido propostos e são praticados para descrever a estabilidade e maturidade, são eles: relação Carbono/ Nitrogénio (C/N); análise de substâncias húmicas; teste de auto-aquecimento e testes de germinação. Todos estes métodos podem fornecer informações adicionais sobre as características dos materiais, mas têm limitações quando aplicado à diversidade dos produtos de compostagem. Neste estudo, o método utilizado foi o teste de auto-aquecimento e também o teste de germinação utilizando sementes de cenoura, alface e cebola [67] [68].

I. Teste de auto-aquecimento

O teste de auto-aquecimento utiliza um recipiente de aço padronizado, onde é colocada a amostra de composto e de seguida é colocado um termómetro até cerca de 5 cm do fundo do recipiente que regista as temperaturas máximas. O recipiente é então colocado num espaço onde as temperaturas se mantenham entre 18 e 22 °C durante um período de pelo menos 5 dias e não mais do que 10 (Figura 2.21).



Figura 2.21 - Vaso de Dewar utilizado com o respectivo termómetro digital utilizados.

A temperatura máxima atingida é registada diariamente. Trata-se de um teste relativamente fácil e económico. No entanto, apresenta algumas limitações, tais como:

- Fraca robustez interlaboratorial, isto é, uma pequena variação nas condições, por exemplo as características térmicas, o tamanho dos vasos, a localização da sonda de temperatura ou a percentagem de humidade pode afetar o resultado;

- Compostos provenientes de pilhas danificadas pelo calor, ou por falta de humidade, podem indicar que estão estáveis, quando na realidade devido à escassez de populações microbianas viáveis não há uma alteração de temperatura tão relevante [69].

Por fim, e uma vez que não revela os efeitos da maturação que estão relacionados com o grau de degradação, não é só por si conclusivo acerca da maturação do composto, devendo assim efectuar outro tipo de análises complementares. Quanto à classificação da maturidade e estabilidade de compostos existe uma diferença entre classificações. Nas tabelas 2.17 e 2.18 estão apresentadas as duas caracterizações mais comuns. De acordo com o documento “Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto”, são consideradas 3 categorias, como apresentada na tabela 2.17.

Tabela 2.17 - Grau de estabilidade e categoria do composto [70] [62]

Temperatura máxima atingida (°C)	Categorias do composto	Graus
T < 40	Maturado	IV e V
40 < T < 50	Semimaturado	III
T > 50	Fresco	I e II

Já no “*Methods Book for the Analysis of Compost*” são identificadas cinco classes de composto. As classes de classificação da estabilidade do composto apresentada na Tabela 2.18.

Tabela 2.18 - Classe de estabilidade e designação do composto [adaptado 49]

Designação	Temperatura máxima (°C)	Classe de estabilidade
Material inicial	>60	I
Composto fresco	50-60	II
Composto fresco	40-50	III
Composto maturado	30-40	IV
Composto maturado	<30	V

II. Teste de germinação

A avaliação da toxicidade dos produtos obtidos por compostagem através de testes biológicos é extremamente importante para selecionar a adequação dos resíduos para fins agrícolas.

A fitotoxicidade é descrita como uma intoxicação das plantas vivas por substâncias presentes no meio de crescimento, quando estas substâncias são acumuladas nos tecidos da planta. A germinação de sementes e bioensaios de crescimento da planta são as técnicas mais comuns, utilizadas para avaliar a fitotoxicidade de um composto. Existem grandes variações entre espécies de plantas e bioensaios.

Neste estudo, a toxicidade do composto foi avaliada usando o ensaio de germinação de sementes para os tipos de corretivos orgânicos estudados (Figura 2.22). As características dos corretivos foram determinadas antes de cada ensaio [71] [72] [73] [74] [75] [76].



Figura 2.22 - Ensaios de germinação efetuados.

2.14. Técnicas analíticas utilizadas

2.14.1. Espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivo acoplado

O ICP-OES é uma das técnicas mais comuns para análise elementar. Apresenta uma alta especificidade, capacidade multi-elemento, limites de detecção associados a cada elemento e exibe uma grande variedade de aplicações. Todos os tipos de amostras dissolvidas podem ser analisadas, variando de soluções contendo elevadas concentrações como para soluções diluídas. Uma fonte de plasma é utilizada para dissociar a amostra nos seus átomos ou iões constituintes, para um nível de energia mais elevado, em seguida voltam ao seu estado fundamental emitindo fotões de um comprimento de onda característico, dependendo do elemento presente. Um detector mede a intensidade da luz emitida, e calcula a concentração desse elemento em particular na amostra. Quando uma amostra é submetida a análise ICP, as temperaturas do plasma podem atingir os 10.000 ° C, onde mesmo os elementos mais refractários são atomizados com alta eficiência. Como regra geral, a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo acoplado (ICP-MS) produz melhores limites de detecção (tipicamente 1-10 ppt), seguido por espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS) (normalmente na gama de sub-ppb), seguida pelo ICP-OES (da ordem de 1-10 ppb) e finalmente a absorção atómica com chama (FAAS) (na gama sub-ppm).

A Tabela 2.19 mostra o limite de detecção típico para cada uma das técnicas, incluindo as variações com AA geração de hidretos e ICP-OES radial e axial. Na espectrometria de emissão ótica (OES), a amostra é submetida a altas temperaturas o que leva não só à dissociação em átomos, mas causa significativas quantidades de excitação colisional (e ionização) dos átomos da amostra.

Uma vez que os átomos ou iões estão nos seus estados excitados, podem decair para reduzir estados através de transições (emissão) de energia térmica ou radiativos. Em OES, a intensidade de a luz emitida nos comprimentos de onda específicos é medido e utilizado para determinar as concentrações dos elementos de interesse.

Uma das vantagens mais importantes de OES resulta a partir das propriedades de excitação das fontes de altas temperaturas utilizadas. Estas fontes de excitação térmica podem preencher um grande número de diferentes níveis de energia para vários elementos diferentes ao mesmo tempo. Todos os átomos excitados e iões podem então emitir a sua radiação característica quase ao mesmo tempo. Isto resulta em flexibilidade para escolher a partir de vários comprimentos de onda de emissão diferentes para um elemento e na capacidade de medir a emissão a partir de vários elementos diferentes. Uma desvantagem associada com

esta característica é que à medida que o número de comprimentos de onda de emissão aumenta, também aumenta a probabilidade das interferências que possam surgir a partir de linhas de emissão que estão muito perto no comprimento de onda a ser medido separadamente [77] [78] [79] [80] [81]. Na Figura 2.23 encontra-se o equipamento utilizado para o trabalho prático.

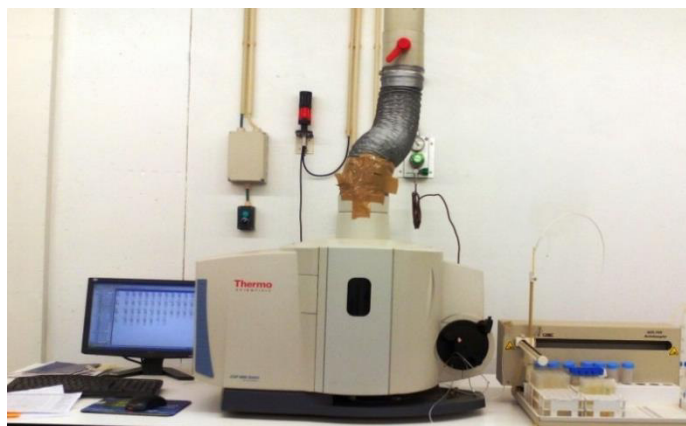


Figura 2.23 - Equipamento ICP-OES utilizado no trabalho prático.

Tabela 2.19 - Características das várias técnicas espectrofotométricas [82]

Caraterística	ICP-OES	ICP-MS	EAA-Chama	EAA/AE
Elementos determináveis	>73	>75	55	55
Gama dinâmica linear	10^4 - 10^6	10^4 - 10^6	10^2 - 10^3	10^2 - 10^3
Precisão	0,3-2%	2-3%	0,1-1%	1-5%
Desempenho analítico	5-30 elementos/min	Todos elementos/6 minutos	15s/elemento	4 minutos/elemento
Custo de utilização	Elevado	Elevado	Baixo	Médio
Custo de aquisição	Elevado	Muito elevado	Baixo	Médio/elevado
Interferências				
Espectrais óticas	Muitas	-	Muito poucas	Poucas
Espectrais mássicas	-	Algumas	-	-
Químicas (matriz)	Muito poucas	Poucas	Algumas	Muitas
Ionização	Mínimas	Mínimas	Algumas	Algumas

2.14.2. Determinação elementar de Carbono e Nitrogénio utilizando um Analisador Elementar

O analisador elementar opera na base da combustão dinâmica da amostra. A amostra é pesada numa cápsula de estanho (o estanho é um importante catalisador para a combustão) e introduzida no reactor de combustão através de um amostrador automático. Quando este é accionado a amostra cai, por ordem da sequência previamente preparada, dentro do reactor

de combustão que se encontra na gama de temperaturas de 1020-1100 °C, dependendo da espécie elementar a analisar. O método é fiável para quase todos os compostos orgânicos e inorgânicos e é especialmente adequado para a análise de plantas, tecido animal e amostras de solo. Ao contrário de outros modelos (CHN ou CHNS), o modo de análise do método NC tem uma boa resolução dos picos de nitrogénio e carbono, o que permite a análise de um maior número de amostras. Sempre que os valores de NC são susceptíveis de ser muito baixos (em solos, por exemplo), é possível utilizar uma massa maior das amostras o que aumenta a relação sinal-ruído. As massas das amostras sólidas avaliadas são pesadas com precisão utilizando uma microbalança e seladas em cápsulas de estanho. Alguns aditivos podem ser adicionados à amostra na cápsula quando necessário para evitar a possível formação de carbonetos de silício ou de metal e auxiliar a combustão de alguns materiais, tais como compostos organometálicos e inorgânicos. As amostras são colocadas num amostrador automático e caem para um tubo de combustão de quartzo ou aço. Este tubo é preenchido com uma camada de lã de quartzo, óxido de prata e cobalto, e óxido de crómio. Este tubo quando colocado no forno atinge uma temperatura de 900°C, simultaneamente 1/2 segundos antes da análise é injectado um fluxo de oxigénio puro para que a amostra seja queimada instantaneamente, dado que estanho reage exotermicamente com o oxigénio para produzir SnO₂, resultando num aumento da temperatura até ± 1800° C, o que dá uma combustão mais completa. Esta técnica é conhecida como combustão *flash*. Os gases de combustão resultantes são transportados ao longo de um catalisador (Óxido de crómio) e um absorvedor (óxido de prata e cobalto) na metade inferior do tubo de combustão. Estes materiais asseguram a oxidação completa dos gases, halogéneos e também a remoção de óxidos indesejados. Os gases são arrastados pelo hélio, o tubo onde ocorre a redução contém reactivo de cobre, que remove o excesso de oxigénio e também reduz quaisquer óxidos de nitrogénio que possam ter sido formados a uma temperatura de aproximadamente 670°C. A água é removida da corrente de gás por meio de um tubo de secagem que contém cloreto de cálcio. Uma coluna de cromatografia gasosa (GC) separa e elui os constituintes gasosos em dois picos distintos - nitrogénio elementar (Nitrogénio) e dióxido de carbono (carbono) que são quantificados por um detector de condutividade térmica (TCD). Na Figura 2.24 está apresentada esquematicamente configuração do analisador.

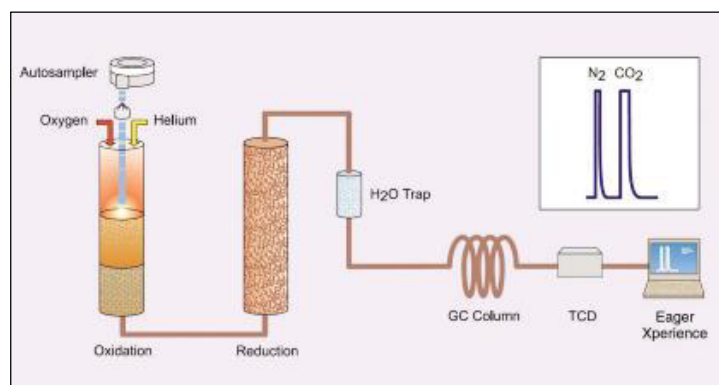


Figura 2.24 - Configuração do Analisador Elementar Carbono/Nitrogênio.

As respostas dos picos são identificadas e integradas pelo *software EAGERXPERIENCE*. O equipamento é totalmente controlado por computador através deste *software*. No final da análise é gerado um relatório completo com os resultados da composição (percentagem total) da amostra em Carbono e Nitrogênio [81] [83] [84] [85]. Na Figura 2.25 está apresentado todo o equipamento utilizado na determinação.



Figura 2.25 - Analisador Elementar Flash 2000 e cápsula de estanho utilizada.

2.14.3. Digestão por microondas

O processo de digestão das amostras é possivelmente o procedimento mais demorado de toda a fase da análise. Esta demora é principalmente notada quando se utiliza a digestão por métodos convencionais, tais como digestão por via húmida e via seca, dado que estes métodos são baseados em várias etapas com contacto com a solução, e muitas vezes têm um risco de contaminação alto. O método, via seca, baseia-se na queima de uma determinada fração orgânica da amostra, sendo pesada em cadinho de porcelana e incinerada numa mufla a uma temperatura entre 500 e 550 °C, por 3 horas. Posteriormente, as cinzas (fração inorgânica) são solubilizadas com solução de ácido clorídrico ou nítrico e diluídos com água ultrapura. O método, via húmida, compreende a decomposição de material da amostra, em tubos de vidro e por meio de uma mistura de ácido nítrico e ácido perclórico sendo a amostra digerida num bloco digestor, atingindo uma temperatura de 210°C por aproximadamente 120

min. A solução resultante é posteriormente diluída. Com o uso da digestão assistida por microondas, para a decomposição de compostos orgânicos e amostras inorgânicas introduzida pela primeira vez em 1975, o tempo de análise pode ser muito reduzido, há uma redução na contaminação, um gasto de menores quantidades de reagentes, é necessário uma menor quantidade de amostra, redução da perda de espécies voláteis e maior segurança para o operador. O forno microondas atinge uma alta temperatura muito rapidamente e aquece o conteúdo do vaso de digestão, dado que se trata de um sistema fechado. Um tubo de reacção fabricado em Teflon é colocado no interior de um vaso cerâmico com uma tampa contendo uma válvula de libertação integrada, permite que temperaturas mais altas sejam alcançadas através do aumento da pressão, o que é extremamente benéfico para amostras com matrizes difíceis. Este conjunto ajuda na prevenção de perdas por volatilização de elementos, incluindo por exemplo soluções que contenham As (Arsénio), Se (Selénio) e Mercúrio (Hg).

As microondas têm sido indicadas como dando uma velocidade de decomposição de materiais orgânicos 20-60 vezes mais rápido do que os métodos convencionais, isto pode ser explicado pelo mecanismo de transferência de calor ser diferente. As técnicas de micro-ondas são amplamente utilizadas e tornaram-se o procedimento de escolha para a decomposição de uma grande variedade de amostras, tais como: alimentos, amostras de água, matéria vegetal, solos e sedimentos. Neste trabalho a digestão assistida por microondas é realizada para solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos. São utilizados como líquidos digestores o ácido nítrico e a mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico [86] [87] [88] [89] [90]. Na Figura 2.26 estão apresentadas todas as peças acessórias utilizadas e o respectivo equipamento utilizado.



Figura 2.26 - Conjunto utilizado para a digestão microondas *Multiwave 3000 ANTON PAAR*.

2.15. Métodos de extração de nutrientes

Os métodos de extração podem variar de acordo com as características dos solos em análise [91] [92] [93] [94], [95]. De entre os líquidos extratores utilizados destacam-se os seguintes três tipos:

- I. *Mehlich 3* constituído por ácidos fortes diluídos, e é indicado para solos ácidos.
- II. *Olsen* constituído por alcalinos, desenvolvidos para solos de reação alcalina ou calcários.
- III. *Bray* com efeito complexante, desenvolvidos para solos de reação neutra a ácida, principalmente aqueles fertilizados com fosfatos naturais.

I. Extrator de Mehlich 3

O extrator Mehlich 3 é utilizado na determinação da macro e micronutrientes em solos e também para o teste de agro-químicos de solo agrícola na República Checa desde 1999.

O teor de nutrientes disponíveis no solo quando determinados pelo Mehlich 3 é aumentado em comparação com o método Mehlich 2 utilizado antes de 1999. O teor de fósforo é aumentado em 20%, enquanto o potássio e magnésio são aumentadas por 3-4%, devido a uma maior deslocação dos elementos do complexo de adsorção do solo usando o Método Mehlich 3. A solução Mehlich 2 é diferenciada da anterior pela substituição do anião cloreto pelo nitrato, para eliminar o efeito corrosivo de cloretos sobre os instrumentos, e pela adição de EDTA para complexar micronutrientes.

O extrator Mehlich 3 foi desenvolvido de forma a que se conseguisse determinar vários nutrientes utilizando apenas uma única extração. Muitos laboratórios utilizam o Mehlich 3 simultaneamente com a técnica ICP. Este procedimento de extração único torna-se num processo mais económico.

O método Mehlich 3 é um procedimento de extração do solo que tem a vantagem de ser aplicável a um número elevado de elementos, sendo mais comumente utilizado para a determinação de macronutrientes (fósforo, cálcio, magnésio e potássio) e micronutrientes (cobre, zinco, manganês e ferro).

O líquido de extração utilizado é constituído por ácido acético glacial (CH_3COOH) 0,2 M, nitrato de amónio (NH_4NO_3) 0,25 M, fluoreto de amónio (NH_4F) 0,015 M, ácido nítrico (HNO_3) 0,013 M e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0,001 M.

NH_4NO_3 : facilita a extração de catiões básicos, tais como cálcio, magnésio, sódio e potássio e reage com o ácido acético para formar acetato de amónio.

NH₄F: o fluoreto extrai fosfato de ferro e alumínio e o amônio (NH_4^+) complementa o íon nitrato de amônio em extrair cátions básicos.

CH₃COOH: agente tampão, quando todos os reagentes são adicionados e misturados, evita que o cálcio seja precipitado na forma de fluoreto de cálcio. Mantém o pH abaixo de 2,9.

EDTA: forma quelatos de micronutrientes (particularmente cobre) e evita a precipitação do fluoreto de cálcio.

II. Extrator Bray I e Bray II

Os extratores Bray I e Bray II correspondem a uma solução ácida com íon complexante mais concretamente uma mistura de HCl e NH₄F. O íon fluoreto forma um forte complexo com os íons Al³⁺, libertando o fósforo ligado ao metal. O fósforo presente no solo como fosfato de cálcio, também é extraído, com a precipitação de fluoreto de cálcio. As concentrações utilizadas são de NH₄F 1 M e HCl 1 M, sendo que em Bray I se utiliza menor quantidade (25 mL) de HCl do que em Bray II (100 mL).

III. Extrator Olsen

O extrator de Olsen trata-se de uma solução alcalina tamponada, incluindo na sua constituição NaHCO₃, desenvolvida para solos calcários. O método consiste na libertação do fósforo ligado a Fe e Al em pH elevado. O íon HCO₃⁻ atua substituindo o fósforo adsorvido no solo e reduzindo a atividade de Ca²⁺ em solução.

Neste trabalho apenas irá ser abordado o extrator Mehlich 3 uma vez que é o utilizado maioritariamente em todas as análises de rotina efetuadas.

Depois de conhecer as propriedades físicas e químicas mais importantes do solo, matéria vegetal e corretivos orgânicos apresentadas durante este capítulo 2, possuímos agora conhecimento para proceder às análises e interpretar os resultados apresentadas no próximo capítulo 3. Com a interpretação destes resultados podemos potenciar uma produção eficaz das culturas e reutilizar produtos cuidando do meio ambiente.

Capítulo 3

Parte Experimental

No presente capítulo serão apresentados os materiais e reagentes, a descrição dos respetivos procedimentos e as condições instrumentais das diferentes técnicas analíticas utilizadas. Os métodos utilizados nas análises de solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos foram os que se encontram em uso no laboratório A2 Análises Químicas.

3.1. Material, Equipamento e Reagentes

Nas tabelas estão apresentadas as listas de equipamentos e reagentes utilizados na análise de solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos, no desenvolvimento deste Projeto.

Tabela 3.1 - Material e equipamento utilizado nos procedimentos experimentais

Equipamento	Marca e Modelo	Incerteza associada (±)
Estufa 100 L e 500 L	Memmert UNB 500 e UFE 700	1°C
Mufla	Nabertherm Controller B 170	1°C
Balança analítica	Mettler Toledo Classic Plus	0,0001 g
Microbalança	<i>RADWAG MyA5</i>	0,000001 g
Balança semi analítica	Kern 440-33N	0,01 g
Analizador Elementar	Organic elemental analyzer - Thermo Scientific	0,001%
Forno Microondas	Multiwave 3000 Antoon Paar	-
Espectrofotómetro UV-Vis	THERMOSPECTRONIC HElios E	-
ICP-OES	ThermoScientific iCAP 6000 Series	-
Aparelho de vácuo	Velp Scientifica	-
Aparelho de pH	ThermoScientific Orion 4 Star	0,01 unidades
Aparelho de condutividade	ThermoElectron Orion 3 Star	0,1 unidades
Agitador automático	Yellowline RS 10 Control	-
Centrífuga	HERMLE Z206 A	-
Placa de Agitação	IKA COLOR SQUID	-
Termómetro digital	FRIO-Temp® Precision	1°C
Ultra-sons	BANDERLIN electronic RK 3	-
Placa de aquecimento	IKA® RH Basic 2	-
Triturador	BECKEN Moligrano	-

Tabela 3.2 - Características dos reagentes utilizados

Reagente *	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)	Número CAS
Ácido Acético 99,7%	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	64-19-7
Ácido Nítrico 65%	HNO ₃	63,01	7697-93-9
Ácido Bórico 99,5%	H ₃ BO ₃	61,83	10043-35-3
Ácido Clorídrico 37%	HCl	36,46	7647-01-0
Ácido Sulfâmico 99%	H ₃ NO ₃ S	97,09	5329-14-6
Azometina H	C ₁₇ H ₁₂ NNaO ₈ S ₂ .xH ₂ O	445,0	206752-32-1
Citrato de sódio	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	294,10	6132-04-3
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	147,01	10035-04-8
Cloreto de Hexaaminocobalto III 99%	H ₁₈ Cl ₃ CoN ₆	267,48	10534-89-1
Dicloroisocianurato de sódio	C ₃ Cl ₂ N ₃ NaNO ₃	255,98	51580-86-0
EDTA 99,5 %	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292,24	60-00-4
Fluoreto de amônio 98 %	NH ₄ F	37,04	12125-01-8
1,10 Fenantrolina 99%	C ₁₂ H ₈ N ₂	180,21	66-71-7
Hidróxido de cálcio	H ₂ CaO ₂	74,09	1305-62-0
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	1310-73-2
Metanol 99,8%	CH ₄ O	32,04	67-56-1
Nitrato de amônio 99,0%	NH ₄ NO ₃	80,04	6484-52-2

Reagente *	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)	Número CAS
Nitrato de Ferro III 99%	$\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,0	7782-61-8
Salicilato de sódio 99,5 %	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$	160,10	54-21-7
Sulfato de amónio 99%	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,14	7783-20-2
Sulfato de prata 98,5%	Ag_2SO_4	311,79	10294-26-5
Tiocianato de mercúrio 96,5-103,5%	$\text{C}_2\text{HgN}_2\text{S}_2$	316,75	592-85-8

*) Todos os reagentes utilizados são da marca Sigma Aldrich.

Preparação das soluções utilizadas

Todas as soluções utilizadas nos procedimentos experimentais são feitas utilizando água ultra pura proveniente de um sistema *DIWER TECHNOLOGIES* utilizando um filtro *Milipore*. A água ultra pura apresenta uma resistividade de 18,1 mΩ.

- a) **Solução NH_4F -EDTA** - Foram pesadas 69,4 g NH_4F para um balão volumétrico de polietileno de 500 mL, e dissolvidos com 300 mL de água, em seguida foram adicionadas 36,5 g EDTA. A solução foi agitada até se atingir a dissolução completa do sólido, perfazendo em seguida com água até à marca.
- b) **Solução de extração Mehlich 3** - foram pesadas 100 g de NH_4NO_3 para um balão volumétrico de 5 L e dissolvidos adicionando 2,5 L de água. Adicionou-se 20 mL da solução NH_4F – EDTA preparada anteriormente, misturou-se, e adicionou-se 57,5 mL de CH_3COOH e 4,10 mL de HNO_3 concentrado.
- c) **Solução CTC** – foram pesadas rigorosamente 4,458 g de cloreto de hexaaminocobalto (III) para um balão de 1 L e o volume completo com água. Deve ser adicionada uma determinada quantidade de água antes de se adicionar o sólido ao balão. Esta solução é filtrada a vácuo utilizando um filtro Whatman microfibras $\phi 47$ mm.
- d) **Solução de tiocianato de mercúrio** – foram pesadas 4,17 g de tiocianato de mercúrio para um balão de 100 mL e foi adicionado metanol até se perfazer o volume.
- e) **Solução de nitrato de ferro** - foram pesadas 202 g de nitrato de ferro para um balão de 100 mL, foi adicionado HNO_3 concentrado e perpez-se o restante volume com água.
- f) **Solução “colour reagent”**- para um balão de 100 mL foram adicionados 15 mL da solução de tiocianato de mercúrio e 15 mL da solução de nitrato de ferro e perpez-se o volume com água.

- g) **Solução HNO₃ a 8 %** - 20 mL de HNO₃ e perpez-se para um balão de 250 mL utilizando água.
- h) **Solução HMP** – Polifosfato de sódio 3% - 3 g de polifosfato de sódio e perpez-se para 100 mL com água.
- i) **Solução ácido ascórbico 1 %** - foram dissolvidas 1 g de ácido ascórbico em 100 mL de água.
- j) **Solução tampão** - foram dissolvidas 50 g de acetato de amónio e 3 g de EDTA em 50 mL de água e adicionados lentamente 25 mL de ácido acético glacial e homogeneizou-se a solução.
- k) **Solução Azometina H 0,45 %** - foram dissolvidas 0,45 g de azometina em 100 mL de uma solução de ácido ascórbico 1 %.
- l) **Ácido clorídrico 0,1 M** – foram diluídos 0,83 mL de ácido clorídrico e perpez-se o volume para 100 mL com água.
- m) **Solução de hidroxilamina** – foram dissolvidas 10 g de hidroxilamina (H₃NO) em 100 mL de água destilada.
- n) **Solução tampão de acetato de sódio** – foram dissolvidas 3,5 g de acetato de sódio (CH₃COONa), adicionar 3,9 mL de ácido acético glacial em 100 mL de água destilada.
- o) **Solução de 1,10-fenantrolina** – foram dissolvidas 100 mg de 1,10-fenantrolina monoidratada em 100 mL de água destilada e foi colocada no ultra-sons até dissolver totalmente.
- p) **Solução de trabalho para o fósforo** – pipetou-se 10 mL de uma solução de ácido ascórbico e 20 mL de uma solução de molibdato-sulfúrico e perpez-se cuidadosamente para 1 L com água.

3.2. Amostragem

O plano de amostragem é a estratégia empregada para representar a distribuição de um ou vários analitos no objeto de estudo. É uma das etapas mais importantes e críticas de todo o processo analítico.

Abaixo estão indicadas as principais características na recolha das amostras de solo e matéria vegetal. Deve ter-se em atenção que se trata de amostras bastantes heterógenas nas quais é necessário retirar uma quantidade considerável no caso dos solos (0,5 kg) e a partir desta apenas uma parte é utilizada para análise em laboratório. Toda esta etapa deve ser realizada com todos os cuidados de forma a minimizar riscos de contaminação que possam influenciar os resultados.

3.2.1. Recolha das amostras de solo

As recolhas das amostras de solo são efetuadas normalmente pelo cliente ou em algumas situações pelos técnicos do laboratório. O plano de amostragem consiste em dividir o terreno em parcelas relativamente homogêneas, de seguida em cada uma das parcelas, são colhidas em ziguezague ao acaso, em pelo menos 15 pontos (sub-amostras de terra correspondente à camada de 0-30 cm de profundidade) (Figura 3.1), limpando-se em cada local a superfície do terreno, retirando-se as folhas e outros restos de plantas e resíduos orgânicos que possam existir.

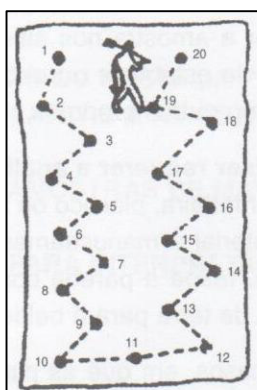


Figura 3.1 - Recolha de amostras simples de solo em ziguezague.

Para esta recolha é utilizada uma sonda de preferência em aço inoxidável, como a apresentada na Figura 3.2. Material de latão, bronze, ou ferramentas de aço galvanizado, pode contaminar as amostras com cobre e zinco. As amostras simples recolhidas em cada ponto devem ser misturadas, formando uma amostra composta. Após homogeneização, são retiradas aproximadamente 500 g de solo, e são colocadas em sacos de plástico devidamente identificados [96] [97].



Figura 3.2 - Procedimento de recolha das amostras de solo para análise.

3.2.2. Recolha das amostras de matéria vegetal

As amostras para análise foliar, tendo em vista o diagnóstico do estado de nutrição das culturas, são colhidas de acordo com algumas regras. Inicialmente devem ser colhidas a parte da planta a analisar de acordo com a espécie em causa e época mais adequada, de acordo com o indicado na Tabela 3.3. O material vegetal deve estar limpo de terra e pesticidas e ser isento de doenças e pragas.

As amostras devem ser colhidas pela manhã ou no fim do dia, devendo evitar-se, sempre que possível, aplicações foliares de pesticidas e ou fertilizantes próximas da época de colheita das amostras. As amostras devem ser guardadas preferencialmente em sacos de papel, devidamente identificado. As amostras são entregues no laboratório, o mais rapidamente possível após a colheita, para que seja evitada deterioração da amostra [96]. De referir que neste trabalho serão apresentados apenas alguns resultados, sendo estes selecionados para duas culturas diferentes incluindo Kiwi e Citrinos.

Tabela 3.3 - Época de colheita e tipo de folhas a colher para compor a amostra para análise [98]

Cultura	Época de colheita	Folhas a colher
Kiwi	Início do engrossamento dos frutos (meados de Julho)	Folhas inteiras de ramos frutíferos do ano a 1,70 m do solo, anexas ao último fruto contado a partir da base do lançamento. Colher 2 folhas por planta.
Citrinos	Setembro/Outubro	Folhas com 4 a 7 meses, de raminhos não frutíferos da rebentação da primavera. Colher 4 a 8 folhas por árvore.

3.3. Preparação das amostras

3.3.1. Preparação das amostras de solo

As amostras foram preparadas consoante a norma ISO 11464:2006. Com o auxílio de uma colher de plástico, toda a amostra original é homogeneizada e é retirada uma porção para o tabuleiro de secagem, e é colocada uma etiqueta com a devida identificação da amostra. Em seguida a amostra é colocada numa estufa de secagem a 40 °C, durante cerca de 15 h. Após o processo de secagem o solo passa por um processo de peneiração. Este processo consiste na utilização de uma peneira de aço inox com malha de 2 mm, onde o solo seco é colocado, e são executados movimentos horizontais para que o material esteja em movimento contínuo,

durante cerca de 1 minuto. O material que ficar retido na peneira não é utilizado, salvo se a massa de material que passou pela peneira não for suficiente para as análises que se vão efetuar. Caso seja necessário obter mais massa de material, o solo retido é triturado usando um martelo e volta-se a efetuar a peneiração. Os solos peneirados são colocados em sacos de papel, para que sejam depois utilizados para as respetivas análises. Na Figura 3.3 estão representadas todas as etapas do processo.



Figura 3.3 - Preparação dos solos para análise.

3.3.2. Preparação das amostras de matéria vegetal

As amostras de matéria vegetal são colocadas em sacos de papel e dispostas na estufa durante 17 horas a uma temperatura de 105 °C. Após o processo de secagem as amostras são trituradas e quando necessário peneiradas e colocadas novamente em sacos de papel devidamente rotulados.

3.4. Análise de solos

3.4.1. pH do solo

O pH foi determinado por potenciometria através da norma ISO 10390:2005. As leituras realizaram-se com o eléctrodo de pH modelo *Orion 4 Star*, ligado ao potenciómetro da *Thermo Scientific*. O aparelho foi calibrado utilizando duas soluções de pH conhecido. Resumidamente, num frasco de 100 ml, foram diluídas aproximadamente 10 g de amostra de solo com 50 mL de água destilada e agitou-se manualmente, deixando em repouso durante 30 minutos. Após este período é feita a leitura de pH em unidades de pH (H₂O). Para a leitura do pH em CaCl₂ é adicionado uma quantidade de 500 µL de CaCl₂ (0,01 M) aos frascos anteriores e procedeu-se da mesma forma a agitação e a leitura. Para o pH tampão é adicionado 2 mL de uma solução

saturada de hidróxido de cálcio, agitando mecanicamente durante 10 minutos e deixado em repouso 20 minutos.

3.4.2. Condutividade elétrica (CE)

A CE é determinada por condutimetria através da norma ISO 11265:1994. As leituras realizaram-se com o eléctrodo de condutividade modelo *Orion DuraProbe™ 013005MD* da *Thermo Electron Corporation*, ligado ao potenciómetro *Orion 3 Star* da *Thermo Scientific*. O aparelho foi calibrado utilizando duas soluções de condutividade conhecida. A solução de amostra utilizada é a mesma usada para a medição do pH. A leitura da CE é obtida em $\mu\text{S}/\text{cm}$, normalizados à temperatura ambiente.

3.4.3. Análise granulométrica

Inicialmente foram colocadas 30 g de solo na estufa a 105 °C durante 4 horas. Em seguida pesaram-se 15 g para um frasco de plástico e foram adicionados 45 mL da solução HMP e colocou-se agitar durante 2 horas. Em seguida, efetuou-se a montagem como apresentada na Figura 3.4. A solução que estava no frasco de plástico foi transferida para a peneira e com a ajuda de um vaporizador todo o solo que estava na peneira foi limpo de forma a ficar apenas as partículas de areia na peneira, este procedimento foi repetido até que a água saísse límpida para o copo. Após isto as paredes do copo foram limpas com um esguicho para que não fique nada retido e foi preenchido o volume do copo (500 mL) com água. Em seguida este copo foi colocado em agitação durante 10 minutos, posteriormente foram transferidos 45 mL desta solução para um tubo centrifuga e deixou-se repousar durante 2 a 6 horas. Após o repouso o sobrenadante foi transferido para um recipiente de alumínio e identificado como argila, levando-se para a estufa a 105 °C, Figura 3.5.

A areia que ficou na peneira foi transferida para um copo de 250 mL com a ajuda de um esguicho, para que todo o material passa-se para o copo. Deixa-se em repouso durante 2 minutos e verteu-se o sobrenadante deixando apenas o sólido, deve ser feito por fases, para que não se perca sólido.



Figura 3.4 - Montagem efetuada para a determinação da granulometria do solo.

Após este procedimento transferiu-se a areia que ficou no copo para um recipiente de alumínio identificando-o como areia, e levou-se a estufa a 105 °C, Figura 3.5.



Figura 3.5 - Argila e Areia respectivamente após processo de secagem.

3.4.4. Determinação dos micro e macro nutrientes a partir da técnica ICP-OES

Após a preparação das soluções Mehlich 3 e CEC, foram pesadas aproximadamente 2 g de solo para tubos centrífuga distintos e adicionou-se 20 mL das respectivas soluções nos respectivos tubos. No caso da solução Mehlich 3 colocou-se no agitador por 5 minutos, centrifugando-se de seguida a 3000 rpm durante 2 minutos, já no caso da solução CEC o tempo de agitação é de 1 hora. Após a centrifugação o sobrenadante foi filtrado utilizando papel de filtro *Whatman 5* e funis de plástico polietileno, como apresentado na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Processo de filtração para obtenção de sobrenadante para análise.

Por fim dos tubos com o filtrado é efetuada uma diluição 1:9 para tubos ICP-OES e colocados num suporte para que posteriormente fosse efetuada a análise no equipamento (Figura 3.7).



Figura 3.7 - Suporte com as amostras para análise no ICP-OES.

3.4.5. Determinação de metais pesados em solos

A digestão das amostras baseou-se na norma ISO 22036:2008 / Extração em água-régia. Para este procedimento, transferiu-se 0,1 g das amostras previamente trituradas utilizando almofariz e pilão para tubos de teflon, onde foram adicionados 6 mL de HCl concentrado e 2 mL de HNO₃ concentrado. O conjunto de tubos foi colocado num rotor e fechado mantido no forno de microondas. Após o arrefecimento, as amostras foram transferidas para balões certificados de 100 mL, sendo o volume dos balões completado com água e os extratos filtrados em papel de filtro *Whatman* 5 e em seguida transferidos para tubos para análise no ICP-OES. Todas as curvas de calibração para os metais apresentaram valores de r superiores a 0,999. Os ácidos utilizados nas análises possuíam elevada pureza. O programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras encontra-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Programa de aquecimento utilizado na digestão de amostras de solos.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	1400	5:00	14:00
2	0	-	15:00

3.5. Análise de matéria vegetal

3.5.1. Procedimento da digestão assistida por microondas para obtenção do extrato aquoso

Após o processo de preparação das amostras, foram pesadas aproximadamente 0,2 g da amostra triturada e colocadas nos tubos de digestão, utilizando uma micropipeta adicionou-se 8 mL de HNO₃ concentrado e seguiu-se o processo de digestão. Após a digestão, os frascos foram abertos e as paredes foram lavadas com um pequeno volume de água ultrapura, e transferidas para balões volumétricos de 100 mL, perfazendo o volume até á marca. Após este processo as amostras são homogeneizadas e transferidas para tubos para seguirem para a análise nutricional através da técnica ICP-OES. O programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras encontra-se na Tabela 3.5 e o respectivo gráfico na Figura 3.8.

Tabela 3.5 - Programa de aquecimento utilizado para a digestão de amostras de matéria vegetal.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	1400	5:00	5:30
2	775	-	15:00
3	0	-	10:00

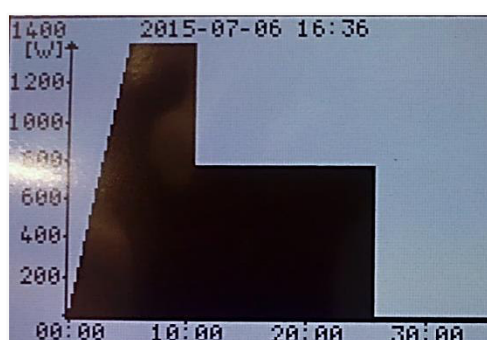


Figura 3.8 - Exemplo de um gráfico obtido da digestão microondas.

3.5.2. Determinação de cloretos em amostras foliares

Preparação das soluções padrão

A preparação das soluções padrão consistiu na utilização de uma solução comercial padrão de cloreto (Cl⁻) de 1000 ppm (*inorganic ventures, ICCL-1-5 CHLORIDE*), da qual foram retirados cerca de 10 mL para um copo de vidro, seguindo-se posteriormente a preparação da solução de 25 ppm na qual se adicionou 8 mL de ácido nítrico concentrado e o restante volume foi completado utilizando água. A partir desta solução preparam-se as restantes soluções padrão de 10 e 2 ppm respectivamente. A estes volumes foi adicionado HNO₃ 8% até perfazer o volume de 50 mL indicado no balão e, por último, homogeneizaram-se as soluções.

A partir das soluções padrão anteriormente indicadas foram preparadas as soluções necessárias para o ensaio. Para a preparação do branco foram colocados 3 mL de HNO₃ 8% num copo de plástico

Preparação das amostras

Para a preparação das amostras foram identificados copos de plástico com os números das amostras e colocados 3 mL de cada amostra digerida a analisar nos respetivos copos.

Medição

A cada amostra e solução padrão foram adicionados 2 mL de “colour reagent” a cada copo, e agitou-se. Deixou-se repousar pelo menos, 1 hora. Após este período efetuou-se a medição da absorvância, colocando o comprimento de onda a 480 nm, registou-se o valor da absorvância. Na Figura 3.9 está apresentada a coloração das diferentes amostras e padrões.

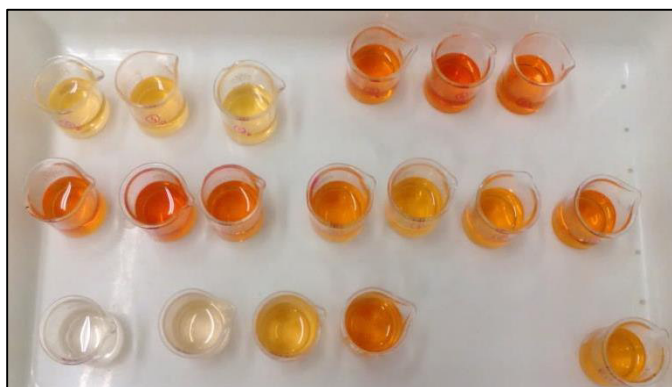


Figura 3.9 - Determinação de cloreto em amostras de matéria vegetal.

3.6. Corretivos orgânicos

Para os corretivos orgânicos vão ser apresentados alguns dos procedimentos efectuados e alguns outros em fase de teste ainda, sendo que estes últimos apresentam-se ainda em fase inicial da validação, não tendo sido efetuadas réplicas e testes estatísticos devido a limitação do tempo.

3.6.1. Determinação da humidade

O teor de humidade foi determinado de acordo com o método descrito na norma EN 12048:1997 / Gravimetria. Este método baseia-se na perda de peso por secagem em estufa. Este procedimento foi realizado pesando cerca de 50 g de amostras. Após a pesagem o mesmo foi colocado na estufa à temperatura de 105 °C por 5 horas (Figura 3.10). Depois de arrefecidas à temperatura ambiente no exsiccador, foram submetidas a nova pesagem até a obtenção do peso constante. A percentagem de perda por secagem foi obtida pelas Equações 4 e 5.

$$m_{as} = m_{cas} - m_c \quad \text{(Equação 4)}$$

$$H(\%) = \frac{m_{ah} - m_{as}}{m_{ah}} \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde:

m_{as} – massa de amostra seca (g)

m_{cas} – massa o cadinho com a amostra seca (g)

m_c – massa do cadinho (g)

m_{ah} – massa da amostra húmida (g)



Figura 3.10 - Determinação da humidade em amostras de corretivos.

3.6.2. Determinação dos Sólidos Voláteis

Os sólidos voláteis (matéria orgânica) foram determinados de acordo com a norma EN 12879:2000. Este procedimento foi realizado pesando cerca de 5 gramas de amostra. Após a pesagem o mesmo foi colocado na mufla à temperatura de 550 °C cerca de 2 horas (Figura 3.11). Cerca de 1 hora após se desligar a mufla, retirou-se os cadinhos com as cinzas para um exsicador, onde se deixou até à temperatura ambiente. Depois de arrefecidas à temperatura ambiente no exsicador, foram submetidas a nova pesagem. A percentagem de sólidos voláteis foi obtida pelas Equações 6 e 7 respetivamente.

$$m_{cin} = m_{ccin} - m_c \quad \text{(Equação 6)}$$

$$SV = \frac{m_{as} - m_{cin}}{m_{as}} \times 100 \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

SV – Sólidos Voláteis ou matéria orgânica do substrato, em peso seco (%)

m_{as} – massa de amostra seca (g)

m_{ccin} – massa do cadinho com as cinzas (g)

m_c – massa do cadinho (g)

m_{ah} – massa da amostra húmida (g)

m_{cin} – massa das cinzas, em peso seco (g)



Figura 3.11 - Mufla e cadinho utilizados para a determinação dos sólidos voláteis.

Este método foi efetuado para comparar a % de sólidos voláteis ou matéria orgânica obtida com o método do analisador elementar, de forma a verificar se ambos os métodos se assemelham em termos de resultados. As cinzas obtidas foram utilizadas para a digestão húmida da amostra.

3.6.3. Obtenção do extrato do substrato fibra de coco pela diluição 1:1,5 (v/v)

Foram colocadas cerca de 200 g de amostra de substrato num recipiente plástico e foi adicionada água ultrapura usando um esguicho até que apertando levemente com as mãos, a água escorresse pelos dedos. Após esta etapa a amostra foi colocada em dois anéis de plástico de 100 mL e foi feita uma pressão utilizando um peso de aproximadamente 1,5 kg durante cerca de 20 segundos. Os anéis foram em seguida separados e utilizando uma espátula foi retirado o excesso, ficando apenas o conteúdo do anel inferior. Este conteúdo foi colocado em seguida num frasco de polietileno 500 mL e adicionados 150 mL de água e em seguida colocou-se agitar durante 1 hora usando um agitador horizontal com 180 rpm. Posteriormente foi filtrado em papel de filtro. Uma parte do filtrado obtido deste procedimento foi colocado num tubo de análise para o ICP-OES. O procedimento encontra-se apresentado na Figura 3.12.

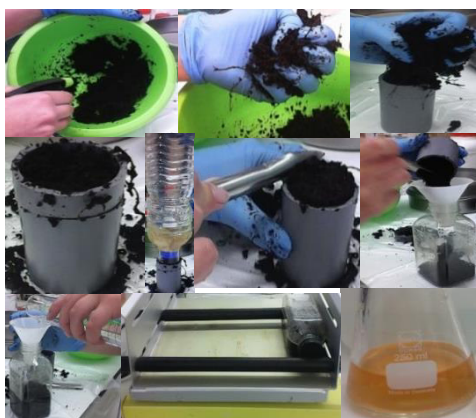


Figura 3.12 - Procedimento utilizado para a obtenção do extrato utilizado para as determinações analíticas.

3.6.4. Teste do auto-aquecimento

O teste do auto-aquecimento foi realizado colocando cerca de 800 g a 1000 g de amostra num recipiente adiabático (*Dewar flask*) mantido à temperatura ambiente. Em seguida foi colocado um termómetro digital a 2/3 da altura do contentor, sendo anotado o valor máximo da temperatura atingida, expressa em °C (graus Celsius) durante 10 dias. Este teste foi efetuado apenas para o composto proveniente dos resíduos sólidos urbanos (CRS).

3.6.5. Ensaios de germinação

Preparação do extracto aquoso

O extrato aquoso utilizado nos testes de germinação foi obtido através de uma extração de 10 g de sólido (massa seca) com 100 mL de água. Esta suspensão foi agitada mecanicamente durante 1 hora, à temperatura ambiente. Posteriormente centrifugou-se a suspensão, durante 2 minutos, para facilitar a separação sólido líquido. O sobrenadante obtido foi filtrado, utilizando um sistema de vácuo de modo a obter cerca de 50 mL para os ensaios de germinação e análises químicas subsequentes.

Teste de germinação

Os testes de germinação utilizados tinham como objetivo a avaliação da fitotoxicidade através da utilização de sementes de cenoura, alface e cebola que eram colocadas num extrato aquoso. A execução experimental consistiu em colocar um papel de filtro de análise qualitativa, numa placa de Petri, humedecendo-o com 5 mL de extrato. Nos ensaios de controlo (branco) foram utilizados 5 mL de água por placa. Em cada placa de Petri colocaram-se 5 sementes de cada tipo, uniformemente distribuídas. Os ensaios decorreram durante 24 horas, em placa fechada e foram efetuadas 3 réplicas para cada teste. A incubação das amostras foi efetuada numa estufa a 25-26 °C num ambiente escuro. Após 24 h na estufa, registou-se o número de sementes germinadas em cada placa de Petri e efetuou-se a medição com uma régua do comprimento das raízes das sementes germinadas considerando a ilustração da Figura 3.13.



Figura 3.13 - Réplica de um branco de controlo, e de um extrato num teste de germinação com sementes de cenoura, alface e cebola após 24 h de ensaio.

3.6.6. Determinação de amónia

Preparação das soluções padrão

A preparação das soluções padrão consistiu na utilização de uma solução comercial padrão de amónia (NH_4^+) de 1000 ppm, da qual foram retirados cerca de 10 mL para um copo de vidro, seguindo-se posteriormente a preparação da solução padrão de 10 ppm utilizando 1 mL desta solução e perpez-se o volume para 100 mL. Os restantes padrões de 2; 1 e 0,1 ppm respectivamente foram preparados a partir deste padrão e perpez-se os volumes para 50 mL como indicado no balão e, por último, homogeneizaram-se as soluções.

Preparação das amostras

Para a preparação das amostras foram identificados copos de plástico com os números das amostras e colocados 20 mL de cada amostra a analisar nos respectivos copos.

Medição

Foram adicionados a cada copo (padrões e amostras) as seguintes soluções: 4 mL de salicilato de sódio e 4 mL de uma solução formada por dicloroisocianurato de sódio e hidróxido de sódio, homogeneizou-se e deixou-se a repousar por 1 hora. Após este período efectuou-se a medição da absorvância, colocando o comprimento de onda a 650 nm e registou-se o valor da absorvância. Na Figura 3.14 encontra-se a coloração dos padrões e da amostra respetivamente.



Figura 3.14 - Determinação da amónia em amostras de corretivos.

3.6.7. Determinação de nitratos

Preparação das soluções padrão

A preparação das soluções padrão consistiu na utilização de uma solução comercial padrão de nitrato (NO_3^-) de 1000 ppm, da qual foram retirados cerca de 10 mL para um copo de vidro, seguindo-se posteriormente a preparação das soluções padrão de 100, 10 e 1 ppm respectivamente. Perpez-se todos os volumes até 100 mL indicado no balão e, por último, homogeneizaram-se as soluções.

A partir das soluções padrão anteriormente indicadas na tabela foram preparadas as soluções necessárias para o ensaio. Colocou-se 20 mL de cada um dos padrões em copos de plástico.

Preparação das amostras

Para a preparação das amostras foram identificados copos de plástico com os números das amostras e colocados 20 mL de cada amostra a analisar nos respectivos copos.

Calibração do equipamento

O eléctrodo para a medição dos nitratos é calibrado inicialmente com o padrão de 1 ppm, 10, e 100 ppm sucessivamente, tendo sempre o cuidado para não formar bolhas. Após o processo de calibração são medidas as amostras. O esquema de medição encontra-se na Figura 3.15.



Figura 3.15 - Medição de nitrato.

Medição

Foram adicionados a cada copo (padrões e amostras) 0,2 mL de ácido bórico H_3BO_3 (1 M) e 0,4 mL de sulfato de prata Ag_2SO_4 (0,05 M), ácido sulfâmico $(NH_3)SO_3$ (0,1 M) e sulfato de amónio $(NH_4)_2SO_4$ (2 M). Após o processo de calibração e adição das soluções anteriores as amostras são medidas obtendo o valor em mg/L.

3.7. Métodos a serem validados

Foram testados alguns métodos para a determinação de boro, fósforo e ferro em amostras de corretivos, devido á falta de tempo não foi possível proceder a validação dos métodos. Abaixo vão ser apresentados alguns dos procedimentos e resultados obtidos para esses métodos.

3.7.1. Preparação das amostras

Digestão por via húmida em HCl, HNO₃ e HCl+HNO₃

Pesou-se aproximadamente 0,2 g de material seco e moído da amostra diretamente em copos de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de HCl 1mol.L⁻¹ e aquecidos até à fervura. Após resfriamento da amostra, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e completado o volume com água para posteriores determinações. O procedimento para as restantes digestões é o mesmo variando apenas o ácido adicionado, Figura 3.16.

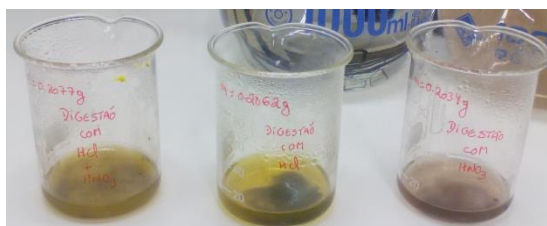


Figura 3.16 - Amostras após digestão por via húmida.

3.7.2. Determinação do boro

O método testado é conhecido como Colorimetria da azometina H.

Preparação das soluções padrão

Solução padrão de boro 50 ppm – Dissolveu-se 0,0286 g em 0,83 mL HCl 0,1 M e fez-se o volume para 100 mL com água. A todas as soluções padrão foram adicionados 0,83 mL de HCl 0,1 M e fez-se o volume para 100 mL com água, incluindo o branco.

Medição

Foram transferidos para tubos de plástico 2 mL da solução de trabalho, 2 mL da solução tampão e homogeneizou-se e em seguida adicionou-se 2 mL de azometina H, agitou-se e aguardou-se 30 minutos. Na Figura 3.17 encontra-se a coloração das soluções padrão utilizadas.

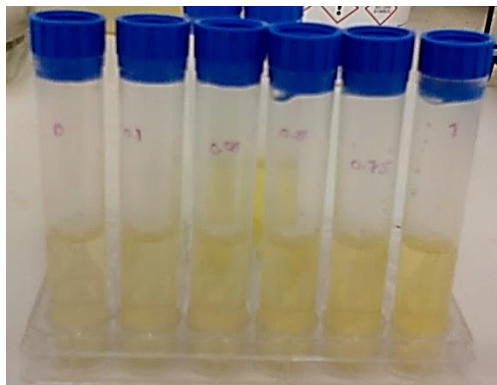


Figura 3.17 - Coloração obtida das soluções padrão para a determinação do boro.

3.7.3. Determinação de fósforo

O método testado é conhecido como método do azul de molibdénio.

Preparação das soluções padrão

A solução padrão mãe de 1000 mg/L foi preparada pesando 0,4394 g de dihidrogenofosfato de amónio e adicionado 10 mL de HCl concentrado perfazendo o restante volume com água para 100 mL. As restantes soluções padrão (2;4;6;8;10 mg/L) foram preparadas a partir da diluição desta solução perfazendo o volume com HCl 10%.

Medição

A cada 2 mL de padrão e amostra foram adicionados 23 mL da solução de trabalho. O branco utilizado consistiu em 10 mL de HCl 10% e 23 mL da solução de trabalho. Aguardou-se 20 minutos e procedeu-se a leitura da absorvância. Na Figura 3.18 encontra-se a coloração das soluções padrão utilizadas.



Figura 3.18 - Coloração obtida das soluções padrão para a determinação do fósforo.

3.7.4. Determinação do ferro

O método testado é conhecido como 1,10 fenantrolina.

Preparação das soluções padrão

Solução comercial de concentração 1000 mg/L. As soluções padrão (0,1;1;2,5 mg/L) foram preparadas a partir da diluição desta solução.

Medição

A cada padrão e amostra foram adicionados 1 mL da solução de hidroxilamina, 5 mL da solução tampão, 5 mL da solução 1,10 fenantrolina e 2 mL de HCl 37 %. Aguarda-se 10 minutos e procede-se a leitura da absorvância. Na Figura 3.19 encontra-se a coloração das soluções padrão utilizadas.



Figura 3.19 - Coloração obtida das soluções padrão para a determinação do ferro.

3.8. Métodos de análise comum a todas as amostras

3.8.1. Espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Após o processo de extração, a quantificação dos teores dos nutrientes nos extratos, foi realizada recorrendo à Espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) seguindo a norma ISO 22036:2008, e quando necessário a determinação de metais pesados recorrendo a norma ISO/DIS 12914. A quantificação instrumental envolveu a preparação dos padrões de calibração, a calibração e leitura das amostras.

Preparação dos padrões

A preparação dos padrões de calibração foi realizada utilizando os respectivos meios de preparação das amostras, ou seja, utilizando o reagente usado na preparação das amostras sendo específicos para cada tipo (solo, foliar e corretivo orgânico).

Procedimento de medição do ICP-OES

A análise foi efetuada num espectrofotómetro de Thermo iCAP 6300, com uma fonte de emissão, de árgon acoplado indutivamente (ICAP). As amostras foram introduzidas sob a forma de aerossóis através de um nebulizador. Foi utilizado um nebulizador modelo SeaSpray Glass Expansion ARG-07-USS2. O gerador de rádio frequência usado no ICP-OES apresentava uma

potência de 750-1350 W. O sistema de detecção consistia no dispositivo de injeção de carga única, detetor tipo CID. Por último os sinais eletrônicos foram tratados no software “ITEVA”.

A partir das interferências das linhas espectrais dos diferentes elementos apresentados na ISO 22036:2008, foi possível definir as linhas espectrais para análise.

Condições de operação do ICP-OES

- **Potência de RF:** 750- 1350 W
- **Pressão no nebulizador:** 193.74 kPa
- **Gás auxiliar:** 1,5 L min⁻¹
- **Fluxo da bomba do nebulizador:** 0-125 rpm
- **Tempo de lavagem das amostras:** 100 s
- **Número de medições das amostras:** 3
- **Tempo de lavagem dos padrões:** 5 s

O modo de observação dos elementos pelo plasma variou de acordo com a concentração esperada nas amostras. Os de menor abundância (micronutrientes) foram determinados em vista axial, enquanto os elementos mais abundantes (macronutrientes) no solo, foram determinados na vista radial. Na Figura 3.20 encontra-se o exemplo das curvas obtidas para o branco e os diferentes padrões (padrão baixo e padrão alto) e na Figura 3.21 um exemplo de uma curva de calibração para o ião boro.

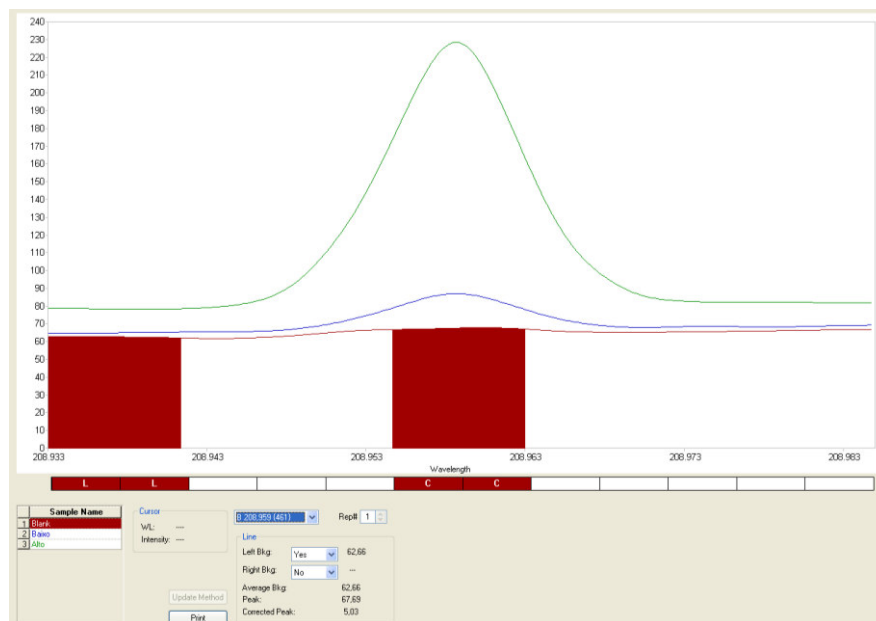


Figura 3.20 - Curvas obtidas para o branco, padrão baixo e padrão alto respetivamente.

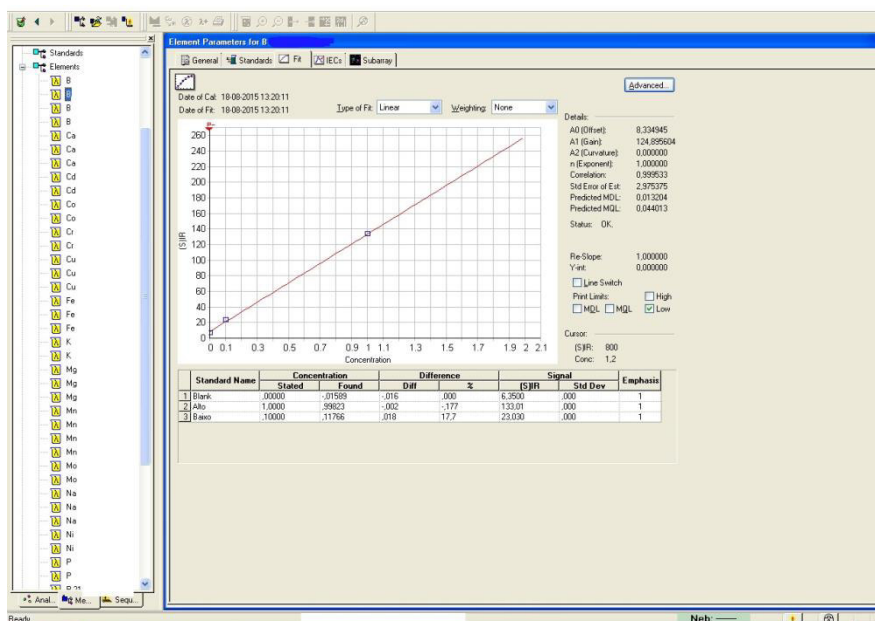


Figura 3.21 - Exemplo da curva de calibração obtida para o ião boro.

3.8.2. Determinação elemental de Carbono e Nitrogénio

A composição elemental foi determinada a partir da norma NE 13654-2:2001 / Condutimetria. O procedimento consiste na pesagem de uma massa de aproximadamente 50 mg no caso dos solos e compostos, e de 20 mg no caso da matéria vegetal, utilizando uma microbalança, apresentada nas 3.22. Todas as amostras foram acondicionadas em cápsulas de

estanho. A determinação foi realizada no Analisador Elemental Flash 2000, e a aquisição dos dados foi feita utilizando o programa EAGER XPERIENCE. Os valores foram expressos em percentagem (%).



Figura 3.22 - Microbalança utilizada para a pesagem das amostras para a análise

A calibração do equipamento é efetuada utilizando um padrão de atropina ($C_{17}H_{23}NO_3$). Após a pesagem dos padrões e respetiva análise faz-se a recta de calibração. Esta reta é a área em função da quantidade de elemento (EA), sendo a EA calculada utilizando a Equação 8. A quantidade de elemento corresponde à quantidade de elemento presente na atropina quando se pesam 3,5 mg e 4,93 mg respetivamente. Ou seja, uma vez que são conhecidas as percentagens de nitrogénio (4,84%) e carbono (70,56%) presentes, é possível traçar a reta de calibração.

$$EA = \frac{\text{massa(mg)} \times \text{carbono ou azoto presente (\%)}}{100} \quad \text{(Equação 8)}$$

As curvas de calibração obtidas para o nitrogénio e carbono estão apresentadas na Figura 3.24 e 3.25 respetivamente.

Na Figura 3.25 encontra-se o exemplo de um cromatograma obtido para uma amostra de solo e o respectivo branco.

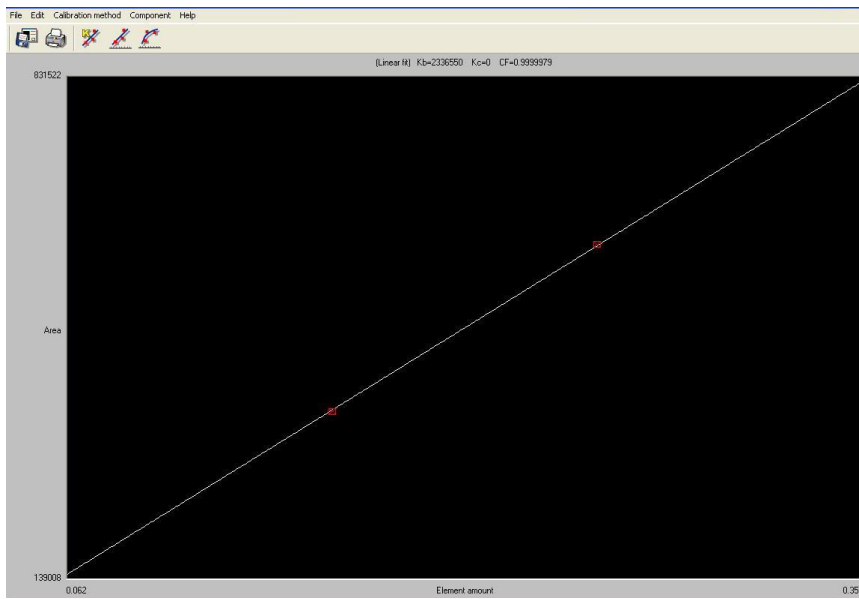


Figura 3.23 - Curva de calibração do nitrogénio.

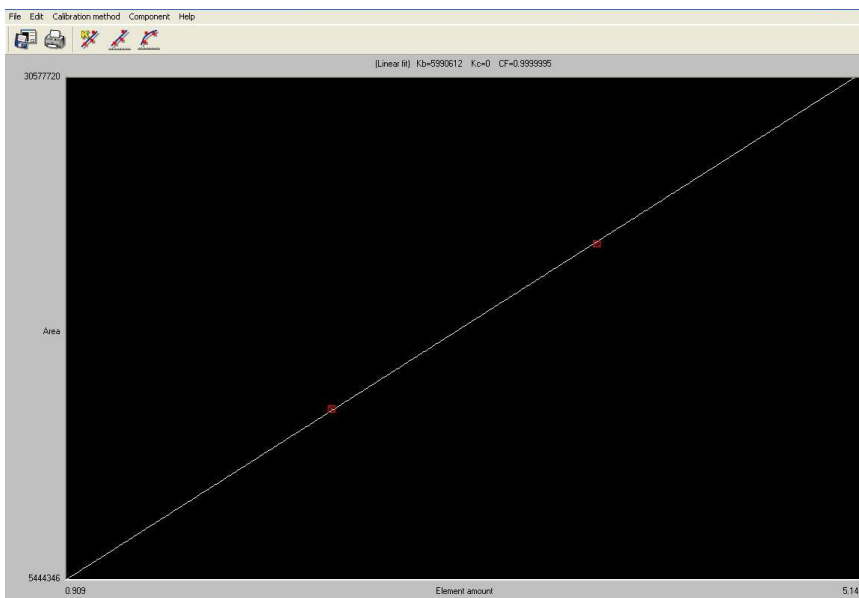


Figura 3.24 - Curva de calibração do carbono.

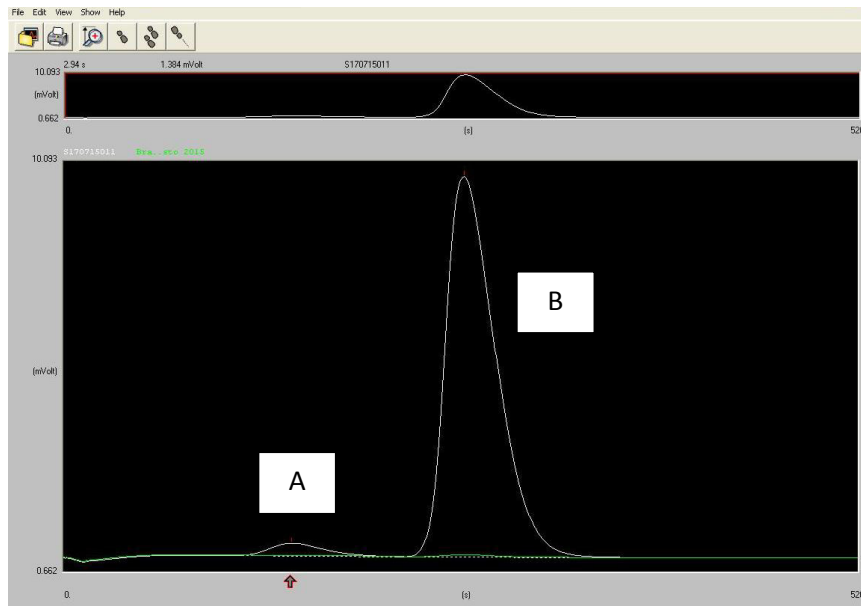


Figura 3.25 - Cromatograma obtido para uma amostra de solo e do branco.

Observando o cromatograma apresentado na Figura 3.25 é possível identificar dois picos. O pico A corresponde ao nitrogénio e o pico B ao carbono. A diferença na altura dos picos e na saída dos mesmos está relacionada com o tempo de retenção na coluna e às diferenças de condutividades e polaridades dos elementos.

Depois da apresentação dos procedimentos e técnicas utilizadas ao longo do trabalho para a análise dos solos, matéria vegetal e corretivos orgânicos serão apresentados no capítulo seguinte os resultados correspondentes.

Capítulo 4

Resultados e discussão

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada um dos métodos descritos no capítulo anterior. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos para as amostras de solo, em seguida da matéria vegetal e por fim as amostras dos corretivos orgânicos. Para finalizar o capítulo são apresentados alguns dos resultados obtidos para os métodos a serem validados.

4.1. Solos

4.1.1. Textura e granulometria

A textura e a granulometria do solo foram determinadas de acordo com os métodos descritos acima. Para a determinação das percentagens de areia, argila e limo são utilizadas as equações 9,10 e 11.

$$\% \text{ Argila} = \frac{m_{real}(g)}{m_{total}(g)} \times 100 \quad \text{(Equação 9)}$$

$$\% \text{ Areia} = \frac{m_{real}(g)}{m_{total}(g)} \times 100 \quad \text{(Equação 10)}$$

$$\% \text{ Limo} = 100 - (\%_{argila} - \%_{areia}) \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde:

$$\text{massa}_{real} = (\text{massa}_{recipiente+conteúdo} - \text{massa}_{recipiente})$$

$$\text{massa}_{real \text{ argila}} = \frac{m_{real} \times v_{total(500)}}{Volume_{HMP}(45)}$$

De acordo com a textura determinada pelo método de campo o solo 1 foi classificado como Franca Argilosa. Segundo o diagrama triangular das classes de textura (Figura 4.1) e de acordo com as percentagens das frações areia, limo e argila determinou-se que o solo enquadra-se na classe de textura franco-arenosa. No caso do solo 2 através da textura de campo foi classificada como franco argilo limosa enquanto pelo diagrama como franco arenosa.

Tabela 4.1 - Percentagens de areia, argila e limo obtidas para as amostras de solo.

Amostra	Areia (%)	Argila (%)	Limo (%)
Solo 1	69,73	13,47	16,80
Solo 2	71,34	12,58	16,08

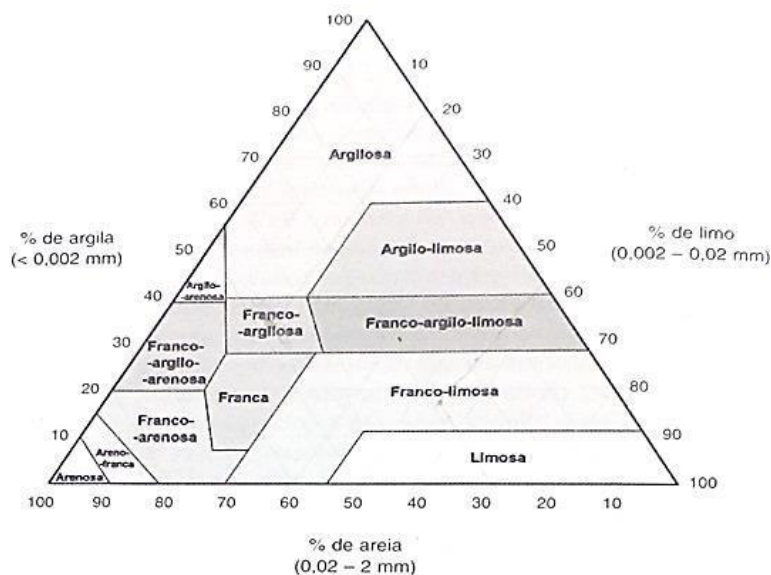


Figura 4.1 - Diagrama triangular para a determinação da textura do solo [35].

4.1.2. Determinação de nutrientes em solos

Existem várias modalidades para a análise de solos. As que vão ser apresentadas abaixo correspondem a análise mais completa para o solo, a análise de produção integrada. A produção integrada estabelece alguns princípios que têm de ser respeitados. De acordo com o Decreto-Lei n.º 256/2009 de 24 de Setembro “*A produção integrada é um sistema agrícola de produção de alimentos e de outros produtos alimentares de alta qualidade, com gestão racional dos recursos naturais e privilegiando a utilização dos mecanismos de regulação natural em substituição de factores de produção, contribuindo, deste modo, para uma agricultura sustentável*”.

A cultura do solo abaixo é vinha sendo que a interpretação do resultado é efectuado com base nas necessidades do solo para o desenvolvimento saudável da cultura. É possível verificar que como foi dito acima (Capítulo 2) o pH em CaCl₂ é menor pelos motivos lá referidos. O pH ideal para a cultura é de 6,25, o pH apresentado por este solo é ligeiramente inferior o que pode causar alguns problemas a nível da disponibilidade dos nutrientes para a cultura e a sua sensibilidade aos mesmos. Valores extremos (pH 8,5) podem trazer dificuldades à videira ou mesmo impedir a sua cultura. Com pH abaixo de 5,5 o sistema radicular da videira tem dificuldade de crescimento [99] [100].

Tabela 4.2 - Resultado e interpretação dos parâmetros obtidos para um solo de cultura de vinha.

Parâmetro	Resultado	Interpretação	Corretivo
pH (H ₂ O)	5,66 ± 0,01	Ácido	-
pH (CaCl ₂)	4,94 ± 0,01	Ligeiramente ácido	-
Condutividade eléctrica (µS/cm)	17 ± 2	Não salino	-
Matéria orgânica (%)	3,03 ± 0,01	Médio	2500 kg/ha estrume de bovino bem curtido
Carbono orgânico (%)	1,76 ± 0,04	Médio	-
Nitrogénio total (%)	0,13 ± 0,02	Médio	65-80 kg/ha N
Razão Carbono/Nitrogénio	13	Normal	-
Textura	Argilo-limosa	-	-

Esta acidez pode ser corrigida pela chamada necessidade de calcário. Para o cálculo da necessidade de calcário utiliza-se a Equação 12.

$$\text{Necessidade de calcário} = \frac{pH_{\text{cultura(H}_2\text{O)}} - pH_{\text{(CaCl}_2)}}{\text{Declive}} \quad \text{(Equação 12)}$$

Para se traçar a reta para obtenção do declive utiliza-se os dados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Dados utilizados para a construção da reta de calibração

Volume Ca(OH) ₂ (mL)	pH
0	4,94 ^b
1,918 ^a	6,04 ^c

- Calculado com base na equação: $\text{MgCaCO}_3/\text{ha} = \text{MgCaCO}_3/\text{Kg solo} \times \text{área (ha)} \times \text{profundidade (m)}$
- pH obtido com adição da solução CaCl₂
- pH obtido com adição da solução tampão

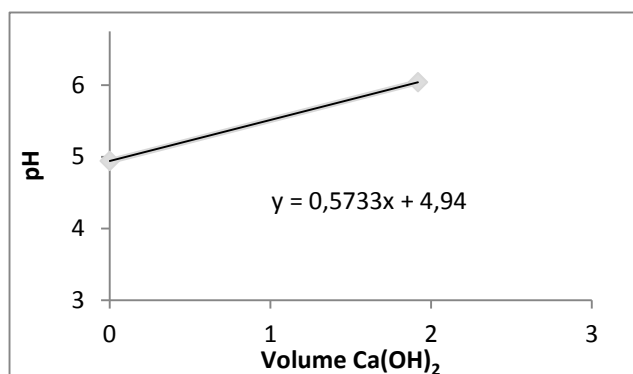


Figura 4.2 - Reta obtida para o cálculo da necessidade de calcário.

Necessidade de calcário = 1,03 tonelada/ha

Ou seja, para obtermos um pH próximo de 6,25 devem ser adicionados ao solo 1 t/ha de calcário, tendo em atenção que não se exceda as 5 t/ha por ano.

Pela interpretação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.4 podemos constatar que o solo apresenta uma carência em fósforo e cálcio. Através da interpretação efetuada podemos relacionar a classe de fertilidade do solo, ou seja, nas categorias "Muito baixo", "Baixo" e "Médio", a aplicação de adubos pode aumentar o rendimento da cultura. A quantidade de adubo a ser aplicado é baseada em valores estipulados pelo manual de produção integrada para a cultura vinha.

Os nutrientes fósforo, potássio, cálcio e magnésio são apresentados na forma presente nos adubos (P_2O_5 , K_2O , CaO e MgO) para que seja mais fácil ao agricultor perceber quais as necessidades do solo e qual o adubo que deve adquirir. Quanto maior for o valor da CTC, maior é a capacidade do solo para manter os nutrientes [38], [39].

Tabela 4.4 - Nutrientes obtidos para amostra de solo.

Parâmetro	Resultado (mg/Kg)	Interpretação	Corretivo
Fósforo (P_2O_5)	14,2 ± 1,0	Muito Baixo	50 kg/ha P_2O_5
Potássio (K_2O)	77,7 ± 0,4	Alto	80 kg/ha K_2O
Cálcio (CaO)	357,8 ± 26,5	Muito Baixo	-
Magnésio (MgO)	79,3 ± 4,6	Médio	50 kg/ha MgO
Enxofre	20,6 ± 0,2	Alto	-
Ferro	76,8 ± 0,9	Alto	-
Manganês ($MnAl$)	191,8 ± 0,3	Excesso	-
Boro	0,11 ± 0,00	Baixo	1-3 kg/ha Boro
Cobre	7,6 ± 0,0	Alto	-
Zinco	0,8 ± 0,0	Alto	1-3 kg/ha zinco
Molibdénio	<0,03	Baixo	100 g/ha molibdénio
Sódio	19,9 ± 0,4	-	-

Para o cálculo da concentração das bases de troca utiliza-se os resultados obtidos a partir da solução de CTC, utilizando a Equação 13.

$$\text{Concentração} \frac{\text{cmol}^+}{\text{kg}} = \frac{\left[\text{ião} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \right] \times \text{carga do ião} \times \text{fator de diluição (mL)} \times 100}{1000 \times \text{massa molar (g/mol)}} \quad \text{(Equação 13)}$$

A amostra analisada apresenta concentrações de magnésio e sódio classificadas como muito baixo, enquanto as concentrações de potássio e cálcio são classificadas como baixo. Em contrapartida apresenta um grau de saturação em bases muito alta. A partir destes resultados é possível verificar que o solo não apresenta capacidade de reter os catiões, ou seja, a probabilidade de estes serem lixiviados é maior. Um dos aspetos que também pode ser considerado para esta falta de capacidade para reter os catiões é textura que o solo apresenta. Uma textura argilo limosa afeta a capacidade do solo reter os catiões.

Pela relação cálcio/magnésio e magnésio/potássio é possível concluir que há uma condição desfavorável para a nutrição da planta em magnésio [101]. Estas relações estão relacionadas com o que foi explicado no Capítulo 2 das condições sinérgicas e antagónicas. De referir que quanto mais alto o grau de saturação em bases mais fértil é o solo.

Tabela 4.5 – Resultados dos parâmetros de análise da amostra do solo.

Parâmetro	Resultado	Interpretação	
Capacidade de troca catiónica (cmol ⁺ /kg)	3,2 ± 0,1	Muito baixa	
Grau de saturação em bases (%)	92	Muito alta	
Relação Cálcio / Magnésio	6,2	Alta	
Relação Magnésio / Potássio	1,6	Baixa	
Bases de troca (cmol ⁺ /kg)	Potássio	0,24 ± 0,00	Baixo
	Magnésio	0,37 ± 0,01	Muito Baixo
	Cálcio	2,3 ± 0,2	Baixo
	Sódio	0,04 ± 0,00	Muito baixo

4.1.3. Determinação de metais pesados em solos

Os resultados obtidos para os metais pesados evidenciam, valores abaixo dos limites estipulados. O solo apresenta um valor de pH de 7,33, logo observando a Tabela 4.6 podemos concluir que não existe qualquer problema ao nível da presença de metais no solo.

Tabela 4.6 - Metais pesados determinados na amostra de solo.

Parâmetro	Resultado (mg/Kg)	Valor limite em solos (mg/Kg)	
		5,5 < pH ≤ 7,0	pH > 7,0
Cádmio	<0,035 a)	3	4
Chumbo	0,75 ± 0,09	300	450
Crómio	3,14 ± 0,05	200	300
Mercúrio	<0,096 a)	1,5	2,0
Níquel	5,58 ± 0,25	75	110

a) Valor inferior ao limite de deteção.

4.2. Amostras de matéria vegetal

A análise foliar só por si pode não dar uma informação completa, pois a falta de um nutriente na planta não indica que o mesmo não possa estar presente no solo, mas apenas que não está disponível para ser absorvido (desequilíbrios nutritivos, salinidade, pH, etc.). Por conseguinte, esta análise deverá ser complementada com a análise de solo. Das amostras de matéria vegetal analisadas foram escolhidas duas culturas kiwi (amostra KWA e KWB) e citrinos (amostra CIA e CIB).

4.2.1. Cloretos em amostras foliares de kiwi

A determinação de cloretos é feita apenas para amostras de citrinos e kiwi, sendo estabelecidos valores de referência atribuídos pela Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural. Devido a intensidade de rega que estas espécies necessitam algumas águas podem veicular muito cloreto. Daí surge a necessidade de se controlar este parâmetro uma vez que o cloreto pode ser facilmente lixiviado e leva a longo prazo a deterioração da qualidade do solo, podendo também causar uma deficiência na planta.

Para a determinação da percentagem de cloreto presente nas amostras recorreu-se a Equação 14. Nesta equação considera-se a massa utilizada de amostra e o fator de diluição. Utiliza-se para a determinação da concentração de cloreto nas amostras a substituição do valor de absorvância na equação da reta.

$$\% \text{ Cloreto} = \frac{\text{Concentração } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times 0,1(\text{L})}{1000 (\text{mg/g}) \times \text{massa}(\text{g})} \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Tabela 4.7 - Absorvância das soluções padrão de cloreto utilizadas.

Concentração (mg/L)	Absorvância
0	0,000
2	0,066
10	0,300
25	0,593

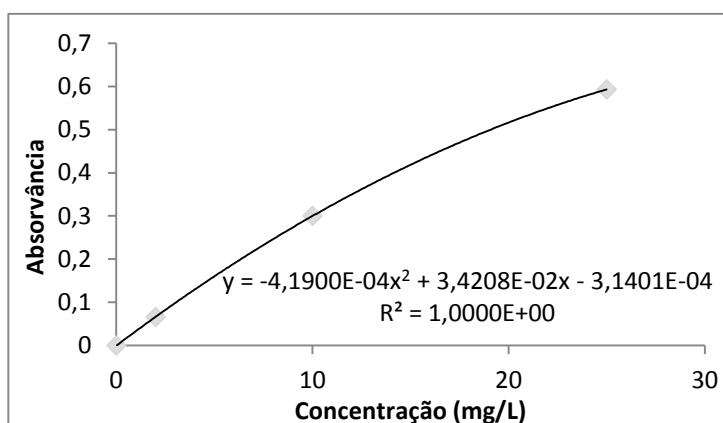


Figura 4.3 - Curva de calibração da absorvância em função da concentração de cloreto (mg/L).

Para se traçar a curva de calibração apresentada na Figura 4.3 utiliza-se os resultados obtidos dos padrões apresentado na Tabela 4.7. De acordo com os valores de referência indicados na Tabela 4.8 podemos considerar que os valores obtidos para ambas as amostras se encontram abaixo do menor valor de referência. As amostras são classificadas em termos de percentagem de cloreto como baixo. No caso do cloreto quando existe uma deficiência como é o caso os adubos são aplicados via foliar e não ao solo pois pode levar a problemas de salinidade.

Tabela 4.8 - Valores das massas pesadas, absorvância medida e percentagem de cloreto nas amostras de kiwi analisadas.

Amostra	massa (g)	Absorvância	Cloreto (%)	Valor de referência (%)
KWA	0,2007	0,101	0,152	0,8 - 2,0
KWB	0,2144	0,178	0,278	

4.2.2. Cloretos em amostras foliares de citrinos

Para se traçar a curva de calibração apresentada na Figura 4.4 utiliza-se os resultados obtidos dos padrões apresentado na Tabela 4.9.

No caso dos valores de referência do kiwi trata-se de um intervalo no qual se define como baixo, bom ou alto conforme se encontra no intervalo ou fora dele. No caso dos citrinos não é definido um intervalo mas apenas a condição de que o valor da percentagem de cloreto seja inferior a 0,30. Assim observando a Tabela 4.10 pode concluir-se que ambos os valores se encontram abaixo de 0,30 sendo assim classificado como bom.

Tabela 4.9 - Absorvância das soluções padrão de cloreto utilizadas

Concentração (mg/L)	Absorvância
0	0
2	0,074
10	0,298
25	0,569

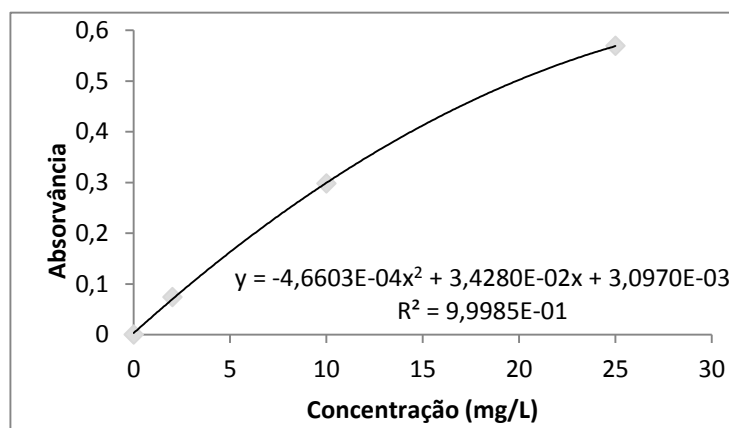


Figura 4.4 - Curva de calibração da absorvância em função da concentração de cloreto (mg/L).

Tabela 4.10 - Valores das massas pesadas, absorvância medida e percentagem de cloreto nas amostras de citrinos analisadas

Amostra	massa (g)	Absorvância	Cloreto (%)	Valor de referência (%)
CIA	0,2241	0,019	0,021	<0,30
CIB	0,2182	0,037	0,046	

4.2.3. Nutrientes em amostras foliares de kiwi (KWB)

A partir da Tabela 4.11 é possível verificar que a amostra KWB apresenta deficiência em potássio, cálcio, magnésio e molibdênio. Assim, tal como apresentado aplicam-se os adubos nas quantidades indicadas normalmente via foliar para tentar corrigir estas deficiências.

Tabela 4.11 - Nutrientes determinados na amostra foliar de Kiwi (KWB)

Amostra KWB				
Elemento	Resultado	Valores de referência	Interpretação	Corretivo
(%)				
Nitrogénio total	4,90 ± 0,05	2,20 - 2,80	Excesso	-
Fósforo	0,46 ± 0,00	0,20 - 0,30	Excesso	-
Potássio	1,18 ± 0,01	1,65 - 2,50	Baixo	1 a 2 kg de sulfato de potássio/hl
Cálcio	1,44 ± 0,02	3,00 - 4,70	Baixo	0,2 a 0,5 kg de cloreto cálcio/hl
Magnésio	0,28 ± 0,00	0,30 - 0,55	Baixo	0,5 a 1 kg de nitrato de magnésio/hl
Enxofre	0,40 ± 0,00	0,20 - 0,35	Excesso	-
Sódio	56,4 ± 6,5	-	-	-
(mg/Kg)				
Ferro	150,4 ± 1,9	80 - 150	Excesso	-
Manganês	247,4 ± 2,6	50 - 150	Excesso	-
Boro	59,3 ± 0,4	20 - 80	Bom	-
Cobre	18,8 ± 0,4	10 - 20	Bom	0,15 a 0,2 kg sulfato de cobre/hl
Zinco	178,0 ± 0,8	25 - 60	Excesso	-
Molibdênio	<0,08	0,1 - 0,30	Baixo	15 g molibdato de sódio/hl
Alumínio	337,0 ± 6,2	-	-	-

4.2.4. Nutrientes em amostras foliares de citrinos (CIA)

Para avaliar o estado nutricional da planta toma-se por base os valores de referência estipulados pela Direção-Geral de Protecção das Culturas. Quando abaixo do valor mínimo consideramos como baixo acima do valor máximo é considerado em excesso. A partir da Tabela 4.12 é possível verificar que a amostra de citrinos CIA apresenta uma deficiência em fósforo, potássio, manganês, zinco e molibdénio. Para corrigir estas deficiências são sugeridas as doses de corretivo a aplicar nas folhas para tentar colmatar estas deficiências. De referir que os adubos são aplicados via foliar.

Tabela 4.12 - Nutrientes determinados na amostra foliar de citrinos (CIA)

Amostra CIA				
Elemento	Resultado	Valores de referência	Interpretação	Corretivo
(%)				
Nitrogénio total	1,95 ± 0,05	2,40 - 2,80	Baixo	0,2 a 0,5 kg de nitrato de potássio ou cálcio / hl
Fósforo	0,09 ± 0,00	0,13 - 0,30	Baixo	0,2 a 0,5 kg de fosfato de amónio ou potássio / hl
Potássio	0,28 ± 0,01	1,00 - 2,00	Baixo	1 a 2 kg de sulfato de potássio / hl
Cálcio	5,77 ± 0,02	3,00 - 5,50	Excesso	-
Magnésio	0,42 ± 0,00	0,25 - 0,60	Bom	-
Enxofre	0,26 ± 0,00	0,20 - 0,40	Bom	-
Sódio	0,02 ± 0,00	<0,15	Bom	-
(mg/Kg)				
Ferro	93,2 ± 0,6	60 - 120	Bom	-
Manganês	13,4 ± 0,2	25 - 100	Baixo	0,2 a 0,5 kg sulfato de manganês/hl
Boro	47,2 ± 1,3	30 - 100	Bom	-
Cobre	6,5 ± 0,3	6 - 15	Bom	-
Zinco	10,8 ± 0,6	25 - 100	Baixo	0,1 a 0,4 kg sulfato de zinco/hl
Molibdénio	0,09 ± 0,22	0,10 - 1,00	Baixo	15 g molibdato de sódio/hl
Alumínio	87,6 ± 5,6	-	-	-

4.3. Corretivos orgânicos

Foram analisados vários corretivos mas foram escolhidos apenas cinco desses corretivos. Em primeiro lugar, um composto obtido a partir de resíduos sólidos urbanos indiferenciados (CRS) que sofreu um processo de compostagem. O estrume de coelho (EC) e de ovelha (EO) obtidos a partir dos dejectos dos animais e da mistura de outras matérias (palha, por exemplo). E por fim, o engaço de uva (EU) obtido dos restos de uva de uma adega e o vermicomposto (VE). Todos estes corretivos estão explicados no capítulo 2.

4.3.1. Humidade

Tendo em conta as especificações técnicas, que determinam que a humidade do composto final deve ser inferior a 40 % é possível verificar pela Tabela 4.13 que o estrume de coelho, o engaço de uva e o vermicomposto apresentam uma % de humidade superior aos restantes corretivos. Estas diferenças nas % de humidade podem ser explicadas também pela diferença na proveniência das matérias utilizadas na preparação dos corretivos.

Tabela 4.13 – Percentagem (%) de humidade determinada nos corretivos analisados

Parâmetro	CRS	EC	EO	EU	VE
Humidade (%)	24,4	61,1	19,4	46,4	45,5

4.3.2. Sólidos voláteis e/ou matéria orgânica

Todas as amostras cumprem os requisitos mínimos exigidos, isto é, apresentarem um teor de matéria orgânica superior a 30 % reportada à matéria seca (valor mínimo exigido na legislação). Como foi referido acima os sólidos voláteis foram determinados para que se pudesse ter uma ideia da proximidade dos dois métodos utilizados. É possível verificar que existe alguma diferença entre ambas as determinações sendo que a matéria orgânica determinado no Analisador parece ser o método mais adequado uma vez que os sólidos voláteis por calcinação em estufa estão sujeitos há mais fatores de erro, e são apenas uma aproximação do valor real. É importante referir que a escolha do corretivo a utilizar pode ser baseada nas necessidades do agricultor. Por exemplo se tivermos um solo com deficiência em matéria orgânica o corretivo mais adequado seria o engaço de uva pois de todos os corretivos é o que apresenta uma percentagem mais elevada de matéria orgânica. Enquanto a matéria orgânica pelo analisador apenas tem em consideração o carbono orgânico a mufla estão a ser considerados compostos voláteis como enxofre por exemplo.

Tabela 4.14 - Sólidos voláteis e matéria orgânica determinados nos corretivos analisados

Parâmetro	CRS	EC	EO	EU	VE
Sólidos voláteis (%)	45,1	72,3	46,1	-	-
Matéria Orgânica (%)	39,3	57,8	45,3	69,7	40,0

4.3.3. pH e condutividade elétrica

Como se pode observar pelas medições do valor de pH e condutividade elétrica (Tabela 4.15) nas várias amostras, é possível constatar que o estrume de coelho está ligeiramente acima do valor referido em termos normativos, que refere que o pH do composto final deve encontrar-se entre 5,5 e 8,5. No caso da condutividade elétrica não existe qualquer valor estipulado na legislação, mas deve ter-se em atenção que o valor da CE dos corretivos é bastante importante na avaliação da adequação e segurança do mesmo para fins agrícolas. Altos valores de condutividade significam elevadas concentrações de sal o que pode levar a problemas de fitotoxicidade, por exemplo. Alguns autores referem que o valor de condutividade deve ser inferior a $3000 \mu\text{S cm}^{-1}$ o que observando pela Tabela 4.15 o CRS e estrume de ovelha não se enquadrariam neste parâmetro pois apresentam uma condutividade bastante elevada principalmente o estrume de ovelha.

Tabela 4.15 - pH e condutividade elétrica determinados nos corretivos analisados

Parâmetro	CRS	EC	EO	EU	VE
pH	8,33	8,55	7,68	8,30	6,98
Condutividade Eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	3640	1971	8540	859	1360

4.3.4. Relação carbono/nitrogénio

Corretivos com relação C/N baixa perdem nitrogénio na forma amoniacal durante o processo de compostagem, prejudicando a qualidade do composto, leva à presença de maus odores. Quando ocorre o contrário, ou seja, a matéria-prima possui relação C/N alta, o processo torna-se demorado pois o nível de nitrogénio é insuficiente para multiplicar os microrganismos e o produto final apresentara baixos teores de matéria orgânica. De acordo com as referências o valor da relação carbono/nitrogénio deve ser de 30 observando a Tabela 4.16 o engaço de uva é o que apresenta o valor mais próximo de 30 o que indica que está melhor compostado.

Tabela 4.16 - Nitrogénio total, Carbono orgânico total e razão C/N determinados nos corretivos analisados

Parâmetro	CRS	EC	EO	EU	VE
Nitrogénio Total ($\pm 0,05$) %	1,59	2,06	2,37	1,55	1,40
Carbono Orgânico Total ($\pm 0,05$) %	22,77	33,46	26,30	40,43	23,20
Relação C/N	14	16	11	26	16

4.3.5. Nutrientes

A determinação dos nutrientes em corretivos é de extrema importância pois permite ao agricultor reconhecer qual o corretivo mais adequado a necessidades da cultura.

É possível verificar que pela tabela que o corretivo que apresenta maior quantidade de fosforo e potássio é o estrume de coelho. No caso do cálcio e magnésio é o composto de resíduos sólidos que apresenta maior quantidade.

Tabela 4.17 - Nutrientes determinados para os diferentes corretivos

Parâmetro	CRS	EC	EO	EU
Resultado (%)				
Fósforo	1,04 \pm 0,00	1,19 \pm 0,00	0,75 \pm 0,00	0,43 \pm 0,00
Potássio	1,10 \pm 0,01	1,91 \pm 0,01	1,65 \pm 0,01	4,28 \pm 0,02
Cálcio	9,72 \pm 0,02	2,85 \pm 0,02	5,10 \pm 0,02	1,20 \pm 0,02
Magnésio	1,31 \pm 0,01	0,67 \pm 0,00	0,40 \pm 0,01	0,28 \pm 0,01
Enxofre	-	0,73 \pm 0,00	5,93 \pm 0,01	0,23 \pm 0,0
Resultado (mg/Kg)				
Ferro	7989,4 \pm 0,0	3506,2 \pm 4,3	247,7 \pm 1,9	1697,9 \pm 2,7
Manganês	258,6 \pm 0,0	348,8 \pm 7,1	272,6 \pm 7,1	135,3 \pm 7,1
Boro	12,28 \pm 0,04	35,1 \pm 0,2	55,7 \pm 0,2	35,2 \pm 0,2
Molibdénio	1,29 \pm 0,00	3,1 \pm 0,3	2,5 \pm 0,3	<0,08
Sódio	5990,4 \pm 0,00	5017,1 \pm 21,3	2161,7 \pm 20,7	305,7 \pm 20,6
Alumínio	7661,2 \pm 0,00	4738,5 \pm 20,0	9549 \pm 22,0	831,6 \pm 19,3

Tabela 4.18 - Nutrientes determinados para amostra de vermicomposto (VE)

Parâmetro	Resultado (%)	Parâmetro	Resultado (mg/kg)
Fósforo (P_2O_5)	2,66 \pm 0,00	Boro	20,6 \pm 0,6
Potássio (K_2O)	0,72 \pm 0,00	Ferro	10917 \pm 45
Cálcio	3,44 \pm 0,02	Manganês	422,4 \pm 1,1
Magnésio	0,86 \pm 0,01	Molibdénio	2,12 \pm 0,05
Enxofre (SO_3)	1,28 \pm 0,00	Boro	20,6 \pm 0,6

No caso do vermicomposto foram determinados os nutrientes (Fósforo, Potássio e Enxofre) na forma de adubos. Dependendo das necessidades do agricultor pode utilizar o vermicomposto para fortalecer as propriedades do solo. Tendo em atenção as quantidades que deve adicionar ao solo e as quantidades presentes no adubo de forma a não desfavorecer condições de nutrição.

4.3.6. Metais pesados

Tendo em conta as especificações técnicas (Tabela 4.20), as concentrações de cádmio, chumbo, cobre, crómio, mercúrio e níquel encontram-se abaixo do limite máximo dos compostos orgânicos de Classe I para o estrume de ovelha (Tabela 4.19). Por outro lado, a concentração de zinco no EC ultrapassa o limite máximo para a Classe I, passando a estar inserido na Classe II, fazendo com que o composto passe a ser classificado como Classe II. No caso do CRS a concentração de zinco ultrapassa o limite máximo para a Classe I, passando a estar inserido na Classe II, mas a concentração de chumbo ultrapassa o limite máximo para a Classe II, o que faz com que o que o composto passe a ser classificado como Classe IIA. Com esta classificação este CRS fica limitado ao seu uso na agricultura sendo que apenas pode ser utilizado em culturas agrícolas arbóreas e arbustivas, por exemplo, olivais, vinha, pomares e não genericamente na agricultura como os restantes. Por fim o vermicomposto devido a sua elevada concentração em zinco passa a estar também inserido na classe IIA. Os valores utilizados foram obtidos na análise química ao composto (método já descrito no Capítulo 2).

Tabela 4.19 - Metais pesados determinados nas amostras de corretivos

Parâmetro	CRS	EC	EO	EU	VE
Resultado (mg/Kg)					
Cádmio (Cd)	0,7 ± 0,0	-	-	-	<0,02
Chumbo (Pb)	211,8 ± 0,0	1,6 ± 0,7	4,9 ± 0,8	-	9,0 ± 0,9
Cobre (Cu)	192,7 ± 0,0	333,6 ± 0,8	46,9 ± 0,7	71,7 ± 0,8	98,3 ± 0,3
Crómio (Cr)	12,4 ± 0,0	14,4 ± 0,9	38,7 ± 0,9	6,7 ± 0,9	30,9 ± 0,6
Mercúrio (Hg)	-	-	-	-	<0,05
Níquel (Ni)	51,3 ± 0,2	9,9 ± 0,6	21,1 ± 0,2	1,6 ± 0,2	19,8 ± 0,4
Zinco (Zn)	380,9 ± 0,3	487,9 ± 0,7	220,0 ± 0,5	44,0 ± 0,4	508,3 ± 1,6

Tabela 4.20 - Valores máximos admissíveis para os teores «totais» de metais pesados na matéria fertilizante com componentes orgânicos, por classe [62].

Parâmetro	Classe I	Classe II	Classe II A	Classe III
Resultado (mg/Kg)				
Cádmio (Cd)	0,7	1,5	3	5,0
Chumbo (Pb)	100	150	300	500
Cobre (Cu)	100	200	400	600
Crómio (Cr)	100	150	300	400
Mercúrio (Hg)	0,7	1,5	3	5,0
Níquel (Ni)	50	100	200	200
Zinco (Zn)	200	500	1000	1500

4.3.7. Teste de auto-aquecimento

A Figura 4.5 construída a partir da Tabela 4.21 apresenta a evolução da temperatura média registada ao longo dos 10 dias de ensaio para o composto proveniente dos resíduos sólidos. Inicialmente a avaliação da estabilidade pelo teste de auto-aquecimento, indicou um valor inicial de 19,8°C, aumentando ligeiramente até ao segundo dia, passando a partir daí para uma subida gradual da temperatura. Atingiu a temperatura máxima ao quarto dia de ensaio. Pela evolução do teste de auto-aquecimento e tendo em conta que se obteve um valor máximo de 54°C. Este composto será classificado de acordo com o *“Methods Book for the Analysis of Compost”* como um composto de Classe de Estabilidade II, sendo classificado como material fresco. Composto fresco é definido pelo Decreto-Lei n.º 103/2015 como um produto resultante do processo de compostagem, em que a fração orgânica sofreu uma decomposição parcial, encontrando-se higienizada mas não suficientemente estabilizada, pelo que é passível uma libertação temporária de fitotoxinas. Desta forma, é necessário que hajam determinados cuidados no uso deste corretivo, sendo que devem ser utilizados com restrições, como por exemplo não aplicar a solos com culturas para consumo humano e animal.

Tabela 4.21 - Teste de auto-aquecimento realizado para o corretivo CRS

Dia	Temperatura (°C)	Dia	Temperatura (°C)
0	19,8	6	53,0
1	25,9	7	53,2
2	32,0	8	52,5
3	48,0	9	52,0
4	54,0	10	36,4
5	53,8	-	-

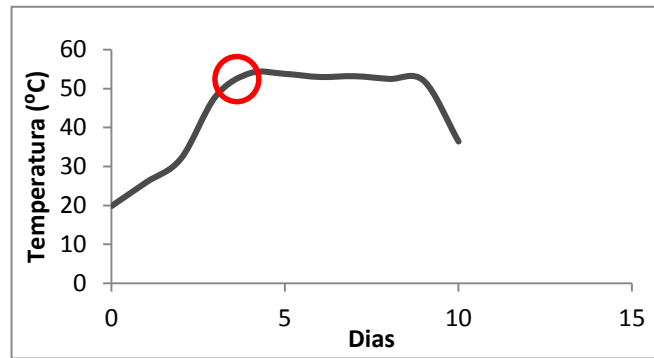


Figura 4.5 - Representação gráfica do teste de auto-aquecimento do composto proveniente de resíduos sólidos urbanos (CRS).

4.3.8. Ensaio de Germinação

Da observação da tabela verifica-se que o substrato fibra de coco foi o que apresentou valores mais baixos para todas as espécies e o engaço de uva foi o composto para o qual se observaram valores mais altos. Em termos de espécies, os valores do índice de germinação foram sempre superiores para a espécie cenoura e cebola, enquanto os mais baixos foram observados para a espécie alface.

De uma forma geral, a cenoura e a cebola foram as espécies que melhor se desenvolveram na presença dos compostos, dando origem a um crescimento com um aspecto mais forte e resistente relativamente à alface.

O ensaio deveria ter sido realizado numa câmara de vegetação e com um maior controlo de temperatura o que pode ter levado a que as espécies não se tenham desenvolvido como deveriam. Não existe um valor definido para o índice de germinação, sendo que para os autores Zucconi *et al*, 1981 e Tiquia *et al*, 1996, observaram que um valor do índice de germinação de 80% indicou o desaparecimento de fitotoxinas nos compostos. Assim sendo considerando um valor de 80% podemos verificar que com 24 horas de ensaio apenas o engaço de uva para as espécies cenoura e cebola não apresenta fitotoxicidade.

Para o cálculo do índice de germinação foram utilizadas as equações 13,14 e 15 respetivamente [75], [76] .

$$\text{Germinação de sementes (\%)} = \frac{\text{Número de sementes germinadas no extrato}}{\text{Número de sementes germinadas no branco}} \times 100 \quad \text{(Equação 13)}$$

$$\text{Crescimento das raízes (\%)} = \frac{\text{Média do crescimento das raízes no extrato}}{\text{Média do crescimento das raízes no branco}} \times 100 \quad \text{(Equação 14)}$$

$$\text{Índice de germinação (\%)} = \frac{\text{Germinação de sementes (\%)} \times \text{Crescimento das raízes (\%)}}{100} \quad \text{(Equação 15)}$$

Tabela 4.22 - Valores obtidos nos ensaios de germinação para os corretivos analisados.

Corretivo	Índice de germinação (%)		
	Alface	Cenoura	Cebola
SFC	0,00	2,00	6,45
EC	13,64	28,00	70,97
EU	16,29	100,00	96,77
EO	0,00	50,00	32,26
CRS	0,00	2,00	48,39

4.3.9. Nitrogénio amoniacal e nitrogénio nítrico

Para a determinação do nitrogénio nítrico e amoniacal são utilizados valores de conversão empregando os valores obtidos pela determinação dos nitratos e amónia.

Tabela 4.23 - Fatores de conversão das várias formas de nitrogénio

Fator de conversão		
N	× 4,426	NO_3^-
	× 1,216	NH_4^+
NO_3^-	× 0,226	N
NH_4^+	× 0,822	

No caso da determinação do nitrogénio nítrico a partir do valor obtido pelo eléctrodo selectivo faz-se a conversão utilizando o respectivo fator (0,226) e tendo em conta o fator de diluição utilizado obtém-se o valor de nitrogénio nítrico.

Tabela 4.24 - Valor de nitrogénio nítrico obtido para amostra de vermicomposto (VE)

Amostra	Valor obtido (mg/L)	Nitrogénio nítrico (mg/Kg)
VE	53,8	121,7

A determinação do nitrogénio amoniacal é feita a partir da substituição do valor de absorvância obtido pela amostra indicado na Tabela 4.25 na equação da reta apresentada no gráfico apresentado na Figura 4.6. Após esta etapa, tendo em conta também o fator de diluição e o fator de conversão (0,882) obtém-se o valor de nitrogénio amoniacal indicado na Tabela 4.25.

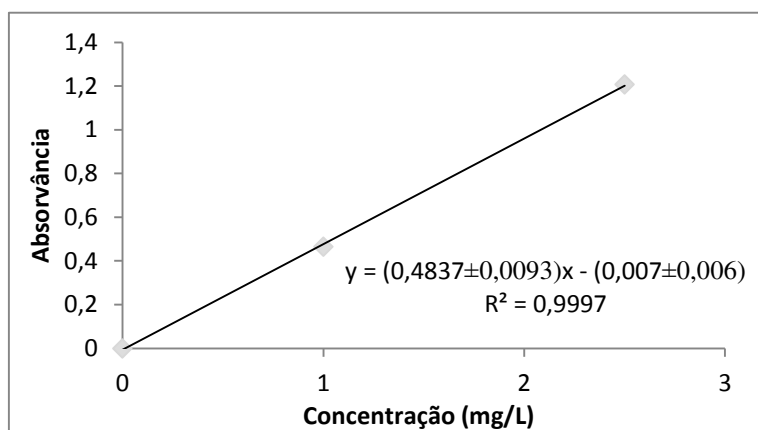


Figura 4.6 - Absorvância em função da concentração de amónia (mg/L).

Tabela 4.25 - Valor de nitrogénio amoniacal obtido para amostra de vermicomposto (VE)

Amostra	Absorvância	Nitrogénio amoniacal (mg/Kg)
VE	0,131	18,3

Acima estão indicados os resultados obtidos para a amostra de vermicomposto. O teor de nitrogénio amoniacal ($N-NH_4^+$) foi muito inferior ao de nitrogénio nítrico ($N-NO_3^-$), revelando que o composto estava bem maturado. Esta conclusão provém do ciclo do azoto.

É possível verificar que os corretivos apresentam bastantes diferenças entre si, o que é bastante normal uma vez que provêm de origens diferentes. É necessário que exista sempre um cuidado elevado na utilização de corretivos de origem natural verificando sempre a sua proveniência e a relação qualidade/finalidade.

4.4. Métodos a serem validados

Para os métodos testados apenas estão apresentadas retas de calibração e os respectivos limiares analíticos. As determinações efetuadas nas amostras de corretivos não se mostraram viáveis uma vez que os valores obtidos estavam bastante diferentes dos obtidos pela técnica ICP. Dado que não foi possível a execução de ensaios conclusivos não podemos concluir a viabilidade das técnicas espectrofotométricas comparativamente à técnica ICP-OES. Sendo apenas discutidos os parâmetros de análise que apresentam melhores ajustes.

Os limiares analíticos, limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), foram determinados a partir das equações 16 e 17, respectivamente [102].

$$LD = \frac{3,3S_{y/x}}{\text{Declive}} \quad \text{(Equação 16)}$$

$$LQ = \frac{10S_{y/x}}{\text{Declive}} \quad \text{(Equação 17)}$$

4.4.1. Determinação do boro

Para a determinação do boro inicialmente foi utilizado o comprimento de onda de 420 nm. A reta de calibração utilizada para a determinação do boro está apresentada na Figura 4.7 e foi obtida com os valores apresentados na Tabela 4.26. Na Figura 4.27 encontram-se os limiares analíticos obtidos a partir da reta de calibração.

Tabela 4.26 - Valores de absorvância obtidos para os diferentes padrões de boro no comprimento de onda de 420 nm

Concentração (mg/L)	Absorvância $\lambda=420$ nm
0	0
0,25	0,058
0,5	0,117
1	0,235
1,5	0,352
2	0,476

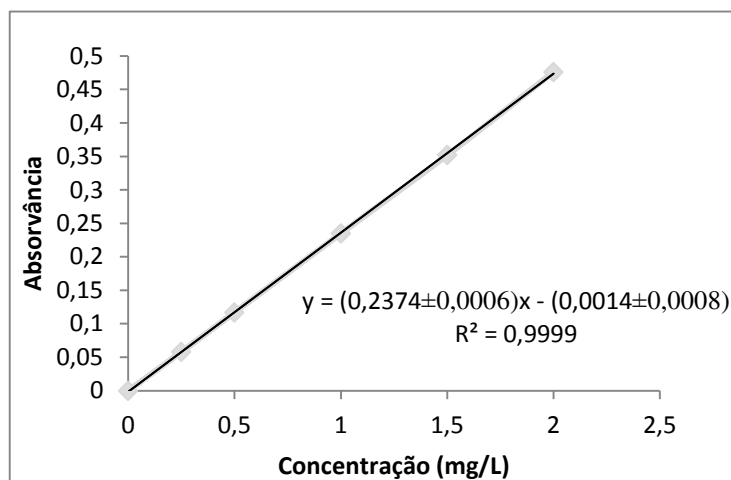


Figura 4.7 - Absorvância em função da concentração de boro (mg/L).

Tabela 4.27 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração

$S_{y/x}$	Limite de Detecção (mg/L)	Limite de Quantificação (mg/L)
0,0016	0,0223	0,0677

4.4.2. Determinação do fósforo

Para a determinação do fósforo inicialmente foi estudado comprimento de onda mais adequado para a análise dos padrões e amostras.

Foram testados os comprimentos de onda de 880 nm e 840 nm. A reta de calibração utilizada para a determinação do fósforo está apresentada na Figura 4.9 e foi obtida com os valores apresentados na tabela 4.28. Foi utilizado o comprimento de onda a 880 nm pois obteve-se o melhor coeficiente de correlação.

Tabela 4.28 - Valores de absorvância obtidos para os diferentes padrões de fósforo no comprimento de onda de 880 e 840 nm

Concentração (mg/L)	Absorvância	
	$\lambda=880$ nm	$\lambda=840$ nm
0	0	0
2	0,099	0,086
4	0,221	0,190
6	0,333	0,281
8	0,43	0,361
10	0,547	0,463

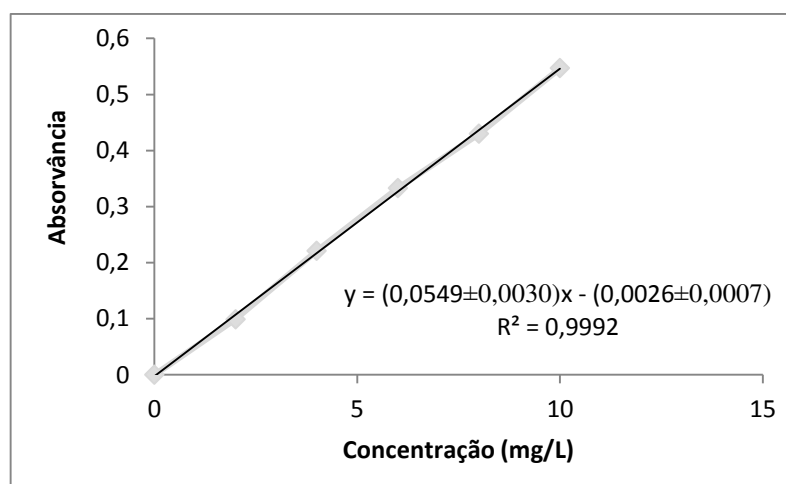


Figura 4.8 - Absorvância em função da concentração de fósforo (mg/L) para o comprimento de onda de 880 nm.

Tabela 4.29 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração

$S_{y/x}$	Limite de Detecção (mg/L)	Limite de Quantificação (mg/L)
0,0065	0,3931	1,1912

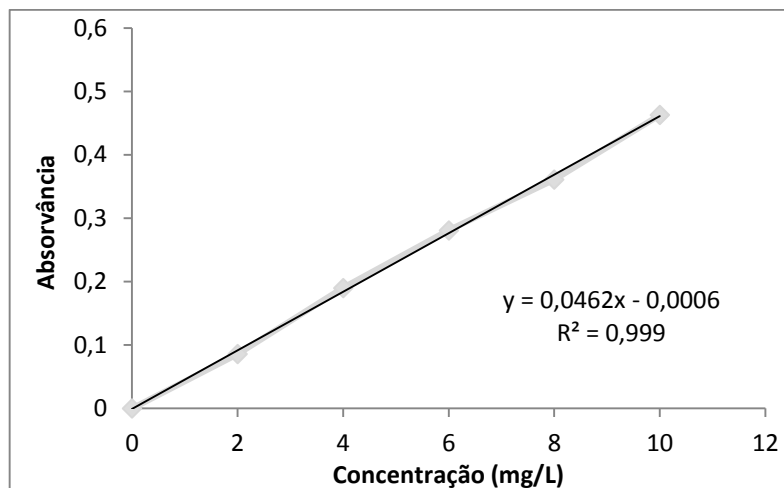


Figura 4.9 - Absorvância em função da concentração de fósforo (mg/L) para o comprimento de onda de 840 nm.

Tabela 4.30 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração

$S_{y/x}$	Limite de Detecção (mg/L)	Limite de Quantificação (mg/L)
0,0061	0,4362	1,3219

É possível verificar que o comprimento de onda que apresenta o melhor ajuste é o de 880 nm. Apresenta um limite de detecção e limite de quantificação mais baixos, o que indica que permite detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável, e no caso do limite de quantificação a menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito com uma determinada exatidão e precisão.

4.4.3. Determinação do ferro

Para a determinação do ferro tal como para as restantes determinações foi também inicialmente estudado o comprimento de onda mais adequado para a análise dos padrões e amostras. Foram testados os comprimentos de onda de 509 nm, 510 nm e 512 nm. A reta de calibração utilizada para a determinação do fósforo está apresentada na Figura 14 e foi obtida com os valores apresentados na Tabela 3.30. Foi utilizado o comprimento de onda a 512 nm pois obteve-se o melhor coeficiente de correlação.

Tabela 4.31 - Valores de absorvância obtidos para os diferentes padrões de ferro no comprimento de onda de 509 e 512 nm

Concentração (mg/L)	Absorvância	Absorvância
	$\lambda=509$ nm	$\lambda=512$ nm
0	0	0
0,1	0,059	0,027
1	0,192	0,211
2	0,411	0,412
5	0,982	0,982

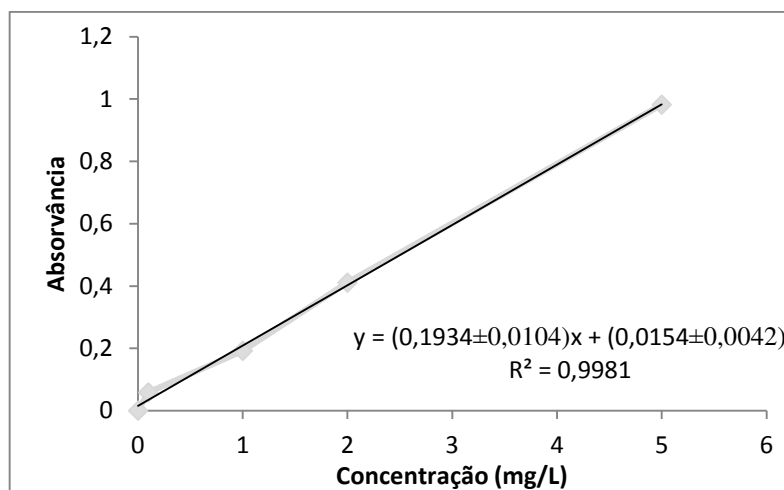


Figura 4.10 - Absorvância em função da concentração de ferro (mg/L) para o comprimento de onda de 509 nm.

Tabela 4.32 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração

$S_{y/x}$	Limite de Detecção (mg/L)	Limite de Quantificação (mg/L)
0,0199	0,3391	1,0277

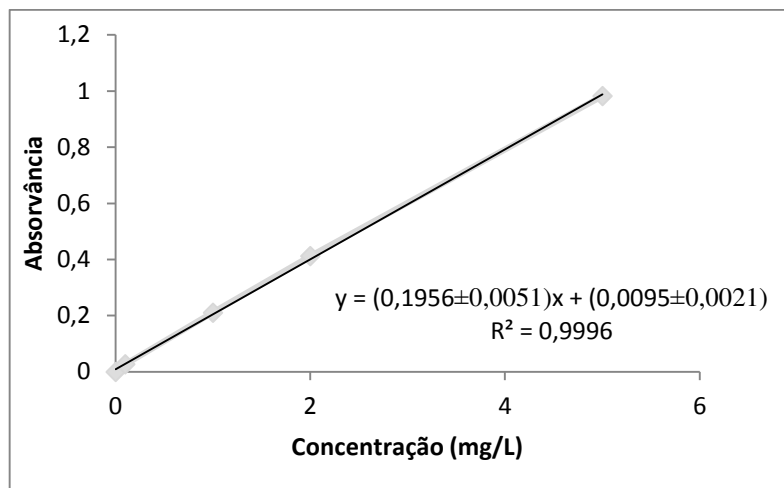


Figura 4.11 - Absorvância em função da concentração de ferro (mg/L) para o comprimento de onda de 512 nm.

Tabela 4.33 - Limiares analíticos calculados a partir da curva de calibração

$S_{y/x}$	Limite de Detecção (mg/L)	Limite de Quantificação (mg/L)
0,0098	0,1651	0,5002

É possível verificar que o comprimento de onda que apresenta o melhor ajuste é o de 512 nm. Apresenta um limite de detecção e limite de quantificação mais baixos.

Nos resultados dos métodos a serem validados exibidos anteriormente não são apresentados os valores obtidos para as amostras. Dado que os processos de digestão húmida não se mostraram apropriados para a extração dos elementos de interesse, tendo sido alcançados valores bastante diferentes dos valores obtidos pelo ICP-OES. De referir que os processos de digestão por via húmida são mais perigosos e menos rigorosos que a digestão assistida por microondas. Para se concluir acerca da viabilidade destes métodos tinham de ter sido efectuados outros testes.

Conclusão

O estudo do solo é sem dúvida complexo permitindo trazer vantagens ao agricultor com os conhecimentos que estas trazem quer ao nível das características do solo assim como a sua melhoria. Também a análise de matéria vegetal apresenta vantagens pelo fato de se poder corrigir possíveis deficiências diretamente a nível foliar trazendo posteriormente melhorias na recuperação destas deficiências, permitindo a obtenção de culturas saudáveis e em maior quantidade. Por fim, os corretivos orgânicos que permitem aumentar e melhorar as características do solo e quando necessário avaliar a sua possível toxicidade quando adicionado ao solo sem o conhecimento fornecido pelas análises efetuadas. A reutilização de recursos permite uma reciclagem do meio ambiente com a vantagem de se melhorar as características do solo aumentando a produção e criando um mundo mais sustentável.

Neste relatório não estão apresentadas todas as atividades realizadas na empresa, mas apenas as que estão englobadas no tema deste projeto individual. Como conclusão final deste trabalho refere-se o aprofundamento dos conhecimentos dos diferentes métodos de análise utilizados, bem como do tratamento de resultados. A nível experimental foi desenvolvida uma maior destreza e uma maior autonomia no laboratório. A realização deste projeto integrado numa empresa foi muito enriquecedor e gratificante permitiu obter uma visão do mundo empresarial. Se tivesse havido tempo para tal, poderia ter-se tentado validar os métodos alternativos apresentados para a determinação do fósforo, ferro e boro, com vista a diminuição dos custos na aquisição de equipamentos de maiores custos (por exemplo ICP-OES) e que também produzissem uma resposta mais rápida e eficaz.

Referências

- [1] “Braval Ecoparque.” [Online]. Available: <http://www.braval.pt/>. [Accessed: 13-Oct-2014].
- [2] “A2 Analises QuimicasLaboratorio de Analises Agricolas e Ambientais.” [Online]. Available: <http://a2analisesquimicas.webs.com/>. [Accessed: 16-Mar-2015].
- [3] Ministério do Ambiente, “Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos” *Diário da República*, no. Persu 2020, pp. 1–86, 2014.
- [4] S. Wan, L. Sun, Y. Douieb, J. Sun, and W. Luo, “Anaerobic digestion of municipal solid waste composed of food waste, wastepaper, and plastic in a single-stage system: Performance and microbial community structure characterization” *Bioresour. Technol.*, vol. 146, pp. 619–627, Oct. 2013.
- [5] B. Ruj and S. Ghosh, “Technological aspects for thermal plasma treatment of municipal solid waste—A review” *Fuel Process. Technol.*, vol. 126, pp. 298–308, Oct. 2014.
- [6] P. Locais, “Resíduos sólidos urbanos e Biodigestor anaeróbio” *Via Pública*, 2012.
- [7] K. H. Madsen, Michael; Holm-Nielsen, Jens Bo; Esbensen, “Monitoring of anaerobic digestion processes : A review perspective” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 3141–3155, 2011.
- [8] “Digestão Anaeróbia, Metodologia de Desenvolvimento” *Energ. e Desenvol. Sustentável na Região Norte*, pp. 1–14.
- [9] K. Heeg, M. Pohl, M. Sontag, J. Mumme, M. Klocke, and E. Nettmann, “Microbial communities involved in biogas production from wheat straw as the sole substrate within a two-phase solid-state anaerobic digestion” *Syst. Appl. Microbiol.*, pp. 1–11, Oct. 2014.
- [10] Y. Li, S. Y. Park, and J. Zhu, “Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 821–826, Jan. 2011.
- [11] N. Gunaseelan, “Anaerobic digestion of biomass for methane production : a review” *Biomass and Bioenergy*, vol. 13, no. 97, pp. 83–114, 1997.
- [12] P.Llabrés;J.Mata-Alvarez; S.Macé;, “Anaerobic digestion of organic solid wastes . An overview of research achievements and perspectives” *Bioresour. Tecnol.*, vol. 74, pp. 3–16, 2000.
- [13] D. Yu, J. M. Kurola, K. Lähde, M. Kymäläinen, a Sinkkonen, and M. Romantschuk, “Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes” *J. Environ. Manage.*, vol. 143, pp. 54–60, Oct. 2014.

- [14] P. O. Samuel, "Production of Biogas from Perennial and Biennial Crop Wastes : Peach Palm and Banana ' s Wastes as Alternative Biomass in Energy Generation and Environmental Sustainability" *Am. J. Environ. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 79–89, 2015.
- [15] Y. Chen, "Sewage Sludge Aerobic Composting Technology Research Progress" *AASRI Procedia*, vol. 1, pp. 339–343, 2012.
- [16] W. Xing, X. Chen, J. Zuo, C. Wang, J. Lin, and K. Wang, "A half-submerged integrated two-phase anaerobic reactor for agricultural solid waste codigestion" *Biochem. Eng. J.*, vol. 88, pp. 19–25, Jul. 2014.
- [17] J. Ariunbaatar, A. Panico, G. Esposito, F. Pirozzi, and P. N. L. Lens, "Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste" *Appl. Energy*, vol. 123, pp. 143–156, Jun. 2014.
- [18] R. Barrena, X. Font, X. Gabarrell, and A. Sánchez, "Home composting versus industrial composting: influence of composting system on compost quality with focus on compost stability" *Waste Manag.*, vol. 34, no. 7, pp. 1109–16, Jul. 2014.
- [19] M. Benito, A. Masaguer, A. Moliner, and R. De Antonio, "Chemical and physical properties of pruning waste compost and their seasonal variability" *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 16, pp. 2071–6, Nov. 2006.
- [20] F. FERNANDES and S. M. C. P. DA SILVA, "Manual prático para a compostagem de biossólidos," in in *PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico*, .
- [21] M. Gómez-Brandón, C. Lazcano, and J. Domínguez, "The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure" *Chemosphere*, vol. 70, no. 3, pp. 436–444, Jan. 2008.
- [22] M. K. Iqbal and R. A. Khan, "Comparative Study of Different Techniques of Composting and their Stability Evaluation in Municipal Solid Waste" *J.Chem.Soc.Pak*, vol. 34, no. 2, pp. 1–10, 2012.
- [23] N. Bansal, R. Tewari, R. Soni, and S. K. Soni, "Production of cellulases from *Aspergillus niger* NS-2 in solid state fermentation on agricultural and kitchen waste residues" *Waste Manag.*, vol. 32, no. 7, pp. 1341–6, Jul. 2012.
- [24] L. El Fels, F.-Z. El Ouaqoudi, F. Barje, M. Hafidi, and Y. Ouhdouch, "Two culture approaches used to determine the co-composting stages by assess of the total microflora changes during sewage sludge and date palm waste co-composting" *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 1, p. 132, Jan. 2014.
- [25] M. Kim, Y. Ahn, and R. E. Speece, "Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion ; mesophilic vs . thermophilic" *Water Res.*, vol. 36, pp. 4369–4385, 2002.
- [26] E. G. Xavier, D. S. Jahnke, and B. R. Cabrera, "Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos" *Arch. Zootec.*, vol. 58, pp. 59–85, 2009.

- [27] M. L. A. Nunes, "Avaliação de procedimentos operacionais na compostagem de dejetos de suínos" Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [28] E. Aymerich, M. Esteban-Gutiérrez, and L. Sancho, "Analysis of the stability of high-solids anaerobic digestion of agro-industrial waste and sewage sludge" *Bioresour. Technol.*, vol. 144, pp. 107–114, Sep. 2013.
- [29] Braval, "Projecto base." pp. 1–269, 2012.
- [30] A. Mellor and S. Ellis, *Soils and Environment*. London and New York: Taylor & Francis, 1995, pp. 1–306.
- [31] D. Poon, "Understanding Different Soil Test Methods" *Nutr. Manag. Factsheet*, no. 3, pp. 1–5, 2010.
- [32] M. Pansu and G. Jacques, *Handbook of Soil Analysis*. Springer, 2003, pp. 1–995.
- [33] M. A. Grusak, "Plant Macro- and Micronutrient Minerals" *Encycl. LIFE Sci.*, no. 1972, pp. 1–5, 2001.
- [34] C. Jones and A. McCauley, "Salinity and Sodicity Management" *Soil&water*, vol. 2, pp. 1–16, 2005.
- [35] Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, *Manual de fertilização das Culturas*. Portugal, 2006, pp. 1–282.
- [36] W. M. Competency, "Soil & Water" pp. 1–12, 2005.
- [37] Hill Laboratories, "Cation exchange capacity & base." pp. 1–4.
- [38] S. Textural, S. Loams, C. Loams, and O. Soils, "Cation Exchange: A Review" *Int. plant Nutr. Inst.*, no. November, pp. 4–7, 2011.
- [39] A. Fact and S. Series, "Cation Exchange Capacity (CEC)."
- [40] J. P. Reganold and J. B. Harsh, "Expressing cation exchange capacity in milliequivalents per 100 grams and in SI units" *J. Agron. Educ.*, vol. 14, pp. 85–90, 1985.
- [41] A. Johnston, "Base Saturation and Basic Cation Saturation Ratios — How Do They Fit in Northern Great Plains Soil Analysis ?" *Northern Gt. Plains Reg.*, pp. 1–4, 2005.
- [42] A. Carlos, C. Aparecida, and J. Gilberto, "Capacidade de troca catiônica dos colóides orgânicos e inorgânicos de latossolos do Estado do Paraná" *Acta Sci.*, vol. 21, no. 3, pp. 491–496, 1999.
- [43] G. P. Robertson and B. G. Ellis, "Exchangeable Ions , pH , and Cation Exchange Capacity" in *Soil Chemical Properties*, 1999, pp. 106–115.
- [44] J. Benton and Jr. Jones, *Agronomic Handbook: Management of crops soils and their fertility*. United States of America, 2003, pp. 1–450.

- [45] C. Gardener, "Estimating Soil Texture" *Colorado State*, no. December 2003. pp. 1–7.
- [46] J. A. Lopes, J. Paula, and J. F. Menk, "A comparison of two methods of mechanical analysis of soil" *Pesq.Agropec.*, vol. 20, no. 1976, pp. 865–871, 1985.
- [47] C. Videla and P. C. O. Trivelin, "Influencia del método de dispersión del suelo en la calidad de materia orgánica separada por fraccionamiento granulométrico" *CI. SUELO*, vol. 26, no. 1, pp. 97–103, 2008.
- [48] R. Silva, "Disponibilidade de Nutrientes para as Plantas" Universidade Federal do Acre, 2005.
- [49] J. Q. Santos, *Fundamentos da utilização dos adubos e corretivos*, 3rd ed. Portugal: Europa-América, Lda, 2002, pp. 1–531.
- [50] P. Castaldi, G. Alberti, R. Merella, and P. Melis, "Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity" *Waste Manag.*, vol. 25, no. 2, pp. 209–13, Jan. 2005.
- [51] A. Varennes, *Produtividade dos solos e ambiente*. Portugal: Escolar Editora, 2003, pp. 1–420.
- [52] Rutgers, "Mehlich-3 Values for Relative Level Categories" *New Jersey Agric. Exp. Stn.*, p. 8901.
- [53] P. N. Kamble, A. R. Kurhe, G. M. Pondhe, V. B. Gaikwad, and E. Baath, "Soil Nutrient Analysis And Their Relationship With Special Reference To Ph In Pravaranagar Area , District Ahmednagar , Maharashtra , India" *Int. J. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 216–218, 2013.
- [54] Manitoba, "Effects of Manure and Fertilizer on Soil Fertility and Soil Quality" no. March, pp. 1–74, 2013.
- [55] R. Walters, "Nutrient Transport to Roots" North Carolina State University, 2011.
- [56] Macmillan Publishing Company, *The Nature and Properties of SOILS*, 9th ed. United States of America, 1984, pp. 1–780.
- [57] A. Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed. New York: Taylor & Francis, 2011, pp. 1–534.
- [58] NCDA&CS Agronomic Division, "Understanding the Plant Tissue Report" no. December, p. 1, 2012.
- [59] Unirversal de Fertilizantes S.A, "Nutrientes Do que as plantas precisam ?" *Unifertil*, vol. 002, pp. 1–10, 2012.
- [60] R. Voss, "Micronutrients," Iowa State University, 1998.

- [61] F. G. Fernández and R. G. Hoefft, "Managing Soil pH and Crop Nutrients" in *Illionis Agronomy Handbook*, pp. 91–112.
- [62] "Decreto-Lei n.º 103/2015," *Diário da República*, 1.ª série — N.º 114 — 15 junho 2015.
- [63] *Methods Book for the Analysis of Compost*. Germany: Federal Compost Quality Assurance Organisation (FCQAO) Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK), 2002, pp. 1–94.
- [64] "Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro," *Diário da República*, 1.ª série — N.º 192 — 2 Outubro 2009, pp. 7154–7165, 2009.
- [65] A. Jeyabal and G. Kuppaswamy, "Recycling of organic wastes for the production of vermicompost and its response in rice – legume cropping system and soil fertility" *Eur. J. Agron.*, vol. 15, pp. 153–170, 2001.
- [66] L. City and R. Nevada, "Compost maturity index" *Calif. Compost Qual. Council*, no. June, 2001.
- [67] E. I. Jimnez and V. P. Garcia, "Evaluation of City Refuse Compost Maturity : A Review" *Biol. Wastes*, vol. 27, pp. 115–142, 1989.
- [68] T. Oregon and E. Quality, "Agricultural Composting and Water Quality" *Oregon State Univ.*, vol. EM 9053, no. June, 2013.
- [69] W. F. Brinton, M. L. Droffner, and R. B. Brinton, "A standardized dewar test for evaluation of compost self-heating" *Biocycle Rep.*, vol. 1982, pp. 1–16, 1992.
- [70] M. Gonçalves, M.S. e Batista, "Especificações técnicas sobre qualidade e utilizações do composto" Portugal, pp. 1–19, 2008.
- [71] I. A. F. Uzun, "Effects of some application on germination rate of Gelemen Clover Seeds Gathered from Natural vegetation in Samsun" *Pakistan J. Biol. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 181–183, 2001.
- [72] E. Armstrong and D. Holding, "testing and seed rate calculation" *NSW Dep. Prim. Ind.*, vol. 20, pp. 1–4.
- [73] S. Icel and A. G. R. Sci, "Aspects of seed germination in the dune-building grass *Leymus arenarius*" *Sci. Agric. Icel.*, pp. 209–217, 1996.
- [74] E. Aranda, I. García-Romera, J. a Ocampo, V. Carbone, a Mari, a Malorni, F. Sannino, a De Martino, and R. Capasso, "Chemical characterization and effects on *Lepidium sativum* of the native and bioremediated components of dry olive mill residue" *Chemosphere*, vol. 69, no. 2, pp. 229–39, Sep. 2007.
- [75] H. Frančáková, M. Líšková, T. Bojňanská, and J. Mareček, "Germination Index as an Indicator of Malting Potential" *Czech J. Food Sci*, vol. 30, no. 4, pp. 377–384, 2012.

- [76] M. Gao, F. Liang, A. Yu, B. Li, and L. Yang, "Evaluation of stability and maturity during forced-aeration composting of chicken manure and sawdust at different C/N ratios" *Chemosphere*, vol. 78, no. 5, pp. 614–9, Jan. 2010.
- [77] P. I. Services, "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)" *Philips Innov. Serv.*, vol. 12, pp. 1–4, 2013.
- [78] C. B. Boss and K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd ed. United States of America, 1997, pp. 1–125.
- [79] K. Hoffman and T. F. Scientific, "Robust single method determination of major and trace elements in foodstuffs using the Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP-OES" *ThermoScientific*, pp. 1–3.
- [80] X. Li, B. J. Coles, M. H. Ramsey, and I. Thornton, "CHEMICAL GEOLOGY Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES" *Chem. Geol.*, vol. 124, pp. 109–123, 1995.
- [81] "Trusted Expertise in Stable Isotope and Elemental Analysis Elemental Analysis by EA" *OEA Labs*, no. 2, 2014.
- [82] G. Tyler and H. Group, "ICP-OES , ICP-MS and AAS Techniques Compared" in *Technical Note 05*, no. 3, pp. 1–11.
- [83] J. A. Bendassolli, J. Mortatti, P.C. O. Trivelin, R.F. Ignoto and G. A. Tavares, "Reciclagem de cobre proveniente de analisador automático de carbono e nitrogênio" *Quim. Nov.*, vol. 25, no. 2, pp. 312–315, 2002.
- [84] Thermo Fischer Scientific, "Organic Elemental Analysis Flash 2000," *ThermoScientific*, no. September, pp. 1–219, 2009.
- [85] ISO 10694:1995(E), *Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)*, vol. 1995. 1995, pp. 1–5.
- [86] J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, and G. Rauret, "Determination of Cd , Cu , Pb and Zn in environmental samples : microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction" *Anal. Chim. Acta*, vol. 462, pp. 59–72, 2002.
- [87] R. Shirdam and Z. Modarres-tehrani, "Microwave assisted digestion of soil , sludge and sediment for determination of heavy metals with ICP-OES and FAAS," *Rasayan J. Chem.*, vol. 4, pp. 757–765, 2008.
- [88] P. César, C. Vila, E. J. De Arruda, L. C. S. De, G. Santos, A. Railda, and J. Meireles, "Avaliação de método convencional e digestão úmida para determinação de níveis de Fe , Mn , Ni , Cu , Co , Mg , Zn , Ca , Mo e Se em amostras secas de tomates orgânicos (Solanum lycopersicum L .) por Absorção Atômica de Chama (FAAS) Evaluation of conve" *J. Biotechnol. Biodivers.*, vol. 3, no. November, pp. 159–165, 2012.

- [89] E. C. Vieira, M. Y. Kamogawa, G. Lemos, J. D. A. Nóbrega, and R. D. A. Nogueira, "Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas : estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis" *Rev. Bras. Ciências do Solo*, no. 1, pp. 547–553, 2005.
- [90] S. J. Mangum, "Microwave Digestion – EPA Method 3052 on the Multiwave 3000," pp. 1–3.
- [91] D. Brennan, "Evaluation of Mehlich 3 as a micronutrient extractant en Irish Grassland soils," 2002.
- [92] F. S. B. Raij, "Disponibilidade de fósforo em solos" *Rev. agropecuária Bras.*, vol. 34, no. 2, pp. 267–288, 1999.
- [93] G. J. Michaelson, "Relating Mehlich 3 extractable P to Morgan and Bray 1 extractable P for Alaska soils," *Agric. For. Exp. Stn.*, vol. 81, no. October, pp. 1–6, 1991.
- [94] J. M. McCray, A. L. Wright, Y. Luo, and S. Ji, "Soil Phosphorus Forms Related to Extractable Phosphorus in the Everglades Agricultural Area," *Soil Sci.*, vol. 177, no. 1, pp. 31–38, Jan. 2012.
- [95] L. Bortolon, "Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para o milho pelos métodos mehlich-1 e mehlich-3 1 soil phosphorus availability evaluation for corn by mehlich-1 and mehlich-3 soil test methods," *Sci. Agrar.*, vol. 1125, pp. 305–312, 1983.
- [96] "Portaria n.º 259/2012 de 28 de agosto," *Diário da República, 1.ª série — N.º 166 — 28 agosto 2012*.
- [97] J. Benton and J. Jones, *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*. United States of America: CRC Press, 2001, pp. 1–382.
- [98] "Diário da República, 1.ª série — N.º 166 — 28 de agosto de 2012."
- [99] A. P. Félix and M. Cavaco, "Manual de protecção fitossanitária para protecção integrada e agricultura biológica da vinha" in *Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural*, Portugal, 2009, pp. 1–126.
- [100] M. Cavaco, F. Calouro, and P. Climaco, "Produção Integrada da cultura da vinha," in in *Direcção-Geral de Protecção de Culturas*, Portugal, 2005, pp. 1–126.
- [101] J. T. Salvador and T. C. Carvalho, "Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes," *Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient*, vol. 9, pp. 27–32, 2011.
- [102] RELACRE, *Guia RELACRE 13 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS INTERNOS DE ENSAIO EM ANÁLISE QUÍMICA*, 1st ed. 2000, pp. 1–60.
- [103] L. E. Agelet, "Composting of Municipal Solid Wastes." pp. 1–15, 2001.

- [104] E. J. Plaster, D. Garza, M. Kane, D. Rosenbaum, C. Gifford, D. Yarnell, J. Sheehan, S. Charette, and T. Stover, *Soil Science and Management*, 5th ed. USA: Delmar, 2011, pp. 1–24.
- [105] H. L. Bohn, *Soil chemistry*, Second Edi. United States of America.
- [106] A. Mafalda and P. Ferreira, “Solos.” Santarém, pp. 0–29, 2014.
- [107] A. M. Streich, M. Mamo, C. S. Wortmann, and D. R. Holding, “Plant Nutrients and Soil Fertility,” *Board Regents Univ. Nebraska*, vol. EC1275, pp. 1–8, 2014.
- [108] L. G. da C. M. Azarias Machado de Andrade , Paulo Roberto de Assis Passos and J. das D. de S. R. Luciano Basto Oliveira, Graziela Baptista Vidaurre, “PIRÓLISE DE RESÍDUOS DO COCO-DA-BAÍÁ (*Cocos nucifera* Linn),” *Rev. árvore*, vol. 28, no. 5, pp. 707–714, 2004.

Anexos

Anexo 1

i. MONTAGEM DO LABORATÓRIO

A parte inicial deste estágio consistiu na concessão de um plano de montagem do laboratório para as análises do composto obtido na central de digestão e compostagem. A montagem de um laboratório deve incluir todos os requisitos de segurança. Para isso, é fundamental a elaboração de um projeto detalhado para que haja eficiência e segurança. Assim, não podem ser desprezados fatores como a topografia do terreno, orientação solar, segurança do edifício e do pessoal, bancadas, estufas, muflas, tipo de piso, materiais de revestimento das paredes, iluminação e ventilação do ambiente. Inicialmente um dos aspetos limitantes que foi necessário alertar foram as dimensões do espaço pois apresentava uma área total de 8,70 m², o que limitou bastante as condições para a colocação do equipamento. Dado que se tratava de um espaço vazio inicialmente foi necessário fazer uma pesquisa exaustiva acerca dos métodos e protocolos que eram necessários implementar para realizar as análises do composto obtido por compostagem e das lamas produzidas pelos tanques de fermentação. A partir desses protocolos foi feita uma lista com todo o material necessário adquirir para a realização experimental, seguindo-se o pedido de orçamento dos vários materiais e equipamentos fornecido por três empresas a Labbox, Futurlab e Forlab. Passada esta primeira fase foi necessário pensar em alguns pormenores e cuidados a ter com o equipamento tais como: no caso da balança que deverá ser colocada num local da bancada onde não haja incidência da luz solar nem perto da mufla ou estufa, ou seja, dado a falta de espaço foi sugerido colocar a mufla e a estufa de secagem na bancada do lado da janela, a mufla para atingir temperaturas altas necessita de uma energia elevada (Alimentação 230V/50 Hz), deverá possuir tomadas para a ligação de vários equipamentos em simultâneo (pelo menos 7).

Os armários com as gavetas para arrumação e armazenamento de material, reagentes e amostras devem ser suspensos e não apoiados no chão, para uma maior facilidade de limpeza. A segurança no laboratório deve ser uma preocupação constante e prioritária, apesar do trabalho laboratorial não ser potencialmente perigoso a prevenção é a melhor forma de minimizar os potenciais riscos e de evitar acidentes desnecessários. O laboratório deverá possuir equipamento de segurança como: lava-olhos e extintor. Outro dos aspetos a considerar é a ventilação do laboratório, devido ao funcionamento da mufla a altas temperaturas (550°C) que levará ao aquecimento do espaço laboratorial e a possível libertação de odores durante a parte experimental, deve ser considerada a colocação de um ventilador. Na Figura A.0.1 está representado um projeto da unidade fornecido pela Braval, na Figura A.0.2 está apresentado um esquema com as medidas fornecidas por este mesmo projeto,

sendo que as medidas para a largura das bancadas e pia de lavagem foram indicadas de acordo com pesquisas efetuadas e condicionadas ao espaço disponível, assim como a colocação dos respectivos equipamentos. Na Figura A.0.3 pode ser observado um desenho em 3D sugerido para a disposição do material, pia de lavagem, prateleiras e armários.

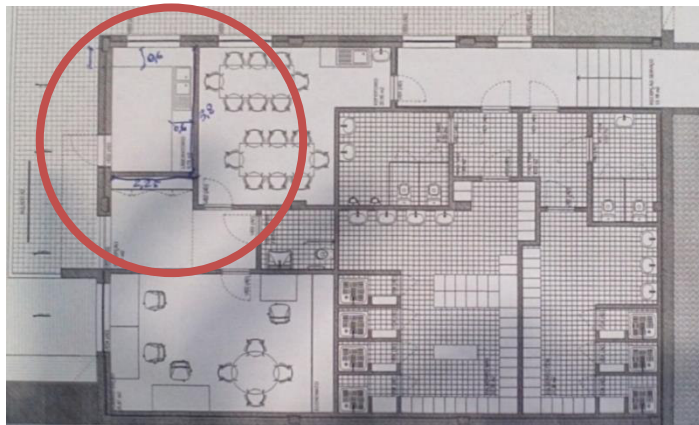


Figura A.0.1 - Planta do edifício da UTMB onde se pode localizar o laboratório de trabalho

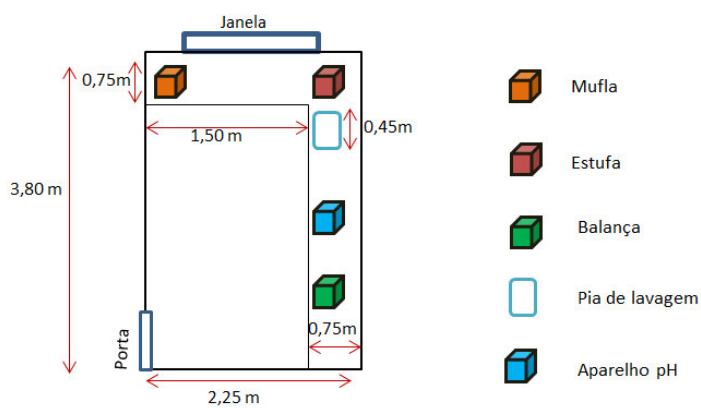


Figura A.0.2 - Montagem esquemática do laboratório da unidade.

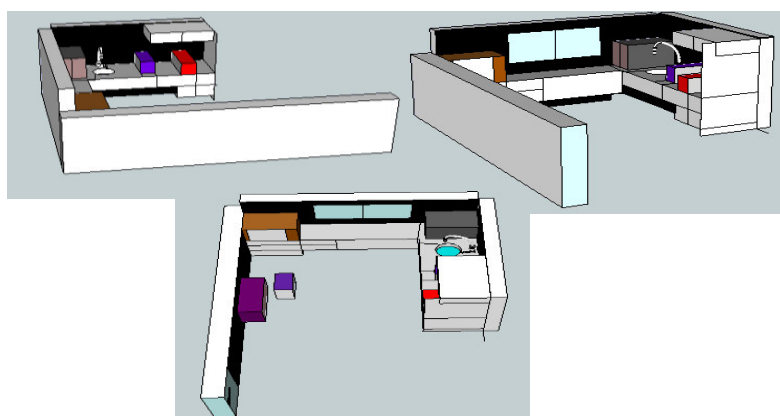


Figura A.0.3 - Montagem esquemática em 3D do laboratório da unidade.