

UNIVERSIDADE DO ALGARVE
Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais

**ESTRATÉGIAS DE CONTROLO DA POLUIÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
PELOS NITRATOS DE ORIGEM AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada na Universidade do Algarve para
efeitos de prestação de Provas de Doutoramento no ramo
das Ciências Agrárias na especialidade de Agroambiente.

Carlos Alberto Correia Guerrero
FARO, 2003

*"A água é a verdadeira riqueza numa terra seca;
sem ela, a terra não tem valor ou quase.
E se controlarmos a água, controlaremos a terra
que dela depende "*
(Wallace Stegner, 1954)

À minha mulher e filho...

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv

PARTE I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1. INTRODUÇÃO	1
I.2. O CICLO DA ÁGUA	5
I.2.1. A água subterrânea	5
I.2.1.1. Armazenamento da água subterrânea nos aquíferos	6
I.2.1.2. O movimento da água subterrânea	7
I.2.1.2.1. A Lei de Darcy	8
I.2.1.2.2. Armazenamento, fluxo e transporte da água na zona não saturada	9
I.2.1.3. Propriedades do solo e dos aquíferos e o seu efeito na água subterrânea	9
I.2.1.3.1. Textura do solo	10
I.2.1.3.2. Porosidade	10
I.2.1.3.3. Produção específica	10
I.2.1.3.4. Permeabilidade	11
I.2.1.3.5. Capacidade de filtração do solo	11
I.3. O AZOTO NO AMBIENTE – CICLO BIOGEOQUÍMICO	13
I.3.1. O azoto nos processos físicos, químicos e biológicos no solo	14
I.3.1.1. Processos de transformação e reciclagem do azoto no solo	14
I.3.1.1.1. Mineralização/imobilização	15
I.3.1.1.2. Nitrificação	17
I.3.1.2. Entradas do azoto nos sistemas agrícolas	17
I.3.1.2.1. A fixação biológica do azoto	17
I.3.1.2.2. Deposições atmosféricas do azoto	18
I.3.1.2.3. A utilização de fertilizantes azotados	18
I.3.1.3. Perdas do azoto dos sistemas agrícolas	20
I.3.1.3.1. Perdas do azoto através das emissões gasosas	20
Volatilização do amoníaco	20
Emissões gasosas de N ₂ , N ₂ O e NO _x	21
I.3.1.3.2. Perdas do azoto através e para as águas	23
I.3.1.4. Balanço do azoto no solo	27
I.3.2. Efeitos do azoto no ambiente, na saúde pública e animal	28
I.3.2.1. Diminuição da qualidade da produção	29
I.3.2.2. Volatilização do amoníaco	29
I.3.2.3. Emissões de N ₂ , N ₂ O e NO _x	30
I.3.2.4. Concentrações elevadas de nitrato nas águas para consumo público e animal	30
I.3.2.4.1. Metahemoglobinemia	32
I.3.2.4.2. Ocorrência de cancro gástrico	34
I.3.2.4.3. Outras anomalias induzidas pelo nitrato	34
I.3.2.4.4. Benefícios de uma dieta com nitratos	34
I.4. ESTRATÉGIAS QUE VISEM A DIMINUIÇÃO DAS PERDAS DO AZOTO	37
I.4.1. Emissões gasosas do azoto (NH₃, N₂, N₂O e NO_x)	37
I.4.2. Perdas do azoto através e para as águas	37
I.4.1.1. Recomendações da fertilização	41
I.4.1.2. Aplicação e fraccionamento do azoto	42
I.4.1.3. Rega e precipitação	43
I.4.1.4. Tipo de fertilizante	44
I.4.1.4.1. Adubos de libertação lenta/controlada	47
I.4.1.4.2. Bio-inibidores	49
I.4.1.4.2.1. Inibidores da urease	49

I.4.1.4.2.2. Inibidores da nitrificação	50
I.4.1.4.3. Polímeros hidrofílicos	53
I.4.1.4.4. Materiais orgânicos	54
I.4.1.4.4.1. Lamas urbanas e de celulose	55
a. Metais pesados	59
Cádmio	59
Crómio	60
Cobre, zinco e manganês	60
Níquel	61
Chumbo	61
Mercúrio	62
b. Compostos orgânicos tóxicos	62
c. Agentes patogénicos	64
Vectores	66
Modos de exposição	66
Sobrevivência dos microrganismos	67
Redução do número de microrganismos	67
d. Legislação existente	68
Processo de determinação do risco pela US EPA	71
Comparação entre limites de concentrações de determinados poluentes permitidos em alguns países da Europa com os Estados Unidos	71
I.4.1.5. Legislação, Investigação, Sensibilização e Incentivos	72
I.5. ESTRATÉGIAS QUE VISEM A REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO NITRATO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO	79
I.5.1. Técnicas de não tratamento	79
I.5.2. Técnicas de tratamento	79
I.5.2.1. Troca iónica	80
I.5.2.2. Desnitrificação biológica	80
I.5.2.3. Osmose inversa	81
I.6. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES	83
PARTE II – TRABALHO EXPERIMENTAL	
II. TRABALHO EXPERIMENTAL	85
II.1. METODOLOGIAS COMUNS	85
II.1.1. Métodos laboratoriais	85
II.1.1.1. Análise dos solos, resíduos e compostos comerciais orgânicos utilizados nos ensaios	85
II.1.1.2. Parâmetros biométricos, produção, análise nutritiva dos frutos e extracção de azoto nos mesmos	86
II.1.1.3. SPAD e concentração de azoto nas folhas de pepino (ENSAIO 1) e de tomate (ENSAIO 2)	86
II.1.1.4. Clorofila total	86
II.1.1.5. Análise foliar	87
II.1.1.6. Análise química das águas com concentração elevada de nitrato utilizadas na rega das modalidades CN1 e CN2 (ENSAIOS 1 e 2), da água de rega e dos lixiviados (ENSAIOS 1, 2, 3 e 4)	87
II.1.1.7. Análise estatística dos resultados	88
II.2. ENSAIO 1 - ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS, ADUBOS E ÁGUA COM CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE NITRATO EM CULTURA DE PEPINO (<i>CUCUMIS SATIVUS</i> L.)	89
Resumo	89
II.2.1. Objectivos	89
II.2.2. Material e métodos	90
II.2.3. Resultados	91
II.2.3.1. Crescimento vegetativo	91
II.2.3.2. Produção por planta	93
II.2.3.3. Biometria dos frutos	93

II.2.3.4. Análise química dos frutos	94
II.2.3.4.1. Macronutrientes principais	94
II.2.3.4.2. Azoto extraído pelos frutos	95
II.2.3.5. Determinações do azoto e de clorofila total nas folhas de pepino	96
II.2.3.6. Análise química dos lixiviados	99
II.2.3.7. Análise sumária do solo	101
II.2.4. Discussão dos resultados	103
II.2.4.1. Crescimento vegetativo, produção, biometria e extracção de azoto pelos frutos	103
II.2.4.2. Concentração de azoto e de clorofila total nas folhas	104
II.2.4.3. Análise química dos lixiviados	105
II.2.4.4. Análise sumária do solo	106
II.2.5. Algumas considerações	106
II.3. ENSAIO 2 - ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS, ADUBOS E ÁGUA COM CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE NITRATO EM CULTURA DE TOMATE (<i>LYCOPERSICON ESCULENTUM</i> MILL.)	109
Resumo	109
II.3.1. Objectivos	110
II.3.2. Material e métodos	110
II.3.3. Resultados	112
II.3.3.1. Crescimento vegetativo	112
II.3.3.2. Produção por planta	113
II.3.3.3. Análise química dos frutos	113
II.3.3.3.1. Macronutrientes principais	113
II.3.3.3.2. Cálcio, magnésio e ferro	114
II.3.3.3.3. Manganês, zinco e cobre	114
II.3.3.3.4. Metais pesados: cádmio, crómio, níquel e chumbo	114
II.3.3.3.5. Azoto extraído pelos frutos	115
II.3.3.4. Concentrações estimadas de azoto e de clorofila total nas folhas	116
II.3.3.5. Análise físico-química dos lixiviados	118
II.3.3.5.1. pH e condutividade eléctrica	118
II.3.3.5.2. Nitrato	119
II.3.3.5.3. Fosfato, potássio, cobre e zinco	119
II.3.3.5.4. Metais pesados: cádmio, crómio, zinco e chumbo	120
II.3.3.6. Análise sumária do solo	121
II.3.4. Discussão dos resultados	121
II.3.4.1. Crescimento vegetativo, produção e número médio de frutos	121
II.3.4.2. Análise química dos frutos	122
II.3.4.3. Azoto extraído pelos frutos	122
II.3.4.4. Concentração de azoto e de clorofila total nas folhas	123
II.3.4.5. Análise físico-química dos lixiviados	123
II.3.4.6. Análise sumária do solo	124
II.3.5. Algumas considerações	125
II.4. ENSAIO 3 - ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS, ADUBOS CONVENCIONAIS E DE LIBERTAÇÃO CONTROLADA NUMA CULTURA DE ALHO PORRO (<i>ALLIUM PORRUM</i> L.)	127
RESUMO	127
II.4.1. Objectivos	128
II.4.2. Material e métodos	128
II.4.2.1. Análises microbiológicas do alho porro	130
II.4.3. Resultados	130
II.4.3.1. Produção	130
II.4.3.2. Análise química da cultura de alho porro	131
II.4.3.3. Azoto extraído pelas plantas	132
II.4.3.4. Análises microbiológicas da cultura de alho porro	133
II.4.3.5. Análise do solo	133
II.4.3.6. Análise dos lixiviados	135
II.4.4. Discussão dos resultados	137

II.4.4.1. Produção	137
II.4.4.2. Análise química da cultura de alho porro	137
II.4.4.3. Análise da extracção de azoto pelas plantas	137
II.4.4.4. Análise microbiológica da cultura de alho porro	138
II.4.4.5. Análise do solo	139
II.4.4.6. Análise dos lixiviados	140
II.4.5. Algumas considerações	141
II.5. ENSAIO 4 - ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS, ADUBOS CONVENCIONAIS E DE LIBERTAÇÃO CONTROLADA EM CITRINOS (<i>CITRUS SP.</i>)	143
Resumo	143
II.5.1. Objectivos	144
II.5.2. Material e métodos	144
II.5.2.1. Solo e material vegetal	144
II.5.2.2. Fertilização	145
II.5.2.3. Colheita de lixiviados	148
II.5.2.4. Crescimento vegetativo das árvores	148
II.5.2.5. Análise foliar	148
II.5.2.6. SPAD e concentração foliar de alguns elementos nutritivos	149
II.5.2.7. Clorofila total	149
II.5.2.8. Análise química dos lixiviados	149
II.5.2.9. Produção e qualidade dos frutos	150
II.5.3. Caracterização climática	150
II.5.4. Resultados	153
II.5.4.1. Crescimento vegetativo	153
II.5.4.2. Análise foliar	155
II.5.4.3. Clorofila total	155
II.5.4.4. SPAD e concentração foliar de alguns elementos nutritivos	157
II.5.4.5. Análise do solo	158
II.5.4.6. Análise dos lixiviados	160
II.5.4.6.1. Evolução da concentração de nitrato	160
II.5.4.6.2. Valores médios de alguns parâmetros químicos nos lixiviados	162
II.5.4.7. Produção e qualidade dos frutos	169
II.5.5. Discussão dos resultados	170
II.5.5.1. Crescimento vegetativo	170
II.5.5.2. Análise foliar	171
II.5.5.3. Clorofila total	171
II.5.5.4. SPAD e concentração foliar de alguns elementos nutritivos	172
II.5.5.5. Análise do solo	172
II.5.5.6. Análise dos lixiviados	173
II.5.5.7. Produção e qualidade dos frutos	174
II.5.6. Algumas considerações	175
II.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	179
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183

AGRADECIMENTOS

Este é o momento que tentamos não esquecer ninguém...

O final de qualquer tese não chega sem a ajuda e o contributo de algumas pessoas que, de uma forma ou outra, num determinado momento, colaboraram com o autor. A todos os que contribuíram e me ajudaram a chegar a este ponto e que não mencione os nomes, fica desde já o meu agradecimento.

Ao Professor Doutor João Manuel Carrasco de Brito, por ter aceite a orientação desta tese, pelas condições de trabalho que me proporcionou, pelas sugestões e comentários na revisão atenta da tese, pelos conhecimentos transmitidos desde que estou nesta "casa", pela sua paciência e amizade, o meu sentido agradecimento.

Aos Professores Catedráticos João Coutinho e Ernesto Vasconcelos, da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro e do Instituto Superior de Agronomia, respectivamente, agradeço os comentários e sugestões que me deram no momento da escrita desta tese.

O meu agradecimento à Graça Miguel e à Denise Martins que me auxiliaram na determinação dos nitratos nas águas por cromatografia líquida de alta pressão e por electrometria, respectivamente. À Graça Miguel, ainda, o meu obrigado pela leitura, comentários e sugestões sobre os compostos orgânicos tóxicos que se podem encontrar nas lamas de depuração.

À Leonor Faleiro, pela colaboração prestada nas determinações microbiológicas efectuadas num dos trabalhos experimentais e comentários e sugestões partilhados, nessa parte da tese, o meu obrigado.

Ainda na área da microbiologia, quero expressar o meu profundo agradecimento à Lídia Dionísio pelo apoio, colaboração, comentários e sugestões partilhados durante a realização e, fundamentalmente, na conclusão desta tese. Para ti, Lídia, não tenho palavras suficientes para te agradecer o apoio dispendido naquela fase "muito má" da minha vida... Simplesmente, OBRIGADO.

À amiga Maribela Pestana, agradeço-lhe os comentários e sugestões feitos na leitura desta tese. Também não são suficientes as palavras para te agradecer o apoio dispendido naquela fase... OBRIGADO, Mari.

Ao Júlio Osório agradeço as críticas e sugestões relativas ao tratamento estatístico dos resultados. À Lynette de Almeida pela correcção do *ABSTRACT* e ao Amílcar Duarte pela correcção dos nomes científicos relativos aos citrinos.

Ao amigo Camilo Portela, pela colaboração e realização das diferentes análises químicas efectuadas no laboratório, na Universidade do Algarve, o meu grande obrigado. Também ao bolseiro Pedro Pita agradeço o interesse, o apoio e a colaboração que partilhou na realização de alguns trabalhos experimentais. Aos dois só posso dizer: não se esqueçam do tal livro...

Aos amigos António Machado e Helena Rodrigues agradeço a paciência, o apoio e a colaboração prestada nos ensaios realizados em estufa e pelo incentivo constante que sempre souberam me dar.

Ao Dr. António Figueiredo da Luz, licenciado em Medicina, agradeço-lhe a leitura, as correcções e sugestões feitas sobre os aspectos clínicos do consumo de água e de alimentos com concentração elevada de nitrato. Para ele vai também um grande OBRIGADO, pelo apoio e acompanhamento na tal fase...

O meu agradecimento à Universidade do Algarve e aos responsáveis desta instituição que na Reitoria e na Unidade/Faculdade, suportaram os meus atrasos na conclusão desta tese. O meu obrigado à Professora Doutora Emília Costa e ao Professor Doutor José Leitão, que, como Presidentes do Conselho Directivo da UCTA/FERN, me deram o apoio possível e necessário.

Pela tal fase... não posso deixar de agradecer, no cumprimento de suas actividades, o Dr. Ulisses Brito, na especialidade de Pneumologia e o Dr. Idálio Mendonça, na especialidade de Medicina Interna, que em fases diferentes, me trataram dos problemas de saúde que me afectaram durante a realização desta tese. A eles, suas equipas médicas e restantes técnicos de saúde, que não menciono os nomes, bem hajam.

Ao grande amigo João Carlos Entrudo, agradeço-lhe o ter permitido a realização do ensaio de campo na sua propriedade. Agradeço-lhe a colaboração na realização de parte dos trabalhos efectuados em campo e a sua permanente disponibilidade em ajudar em tudo o que pôde. Pela amizade e pelas constantes (quase diárias) visitas que me fez, durante a tal fase... OBRIGADO.

Ao Augusto Paulo, obrigado pela cedência, da sua exploração agrícola, do solo utilizado no ENSAIO 1 e da água com concentração elevada de nitrato utilizada nos ENSAIOS 1 e 2.

Aos meus pais, sogros, irmão e cunhados, o meu obrigado.

Por último, mas não menos importante, o agradecimento à minha mulher e filho pela compreensão que tiveram sobre as horas que esta tese roubou de minha atenção. Para a minha mulher vai também o meu OBRIGADO pela leitura e sugestões de pormenores do texto e pelo apoio e carinho demonstrados durante aquela fase...

Este trabalho foi possível graças à Bolsa concedida no âmbito do Programa PRODEP – Medida 5 – Acção 5.2 – Concurso 3/PRODEP/96, que permitiu a minha dispensa de serviço docente para a realização do trabalho experimental da tese.

A todos, MUITO OBRIGADO.

RESUMO

O azoto é um dos principais constituintes da atmosfera terrestre. Ele pode ocorrer em diversas formas gasosas. As reacções naturais das formas atmosféricas com a água da chuva podem resultar na formação das formas iónicas nítricas e/ou amoniacais.

O nitrato é altamente solúvel na água e fracamente adsorvido e/ou retido nas partículas do solo. É um ião comum resultante dos processos naturais do ciclo do azoto, contudo, as fontes antropogénicas têm aumentado rapidamente a concentração daquele ião nos solos. As maiores fontes antropogénicas são as fossas sépticas e a aplicação de adubos azotados na agricultura. Estes condicionantes associados às características químicas do nitrato fazem com que aquele ião seja susceptível de ser lixiviado através do perfil do solo, contaminando as águas subterrâneas.

A poluição das águas subterrâneas pelo nitrato tem vindo a tomar proporções bastante preocupantes no mundo, na Europa e, particularmente, nalgumas regiões do País. Em Portugal continental, segundo a Directiva comunitária, o Decreto-Lei e a Portaria nacionais, foi necessário identificar algumas *zonas vulneráveis*, nomeadamente, a zona vulnerável de Esposende e Vila do Conde (ZV1), a zona vulnerável de Aveiro (ZV2), a zona vulnerável de Mira (ZV4) e a zona vulnerável de Faro (ZV3).

Neste trabalho faz-se referência às possíveis origens de contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato e aos problemas tanto de carácter económico e ambiental, como de saúde pública e animal resultantes do consumo de águas contendo excessivos teores deste ião. Sugerem-se algumas estratégias para o controlo e redução das perdas do nitrato de origem agrícola, resultantes de uma inadequada gestão da fertilização e da rega, que por percolação através do perfil do solo, pode atingir os lençóis freáticos.

Realizaram-se três ensaios com culturas hortícolas, em vaso e em estufa, com a utilização de águas com concentração elevada de nitrato, resíduos de algumas actividades humanas, fertilizantes convencionais e de libertação controlada e um outro ensaio, de campo, realizado num jovem pomar de citrinos com a utilização de lamas urbanas, de lamas celulósicas, de um composto orgânico comercial, de fertilizantes convencionais e de libertação controlada. Os parâmetros avaliados foram a resposta produtiva das culturas à aplicação dos fertilizantes, o estado nutricional das culturas, a eficiência de utilização de azoto, a potencial contaminação microbiológica das culturas e a potencial contaminação dos solos e das águas ao nitrato e metais pesados.

Nos ENSAIOS 1 e 2, com as culturas de pepino (*Cucumis sativus* L.) e de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.), respectivamente, a utilização de águas com concentração elevada de nitrato, na rega daquelas culturas, não produziu resultados satisfatórios em termos de desenvolvimento vegetativo e de produção. No ENSAIO 3, numa cultura de alho porro (*Allium porrum* L.), observou-se alguma contaminação microbiológica, de carácter fecal, nas plantas das modalidades onde foram aplicadas lamas urbanas. No ENSAIO 4, com a aplicação dos diferentes materiais orgânicos e minerais, não se observou diferenças estatísticas no desenvolvimento vegetativo, ao nível dos acréscimos das alturas e dos diâmetros dos troncos das árvores de citrinos (*Citrus sinensis* Osbeck), cultivar 'Newhall'.

As eficiências de utilização do azoto, calculadas nos ENSAIOS 1, 2 e 3 foram baixas e, nos ENSAIOS 1 e 2, decresceram com a aplicação crescente daquele nutriente. Observaram-se elevadas concentrações de nitrato nos lixiviados provocados naqueles ensaios. No ENSAIO 4, também se observaram concentrações elevadas de nitrato nos lixiviados colhidos com cápsulas de porcelana, colocadas a 30 e 60 cm de profundidade. Nos ensaios 2, 3 e 4, o adubo de libertação controlada provocou, ao contrário dos resultados mencionados em outros trabalhos de investigação, concentrações muito altas de nitrato. Não foi observada qualquer contaminação dos solos, das culturas e dos lixiviados, por metais pesados, nas modalidades onde foram aplicadas as lamas urbanas, os resíduos sólidos urbanos compostados, as lamas celulósicas e o Sansão.

Palavras-chave: zonas vulneráveis, eficiência de utilização do azoto, fitorremediação, adubos de libertação controlada, lamas urbanas, lamas celulósicas, resíduos agro-industriais, compostos

ABSTRACT

Nitrogen is one of the main elements of the atmosphere. It can occur in diverse gaseous forms. The natural reactions of the atmospheric forms with water can result in the formation of the N-NO_3 and/or N-NH_4 ionic forms.

Nitrate is the nitrogen form which appears in the soil, water and plants and is the most oxidised N form in all living systems. The majority of plants absorb NO_3^- and/or NH_4^+ in order to satisfy its nutritional requirements in nitrogen; plants can accumulate nitrate in the leaves and stems since the biochemical processes that convert NH_4^+ , or NO_3^- , in organic nitrogen, inside the plants, are inhibited.

Nitrate is highly water soluble and can not be adsorbed or restrained in soil particles. It results from natural processes of the nitrogen cycle, however, mankind sources have quickly increased the nitrate concentration in the soil and, particularly, in groundwater. The most important of these sources are the septic systems and the seasonal application of nitrogen in agriculture, which associated to the nitrate chemical characteristics make the nitrate ion to be highly leached through the soil profile, contaminating groundwater.

The nitrate groundwater pollution concern increased in the last two decades in many regions of the world, including Europe and particularly some regions of Portugal. According to EU and Portuguese regulations, and in the continental part of the country, these zones have been identified as "vulnerable zones", namely, the vulnerable zone of Esposende and Vila do Conde (ZV1), the vulnerable zone of Aveiro (ZV2), the vulnerable zone of Mira (ZV4) and the vulnerable zone of Faro (ZV3).

This study refers to the possible origins of groundwater nitrate contamination and the economical and environmental problems concerning the human and animal health. Some strategies to control and decrease the nitrate losses resulting from an inadequate fertilization and irrigation management are suggested.

Three trials were carried out with vegetable crops, in pots and in a greenhouse, and a fourth trial was carried out in a citrus orchard, using water with high nitrate concentration for irrigation, residues of some human activities, sewage sludge, mill sludge, conventional and controlled release fertilizers. According to the fertilizers application, yield results, the crops nutritional state, nitrogen use efficiency, the crop microbiological contamination and the potential nitrate and heavy metals contamination of soil and groundwater have been evaluated.

In trials 1 and 2, with *Cucumis sativus* L. and *Lycopersicon esculentum* Mill, respectively, the plants irrigated with water having high nitrate concentration showed low vegetative development and yield results. In trial 3, with *Allium porrum* L., plants fertilized with sewage sludge showed faecal microbiological contamination. In trial 4, with the application of different organic and mineral materials in a citrus orchard ('Newhall' cultivar), the vegetative development did not show any statistical differences, especially when the height and trunk diameters increments of the trees were compared.

The nitrogen use efficiency calculated in trials 1, 2 and 3 was low and decreased, in trials 1 and 2, with the increasing application of this nutrient. Nitrate concentrations in the leachate of those experiments were very high. In trial 4, high nitrate concentrations were also observed in the leachate collected with ceramic cups, placed at 30 and 60 cm below surface. In trials 2, 3 and 4, the controlled release fertilizer provoked, against results mentioned in the literature, the highest nitrate concentrations in the leachates. Soil, cultures and leachate heavy metals contamination was not observed, either with the use of sewage sludge, or mill sludge, or both commercial composted urban solid residues, and Sansão.

Keywords: vulnerable zones, nitrogen use efficiency, phytoremediation, controlled release fertilizers, sewage sludges, mill sludges, agro-industrial residues, composts

I.1. INTRODUÇÃO

Todos os sistemas vivos precisam de azoto para existirem, já que este é utilizado na síntese de muitos compostos, tais como as proteínas, o ácido desoxirribonucleico (ADN), o ácido ribonucleico (ARN) e as vitaminas, como também de hormonas e enzimas. Os organismos superiores, como os animais, não podem utilizar as formas simples de azoto como o nitrato e o amoníaco e precisam de obter formas complexas de azoto, como os aminoácidos e os ácidos nucleicos. As plantas fornecem a base azotada para todos os sistemas vivos, mas alguns microrganismos, como as bactérias, conseguem produzir os seus próprios compostos azotados. Para produzirem os compostos azotados, a maior parte das plantas precisam de ser fornecidas de azoto e a maioria prefere a forma nítrica em vez da forma amoniacal. Assim, sobre estes princípios, a agricultura desenvolveu-se de tal modo que o Homem tem de aplicar azoto às culturas para garantir o seu crescimento e produtividade.

As aplicações de quantidades de azoto acima das necessidades das culturas são a principal causa de acumulação de azoto no perfil do solo. Aquele elemento, quando se encontra fora do alcance das raízes e, conseqüentemente, sem poder ser absorvido por aquelas, fica em situação de poder ser "consumido" por outros processos que o removem gradualmente do solo. O processo responsável por essa "remoção" é, sem dúvida alguma, a lixiviação em profundidade, contaminando as águas subterrâneas.

A contaminação das águas subterrâneas pelos nitratos é a causa de uns dos mais sérios impactes da actividade humana sobre os sistemas hidrogeológicos (Schepers *et al.*, 1991; Hantzsche e Finnemore, 1992). Actualmente, o nitrato (NO_3^-) é reconhecido como um dos contaminantes mais comuns, senão o principal, das águas subterrâneas.

A quantidade de nitrato que é perdida por lixiviação depende, para além das propriedades do solo e do subsolo, da quantidade de água que passa através do perfil do solo, da sua concentração na solução do solo e da habilidade que as plantas possam ter em absorvê-lo antes que aquela forma azotada possa ser lixiviada. A solução contendo o nitrato, que é arrastada abaixo da zona radicular, deverá percolar através das rochas porosas até atingir os aquíferos, ou poderá movimentar-se lateralmente, através de drenagem artificial, ou de um sistema natural de canais e fissuras, para as linhas superficiais de água (ribeiras e rios, por exemplo).

A lixiviação de nutrientes em geral, e a lixiviação de nitrato em particular, é preocupante, principalmente, nas regiões onde predominem solos arenosos. Nestes, as taxas de infiltração (mais de 25 cm por hora) e as baixas capacidades de retenção de água (cerca de 2,5 cm de água em 30 cm de solo), comparadas com as dos solos francos a argilosos, que podem reter 8 cm de água em 30 cm de solo, são potenciais condições para a ocorrência daquele tipo de perda (Sveda *et al.*, 1992). Aquelas condições de solo, associadas a elevadas intensidades de precipitação e/ou de rega e de fertilização, fazem com que certas áreas do globo tenham e passem a ter uma especial atenção a este tipo de poluição.

Concentrações elevadas de nitrato nas águas potáveis podem causar metahemoglobinemia e têm sido associadas como um factor de risco no desenvolvimento de cancro gástrico e/ou intestinal. Quando o nitrato é ingerido pelos bebés, pode ser convertido em nitrito no aparelho digestivo e pode ocorrer uma condição clínica designada por metahemoglobinemia. Esta condição resulta de uma falta de oxigénio devido à conversão do composto que o transporta no sangue, a hemoglobina, em metahemoglobina, um composto que transporta menor quantidade de oxigénio (Finley, 1990; Vitozzi, 1992; Bruning-Fann e Kaneene, 1993; Gustafson, 1993). A morte pode ocorrer quando, aproximadamente, 70% da hemoglobina for convertida e podem aparecer perigosos efeitos, nomeadamente, no cérebro, pulmões e coração. Um efeito tóxico adicional do nitrato e nitrito é a formação de nitrosaminas que podem originar cancro gástrico.

Resumindo, são os bebés e os jovens animais os mais susceptíveis aos efeitos tóxicos do nitrato. As vacas, as ovelhas e os cavalos também são sensíveis aos níveis elevados de nitrato, por causa das características dos seus sistemas digestivos, ao contrário das galinhas e dos porcos (Motavalli *et al.*,

1997). A toxicidade do nitrato não é normalmente um problema para os adultos ou animais maiores, devido à rápida absorção e remoção do nitrato nos sistemas digestivos mais desenvolvidos.

Devido aos riscos para a saúde pública e animal, tem vindo a dar-se importância às metodologias e processos capazes de controlar e reduzir efectivamente as concentrações de nitrato abaixo dos níveis considerados seguros tanto nas águas superficiais, como subterrâneas, que sirvam de fonte para o consumo humano. Um aspecto importante capaz de minorar o problema é a tomada de medidas de prevenção necessárias à redução das perdas de nitrato através do perfil do solo. Entre elas ressaltam algumas medidas importantes: a redução das quantidades de azoto aplicadas nas culturas, sem prejudicar as produções; o desenvolvimento de melhores infraestruturas para o armazenamento e distribuição dos estrumes, chorumes ou outros resíduos orgânicos; a utilização de fertilizantes que disponibilizem o azoto à medida das necessidades das culturas (adubos de libertação lenta/controlada, aplicação de inibidores de nitrificação e compostos orgânicos); a utilização de plantas com elevadas eficiências de utilização do azoto; a adopção de uma adequada gestão da rega; o estudo e melhoria dos métodos de avaliação da fertilidade dos solos e da avaliação do estado nutricional das plantas e a utilização de planos de fertilização específicos à cultivar. A outra forma de abordar o problema da contaminação das águas subterrâneas está relacionada com os processos de tratamento, tais como a troca iónica, que podem produzir efeitos imediatos na redução dos níveis de nitrato na água potável. Estes processos, contudo, não removem o nitrato na totalidade, mas podem ajudar a baixar as concentrações deste ião abaixo dos valores padrão.

A Comunidade Europeia, atenta aos potenciais problemas para a saúde pública, à crescente aplicação de fertilizantes, especialmente azotados, e ao aparecimento de algumas águas com concentrações elevadas de nitrato, maioritariamente, de origem agrícola, viu-se forçada a adoptar, em 1991, um regulamento (Directiva 91/676/CEE, de 12 de Dezembro) que «obrigou» os Estados-Membros à identificação das zonas vulneráveis e à implementação de medidas de acção, tais como a elaboração do Código de Boas Práticas Agrícolas e de Programas de Acção específicos, visando a protecção das águas subterrâneas da poluição pelo nitrato de origem agrícola.

Em Portugal, o problema passa quase despercebido, exceptuando-se algumas regiões onde a produção de plantas intensiva, ou a produção animal, ou ambas, predominam. Da transposição da Directiva 91/676/CEE, através do Decreto-Lei n.º 235/97 e da Portaria n.º 1037/97, como das Portarias n.ºs 546/98, 622/98 e 683/98 foram identificadas três zonas vulneráveis no país e aprovados os programas de acção para as zonas do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde (ZV1), do aquífero quaternário de Aveiro (ZV2) e do aquífero miocénico e jurássico da Campina de Faro (ZV3), respectivamente. Recentemente, a zona vulnerável n.º 3, correspondente ao aquífero da Campina de Faro (com uma área de aproximadamente 65 km²) passou a ter nova delimitação e a designação de zona vulnerável de Faro, constituída pela área de protecção dos aquíferos Almansil – Medronhal, Campina de Faro, Chão de Cevada – Q^{ta} João de Ourém e São João da Venda – Quelfes, abrangendo 98 km². Esta nova delimitação e designação passa a constar na Portaria n.º 258/2003, de 19 de Março, que aprova a lista e as cartas onde se identificam quatro zonas vulneráveis no Continente, em vez das anteriores três. Às anteriores zonas vulneráveis, para além da nova delimitação e designação da ZV3, foi acrescentada uma quarta, designada por zona vulnerável de Mira (ZV4). No entanto, a identificação de zonas vulneráveis nesta portaria não ficou por aqui. Na Região Autónoma dos Açores foram identificadas oito lagoas, em estado eutrófico, e conseqüentemente designadas as respectivas zonas vulneráveis. As delimitações dessas zonas correspondem às áreas drenantes das bacias hidrográficas das seguintes lagoas: Lagoa da Serra Devassa, Lagoa de São Brás, Lagoa do Congro, Lagoa das Furnas e Lagoa das Sete Cidades na Ilha de São Miguel, Lagoa do Capitão e Lagoa do Caiado na Ilha do Pico e Lagoa da Funda na Ilha das Flores.

Os programas de acção publicados em 1998 para as ZV1, ZV2 e ZV3 foram revogados pelas Portarias n.ºs 706/2001, 705/2001 e 704/2001 de 11 de Julho, respectivamente. Com a alteração da delimitação e designação da ZV3, foi necessário proceder-se à publicação da Portaria n.º 591/2003, de 18 de Julho, que revogou a Portaria n.º 704/2001 e da Portaria n.º 617/2003, de 22 de Julho, que aprova o programa de acção para a zona vulnerável de Mira (ZV4). As Portarias n.ºs 705/2001 e 706/2001 foram também revogadas pelas Portarias n.ºs 557/2003 (14 de Julho) e 556/2003 (12 de Julho), respectivamente.

Destas zonas destacamos o Algarve, nomeadamente, a periferia rural da cidade de Faro, onde a horticultura protegida e a citricultura têm prevalecido como as actividades agrícolas dominantes durante os últimos anos e, num passado recente, foram feitas aplicações médias anuais de fertilizantes bastante elevadas (Dias, 1992).

No âmbito legislativo, a qualidade da água é definida de acordo com a sua utilização e está regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que relativamente à água para consumo humano estabelece um valor recomendável (Valor Máximo Recomendável - V.M.R.) de 25 mg.L^{-1} de NO_3^- e um valor admissível (Valor Máximo Admissível - V.M.A.) de 50 mg.L^{-1} de NO_3^- .

As características climáticas, os solos, a utilização destes e o uso dos fertilizantes no litoral sul Algarvio, nomeadamente na zona envolvente da cidade de Faro, sugerem que o nitrato tenha sido e seja lixiviado para as águas subterrâneas, onde a contaminação é um processo irreversível a curto e médio prazo. Os factores que potencialmente têm contribuído para a lixiviação daquele anião são:

- 1) as práticas de fertilizações intensivas (horticultura protegida) e extensivas (horticultura ao ar livre e pomares, predominantemente de citrinos);
- 2) a elevada permeabilidade dos solos e das rochas maioritariamente carsificadas;
- 3) o extensivo uso de fossas sépticas, principalmente de "poço roto", associado à predominante habitação dispersa que aí existe (Guerrero, 1996).

O objectivo deste trabalho foi avaliar a potencial contaminação dos solos e, conseqüentemente, das águas subterrâneas pelo nitrato através da utilização de alguns materiais fertilizantes em culturas hortícolas (realizadas em ensaios de vaso e em estufa) e em citrinos (num ensaio de campo). Para isso, foram avaliados e comparados os efeitos da aplicação de alguns fertilizantes comercializados em Portugal (compostos orgânicos, adubos convencionais e de libertação controlada), alguns resíduos orgânicos resultantes das diversas actividades humanas e de águas com concentrações elevadas de nitrato na rega das culturas mencionadas, como estratégias de controlo (e prevenção) na redução das cargas poluentes do nitrato nas águas subterrâneas.

I.2. O CICLO DA ÁGUA

Para uma melhor compreensão dos princípios básicos da utilização e protecção da água subterrânea, parece ser apropriado uma breve apreciação das várias interacções da água, nomeadamente, da água subterrânea com o ecossistema, no âmbito do ciclo da água. É também importante reconhecer que as várias divisões da água em diferentes categorias é artificial devido ao movimento desta ser muito rápido através das fronteiras (limites) entre as diferentes zonas.

Na Terra, a água pode ser encontrada nos estados líquido, sólido (gelo) e gasoso (vapor) e o seu ciclo envolve o sistema hidrológico total: hidrosfera, litosfera e atmosfera (Candela *et al.*, 1998). A água cobre $\frac{3}{4}$ da superfície terrestre, contudo só uma pequena percentagem é doce, da qual cerca de 75% está localizada sob a forma de gelo polar, enquanto 2% está à superfície do globo, nos lagos e rios e uma quantidade insignificante está localizada na zona não saturada do solo. Os restantes 22% do total da água doce do planeta situa-se na zona do subsolo e rocha porosa que está a uma determinada profundidade da superfície e que é designada por água subterrânea (Hillel, 1980) e que de grosso modo é 40 vezes superior ao total de água existente nos lagos e rios de todo o mundo (Candela *et al.*, 1998). A distribuição da água total na Terra é a que se apresenta na Tabela 1.

Tabela 1. Distribuição da água no planeta Terra (%)

Oceanos	97,2
Coberturas de gelo/glaciares	2,1
Água subterrânea até uma profundidade, aproximadamente, de 4000 m	0,6
Água doce nos lagos	0,009
Mares/Lagos salgados	0,008
Humidade do solo e subsolo	0,005
Atmosfera	0,001
Rios	0,0001
Biota (plantas, animais e humanos)	0,0001

Fonte: Fetter, 1994 (<http://www.uwsp.edu>)

O ciclo da água, também conhecido pelo ciclo hidrológico, descreve o movimento e as inter relações da água superficial, da água subterrânea e da água na atmosfera. O ciclo da água é a sua circulação contínua da atmosfera para a terra e de volta para a atmosfera, incluindo os fenómenos de condensação, precipitação, escoamento superficial, infiltração, evaporação e transpiração (Figura 1).

A importância biológica da água começa logo no processo de fotossíntese. Primeiro, a água é utilizada no transporte dos elementos para as plantas que são absorvidos pelas raízes. Em segundo, a água combina-se com o dióxido de carbono (CO_2) nas plantas, na presença de luz, para produzir hidratos de carbono, que podem por sua vez ser utilizados pelos organismos superiores na cadeia alimentar. Por outro lado, a água entra, em grande percentagem, na constituição das células animais e vegetais, transportando os sólidos dissolvidos, materiais orgânicos e inorgânicos através dos organismos.

I.2.1. A água subterrânea

A água subterrânea é parte do ciclo da água da Terra e encontra-se no subsolo. Grande parte dessa água infiltra-se no solo e segue o percurso de menor resistência através de bolsas de ar existentes entre as partículas de solo e de rocha.

A água passa primeiro pela zona não saturada (a camada branca na Figura 2), onde uma mistura de ar e água preenche os espaços entre as partículas do solo e da rocha. A partir daqui, a água é levada para zonas superiores através da absorção radicular e dos fenómenos de capilaridade do solo, descarregada numa massa de água ou desce até à próxima zona que é designada por zona saturada (zona azul na Figura 2). Aqui todos os espaços entre as partículas estão preenchidos por água sendo designado por lençol de água.

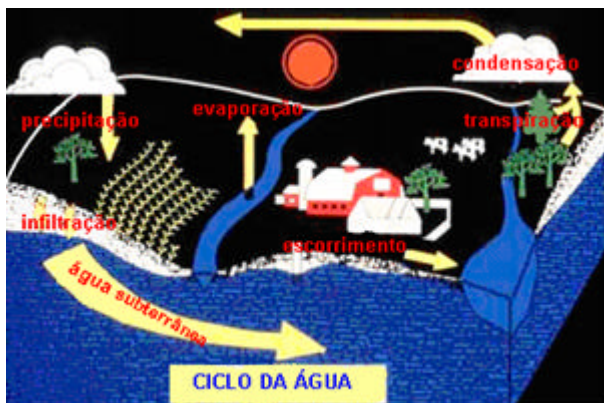


Figura 1. Esquema do ciclo da água
(Adaptado de Fetter, 1994. <http://www.uwsp.edu>)



Figura 2. A água subterrânea
(Adaptado de Fetter, 1994. <http://www.uwsp.edu>)

1.2.1.1. Armazenamento da água subterrânea nos aquíferos

Se o solo for permeável, a maioria da água infiltra-se verticalmente sob a influência da gravidade. A água subterrânea é armazenada nos espaços subsuperficiais abaixo do lençol freático (Figura 2). O material geológico que armazena, transmite e alimenta as captações de água subterrânea (furos e poços) é designado por aquífero. Um aquífero é uma formação geológica porosa que acumula e transmite água em quantidades suficientes de forma a servir como fonte de água para o uso humano (Todd, 1967 in Hillel, 1980). Alguns aquíferos consistem em sedimentos grosseiros não consolidados e outros de rochas ou formações vulcânicas fissuradas (depósitos de basaltos). Uma formação, que em contraste com um aquífero, nem contém nem transmite quantidades significativas de água designa-se por aquífugo ou aquífero marginal (por exemplo, uma formação consistindo em rocha impermeável, como o granito). Para se considerar aquífero, este tem que ser uma formação ou corpo geológico que contém água e a pode ceder em quantidades economicamente aproveitáveis (Mendonça *et al.*, 2000).

Existem três tipos principais de aquíferos:

- aquíferos não confinados;
- aquíferos confinados (ou artesianos);
- aquíferos suspensos (ou elevados).

Um aquífero não confinado (Figura 3), também designado por lençol freático, não tem camadas confinadas entre a zona de saturação e a superfície do solo. É um aquífero em que o nível de água é livre de flutuar, periodicamente, tanto para cima como para baixo, até atingir um equilíbrio. Os lençóis freáticos podem atingir níveis próximos da superfície do solo e em determinados períodos e locais atingir ou mesmo passar acima daquela. Tipicamente, o solo mantém-se perto de não saturado até determinada profundidade (designada por zona não saturada, ou zona de arejamento), por baixo da qual se encontra uma condição de saturação conhecida por zona saturada. Se um furo for feito num aquífero não confinado, o nível de água atingirá o lençol freático que é a parte superior da zona de saturação, até um equilíbrio em que a pressão da água subterrânea iguala a pressão atmosférica. Uma vez que este tipo de aquífero é recarregado directamente a partir da zona não saturada, situada acima dele, é muito vulnerável à contaminação a partir das actividades agrícolas.

Um aquífero confinado (Figura 4) está coberto por uma camada confinante ou aquitardo (*aquitard*, em inglês), que é um material geológico com pouca ou nenhuma permeabilidade, ou condutividade hidráulica (Mendonça *et al.*, 2000). Esta camada não permite que a água passe através dela, ou então, a que passa tem uma velocidade extremamente baixa. Muitas vezes, estas camadas são compreendidas por argila ou rochas tais como o xisto. Esta barreira ao movimento de água é, *per si*, também uma barreira ao movimento em profundidade dos compostos poluentes.

Frequentemente, a água contida num aquífero confinado está sob pressão, que pode ser suficiente para a trazer até à superfície quando é feita uma perfuração (furo artesianos) através da camada

confinante. O nível que a água atinge é designado como superfície potenciométrica (similar à toalha freática nos aquíferos não confinados). Se este nível estiver acima da superfície do solo, quando for feito um furo artesiano, este jorrará água sem a necessidade de se usar uma bomba.

Relativamente aos problemas de poluição, as toalhas freáticas superficiais, confinadas, podem actuar como uma barreira à contaminação das águas subterrâneas mais profundas. Por um lado, não deixando infiltrar a água, devido à camada confinante, por outro, devido às variações da toalha freática, que saturando a camada mais superficial do solo pode originar situações de anaerobiose propícias à não decomposição da matéria orgânica, com a consequente acumulação de carbono no solo, substrato ideal para o desenvolvimento de bactérias desnitrificantes responsáveis pela redução do nitrato a formas gasosas de azoto. Wutscher (1998), numa avaliação da contaminação em dois aquíferos na Florida, verificou que uma toalha freática superficial, confinada por uma camada de argila na parte inferior, não permitia a “passagem” para os aquíferos mais profundos e permitia o desenvolvimento de condições de desnitrificação reduzindo, assim, a contaminação das águas subterrâneas, mais profundas, pelo nitrato.



Figura 3. Aquífero não confinado ou lençol freático
(Adaptado de <http://www.uwsp.edu>)

Um aquífero elevado, ou suspenso (Figura 5), é uma zona saturada dentro de uma zona não saturada que se encontra sobre uma camada confinante. Este tipo de aquífero forma-se acima da toalha freática. Podem fazer-se captações de água de um aquífero elevado, contudo têm produções muito baixas e dependentes das flutuações sazonais do nível da água, que varia com a quantidade de chuva.

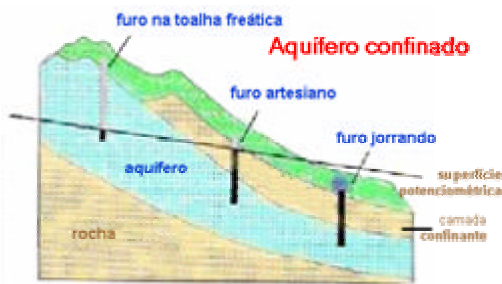


Figura 4. Aquífero confinado
(Adaptado de <http://www.uwsp.edu>)

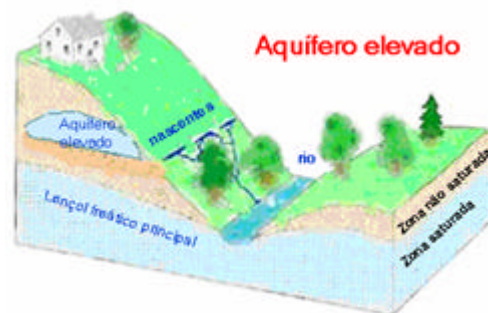


Figura 5. Aquífero elevado ou suspenso
(Adaptado de <http://www.uwsp.edu>)

1.2.1.2. O movimento da água subterrânea

Existem três forças principais que actuam sobre a água contida na zona saturada e não saturada. A mais importante é a gravidade, que puxa a água no sentido descendente; a segunda é a pressão externa, que é representada pela pressão atmosférica actuando na zona não saturada e a combinação da pressão atmosférica e o peso da camada de água que está sobre a zona saturada, que cria uma

pressão hidrostática; a terceira é a atracção molecular, que induz a adesão da água à superfície das partículas (Fetter, 1994).

A água subterrânea move-se de zonas mais elevadas ou de maior pressão (zonas de recarga) para zonas de baixa elevação ou pressão, sendo desta forma que a água subterrânea é libertada nos cursos de água, lagos, pantanais ou nascentes (zonas de descarga). A direcção do fluxo da água subterrânea normalmente faz-se através da topografia da superfície do solo.

Existem alguns factores que afectam o movimento da água subterrânea tais como, a *pressão hidráulica*, o *gradiente hidráulico* e a *velocidade* que é baseada na Lei de Darcy. Outros factores determinantes são as *propriedades do solo e do aquífero*, o *tipo de aquífero*, a *geologia* e a *topografia* (Hillel, 1980).

1.2.1.2.1. A Lei de Darcy

Darcy, em 1856, constatou nos seus estudos do movimento da água na areia (Figura 6), que o fluxo de água que atravessa um tubo é proporcional à diferença na altura da água entre as duas extremidades do tubo e inversamente proporcional ao comprimento do tubo (Hillel, 1980). Também demonstrou que o fluxo de água era proporcional a um coeficiente, K, que é designado por condutividade hidráulica e que é definido pela capacidade que um meio poroso tem em transmitir a água:

$$Q \sim h_A - h_B \text{ e } Q \sim 1/L \text{ e } Q \sim K$$

onde,

Q = fluxo de água em $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$

h_A = altura da água na extremidade A do tubo

h_B = altura da água na extremidade B do tubo

K = condutividade hidráulica em $\text{m} \cdot \text{dia}^{-1}$

A lei de Darcy é o resultado da seguinte equação (Hillel, 1980):

$$Q = -K \cdot A \cdot (dh/dl)$$

onde,

A = área da secção em m^2

dh = distância entre o nível da entrada e da saída de água

dl = comprimento da secção do solo, entre o nível de entrada e de saída da água

dh/dl = gradiente hidráulico

(o sinal negativo indica que o fluxo é na direcção da menor pressão hidráulica)

Embora a Lei de Darcy tenha sido baseada só em movimentos lentos da água subterrânea em aquíferos confinados, a maioria das leis (equações) desenvolvidas para outros tipos de aquíferos resultaram da equação de Darcy.

Baseado no trabalho de Darcy, pode estimar-se a velocidade da água (V). A velocidade é calculada usando a *condutividade hidráulica* (K), a *porosidade* (n) e o *gradiente hidráulico* (dh/dl) (Candela *et al.*, 1998):

$$V = (K/n) \cdot (dh/dl)$$



Figura 6. Esquema da experiência de Darcy
(Fonte: <http://www.uwsp.edu/water/portage/undrstnd/gwmove.htm>)

1.2.1.2.2. Armazenamento, fluxo e transporte da água na zona não saturada

Na zona não saturada existem dois parâmetros a ter em consideração: o teor volumétrico de água e a razão de saturação (Hillel, 1980). A condutividade hidráulica na zona não saturada é função da pressão hidráulica (Ψ) logo, a descrição do movimento da água passa, em primeiro lugar, pela quantificação daquele último parâmetro no perfil do solo (material poroso).

A pressão hidráulica na zona não saturada geralmente toma o sinal negativo, porque a água é retida sob tensão. A tensão de água no solo é expressa em unidades de pressão (bar) enquanto que pressão hidráulica é expressa em unidades de comprimento ($\Psi = P/\rho \cdot g$), onde P é a tensão de água no solo, ρ é a densidade da água e g a constante de aceleração da gravidade. A pressão hidráulica está relacionada com o teor de água no solo através das curvas características de água no solo em função da textura do mesmo (Hillel, 1980).

Aquele autor menciona que o princípio bem conhecido do fluxo da água subterrânea, enunciado pela lei de Darcy, que refere que o fluxo de água (Q , $\text{cm} \cdot \text{dia}^{-1}$) é proporcional à condutividade hidráulica (K , $\text{cm} \cdot \text{dia}^{-1}$) e ao gradiente hidráulico (i) é também aplicado, com um grande ajustamento, na zona não saturada.

Na parte superior da zona não saturada o fluxo de água pode variar rapidamente tanto no espaço como no tempo em resultado das entradas de água (precipitação e rega) à superfície. Na região intermédia da zona não saturada, aquelas flutuações no fluxo desaparecem e a admissão de um fluxo de água constante torna-se mais apropriado, só que em condições de não saturação. A longo prazo, este fluxo de água constante é, de facto, igual à taxa de recarga da água subterrânea (Hillel, 1980). O fluxo de água transitório na parte superior da zona não saturada ocorre em três fases sucessivas e diferentes (Candela *et al.*, 1998): a fase de infiltração, que ocorre quando há precipitação ou rega; a fase de redistribuição, quando o teor de água, na zona húmida, diminui gradualmente em virtude da água se deslocar para zonas mais profundas ou deixa o perfil do solo devido ao fenómeno de evaporação; a fase estática, quando o fluxo de água no solo se aproxima de zero e os fluxos evidentes são devidos à evaporação ou à absorção pelas plantas.

1.2.1.3. Propriedades do solo e dos aquíferos e o seu efeito na água subterrânea

Geralmente, designa-se como solo a camada mais à superfície da crosta terrestre. O solo comporta-se como um filtro natural que retira muitas substâncias que vão misturadas com a água. Contudo, a água transporta determinados contaminantes para os aquíferos. As quantidades da recarga de água subterrânea, armazenamento, descarga como a extensão da contaminação da água subterrânea, dependem das propriedades do solo, tais como (Candela *et al.*, 1998):

- a textura (tamanho do grão, classificação granulométrica, classificação das séries de solos);
- a porosidade;
- a produção específica;

- a permeabilidade;
- a capacidade de atenuação (dependente da capacidade filtrante do solo).

I.2.1.3.1. Textura do solo

O solo, nomeadamente a terra fina, é uma mistura de três fracções: areia (de maior dimensão); limo e argila (de menor dimensão). A classificação destas três fracções é baseada no diâmetro das partículas. A proporção relativa das fracções areia, limo e argila, num solo em particular, determina a sua textura. O triângulo de Attenberg dá-nos a designação da textura, a qual é baseada nas percentagens das fracções areia, limo e argila da amostra de solo (Botelho da Costa, 1985).

A infiltração da água ao longo do perfil e, conseqüentemente, o transporte de contaminantes dissolvidos e, posterior, contaminação dos aquíferos, além de dependerem da aceleração da gravidade, estão também dependentes da textura do solo. Este facto está bem documentado por diversos autores (Lewan, 1994; Beckwith *et al.*, 1998; Dou e Alva, 1998; Lord e Mitchell, 1998; Paramasivan e Alva, 1998; Riga e Charpentier, 1999). Por exemplo, Wutscher (1996) refere, num estudo de avaliação da composição química da água de diferentes captações localizadas em pomares de citrinos, que as águas das captações localizadas em solos arenosos bem profundos apresentavam concentração de nitrato entre 84 e 195 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ e as águas de captações localizadas em solos arenosos sobre argila tinham concentração de nitrato inferior a 45 mg.L⁻¹ de NO₃⁻.

I.2.1.3.2. Porosidade

A forma e arranjo das partículas condicionam a porosidade do solo, definida pela quantidade de ar entre as partículas do solo. A porosidade dos solos ou dos materiais geológicos é a razão do volume do espaço poral numa unidade de material (V_{poros}) e o volume total desse material (V_{total}). A porosidade é geralmente expressa em percentagem e a equação matemática da porosidade (n) tem a seguinte forma (Hillel, 1980):

$$n = (V_{\text{poros}} / V_{\text{total}}) \times 100$$

Devem ser retidos três pontos importantes: nem todas as partículas são esféricas, nem só o diâmetro da partícula afecta a porosidade e o arranjo das partículas de solo tem um papel importante na porosidade. Em geral, nos solos com poros de maior dimensão, a água movimenta-se sob a acção da gravidade, com maior velocidade.

I.2.1.3.3. Produção específica

A *produção específica* (PE) é a razão entre o volume de água que drena numa rocha saturada devido à gravidade (V_{drenado}) e o volume total de rocha (V_{total}). A equação matemática da produção específica é a seguinte (Hillel, 1980):

$$PE = (V_{\text{drenado}} / V_{\text{total}}) \times 100$$

Nem toda a água armazenada nos poros se torna parte da água subterrânea. Tal como a água adere a um vidro, também adere às partículas de solo devido à tensão superficial, coesão ou adesão (Hillel, 1980; Botelho da Costa, 1985). Como as moléculas de água formam uma película fina à volta da partícula, a produção específica é menor que a porosidade.

Tal como a porosidade, a produção específica é influenciada pelo tamanho das partículas do solo. Uma amostra de solo com partículas menores (ex. um solo argiloso) terá uma menor produção específica do que um solo arenoso. A argila tem uma maior superfície específica do que a areia, por conseguinte, uma maior quantidade de água ficará aderente à superfície das partículas de argila.

I.2.1.3.4. Permeabilidade

O volume de poros e a interconectividade dos espaços ajudam a determinar a permeabilidade, onde a forma e o arranjo das partículas têm um papel importante. A *permeabilidade* é uma medida da capacidade do solo, ou da rocha, em transmitir a água. Hillel (1980) refere que muitas vezes é usada a expressão *condutividade hidráulica* nas discussões sobre a água subterrânea e as propriedades dos aquíferos. A condutividade hidráulica simplesmente assume que a água é o fluido que se move através do solo ou da rocha. A água pode infiltrar-se entre os poros e fracturas na rocha. Quanto mais fissuras tiver mais permeável é o material. Contudo, quanto maior a heterogeneidade de partículas por diferença de tamanhos, menor é a permeabilidade devido às partículas mais pequenas irem ocupar o espaço poral entre as partículas de maior diâmetro (Hillel, 1980).

A água movimenta-se mais rapidamente nas areias e em solos fortemente agregados, onde os agregados actuam como se de grãos de areia se tratassem. Por outro lado, os solos argilosos têm baixa permeabilidade devido ao menor tamanho das partículas associadas a grandes superfícies, resultando numa maior fricção. Estes espaços porais também não estão bem conectados entre si, uma vez que a argila muitas vezes cria camadas confinantes sub superficialmente (Hillel, 1980).

Em rochas com fracturas, o tamanho destas, o grau de inter conectividade e a quantidade de espaços porais resultam numa maior permeabilidade. As rochas no estado cristalino estão, geralmente, associadas a baixas permeabilidades, enquanto que o material vulcânico pode ter elevada permeabilidade se existirem fissuras (vazios) grandes e bem conectadas (<http://www.uwsp.edu>).

I.2.1.3.5. Capacidade de filtração do solo

As propriedades do solo tais como a profundidade, a textura e a permeabilidade determinam a taxa de recarga da água subterrânea, como também a protecção contra a contaminação daquela. Factores de superfície, tais como a topografia, a geologia e a vegetação conjuntamente com as propriedades do solo determinam a potencial contaminação da água subterrânea. O solo actua como um filtro natural. Neste contexto, a filtração significa muito mais do que a captação de partículas sólidas. A filtração também significa a adsorção/retenção de substâncias químicas ou dissolvidas à superfície das partículas do solo, transformando alguns compostos químicos através dos processos microbiológicos e retardando o movimento das substâncias.

A capacidade do solo em minimizar a quantidade, ou reduzir a severidade com que a água subterrânea é contaminada, é designada por *atenuação do solo* (Candela *et al.*, 1998). Esta capacidade passa pela retenção, no solo, dos elementos essenciais às culturas, imobilização dos metais que possam, por exemplo ser aplicados ao solo através de lamas de depuração (urbanas e/ou industriais), remoção de bactérias contidas nos resíduos animais ou humanos.

Contudo, a capacidade do solo em filtrar contaminantes é limitada. A atenuação dos contaminantes no solo depende do movimento da água através das duas camadas mais superficiais do solo (horizontes A e B), que constituem o *solum*, a uma taxa que assegure o máximo de contacto entre a água que se infiltra no solo e que contém os contaminantes e as partículas daquele. Solos muito profundos, de textura fina a mediana, são os que terão uma maior capacidade de atenuação; ao contrário, os solos de materiais mais grosseiros são os que removem menos contaminantes, uma vez que a água se move mais rapidamente, reduzindo o tempo de contacto entre aquela e as partículas do solo.

I.3. O AZOTO NO AMBIENTE – CICLO BIOGEOQUÍMICO

O azoto existe sob diversas formas, com diferentes estados de oxidação, intimamente associadas à actividade biológica e estão fortemente dependentes do tipo e quantidade de *biota* presente. No processo de oxidação, os compostos azotados podem ser convertidos em gás (N_2), ou em nitrito (NO_2^-) e finalmente em nitrato (NO_3^-). Nas culturas alagadas, como acontece nos arrozais, o azoto orgânico é transformado em amoníaco e, devido à ausência de oxigénio, o nitrato não se forma. Nestas situações, o ião nitrato fornecido pelos fertilizantes pode ser rapidamente transformado no amoníaco e, dependendo das condições de pH, por exemplo, ser volatilizado na forma de amoníaco (NH_3), ou se existirem substratos orgânicos suficientes e as bactérias apropriadas, o ião nitrato pode ser reduzido a N_2 e libertado para a atmosfera.

A presença de azoto no solo e nas águas subterrâneas pode ser atribuída tanto a causas antropogénicas como naturais. As causas naturais incluem o azoto na forma de amoníaco na água da chuva e a fixação de azoto atmosférico por bactérias. A atmosfera é um reservatório muito grande de azoto, sob a forma de gás, acessível só aos microrganismos e associações simbióticas no solo com a capacidade específica de fixar aquele elemento. Pequenas quantidades são introduzidas pela actividade vulcânica, descargas eléctricas da atmosfera e por radiação ionizante e introduzidas na crosta pela precipitação. As contribuições antropogénicas do azoto resumem-se à utilização de fertilizantes e da própria água de rega.

As várias transformações do azoto que ocorrem na atmosfera, no solo e nos organismos vivos e mortos dão corpo ao conhecido ciclo do azoto (Figura 7). Este é um conjunto de transformações que podem ocorrer sequencial ou alternadamente, salientando-se, por exemplo, a absorção do azoto amoniacal pelas plantas, ou a imobilização desta mesma forma na matéria orgânica do solo ou, ainda, a nitrificação do mesmo azoto amoniacal em azoto nítrico, que pode ser absorvido pelas plantas ou ficar sujeito a processos de perda por lixiviação ou desnitrificação. As principais entradas de azoto são feitas através dos fertilizantes, minerais e/ou orgânicos, por fixação biológica e por deposição atmosférica. As saídas de azoto mais relevantes ocorrem através dos produtos que saem da exploração e das perdas que vão afectar a qualidade da água, do solo e da atmosfera.

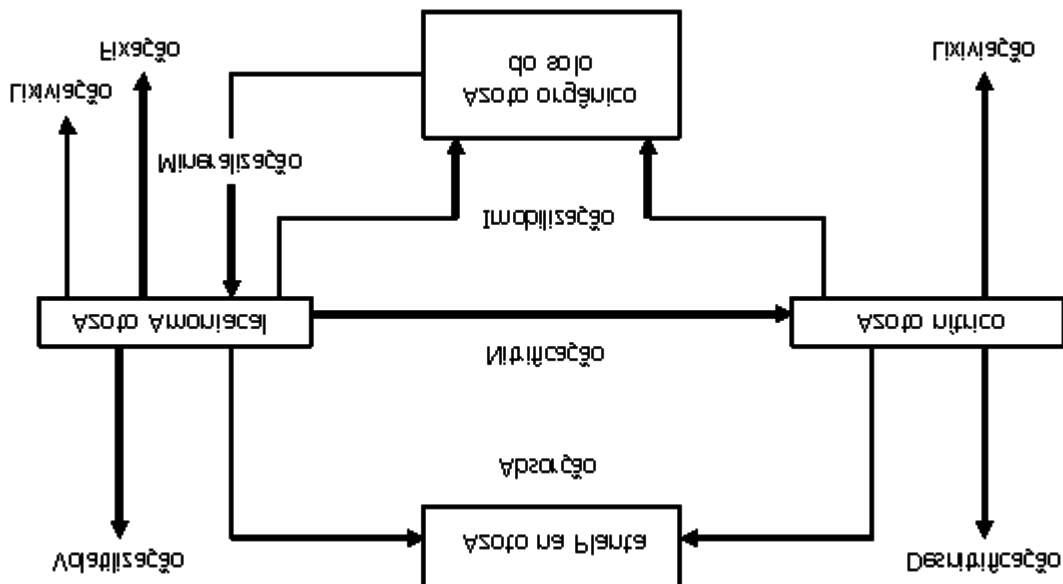


Figura 7. Esquemática do ciclo biogeoquímico do azoto. Adaptado de Recous (2001)

O azoto é o elemento mais abundante na atmosfera, constituindo perto de 80% do ar que respiramos. O azoto gasoso pode ser encontrado sob diversas formas, tais como o azoto molecular (N_2), o óxido nitroso (N_2O), o óxido nítrico (NO), o dióxido de azoto (NO_2) e o amoníaco (NH_3) (Haller *et al.*, 1997). Alguns destes gases reagem rapidamente com a água da chuva produzindo iões em solução, como o

nitrato (NO_3^-) e o amoníaco (NH_4^+). Estes podem vir a fazer parte da composição do solo, ou mesmo das águas subterrâneas. Na atmosfera, as fontes mais importantes de nitrato incluem as reacções causadas pela luz, a oxidação fotoquímica na estratosfera, a oxidação química do amoníaco, a produção no solo de NO por processos microbiológicos e a combustão dos combustíveis fósseis. O NH_4^+ existente na atmosfera pode ter origem no fabrico dos fertilizantes, na decomposição anaeróbia da matéria orgânica, na decomposição bacteriológica da matéria orgânica e na queima de carvão (Haller *et al.*, 1997). As actividades humanas têm um importante papel nos níveis destes compostos existentes, tanto nas águas da chuva como na atmosfera.

O NH_4^+ pode sofrer o processo de nitrificação, que é uma reacção de oxidação, que o converte em NO_3^- . Através deste mecanismo, o azoto existente sob a forma de NH_4^+ , que foi oxidado a NO_3^- , pode ser libertado na atmosfera (Berner e Berner, 1987). O nitrato pode ser convertido em azoto elementar através do processo de desnitrificação. Este pode ocorrer muitas vezes no solo através da actividade de bactérias desnitrificantes que reduzem o nitrato.

Em resumo, o ciclo do azoto é muito complexo, devido essencialmente:

- às diversas interacções que ocorrem entre os processos microbiológicos no solo, que regulam os fluxos e as formas de azoto no solo;
- às diferenças entre as propriedades físico-químicas do solo e das plantas, que afectam a absorção por parte destas;
- aos efeitos das diversas práticas agrícolas que afectam os processos bioquímicos do azoto no solo, através do maior arejamento provocado pelas mobilizações do solo, ou porventura de menores condições de alagamento provocadas pelas metodologias de rega e/ou ausência de precipitação.

1.3.1. O azoto nos processos físicos, químicos e biológicos no solo

1.3.1.1. Processos de transformação e reciclagem do azoto no solo

A acção simultânea dos processos inerentes à dinâmica do azoto inorgânico no solo fazem diminuir ou aumentar o azoto amoniacal e o nítrico a velocidades dependentes das características do solo, das condições climáticas e da actividade microbiana do solo. Consequentemente, ocorrem fenómenos de competição, entre os diversos processos, para o azoto aplicado e a disponibilidade do azoto veiculado pelos fertilizantes para as culturas nunca corresponde à totalidade da quantidade aplicada. Recous (2001) refere que em alguns trabalhos de investigação, realizados por diversos autores, com a aplicação de diferentes fertilizantes na cultura de trigo (*Triticum aestivum* L.), demonstraram que:

- as formas químicas do azoto variam rapidamente com o tempo: todo o azoto aplicado através da ureia ou do nitrato de amónio sofre o processo de nitrificação após um período compreendido entre duas a quatro semanas depois da aplicação. Esta observação é devido aos processos de hidrólise da ureia e de nitrificação. A taxa de nitrificação pode atingir, em condições de campo, entre 2 a 3 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ de N a temperatura média do solo na ordem dos 10 °C;
- o azoto veiculado pelos fertilizantes pode ser transferido para as camadas do solo mais profundas quando a quantidade e o movimento da água em profundidade aumenta (início do Outono e Inverno);
- a disponibilidade do azoto no solo, proveniente dos fertilizantes, decresce rapidamente num período de poucas semanas; isto pode ser devido à magnitude dos diferentes processos a que está sujeito, tais como a absorção pelas plantas, a imobilização microbiana e as perdas por emissão de gases que, simultaneamente, fazem diminuir a quantidade de azoto mineral do solo.

Nalguns países, onde a pecuária tem elevada importância económica, as entradas de azoto através dos dejectos excretados pelos animais pode rondar os 30% do total de azoto aplicado às culturas (Watson, 2001). Geralmente, a eficiência de utilização do azoto pelas plantas, proveniente da aplicação de estrumes, é baixa devido, em grande parte, às perdas daquele elemento para a atmosfera (amoníaco e óxidos de azoto). Por outro lado, a proporção do azoto excretado está dependente do tipo de animal e da concentração e forma do azoto nas rações. Watson (2001) refere que o gado bovino para leite geralmente excreta 75 a 80% do azoto que consome, o ovino 85 a 95% e o bovino para carne excreta 90 a 95%. O teor em azoto das fezes e da urina depende também do N contido na pastagem e tem importância ambiental. A maior parte do azoto nas fezes está na forma

orgânica e é relativamente imóvel, enquanto que o azoto na urina encontra-se na forma de ureia. A rápida hidrólise da ureia, no percurso da urina, pode resultar em alguma perda sob a forma de amoníaco, antes da ureia ser convertida em outras formas solúveis e móveis de azoto no solo. A distribuição não uniforme dos excrementos azotados, pelo gado nas pastagens, pode levar à formação de pontos quentes (*hot spots*) e corresponder a uma aplicação equivalente de 400 a 2000 kg.ha⁻¹ de N na área afectada (Jarvis *et al.*, 1995), originando perdas consideráveis daquele nutriente.

A reciclagem de nutrientes pode ocorrer substancialmente através da decomposição dos sistemas radiculares das culturas e estes resíduos aumentam com o incremento intensivo do cultivo. A quantidade de material verde e de raízes que se decompõem é difícil de quantificar no local. Por sua vez, a decomposição destes materiais depende da actividade microbiana do solo, a qual é influenciada por certos factores tais como as práticas de cultivo (maior ou menor mobilização do solo), as condições climáticas, o pH do solo e as espécies vegetais presentes.

I.3.1.1.1. Mineralização/imobilização

A mineralização caracteriza-se pela formação de azoto amoniacal a partir da decomposição da matéria orgânica do solo devido, principalmente, às enzimas extracelulares libertadas pelos microrganismos do solo. A imobilização funciona no sentido inverso, através da formação de compostos orgânicos complexos na biomassa microbiana, com a assimilação de azoto nítrico e amoniacal durante a oxidação dos substratos orgânicos disponíveis, sendo um dos possíveis destinos do azoto veiculado pelos fertilizantes (Recous, 2001). O balanço entre a mineralização e a imobilização é influenciado pelas condições ambientais e pela adição de materiais orgânicos ao solo. Materiais orgânicos ricos em azoto, com uma razão C/N baixa, favorecem a mineralização. Nestes incluem-se os dejectos animais, os resíduos de culturas leguminosas, os fertilizantes orgânicos baseados em sangue seco e outras proteínas, as lamas de depuração e os resíduos orgânicos resultantes de diversas actividades do Homem. Materiais com baixo conteúdo de azoto, tendo razões C/N elevadas, tais como as palhas dos cereais, favorecem a imobilização, já que estes materiais contêm pouco azoto para satisfazer as exigências da população microbiana responsável pela sua decomposição.

A mineralização da matéria orgânica é um dos principais processos capaz de disponibilizar o azoto às plantas e a falta de conhecimento da sua importância nos sistemas agrícolas pode levar à obtenção de eficiências de utilização do azoto menores e a excessivas perdas deste nutriente para o ambiente (Trindade *et al.*, 2001). A mineralização é influenciada pela temperatura, pH, estrutura, textura, arejamento e humidade do solo, composição do material orgânico e as práticas agrícolas. É um processo difícil de quantificar em condições de campo. Alguns autores têm calculado a mineralização líquida utilizando incubações de solo em laboratório (Watson, 2001) e em incubações de solo *in situ*, tais como Hatch *et al.* (1990, 1991), Gill *et al.* (1995) e Trindade *et al.* (2001) referem. Hatch *et al.* (1990, 1991) e Gill *et al.* (1995) determinaram, taxas de mineralização da ordem de 400 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ de N em solos com pastagens, enquanto Trindade *et al.* (2001) determinaram taxas de mineralização da ordem de 224 kg.ha⁻¹.ano⁻¹.

Os estudos sobre a mineralização líquida de azoto dão-nos informações sobre as alterações gerais do ciclo do azoto, mas não dão qualquer informação sobre os mecanismos de mineralização-imobilização, que só podem ser estudados com técnicas utilizando isótopos estáveis e sem emissão de radiações aos sistemas biológicos que se estudem, como é o caso do ¹⁵N. As taxas brutas de mineralização do azoto (produção de NH₄⁺) e de imobilização e nitrificação (consumo de NH₄⁺) podem ser calculadas através da velocidade de diluição do ¹⁵N nos reservatórios de NH₄⁺ enquanto o ¹⁴N orgânico é mineralizado em ¹⁴NH₄⁺ e através da variação do tamanho do reservatório total de NH₄⁺ (Watson, 2001). A nitrificação bruta e consumo de NO₃⁻ são determinados de uma maneira similar com a aplicação de ¹⁵NO₃⁻ no solo. Contudo, Watson (2001) refere que estas determinações são baseadas em certos pressupostos que podem não ser sempre válidos. Um deles é que há uma mistura uniforme da quantidade adicionada com a existente no reservatório mineral de azoto do solo. Aquela autora refere, ainda, um estudo onde se observou um consumo preferencial do ¹⁵NH₄⁺ e ¹⁵NO₃⁻ pelos microrganismos do solo levando a uma sobre avaliação das taxas de transformação do azoto, devido a uma maior taxa de declínio do ¹⁵N.

A realização de estudos com a utilização do ^{15}N tem, no entanto, a grande desvantagem do elevado preço deste isótopo e a produção de fertilizantes marcados ser limitada (Carranca, 2000). Adicionalmente, a determinação analítica do ^{15}N exige equipamento de custos elevados e as técnicas de determinação precisam ainda de ser aperfeiçoadas pois a determinação de concentrações baixas de azoto marcado é difícil.

Tal como o azoto resultante da mineralização da matéria orgânica do solo, o azoto adicionado através dos fertilizantes entra no processo de mineralização-imobilização cujas taxas são principalmente determinadas pela capacidade de imobilização e pela disponibilidade deste elemento no solo. A capacidade de imobilização é determinada pela disponibilidade de substratos orgânicos para a microbiota. A disponibilidade de azoto resulta do balanço entre a taxa de aplicação dos fertilizantes azotados e a competição no tempo e no espaço com outros processos que envolvam a diminuição das suas formas inorgânicos no solo. As maiores fontes de carbono orgânico no solo são os sistemas radiculares das culturas, através da exsudação e decomposição das raízes, associados aos resíduos das culturas que são deixados no solo (Recous, 2001). A decomposição do carbono é geralmente limitada pela disponibilidade de azoto mineral para a microbiota, resultando na acumulação de resíduos não decompostos, que criam um potencial de imobilização do azoto (Tabela 2). A decomposição dos resíduos orgânicos é também dependente do tamanho das partículas do solo. Aita *et al.* (1997) constataram, numa pesquisa com utilização de isótopos de carbono e de azoto, que o ^{13}C acumulou preferencialmente na fracção do solo com partículas com tamanho inferior a $50\ \mu\text{m}$.

Tabela 2. Estimativa do potencial de imobilização anual do azoto em solos cultivados com trigo de Inverno (Fonte: Recous, 2001)

Resíduo	N aplicado kg.ha ⁻¹	C aplicado kg.ha ⁻¹	C/N	Potencial de imobilização do N kg.ha ⁻¹
Palha	35	3500	100	120
Raízes	10	600	60	20
Exsudados	20	1500	75	110
Total	65	5600	-	250

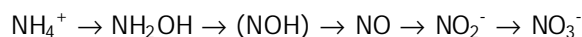
A imobilização do azoto pode ser aumentada com a adição de azoto inorgânico. A quantidade de azoto mineral pode ser um factor limitativo na decomposição do material orgânico. Quando o azoto é limitativo, a razão da imobilização, dada pela razão $N_{\text{imobilizado}}/C_{\text{decomposto}}$, é baixa. Jensen e Ambus (2000) referem que a utilização dos resíduos culturais com elevada razão C/N pode ser uma ferramenta no controlo dos processos de mineralização-imobilização do azoto e assim controlar as perdas daquele nutriente. Contudo, a quantidade de azoto que é imobilizada não só depende da quantidade disponível de azoto como da quantidade disponível de carbono. Deste modo, se for aplicada uma maior quantidade de azoto na forma inorgânica, este irá contribuir na decomposição dos resíduos orgânicos existentes no solo, demonstrando que as dinâmicas do azoto e do carbono estão muito ligadas no solo e determinam o destino quer do azoto existente no solo, quer do que se aplica através dos fertilizantes.

A imobilização do azoto veiculado pelos fertilizantes está inerente aos processos que ocorrem no solo com aquele elemento e o resultado efectivo é de que o azoto aplicado pelos fertilizantes nunca é utilizado pelas plantas na sua totalidade. Hart *et al.* (1986), quando o azoto aplicado através dos adubos é imobilizado em vez do azoto existente no solo, designam este processo por efeito de substituição. No entanto, o azoto mineral que é imobilizado em formas orgânicas continua no sistema solo-planta, não estando definitivamente perdido como acontece com a maioria do azoto que é libertado sob a forma gasosa para a atmosfera, ou lixiviado em formas muito solúveis para zonas mais profundas do solo e inacessíveis às raízes das plantas. Deste modo, a imobilização microbiana compete com as plantas pelo azoto a curto prazo e contribui para a reserva de azoto do solo a um prazo mais longo.

Recous (2001) realça que nem o tipo de solo nem a competição com a absorção pelas plantas têm efeito assinalável na quantidade imobilizada de azoto que é veiculado pelos adubos. Refere ainda que a gestão da fertilização tem pouco efeito na quantidade de azoto, veiculado pelos fertilizantes, que é imobilizado devido ao facto da disponibilidade de carbono para os microrganismos do solo não variar muito entre sistemas de cultivo muito similares, tais como em situações de culturas aráveis, de lavouras de enterramento dos resíduos da cultura anterior e sem aplicação de estrumes.

I.3.1.1.2. Nitrificação

A nitrificação é o processo de oxidação do azoto amoniacal a azoto nítrico efectuado por bactérias do solo em condições aeróbias em que os iões de hidrogénio são libertados com o consequente decréscimo no valor de pH e cuja sequência é a seguinte (Santos, 1991; Watson, 2001):



Nitrosomonas spp. são bactérias responsáveis pela oxidação do azoto amoniacal (N-NH₄) em azoto na forma de nitrito (N-NO₂) e *Nitrobacter* spp. pela oxidação do N-NO₂ a azoto na forma de nitrato (N-NO₃). A nitrificação é um passo importante na transformação de formas relativamente imóveis de azoto, tal como o NH₄⁺ mineralizado dos excrementos, resíduos orgânicos (vegetais e animais), ou da matéria orgânica do solo, numa forma mais móvel que é o NO₃⁻, que pode ser perdida tanto por desnitrificação como por lixiviação. A velocidade da nitrificação é dependente da quantidade de ar, do teor de água, do pH e da temperatura do solo, da disponibilidade de substratos orgânicos e das populações apropriadas de microrganismos (Santos, 1991).

Em pastagens extensivas o azoto amoniacal tende a existir em maiores quantidades do que o azoto nítrico (Watson, 2001), no entanto, a entrada de elevadas quantidades de azoto tem resultado em diminuições na razão entre o NH₄⁺ e NO₃⁻ (Jarvis e Barraclough, 1991). Pensa-se que a dominância do NO₃⁻, em situações de elevadas aplicações de fertilizantes azotados, seja devido a uma maior competição entre os microrganismos nitrificantes com as plantas e a absorção microbiana de NH₄⁺. Watson (2001) refere que o número e/ou a actividade dos microrganismos nitrificantes é aumentada com o aumento das quantidades de azoto aplicado e com o aumento do número de mobilizações do solo. Este tipo de situações pode ter implicações ambientais relativas à maior quantidade de azoto que pode ocorrer nos solos e, assim, estar potencialmente uma maior quantidade de azoto nítrico disponível para os fenómenos de perdas, tanto por lixiviação como por emissão de N₂O e NO_x para a atmosfera.

A nitrificação, especialmente a oxidação do nitrito a nitrato, é inibida por elevadas concentrações de azoto amoniacal em combinação com elevado pH do solo, uma vez que *Nitrobacter* é mais sensível à presença de sais de amónio sob condições de alcalinidade do solo do que *Nitrosomonas*, que é responsável pela oxidação do NH₄⁺ a NO₂⁻ (Santos, 1991).

I.3.1.2. Entradas do azoto nos sistemas agrícolas

As entradas do azoto nos sistemas agrícolas ocorrem através da fixação biológica, das deposições secas (poeiras) e húmidas (precipitação), da água de rega e, principalmente, dos fertilizantes.

I.3.1.2.1. A fixação biológica do azoto

Prasad (1999) refere que a fixação biológica pode originar entradas em todo o globo terrestre na ordem dos 139 a 170 milhões de toneladas de azoto por ano.

A infecção das raízes das plantas leguminosas com a bactéria apropriada (*Rhizobium* sp. e *Bradyrhizobium* sp.) leva à formação de nódulos radiculares, que têm a capacidade de converter o azoto gasoso, atmosférico, a formas combinadas daquele elemento (Candela *et al.*, 1998). Este

processo, que pode levar à acumulação de quantidades significativas de azoto no solo, designa-se por fixação biológica do azoto atmosférico. O produto da fixação do azoto é o ião amónio, que pode ser directamente incorporado nos aminoácidos. As eubactérias aeróbias *Azotobacter* e *Beijerinckia* e a eubactéria anaeróbia *Clostridium pastorianum* são bactérias, não simbióticas, fixadoras do azoto atmosférico, obtendo o azoto do ar e a energia da decomposição dos resíduos vegetais (Botelho da Costa, 1985).

Alguns autores (Agrawal *et al.*, 1999; Lawrence e Raj, 2002; Rao, 2002) referem que a fixação biológica do azoto é um processo de biofertilização e os biofertilizantes são os organismos capazes de melhorar a fertilidade dos solos. As principais fontes de biofertilizantes são algumas bactérias, fungos e algas (Lawrence e Raj, 2002; Rao, 2002). *Azolla* é uma alga que tem uma cianobactéria em simbiose, *Anabaena*, capaz de fixar o azoto atmosférico (Lawrence e Raj, 2002) e tem sido usada durante séculos no enriquecimento dos arrozais em azoto, antes da sementeira desta cultura (Candela *et al.*, 1998). Quando o arroz (*Oryza sativa* L.) começa a crescer, domina a *Azolla*, que liberta o azoto fixado que é posteriormente absorvido e assimilado pelas plantas de arroz (Candela *et al.*, 1998). Segundo Lawrence e Raj (2002) e Wani e Lee (2002), *Azospirillum* é também uma bactéria simbiótica, que se desenvolve no sistema radicular das plantas de arroz, capaz de fixar o azoto atmosférico e solubilizar o fósforo. As fosfobactérias e os micélios de fungos (micorrizas) são também exemplos de biofertilizantes, solubilizando o fósforo existente no solo e disponibilizando-o, posteriormente, às plantas (Lawrence e Raj, 2002).

A fixação do azoto também pode ocorrer quimicamente na atmosfera numa escala menor e uma certa quantidade desta fixação ocorre na produção industrial dos fertilizantes azotados e a outra durante os processos de combustão artificiais. Contudo, cerca de 85% da fixação do azoto na Terra é de origem biológica (Candela *et al.*, 1998).

A fixação biológica do azoto atmosférico pelas leguminosas pode ser uma importante entrada de azoto nos sistemas agro-pecuários. Em muitas áreas do globo, o trevo forrageiro (*Trifolium pratense* L.), sem a aplicação de qualquer fertilizante azotado, pode fixar entre 100 a 300 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ de N, consoante o vigor da cultura (Candela *et al.*, 1998; Whitehead, 2000). O azoto fixado pelo trevo é transferido da cultura para o solo através da decomposição dos tecidos da planta ou via consumo da mesma pelo gado e posterior excreção. O azoto mineral proveniente dos fertilizantes e/ou dos excrementos interage ao ponto de reduzir a taxa de fixação de azoto pela cultura. Candela *et al.* (1998) referem que esta observação pode estar relacionada, por um lado, com a capacidade de parte do azoto mineral, proveniente dos fertilizantes, substituir o azoto proveniente do processo de fixação biológica e, por outro, aumentar a capacidade competitiva da forragem.

I.3.1.2.2. Deposições atmosféricas do azoto

Todos os solos recebem algumas entradas de azoto provenientes da atmosfera, sob a forma de deposições húmidas e secas daquele elemento. A maior parte do azoto amoniacal presente na atmosfera é resultado da volatilização do amoníaco resultante, por exemplo, dos excrementos do gado, enquanto que a maior parte dos óxidos de azoto e nitratos são derivados da combustão dos combustíveis. Em solos perto de zonas industriais e de intensiva produção de gado, as entradas de azoto atmosférico, através das deposições atmosféricas, podem ascender a valores de 50 a 80 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ (Whitehead, 2000).

I.3.1.2.3. A utilização de fertilizantes azotados

As plantas convertem a energia solar em energia química na biossíntese. Para isso, necessitam de absorver, aproximadamente, 13 elementos (N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo e Cl) a partir do solo (Prasad, 1999). Esta remoção de nutrientes leva à depleção da fertilidade do solo que acaba por se reflectir no declínio produtivo das plantas. Para contrariar esta tendência, o Homem recorre à aplicação dos nutrientes, nomeadamente do N, P e K.

Devido ao crescimento populacional, a necessidade de maiores produções aumentou, mas a área agrícola disponível *per capita* decresceu. Este panorama fez com que a utilização de fertilizantes, nomeadamente os azotados, passasse a ser a principal entrada de azoto nos sistemas agrícolas, através de uma vasta gama de fertilizantes contendo aquele elemento, quer sejam adubos, quer sejam compostos orgânicos, onde o azoto pode encontrar-se sob diferentes formas químicas a que correspondem diversos comportamentos no solo.

Os fertilizantes podem contribuir positivamente na produtividade agrícola, no entanto podem ser postos em causa através dos impactes ambientais adversos que podem originar. O principal e mais grave impacte é, certamente, a salinização e a poluição dos solos e a consequente contaminação das águas superficiais e subterrâneas, como também, por exemplo, os níveis excessivos de cádmio nos adubos fosfatados, que podem contribuir para a ocorrência de problemas para a saúde pública e animal.

A utilização de fertilizantes aumentou, aproximadamente, 300% desde 1959/60 a 1969/70, cerca de 200% na década seguinte, e 140% durante o período entre 1979/80 e 1989/90 (Bumb, 1995). De um modo geral, o aumento da utilização de fertilizantes foi acompanhado pelo aumento do uso de fertilizantes azotados, que atingiram a taxa de consumo mais elevada na década de 70, tendo baixado, em valores absolutos, na década seguinte.

Na década de 80 foram observados decréscimos da aplicação de fertilizantes azotados que, segundo Bumb (1995), foi resultado dos seguintes factores:

- os excedentes de produção e o declínio de preços que levaram a uma diminuição na procura de azoto e na consequente utilização daquele nutriente nos mercados saturados da América do Norte e da Europa Ocidental;
- as crises económicas afectaram os fornecimentos de azoto para a África e para a América Latina;
- as mudanças políticas efectuadas nos países desenvolvidos e em desenvolvimento;
- os factores climáticos, como as secas e as cheias, também afectaram a utilização dos fertilizantes azotados.

Entre 1989-1990 e 1992-1993, o uso global de azoto diminuiu em 5,6 milhões de toneladas (Bumb, 1995). Segundo este autor, a principal causa desta diminuição foi a queda vertiginosa da utilização de fertilizantes azotados na Ásia Ocidental e na Europa Oriental. A Europa Ocidental e a América do Sul contribuíram também para aquela queda. Contudo, mesmo tendo ocorrido uma queda no consumo de fertilizantes azotados na zona ocidental da Ásia, na globalidade de todo o continente asiático verificou-se o maior aumento na utilização de fertilizantes azotados entre 1980 e 1990 (Bumb, 1995; Candela *et al.*, 1998; Prasad, 1999) (Tabela 3). Candela *et al.* (1998) referem aumentos da utilização de fertilizantes em mais de 90% no continente asiático no período compreendido entre 1981 e 1991, enquanto que Prasad refere aumentos na ordem dos 74,4% para a década de 90, enquanto que na Europa e na América o consumo de fertilizantes decaiu entre 3 a 4%.

Tabela 3. Consumo de fertilizantes azotados no mundo (1960 a 1998) [Adaptado de Bumb (1995) e da *Food and Agriculture Organization (FAO)* (1999)]

Regiões	Consumo de fertilizantes azotados (milhões de toneladas)						
	1960	1970	1980	1990	1993	1996	1998
África	0,2	0,7	1,5	2,0	2,1	2,1	2,2
América do Norte	2,6	7,1	11,2	11,2	11,6	12,5	12,7
América do Sul	0,3	1,2	2,7	3,8	3,6	4,3	4,7
Ásia	1,9	6,2	19,6	35,9	39,5	44,6	46,4
Europa	3,9	9,1	14,5	15,8	11,0	13,8	14,1
Oceânia	(*)	0,1	0,3	0,5	0,6	0,8	1,1
Mundo	9,5	28,5	57,2	79,2	73,6	78,0	81,1

(*) - menos de 50.000 toneladas

Segundo Bumb (1995), as reformas económicas e políticas introduzidas após a queda do muro de Berlim causaram uma redução drástica no uso de fertilizantes azotados (e, em geral, de todos os fertilizantes) na Europa Oriental e na Ásia Ocidental. A desvalorização das moedas dos países situados

naquelas regiões, a remoção de subsídios para fertilizantes e as inflações resultaram num aumento brusco do preço dos fertilizantes. Na Polónia e na Rússia, o preço dos fertilizantes aumentou, em termos percentuais, alguns milhares durante um período de 23 anos. A retirada repentina do envolvimento governamental na distribuição dos fertilizantes quebrou os canais de distribuição dos mesmos, levando à diminuição da sua utilização, incluindo o uso dos fertilizantes azotados. A não disponibilidade de crédito adequado e de suporte técnico aos novos agricultores também afectou adversamente o uso de fertilizantes. Consequentemente, a utilização de fertilizantes azotados diminuiu cerca de 60% na Europa Oriental e 45% na Ásia Ocidental, durante 1988/1989 e 1992/1993 (Bumb, 1995). A diminuição no uso de fertilizantes azotados verificada na Europa Ocidental e na América Latina foi devido, no primeiro caso, às regulamentações de carácter ambiental, aos programas de redução das áreas de cultivo e às quotas de produção estabelecidas nos países da Comunidade Europeia; no segundo caso, o decréscimo foi consequência das reduções e mesmo remoções de subsídios em países como o México e a Venezuela, às reduções de crédito para as operações agrícolas e à desvalorização da moeda ocorrida na maioria dos países daquela região do globo.

Segundo a FAO (2000), o consumo mundial de fertilizantes em 1998 foi de 137 milhões de toneladas, dos quais perto de 82 milhões foram de fertilizantes azotados. Esta mesma fonte refere que o consumo de fertilizantes azotados na Europa Ocidental foi de 10 milhões tendo Portugal consumido perto de 248 mil de toneladas. No entanto, o consumo de fertilizantes em Portugal é muito inferior à média europeia (Direcção Geral do Ambiente, 1999). Segundo esta fonte, o consumo total de fertilizantes, em Portugal, por hectare de superfície agrícola foi de 69 kg.ha⁻¹, tendo sido um dos países que apresentou o menor consumo de adubos por área de solo arável na Europa (no ano de 1996): 38 kg.ha⁻¹ de N, 19 kg.ha⁻¹ de P e 13 kg.ha⁻¹ de K. Contudo, aquela fonte salienta que a variação entre os consumos de fertilizantes é enorme, sendo o Ribatejo e, principalmente, o Algarve, as zonas onde aqueles têm sido mais intensamente utilizados.

1.3.1.3. Perdas do azoto dos sistemas agrícolas

As perdas de azoto dos sistemas agrícolas podem ser divididas em (Santos, 1982):

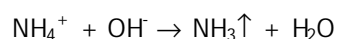
- perdas biológicas, especialmente através da desnitrificação com a emissão de azoto molecular (N₂), óxido nitroso (N₂O) e óxido nítrico (NO);
- perdas químicas, que também levam à volatilização do amoníaco (NH₃) e da emissão também de N₂, N₂O e NO;
- perdas físicas (talvez as mais importantes), como as perdas por erosão e lixiviação.

Contudo, para uma mais fácil compreensão, agruparemos as perdas do azoto dos sistemas agrícolas em perdas através das emissões gasosas (volatilização do NH₃ e as emissões de N₂, de N₂O e de NO), e em perdas através e para as águas (escorrimento superficial, erosão e lixiviação através do perfil do solo).

1.3.1.3.1. Perdas do azoto através das emissões gasosas

Volatilização do amoníaco

É o mecanismo pelo qual o ião amónio é emitido para a atmosfera. A volatilização do amoníaco (NH₃) ocorre, principalmente, quando surgem temporariamente elevadas concentrações de azoto amoniacal, resultantes da aplicação de chorumes, estrumes, resíduos orgânicos e certos adubos. Por exemplo, a ureia, contida na urina e nos fertilizantes, é usualmente hidrolisada em poucos dias pela enzima urease. O produto desta hidrólise é, principalmente, o bicarbonato de amónio. A volatilização do NH₃ aumenta com o aumento da temperatura, sendo maior em solos com pH elevado e baixa capacidade de troca catiónica. Elevadas taxas de perdas de amoníaco estão associadas a períodos de secagem da superfície do solo, após este ter estado à capacidade de campo, segundo a seguinte reacção:



Watson (2001) refere que das emissões totais de amoníaco para a atmosfera, de origem agrícola, aproximadamente 70% são resultado do espalhamento dos estrumes (30%) e da estabulação de animais (39%). A aplicação de adubos, especialmente da ureia, contribui com cerca de 10% do amoníaco total volatilizado. Whitehead (1995) refere que das perdas do amoníaco volatilizado, cerca de 5 a 25% provém da urina dos animais que pastoreiam e uma menor proporção provém das fezes, porque estas, sendo insolúveis na água, não são susceptíveis de volatilizar o amoníaco, pelo menos a curto prazo.

A volatilização do amoníaco a partir da produção extensiva de animais tende a aumentar quando a taxa de aplicação de fertilizantes nas pastagens aumenta. Misselbrook *et al.* (2000) observaram uma relação linear entre o azoto contido no amoníaco perdido por volatilização e a quantidade de fertilizante azotado aplicado.

Watson (2001) refere que as perdas são muito maiores quando os animais estão estabulados ou quando os estrumes são armazenados e depois espalhados no solo, comparativamente às perdas de amoníaco resultantes por volatilização a partir dos animais em pastoreio. Quando os chorumes e, em menor proporção, os estrumes, são espalhados à superfície do solo, quase metade do azoto amoniacal pode ser volatilizado como amoníaco logo no primeiro dia. As perdas por volatilização de amoníaco são consideravelmente maiores quando se espalham os chorumes em pastagens do que quando são espalhados em solo descoberto, já que a pastagem e os resíduos foliares da pastagem reduzem a infiltração da fracção líquida no solo. Da mesma maneira, as perdas por volatilização do amoníaco são maiores quando os adubos são aplicados em pastagens do que em solos aráveis sem culturas, uma vez que o fertilizante fica à superfície e não é incorporado no solo.

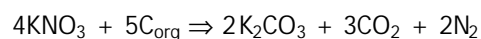
A volatilização do amoníaco tem importantes efeitos no ambiente devido, particularmente, à acidificação daquele.

Emissões gasosas de N₂, N₂O e NO_x

Emissões de azoto gasoso (N₂) óxido nitroso (N₂O) e de óxido nítrico (NO) a partir do solo ocorre com a combinação de processos microbiológicos de desnitrificação e nitrificação, que podem ocorrer simultaneamente em condições de anaerobiose e aerobiose em ambientes confinados. Pan (1994) refere que a formação do óxido nitroso está associada a elevadas concentrações de nitrato no solo, com ambientes que não sejam fortemente redutores e com solos ácidos. Reacções químicas simples podem libertar também fracções de azoto gasoso como resultado da acumulação de nitrito nos solos.

Mesmo que a desnitrificação seja o principal processo de libertação de N₂ do solo, tanto a desnitrificação como a nitrificação são importantes fontes de NO e N₂O. Devido à variabilidade espacial e temporal, estes processos são difíceis de quantificar em condições de campo.

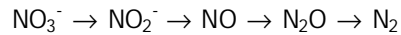
A redução do nitrato a nitrito, e finalmente a gás, é levada a cabo por bactérias anaeróbias desnitrificantes. A desnitrificação ocorre na presença de compostos orgânicos, tais como os hidratos de carbono, celulose, ácidos gordos voláteis, entre outros, que são oxidados pelo oxigénio libertado do nitrato fornecendo energia à reacção. Este processo ocorre na ausência de oxigénio e pode ser expresso pela seguinte equação (Agrawal *et al.*, 1999):



Os processos de desnitrificação também podem ocorrer na ausência de matéria orgânica desde que esteja presente o enxofre (Agrawal *et al.*, 1999), sendo a reacção conduzida pela bactéria desnitrificante *Thiobacterium denitrificans*:



A desnitrificação é um processo dependente da actividade microbiana que ocorre sob condições de anaerobiose, ou sob condições de baixa tensão de oxigénio (menor que 0,5 mg de O₂ por litro de água) (Candela *et al.*, 1998) e que envolve a redução progressiva do NO₃⁻, segundo a seguinte sequência (Santos, 1991; Candela *et al.*, 1998):



O nitrato actua como receptor final de electrões em vez do oxigénio tratando-se de uma respiração anaeróbia produzindo N_2 . O N_2 molecular não tem qualquer impacte no ambiente, contudo, o processo ocorre com produção de quantidades variáveis de N_2O e NO que são libertados para a atmosfera, que são potencialmente perigosos. A razão entre o N_2O e o N_2 aumenta com o NO_3^- mas decresce com o C orgânico, o preenchimento dos poros do solo com água, o pH e a temperatura. A desnitrificação é favorecida com baixa concentração de oxigénio no solo, que por sua vez é influenciada pelo teor de humidade do solo, elevada concentração de nitrato no solo, elevada temperatura do solo e disponibilidade imediata de substratos orgânicos (Watson, 2001). Esta autora refere ainda que num prado recebendo $500 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ de N, veiculado através de seis aplicações de nitrato de amónio cálcico, as maiores taxas de desnitrificação foram observadas quando, depois das aplicações, a humidade do solo foi superior a 20% (m/m).

A desnitrificação requer a disponibilidade de C orgânico como substrato para o crescimento e respiração das bactérias desnitrificantes. O potencial da desnitrificação tende a ser maior em solos de pastagens do que em solos aráveis, reflectindo as diferenças do teor de matéria orgânica do solo. A maior parte da actividade desnitrificante ocorre nos primeiros 5 cm do solo, devido à maior disponibilidade de C orgânico. A capacidade de desnitrificação está dependente não só das populações de bactérias desnitrificantes como da respectiva disponibilidade de C orgânico para essas populações (Wutscher, 1998; Paramasivam *et al.*, 1999). A desnitrificação geralmente decresce com a profundidade do solo, contudo pode ocorrer com algum significado em zonas mais profundas do solo, devido à ocorrência de situações de lixiviação da matéria orgânica solúvel para essas zonas. Muitos agricultores aplicam simultaneamente estrumes e fertilizantes azotados minerais, especialmente à base de nitratos, para satisfazer as necessidades das culturas. No entanto, esta prática não é aconselhável, já que a adição de C orgânico através do estrume pode criar condições para a produção de N_2O e N_2 através da desnitrificação. Outro exemplo é a injeção de chorume em pastagens, que reduz a volatilização do NH_3 , contudo pode aumentar as perdas de azoto por desnitrificação (Watson, 2001).

A desnitrificação depende, principalmente, de bactérias, embora, alguns investigadores tenham demonstrado que muitos fungos têm capacidade desnitrificante em condições de anaerobiose (Watson, 2001). Esta autora refere que muitas bactérias do solo exibem capacidade desnitrificante em condições de aerobiose. Nas bactérias, o primeiro passo no processo de desnitrificação é catalisado por duas enzimas nitrato-reductase uma ligada à membrana e a outra periplasmática. Ambas são activas em condições anaeróbias, mas a nitrato-reductase periplasmática é a única enzima activa em condições aeróbias. O segundo passo na desnitrificação é catalisado pela nitrito-reductase. Contudo, Watson (2001) refere que muitos fungos têm a capacidade de desnitrificar na falta daquela enzima. Se os fungos dominassem a população microbiana do solo, o metabolismo deles iria contribuir unicamente para a produção de N_2O .

Embora a produção de N_2 seja predominantemente devido à desnitrificação, outros processos tais como a desnitrificação-nitrificação heterotrófica, ou a oxidação anaeróbia do NH_4^+ , podem resultar na formação de N_2 . No primeiro processo, os produtos da nitrificação (NO_2^- e NO_3^-) são reduzidos a N_2O e N_2 tão rápido como eles são gerados (Watson, 2001).

Ao nível dos aquíferos existe um número de exemplos que documentam a redução do nitrato devido à presença de matéria orgânica, de pirite e de silicatos ferrosos (McNeal *et al.*, 1995; Wutscher, 1998). A desnitrificação é mais comum em águas paradas do que em águas com correntes existentes nos cursos de água superficiais, tais como os rios, e é um processo comum nos aquíferos devido à oxidação da matéria orgânica. Do ponto de vista da qualidade da água, a desnitrificação em águas superficiais é um processo desejado, já que permite a depleção do nitrato no solo e, conseqüentemente, uma menor lixiviação daquele para as águas subterrâneas. Wutscher (1998) observou uma menor contaminação de uma captação de água situada numa zona com uma toalha freática superficial. Esta, conjuntamente com uma concentração relativamente elevada de matéria

orgânica no solo, forneceram condições favoráveis à desnitrificação, reduzindo a quantidade de nitrato possível de ser arrastado em profundidade.

1.3.1.3.2. Perdas do azoto através e para as águas

As perdas de N através e para as águas dependem, entre outros factores, da quantidade de água que drena em profundidade que pode, posteriormente, contaminar as águas subterrâneas e das quantidades aplicadas de fertilizantes azotados que não são eficientemente utilizadas pelas plantas. A quantidade de água que percola no solo depende do alcance do sistema radicular, das precipitações, das dotações de rega e das características intrínsecas do solo, nomeadamente da estrutura, textura, teor em matéria orgânica e da capacidade de retenção para a água.

A introdução da rega na agricultura significou mais água disponível para as culturas mas também significou um aumento do potencial de infiltração (percolação) através do perfil do solo e/ou de escoamento superficial, especialmente se a eficiência de aplicação for baixa devido a uma má gestão da rega. Os fluxos de drenagem ocorrem quando a precipitação e/ou a rega excedem a evapotranspiração. A fracção dominante de azoto que se perde através da lixiviação é o nitrato. Tendo carga negativa, não é possível ser adsorvido, nas condições normais de pH do solo (5,5 – 7,5), pelos minerais de argila e pelos colóides orgânicos e, conseqüentemente, fica susceptível de ser lixiviado. Isto já não acontece com o ião amónio que tendo carga positiva, pode ser adsorvido nos colóides organo-minerais, nos solos que sejam providos destes.

Em geral, perto de 30 a 50% do azoto aplicado é, geralmente, absorvido pelas plantas, sendo esta a principal razão porque nos cálculos das recomendações de fertilização seja considerada uma estimativa de perda da ordem de 50%. No entanto e, felizmente, nem sempre isso acontece, como Bocher (1995) refere num estudo efectuado pela Associação de Golfe dos Estados Unidos, em que as perdas por arrastamento atingem entre 1 a 2% , desde que as aplicações dos adubos azotados sejam realizadas correctamente. Este autor refere que existem determinados condicionalismos que levam a que o azoto seja arrastado através do perfil do solo e atinja as águas subterrâneas, destacando os seguintes:

- 1) quantidade de azoto aplicado por unidade de área – excessos de aplicação deixam maiores quantidades disponíveis para perdas;
- 2) fonte de azoto aplicado - adubos de libertação lenta são uma fonte azotada capaz de reduzir as quantidades de azoto lixiviadas;
- 3) altura de aplicação - no fim do ciclo vegetativo as plantas absorvem menores quantidades de azoto, logo as hipóteses deste lixiviar são maiores;
- 4) as práticas de rega - quanto maiores as dotações, maior a susceptibilidade de arrastamento do azoto em profundidade;
- 5) textura do solo - os solos ligeiros são mais vulneráveis ao arrastamento do azoto em profundidade;
- 6) idade da exploração - explorações mais velhas, onde se efectuam aplicações correctas e frequentes de matéria orgânica precisam de menores quantitativos de adubos azotados, como tal são menores as probabilidades de perda de azoto para as toalhas freáticas.

Para além das condições referidas, deve ter-se em consideração que o método de aplicação do fertilizante azotado (Ressler *et al.*, 1997), a densidade de raízes (Kandeler *et al.*, 1994) e a profundidade onde ocorre a mineralização da matéria orgânica e disponibilização do azoto (Kandeler *et al.*, 1994 e Trindade *et al.*, 1997) são factores que também contribuem para a lixiviação daquele nutriente.

Gumtang *et al.* (1999) também referem que o uso do solo, o historial de fertilização, a localização relativa da toalha freática, a geologia do subsolo, as condições hidrogeológicas, as propriedades físicas e químicas do solo, as condições climáticas, as características da cultura (por exemplo na cultura de arroz, em climas com maior precipitação e humidade, são favorecidas a desnitrificação e a volatilização, induzindo menores perdas por lixiviação) são factores que influenciam o potencial de poluição das águas subterrâneas nas zonas agrícolas.

No que respeita ao sistema de cultivo, no caso de pastagens recebendo azoto e sujeitas ao pastoreio feito pelos animais, a lixiviação pode ser cinco vezes superior à que pode ocorrer nos prados, devido principalmente à existência dos já referidos pontos quentes (*hot spots*) no solo (Watson, 2001). Esta mesma autora refere ainda que nas pastagens com pastoreio, a urina dos animais é uma fonte importante de lixiviação de azoto enquanto que a lixiviação devido às fezes pode ser considerada negligenciável. O problema resultante da lixiviação do azoto mineral proveniente da urina dos animais agrava-se nos meses de Setembro e Outubro quando ocorrem as primeiras chuvas (Whitehead, 2000). Pastagens em solos com boa drenagem e em zonas com elevadas precipitações, são áreas onde podem ocorrer elevadas perdas de azoto por lixiviação. Watson (2001) refere ainda que solos com boa drenagem têm, por sua vez condições de arejamento mais favoráveis à mineralização do azoto, à nitrificação e conseqüente formação de nitrato e ao transporte deste através do perfil do solo.

A quantidade total de nitrato susceptível de ser lixiviada é influenciada também pelo balanço entre as várias entradas e saídas de azoto inorgânico no sistema agrícola, mas na prática, em solos bem drenados, o factor mais influente é a taxa de aplicação de fertilizante azotado que, se não for acompanhada com uma boa eficiência de remoção/utilização do azoto pela planta, resulta em perdas de nitrato elevadas. Trindade *et al.* (1997), no noroeste de Portugal, em dois solos profundos, de textura franco arenosa, num sistema de cultura de milho (*Zea mays* L.), no Verão, seguido de misturas de aveia (*Avena sativa* L.) com azevém italiano (*Lolium multiflorum* Lam.), num campo de ensaio e de cevada (*Hordeum vulgare* L.) com azevém italiano, noutro campo de ensaio, no Inverno (como culturas de cobertura), observaram perdas de nitrato, através da lixiviação, na ordem de 154 a 338 kg.ha⁻¹ de N.

A mobilização do solo pode ser outro dos factores a ter um efeito importante na quantidade de azoto que se pode perder por lixiviação. Esta operação favorece as condições de arejamento do solo e, conseqüentemente, a mineralização do azoto da matéria orgânica do solo e dos resíduos das culturas com a conseqüente produção de nitrato, principalmente em solos com teores de matéria orgânica consideráveis (Jackson *et al.*, 1994; Power e Peterson, 1998). Quando este tipo de mineralização ocorre antes do Inverno, grande quantidade de nitrato pode ser lixiviado quando ocorrerem precipitações intensas durante aquela estação.

Whitehead (1995) sugere que a conversão de largas áreas de pastagens a solos aráveis produtivos, que ocorreu na década de 40 em Inglaterra, tenha sido a principal causa do aumento da concentração de nitrato em muitos dos aquíferos daquele país. Looker (1991) verificou mesmo que os agricultores que não aplicam azoto às culturas, mas que efectuam mobilizações de solo, deixam este mais susceptível ao processo de lixiviação. Já Power e Peterson (1998) concluem que as práticas agrícolas de não mobilização do solo podem aumentar o N total na camada superficial do solo, devido a uma menor oxidação do N orgânico que ocorre nos solos mais frios, mais agregados e com maior humidade, comparado com os solos onde ocorrem mobilizações. Goss *et al.* (1998) também referem que a incorporação de resíduos e uma menor profundidade de mobilização do solo reduziram significativamente a lixiviação do nitrato.

Também Patni *et al.* (1998) e Rasse e Smucker (1999) referem que a lixiviação do nitrato depende das práticas agrícolas de mobilização do solo e das aplicações de azoto. Mas, mesmo sem resultados estatisticamente significativos e sem concluir, aqueles autores referem que a não mobilização do solo promove maiores taxas de infiltração e maiores fluxos de drenagem de água, podendo promover um maior potencial de lixiviação do nitrato. Patni *et al.* (1998) referem que a ausência de mobilização favorece a formação de macroporos contínuos ou canais de fluxos preferenciais da água que não são perturbados pelas práticas de mobilização. Eles explicam esta diferença através da existência de uma continuidade na rede de macroporos, induzida pelas raízes e minhocas, que não é quebrada com a mobilização do solo. Do mesmo modo, Papini *et al.* (1998) verificaram um maior "arrastamento" de nitrato para as camadas mais profundas do solo em situações com menores mobilizações.

Existem muitas fontes de azoto (tanto naturais como antropogénicas) que podem levar a uma potencial poluição das águas subterrâneas pelo nitrato. As fontes antropogénicas são, realmente, as

que elevam as concentrações de nitrato a valores designados perigosos para a saúde pública. Os resíduos produzidos pelas actividades do Homem são uma das principais fontes de poluição. Muitas fontes pontuais de potencial contaminação das águas subterrâneas são, por exemplo, os locais usados para as descargas dos excrementos tanto humanos como dos outros animais; os resíduos resultantes do processamento industrial de alimentos; os resíduos resultantes da indústria de munições, entre outros (Hallberg e Keeney, 1993). As fossas sépticas são outro exemplo de fonte antropogénica de contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato. Algumas áreas do Canadá (Rudolph *et al.*, 1998), Estados Unidos, e de outros países da Europa (Hallberg e Keeney, 1993) e, nomeadamente, na Campina de Faro (Guerrero, 1996), têm revelado níveis significativos de contaminação resultante da existência daqueles tipos de infraestruturas.

A ocorrência de elevadas concentrações de nitrato nas águas subterrâneas, a partir de processos naturais, geralmente é resultado da alteração antropogénica daqueles. Um exemplo típico é o que ocorre nas áreas florestais: florestas maduras evitam as perdas do azoto, mas as alterações provocadas pelo Homem podem levar à ocorrência da poluição pelo nitrato. Contudo, este tipo de poluição representa uma percentagem muito baixa comparativamente com a resultante da agricultura (Hallberg e Keeney, 1993).

As aplicações excessivas de azoto nos solos e, conseqüentemente, acima das exigências das culturas, contribuem para a lixiviação do nitrato. Situações em que a fertilização azotada é aplicada segundo as recomendações, na quantidade e no momento de aplicação adequados, o azoto veiculado pelos fertilizantes é absorvido eficientemente pela cultura e pouca quantidade é perdida por lixiviação. Estas situações ocorrem quando as culturas se encontram em pleno crescimento vegetativo e, principalmente, nos finais do Inverno e na Primavera, quando o balanço hídrico passa a ser negativo. Recous (2001) refere que, em estudos efectuados com a aplicação de fertilizantes contendo ¹⁵N em trigo, em zonas de clima temperado, a média de recuperação do azoto foi de 80-85% do ¹⁵N aplicado, tendo 50 a 80%, em média, sido absorvido pela cultura e 10 a 25% imobilizado em formas orgânicas no solo. A parte do azoto não recuperado oscilou, em média, entre 8 e 35%, sendo este o que ficou sujeito aos fenómenos de lixiviação, volatilização ou desnitrificação.

A maior fonte de poluição das águas subterrâneas pelo nitrato é, sem dúvida alguma, a agricultura. "A agricultura só por si polui mais as nossas reservas de água subterrânea do que qualquer outra actividade. Isto porque demasiados agricultores têm sido apanhados num escalado ciclo de poluição" (Behm, 1989). Os agricultores, primeiro esgotam os solos com o uso intensivo da monocultura; depois, para garantirem produções constantes das suas culturas, aplicam cada vez mais adubos azotados. A provar que a maior causa da poluição das águas subterrâneas é a agricultura, vem o facto de que é depois da Primavera que os problemas relativos ao nitrato têm papel relevante, pois é nessa altura que os agricultores aplicam os fertilizantes às suas culturas (Haller *et al.*, 1997). Em zonas em que os solos acima do aquífero sejam arenosos, a taxa de recarga é rápida, resultando um potencial relativamente elevado de contaminação dos aquíferos, pelo nitrato (Burkart e Kolpin, 1993). Burkart e Kolpin (1993) verificaram que a frequência do excesso de nitrato é maior quando se produzem culturas de regadio (41%) do que em sequeiro (24%).

Outro problema causado pela agricultura ocorre nas pastagens. Nos Estados Unidos, os excrementos dos animais ficam concentrados e, simultaneamente ocorre um ineficiente uso do azoto, causando potenciais problemas de contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato. Este problema ainda é maior nalguns países da Europa, onde as pastagens são geralmente mais intensamente fertilizadas do que nos Estados Unidos; assim podem ocorrer maiores quantidades de nitrato susceptível de contaminar os aquíferos (Hallberg e Keeney, 1993). Segundo estes autores, mesmo as pequenas explorações que recorrem à utilização de estrumes, acabam por ser um problema, uma vez que os locais para armazenamento daqueles materiais (estrumeiras) são potenciais focos pontuais de contaminação das águas.

Uma das melhores formas dos agricultores eliminarem os resíduos orgânicos, nomeadamente os estrumes que produzem nas suas explorações, é através da sua aplicação às culturas. Estes resíduos são muitas vezes considerados como fontes desejadas de azoto, já que se podem encontrar num processo de mineralização-imobilização, resultando numa lenta disponibilidade dos elementos. Por

esta razão, um estrume pode ser mais seguro do que um adubo. Contudo, a utilização dos estrumes tem certos condicionalismos inerentes à sua composição e qualidade variáveis que podem levar a que o azoto não seja disponibilizado a tempo de ser utilizado quando as culturas necessitem. Isto leva a que os agricultores que aplicam estrumes o façam em quantidades excessivas de forma a garantirem uma quantidade de azoto adequada à cultura (Hallberg e Keeney, 1993).

Como é óbvio, quanto maior a quantidade de azoto aplicada, maiores são as possibilidades do azoto ser arrastado em profundidade, poluindo os aquíferos. "*Os agricultores consideram o azoto um factor barato contra a perda da produção*" (Looker, 1991). Nos Estados Unidos, um dólar de azoto pode originar um lucro de dez dólares de milho, isto se o teor de azoto no solo for deficiente (Haller *et al.*, 1997). Normand *et al.* (1997) observaram que as tradicionais aplicações de azoto na cultura de milho (260 kg.ha⁻¹) podem ser reduzidas a 30% sem substanciais perdas de produção, mas com consideráveis reduções nas perdas do azoto por lixiviação. Abordando economicamente a questão, os agricultores preferem arriscar uma maior aplicação de azoto de modo a garantirem uma boa produção. Adicionalmente, temos a variabilidade climática como factor predominante no bom desenrolar da cultura; se as condições se tornarem adversas para a cultura, esta não absorverá o azoto e, como tal, maiores quantidades poderão ser potencialmente arrastadas para as águas subterrâneas.

Addiscott *et al.* (1991) sugerem que nas culturas onde se aplicaram quantidades excessivas de fertilizantes, o azoto aplicado em excesso fica parcialmente no perfil do solo. No Verão e em parte do Outono, a mineralização da matéria orgânica do solo atinge taxas elevadas, sempre que a temperatura do solo seja alta e o solo seja rehumedecido pela chuva. Nas condições existentes no norte da Europa, a mineralização líquida pode representar 60 a 80 kg.ha⁻¹ de N desde o período em que foi colhido o trigo e o início do Inverno (altura em que o balanço hídrico passa a ser positivo) (Recous, 2001). Nestas situações, a lixiviação do nitrato tem elevadas probabilidades de ocorrer, simultaneamente quando o solo também se encontra descoberto ou, então, quando a procura de azoto pela cultura é baixa.

A utilização de culturas de cobertura durante o período invernal parece contribuir na minimização das perdas por lixiviação do nitrato [Trindade *et al.* (1997); Delgado (1998); Juste *et al.* (1999); Clotuche e Peeters (2000)]. Delgado (1998), simulando uma rotação de alface (*Lactuca sativa* L.) – trigo de Inverno, como cultura de cobertura – e batata (*Solanum tuberosum* L.), num modelo computacional, calculou aumentos da eficiência de utilização do azoto com a simultânea diminuição das perdas do azoto por lixiviação. Juste *et al.* (1999) e Clotuche e Peeters (2000) verificaram que a introdução de culturas de cobertura no Inverno contribuiu significativamente para a depleção do nitrato no solo e diminuiu o potencial de perda do azoto através da lixiviação durante aquela estação. Juste *et al.* (1999) observaram concentrações de nitrato na ordem dos 45 e 90 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ com a instalação de uma cultura de cobertura e com o solo descoberto, respectivamente. Posteriormente, estas culturas são uma fonte de matéria orgânica fresca, rica em azoto e facilmente degradáveis e que nas recomendações da cultura seguinte deverá considerar-se a decomposição daqueles resíduos e contabilizar o azoto neles retido. Contudo, nem sempre a cultura de cobertura reduz as potenciais perdas de azoto através da lixiviação. Trindade *et al.* (1997) observaram que, devido ao estabelecimento tardio da cultura de cobertura, esta não absorveu todo o nitrato que ficou disponível no solo depois de uma cultura de milho.

As palhas dos cereais, geralmente com razões C/N superiores a 30, são materiais que podem ser usados no controlo dos fenómenos de mineralização-imobilização do azoto. No Outono, as palhas dos cereais originam a imobilização do azoto durante a sua decomposição. Trinsoutrot *et al.* (2000) referem que a gestão dos resíduos das culturas envolve a compreensão dos efeitos da alteração física e química dos mesmos, da sua concentração em azoto, da relação C/N e das suas características bioquímicas para melhor se compreender as transformações do C e do N. Magid *et al.* (2001) observaram que a decomposição dos resíduos da cultura anterior está mais dependente do tipo de resíduo do que das condições ambientais, nomeadamente, da temperatura e o atraso na decomposição dos resíduos pode criar um elevado potencial para a imobilização do azoto no solo e, assim, competir por aquele elemento com as jovens plantas da cultura seguinte.

Em contraste com o NO_3^- , na literatura existente, não há referências a relações significativas entre as perdas de NH_4^+ , de NO_2^- e do azoto orgânico em águas de drenagem com o aumento das quantidades aplicadas de fertilizantes azotados. Em estudos efectuados em pastagens, Watson (2001) refere perdas anuais de NH_4^+ e de NO_2^- entre 0,2 e 4,0 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e entre 0,008 e 0,54 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N, respectivamente. As perdas de azoto orgânico não ultrapassaram os 12 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N e todas estas não explicam as perdas de azoto calculadas acima de 300 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N.

1.3.1.4. Balanço do azoto no solo

O cálculo do balanço de azoto envolve o somatório das várias entradas e saídas de azoto do sistema em questão, no caso o solo. A diferença entre as entradas e as saídas é a variação na quantidade total de azoto no sistema. A grande quantidade do azoto natural do solo, comparado com a quantidade aplicada através dos fertilizantes e a inerente variabilidade do azoto natural do solo, faz com que a avaliação do destino do azoto veiculado pelos fertilizantes seja difícil de avaliar. Após a colheita das culturas, os destinos do azoto, veiculado pelos fertilizantes, são diversos. Addiscott *et al.* (1991) e Strong (1995), referem que parte do azoto veiculado pelos fertilizantes permanece no solo, sendo esta parte maior quando são efectuadas fertilizações excessivas. Algum deste azoto pode ser imobilizado durante a decomposição dos resíduos da cultura antecedente e parte pode ser absorvido por culturas de cobertura, de crescimento rápido e semeadas no Outono. Uma outra parte pode ser lixiviada durante o Inverno, principalmente se o solo estiver a descoberto durante aquela estação (Normand *et al.*, 1997).

Uma enorme imobilização devido à aplicação de fertilizante azotado também contribui para a formação de um reservatório de azoto, no solo, facilmente mineralizável a longo prazo. Glendining *et al.* (1996) demonstraram que as elevadas taxas de aplicação de fertilizante azotado, em campos de trigo de Rothamsted, levou a maiores produções, resultando também quantidades maiores de resíduos orgânicos (palhas do trigo) que voltaram ao solo, aumentando o potencial para a imobilização e, assim, ficando mais azoto imobilizado. Após os últimos 50 anos, Davies e Sylvester-Bradley (1995) estimaram que o aumento da utilização de fertilizantes azotados nas culturas de trigo no Reino Unido resultou num aumento de 36 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ de N lixiviado. Eles calcularam que mais de um terço desta variação foi provavelmente devido à gradual formação de matéria orgânica no solo, enquanto que o restante foi atribuído aos efeitos anuais das aplicações de adubos.

Na produção de animais em pastoreio, as perdas através da volatilização do amoníaco, desnitrificação e lixiviação aumentam com o aumento da quantidade de fertilizante azotado aplicado e aumentam numa maior proporção do que a dos ganhos no peso dos animais (Watson, 2001). A relação entre as três maiores vias de perdas de azoto varia em função das condições do solo e climáticas. Garret *et al.* (1992) encontraram uma relação recíproca entre a desnitrificação e a lixiviação. Condições de solo seco durante o Verão podem resultar num desvio na importância relativa da lixiviação sobre a desnitrificação. Por isso, os factores ambientais determinam qual o processo dominante de perda de azoto. A volatilização do amoníaco e a lixiviação de nitrato parece ser menor em solos argilo-limosos que recebam quantidades significativas de azoto por área e por ano do que em solos ligeiros sobre calcário recebendo quantidade similar daquele nutriente; por outro lado, as perdas por desnitrificação são geralmente maiores nos solos mais pesados.

Watson (2001) refere que no Reino Unido, numa pesquisa realizada em mais de 100 explorações de gado leiteiro, foi verificado que os excessos de azoto (entradas de azoto menos as saídas deste elemento através da produção de leite) foram devidos às elevadas quantidades aplicadas de fertilizantes associadas a baixas taxas de remoção de azoto através do leite. Esta baixa eficiência, resultante da pequena conversão do azoto aplicado em produtos animais, resultou em potenciais perdas para o ambiente daquele nutriente.

A competição para o azoto devido à imobilização do azoto pelos microrganismos pode diminuir com o tempo em resultado da decomposição dos resíduos orgânicos da cultura precedente (Recous e Machet, 1998). Estes autores observaram que a imobilização microbiana do azoto veiculado pelos adubos não variava significativamente com a data de aplicação e concluíram que a imobilização do

azoto veiculado pelos adubos não era responsável pelas alterações na disponibilidade de azoto para as culturas em cada aplicação. Os resultados por eles obtidos sugerem que as exigências azotadas da cultura, na data da aplicação do fertilizante azotado, era o principal factor a determinar a repartição de azoto pelos diferentes processos que o envolvem. Recous (2001) refere que o crescimento da cultura é o principal factor determinante na procura e na potencial absorção do azoto.

Powlson *et al.* (1992) mostraram a existência de uma relação entre a precipitação e a percentagem de fertilizante que é perdido por lixiviação, sugerindo que as condições climáticas se fazem sentir principalmente nos processos relativos ao solo que, por sua vez, determinam a disponibilidade do azoto aplicado através dos fertilizantes para a cultura. Recous (2001) refere que nos sistemas de cultivo existentes no norte da Europa, a procura de azoto por parte da cultura, que varia ao longo do ciclo cultural, é o principal factor determinante no destino do azoto veiculado pelos adubos e a consequente repartição daquele elemento entre a absorção pelas plantas e os outros processos que o envolvem. Sommer *et al.* (1997) sugerem que a taxa de crescimento da cultura, na altura da aplicação do fertilizante azotado, é um factor mais importante do que a precipitação. Quando não ocorrem fenómenos de lixiviação, o azoto que não é recuperado pode ser perdido através de emissões gasosas por volatilização ou desnitrificação. Sommer *et al.* (1997) verificaram que um aumento na altura das plantas com a aplicação de chorume à superfície do solo, ou um aumento no desenvolvimento da parte aérea da cultura com elevada densidade de povoamento, pode modificar significativamente as condições físicas à superfície do solo, especialmente as que são favoráveis para a volatilização. A maior altura da planta e/ou densidade da cultura reduz a velocidade do vento sobre a superfície do solo, reduz a velocidade de infiltração do azoto no solo, devido a uma maior secagem da superfície daquele e aumenta a absorção pelas folhas do amoníaco volatilizado.

Pilbeam (1996) observou, com a utilização de fertilizantes marcados contendo ^{15}N , numa diversidade de condições climáticas, que a repartição do azoto entre o solo e a cultura variava com o clima de acordo com a razão precipitação/evapotranspiração observada. Em ambientes húmidos, foi recuperada uma maior quantidade de ^{15}N na cultura do que no solo, enquanto que em ambientes secos se verificou o contrário. Aquele autor sugeriu que em ambientes secos o crescimento vegetativo do trigo apresentava uma maior proporção de raízes do que o trigo em ambientes húmidos e que os resíduos do trigo, que ficavam nos solos de ambientes mais secos, tinham uma razão $C_{\text{orgânico}}/N_{\text{orgânico}}$ (C/N) superior, devido a uma nutrição azotada abaixo do óptimo, aumentando a capacidade de imobilização daquele nutriente no solo, a médio e longo prazo.

Quando os fertilizantes azotados são aplicados de acordo com a exportação, extracção ou absorção de azoto pela cultura, a diminuição deste elemento no solo é rápido e praticamente nenhum do azoto aplicado pelos fertilizantes é lixiviado em profundidade. As dinâmicas do azoto do solo e do azoto veiculado pelos fertilizantes são quase independentes no tempo e no espaço numa escala de campo. No entanto, a longo prazo, as aplicações de azoto através dos fertilizantes tende a contribuir para o aumento do azoto mineral no solo. Só uma parte do azoto veiculado pelos fertilizantes fica disponível para a cultura devido aos processos de imobilização biológica e de perda por emissão gasosa. O sincronismo entre o fornecimento dos fertilizantes azotados e as necessidades da cultura melhora a eficiência de absorção do azoto pela cultura e contribui para a diminuição das perdas por lixiviação, ou por volatilização, ou por desnitrificação.

1.3.2. Efeitos do azoto no ambiente, na saúde pública e animal

As fontes mais comuns de nitrato no ambiente, segundo Nugent *et al.* (1999), são as águas residuais urbanas e industriais, lixeiras, explorações pecuárias, sistemas sépticos, o escoamento superficial e a lixiviação ao longo do perfil dos solos agrícolas. Adicionalmente, os compostos azotados são emitidos para a atmosfera através de processos químicos e biológicos que ocorrem no sistema solo-planta e através dos gases dos automóveis e voltam para o solo através das deposições secas e húmidas e da fixação biológica.

Os fertilizantes químicos contribuem significativamente para a degradação do ambiente, especialmente nos sistemas de agricultura intensiva onde se aplicam em grandes quantidades. A

volatilização do amoníaco, a emissão de azoto molecular e dos óxidos de azoto, a ocorrência de fenómenos de eutrofização e a contaminação das fontes de água para consumo público e/ou animal são as principais preocupações resultantes duma inadequada gestão da utilização dos fertilizantes, nomeadamente, os azotados.

O objectivo primário, quando ocorrem casos de águas poluídas, é o de reduzir as concentrações de nitrato, ou de qualquer um outro composto poluente, até determinados limites. No caso do nitrato, a concentração máxima admissível, estipulada pela Organização Mundial de Saúde (O.M.S.), é de 10 mg.L^{-1} de N, sendo o valor que vigora em alguns países. Em Portugal o valor prescrito é 50 mg.L^{-1} de NO_3^- , que é equivalente a $11,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de N. Para alguns compostos poluentes, as características primárias a serem observadas e tidas em consideração são as resultantes do risco para a saúde humana que pode ocorrer quando o Homem ingere águas/alimentos contaminados (Kross *et al.*, 1993). Entre esses riscos destacam-se, por exemplo, o risco de cancro, problemas renais e de fígado. Contudo, e a título exemplificativo, até à data não há relação conclusiva entre concentrações elevadas de nitrato na água e a ocorrência de cancro no Homem. O factor determinante no estabelecimento daquele valor é a ocorrência de metahemoglobinémia em crianças com menos de seis meses de idade. Há que referir que é para concentrações acima dos valores mencionados que aquela condição pode ocorrer (Kamrim, 1987). No entanto, águas contendo concentrações de N acima de 1 mg.L^{-1} não devem entrar na alimentação dos bebés (Rail, 1989).

1.3.2.1. Diminuição da qualidade da produção

Um fornecimento excessivo de azoto pode afectar o crescimento da planta, a sua produção e/ou diminuir a qualidade do produto vegetal colhido.

As características morfológicas da planta podem ser afectadas por um deficiente fornecimento de azoto. Maiores taxas de fornecimento de azoto à planta promovem um maior crescimento da parte aérea do que da radicular, podendo aumentar a susceptibilidade daquelas a carências de água e de nutrientes, nomeadamente, do fósforo e do potássio. Elevadas taxas de fornecimento de azoto promovem, também, um excessivo crescimento foliar, expressando-se por um estiolamento da planta, como ocorre, com frequência, na acama dos cereais. Consequentemente, é possível a ocorrência de fenómenos de ensombreamento e a alteração das condições microclimáticas no interior das plantações, promovendo o aparecimento de doenças criptogâmicas. Por outro lado, a excessiva nutrição azotada pode promover tecidos mais "suculentos", com menor resistência à entrada dos agentes patogénicos e, assim, estarem mais susceptíveis ao aparecimento de doenças. Santos (1995) refere que o aumento da nutrição azotada pode promover a abundância de insectos, tais como aracnídeos e afídeos, contribuir para um aumento da concentração de amidas e de aminoácidos livres, que podem ser prejudiciais ao Homem, diminuir as concentrações de lisina, de antocianinas (desvalorizando a qualidade comercial da uva de mesa, por exemplo).

O fornecimento excessivo de azoto pode promover a acumulação de azoto na forma de nitrato, como acontece, vulgarmente, com o espinafre (*Spinacea oleracea* L.). O nitrato, converte-se em nitrito e em combinação com as amins secundárias, podem formar-se nitrosaminas que podem ser cancerígenas. A acumulação de nitrato nas plantas pode ser evitada quando através da utilização de fertilizantes contendo o azoto na forma de ureia e/ou amoniacal, especialmente se forem aplicados conjuntamente com inibidores de nitrificação. Contudo, uma excessiva aplicação de azoto amoniacal pode originar, nalgumas plantas, fenómenos de fitotoxicidade.

1.3.2.2. Volatilização do amoníaco

As concentrações de amoníaco na atmosfera geralmente são inferiores a $3 \mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 , no entanto em áreas de produção pecuária intensiva ou logo a seguir ao espalhamento de estrume no solo, a concentração de amoníaco pode ultrapassar as $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Whitehead, 1995). Parte do NH_3 emitido pode ser oxidado e convertido em ácido nítrico que, em conjunto com o ácido sulfúrico (resultante de fontes industriais), podem originar chuvas ácidas. Após um pequeno período de residência de 6 dias

na atmosfera, o amoníaco pode ser devolvido aos solos através dos fenómenos de deposição seca ou húmida. Esta devolução pode ser a poucos quilómetros das zonas onde foi volatilizado ou ser depositado a vários quilómetros segundo as condições meteorológicas. As chuvas ácidas e/ou a deposição seca do amoníaco originam a acidificação local dos solos, especialmente naqueles com reduzido poder tampão, podendo alterar a diversidade e o equilíbrio ecológicos em ecossistemas muito sensíveis, danificar directamente a vegetação e/ou acidificar os lagos e cursos de água, induzindo posteriormente toxicidade de alumínio nos peixes e nas plantas, fenómeno este designado por oligotrofização.

1.3.2.3. Emissões de N_2 , N_2O e NO_x

A libertação do N_2 molecular do solo não tem qualquer impacte ambiental, mas o N_2O já tem alguma importância, principalmente na alteração climática e na depleção da camada de ozono na estratosfera. Embora sendo 1000 vezes menos abundante do que o CO_2 , o N_2O tem uma relativa residência (100 a 200 anos) e tem um potencial de aquecimento global de cerca de 200 vezes maior do que o CO_2 . Da totalidade do N_2O emitido para a atmosfera, através da fertilização dos solos aráveis, dejectos dos animais, solos sob vegetação espontânea, oceanos e queima de biomassa, cerca de 30% deriva da produção de alimentos (Olivier *et al.*, 1998). A desnitrificação nos solos parece ser a maior fonte do N_2O atmosférico. Segundo Chadwick *et al.* (1999), os maiores componentes agrícolas na emissão total de N_2O , na Inglaterra, num total calculado em 38270 t de N_2O , são a aplicação de fertilizantes nos solos e o armazenamento de estrumes, emitindo cerca de 22660 t e 5610 t N_2O , respectivamente. Shoji e Kanno (1994) referem que no Japão têm sido observados fenómenos de acidificação dos solos, contaminação das águas superficiais e subterrâneas pelo nitrato e emissões para a atmosfera de N_2O .

O óxido nítrico (NO) causa a acidificação do solo e as reacções do NO na estratosfera também contribuem para a destruição da camada de ozono, permitindo assim que mais radiações ultravioletas cheguem à superfície do globo terrestre. O NO e o NO_2 estão em fotoequilíbrio na atmosfera e juntos são vulgarmente designados por NO_x (Oliveir *et al.*, 1998). Estes autores estimam que as emissões de NO_x a partir da combustão dos combustíveis fósseis (dos automóveis e das fábricas) e da queima de biomassa rondem os 70 e 20%, respectivamente. O tempo de residência daqueles compostos na atmosfera é de aproximadamente 36 dias (Oliveir *et al.*, 1998). Embora a maior parte do NO_x atmosférico resulte da combustão dos combustíveis fósseis, as reacções no solo podem resultar numa apreciável libertação de NO.

1.3.2.4. Concentrações elevadas de nitrato nas águas para consumo público e animal

A lixiviação do nitrato e contaminação das águas subterrâneas e/ou o escoamento superficial para os cursos superficiais de água são os principais processos de poluição das águas para o consumo público e animal. Quando o nitrato é formado, o seu movimento no solo e a sua potencial contaminação das águas subterrâneas dependem de diversos factores, tais como as características dos solos, a localização e propriedades das formações de água subterrânea (aquíferos), do tipo e profundidade das captações de água e das condições climáticas.

A exposição ao nitrato pelo Homem ocorre essencialmente através da dieta já que o nitrato é uma substância que ocorre naturalmente tanto nas águas como nos vegetais (Nugent *et al.*, 1999). Estes autores referem que nos Estados Unidos, a ingestão diária média de nitrato é de 75 a 100 mg.dia⁻¹, que 80 a 90% daquela quantidade provém dos vegetais, tais como a beterraba (*Beta vulgaris* L.), aipo (*Apium graveolens* L.), alface e espinafre e que as pessoas vegetarianas ingerem em média mais de 250 mg.dia⁻¹.

Relativamente à saúde humana, o consumo de água contaminada com nitrato não é a única via de ingestão e exposição ao nitrato pelo Homem. Há que considerar que o Homem ingere substanciais quantidades de nitrato através da alimentação. Realmente, o nitrato está normalmente presente nos vegetais e em outros alimentos (Tabela 4).

Tabela 4. Níveis médios de nitrato e nitrito em alguns vegetais (Fonte: Vittozzi, 1992)

<i>Vegetais</i>	<i>Nitrato (NO₃⁻) (mg.kg⁻¹ peso fresco)</i>	<i>Nitrito (NO₂⁻) (mg.kg⁻¹ peso fresco)</i>
Feijão verde (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.)	466	0,9
Beterraba	3288	6,0
Brócolos (<i>Brassica oleracea</i> L.)	1014	1,5
Cenoura (<i>Daucus carota</i> L.)	274	1,2
Milho	62	3,0
Alface	2330	0,6
Ervilha (<i>Pisum sativum</i> L.)	40	0,9
Batata	150	0,9
Espinafre	2470	3,8
Tomate	80	-

O nitrato e o nitrito são usualmente utilizados como aditivos em salsichas, linguiças, conservas de carne e na prevenção de contaminações bacteriológicas. Estes dois aditivos podem ser encontrados em concentrações da ordem das centenas (nitrato) ou dezenas (nitrito) de miligramas por quilograma (Tabela 5) (Vittozzi, 1992).

Tabela 5. Níveis médios de nitrato e nitrito em carnes curadas (Fonte: Vittozzi, 1992)

<i>Produtos de carne</i>	<i>Nitrato (NO₃⁻) (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Nitrito (NO₂⁻) (mg.kg⁻¹)</i>
Bife em conserva	60-70	15-23
Fiambre em cru	204-470	21-31
Fiambre cozinhado	1295	22
Bacon	77-235	40-90
Salsichas	19-670	0-96

Os principais efeitos adversos que podem ocorrer no Homem e que têm sido documentados por diversos autores são a ocorrência de metahemoglobinemia em crianças, cancro gástrico, hipotensão e hipertensão, entre outras, em adultos. Contudo, aqueles efeitos parecem ser discutíveis, havendo sempre a necessidade de se considerar como é que o nitrato é metabolizado e eliminado pelo corpo humano, uma vez que só através do exame de todos os efeitos inerentes aos vários produtos do metabolismo se pode entender a importância que a exposição ao nitrato e seus derivados tem para a saúde humana.

Em 1945, o consumo de águas com concentração elevada de nitrato foi associado à ocorrência de metahemoglobinemia em crianças (Vittozzi, 1992; Bruning-Fann e Kaneene, 1993; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002), levando este facto, tal como já foi referido em I.3.2., à imposição de um limite máximo da concentração de nitrato nas águas para consumo humano em muitas regiões do globo. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda um limite máximo de 10 mg.L⁻¹ de N em águas para consumo humano, sendo referido por diversos autores e instituições públicas e privadas no mundo que, relativamente à ocorrência de metahemoglobinemia, não é de se verificar efeitos adversos em situações de consumo de águas com teores inferiores a 45 mg de nitratos por litro (Bruning-Fann e Kaneene, 1993). Contudo, alguns investigadores verificaram que concentrações de NO₃⁻ e de NO₂⁻ abaixo dos limites admissíveis para consumo humano e vida aquática, levaram a taxas significativas de mortalidade em anfíbios, nomeadamente em sapos e larvas de salamandras (Watson, 2001), sugerindo que o declínio verificado nas espécies anfíbias em regiões agrícolas pode estar, em parte, associado ao uso de adubos azotados.

1.3.2.4.1. Metahemoglobinémia

A metahemoglobinémia pode ocorrer como um defeito congénito no metabolismo da hemoglobina, devido à presença de hemoglobina M e/ou deficiência da enzima metahemoglobinémia-reductase ou, então ser adquirida em resultado da exposição a várias substâncias tóxicas tais como os nitritos, sulfamidas, entre outros (Beeson e McDermott, 1977; Nelson *et al.*, 1986). A metahemoglobinémia é uma condição clínica que ocorre quando o ferro na molécula da hemoglobina é incapaz de transportar o oxigénio aos tecidos (Bruning-Fann e Kaneene, 1993; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). A hemoglobina transforma-se em metahemoglobina que é formada quando o ferro do grupo heme é oxidado, passando do estado ferroso (Fe^{2+}) para o estado férrico (Fe^{3+}) (<http://www.haz-map.com>; <http://www.umm.edu>; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002).

Normalmente, há aproximadamente 1% de metahemoglobina no total da hemoglobina existente no sangue [na ordem de 1,1% em crianças e 0,8% nos adultos (L'Hirondel e L'Hirondel, 2002)] em consequência das funções redox normais inerentes à existência de um poderoso sistema enzimático conhecido por metahemoglobinémia-reductase, ou NADH-citocromo b5 reductase que reduz a metahemoglobina a hemoglobina (<http://www.haz-map.com>; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). Segundo estas mesmas fontes, não é a presença mas a quantidade de metahemoglobina que é importante e não há nenhum sinal ou sintoma quando os níveis da metahemoglobina passam de 0 a 15%. Uma concentração de 15 a 20 % torna o sangue vermelho-acastanhado e pode ocorrer um estado clínico de cianose. Os sintomas de hipoxia tais como a dispneia, a fadiga e dores de cabeça ocorrem quando a concentração atinge valores entre 20 a 45%. Valores de 60-80% podem ser letais.

A metahemoglobinémia, ou *síndrome dos bebés azuis*, é uma condição associada ao sangue que causa cianose, principalmente, nos bebés com menos de seis meses. A metahemoglobinémia ocorre quando no intestino as bactérias, especialmente a *Escherichia coli*, convertem o nitrato em nitrito (Bruning-Fann e Kaneene, 1993). Uma molécula de nitrito pode reagir com duas de hemoglobina, originando metahemoglobina. Esta forma alterada da proteína do sangue impede que as células do sangue transportem oxigénio, levando à asfixia, e posterior morte, dos tecidos das crianças (bebés) (Finley, 1990; Vittozzi, 1992; Gustafson, 1993). Nos bebés, a hemoglobina fetal (hemoglobina F) encontra-se em proporções elevadas no sangue durante os três primeiros meses de vida humana e é mais rapidamente oxidada que a hemoglobina dos adultos (Bruning-Fann e Kaneene, 1993). Adicionalmente, a metahemoglobinémia-reductase (que pode reduzir a metahemoglobina a hemoglobina funcionalmente activa) encontra-se em falta (Bruning-Fann e Kaneene, 1993; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). Aquela enzima converte a metahemoglobina em hemoglobina sendo menos activa em crianças com menos de três meses de idade e naquelas com deficiência da enzima glucose-6-fosfato desidrogenase (Bruning-Fann e Kaneene, 1993). Devido à falta de oxigénio, os bebés atingem uma coloração azulada, às vezes violeta, nos lábios e extremidades, daí o nome de síndrome dos bebés azuis.

Segundo Bruning-Fann e Kaneene (1993) o factor responsável pela ocorrência da metahemoglobinémia é a pouca acidez do suco gástrico que favorece o crescimento das bactérias redutoras presentes no estômago das crianças. A acidez do suco gástrico aumenta com a idade e deverá contribuir para a rara ocorrência de metahemoglobinémia em crianças com mais de três meses. Recentemente, esta suposição parece ter perdido alguma consistência segundo L'Hirondel e L'Hirondel (2002), uma vez que aquela foi baseada em pesquisas feitas *in vitro*. Simultaneamente, há que considerar que a absorção de nitrato através do intestino delgado é rápida e a pouca acidez do suco gástrico nos bebés é questionável. Aliás, estes autores confirmam a veracidade da neutralidade e mesmo da basicidade do estômago nos bebés, já que, segundo aqueles autores, essa situação perdura por poucas horas e a acidez gástrica desenvolve-se rapidamente. L'Hirondel e L'Hirondel (2002) concluem mesmo que a hipótese da redução, no tracto digestivo, do nitrato, que foi ingerido na água, a nitrito é despropositada.

L'Hirondel e L'Hirondel (2002) referem que a causa de metahemoglobinémia, para além das enterites agudas, está relacionada com as condições de higiene associadas à elaboração e acondicionamento a temperaturas baixas de sopas de cenoura, e/ou espinafre (espécies vegetais que geralmente têm concentrações elevadas de nitrato) e/ou do leite e papas (elaborados com água contendo também

concentrações de nitrato elevadas). Estes médicos referem, também, que a causa da redução do nitrato a nitrito é a proliferação de bactérias redutoras, que ocorre a baixas temperaturas, nas embalagens e biberões para acondicionamento das referidas sopas e leite, respectivamente, por falta de cumprimento das adequadas regras de higiene.

A metahemoglobinémia também pode ser devido a ocorrência de enterites agudas; alterações gastrointestinais, tais como vômitos e diarreia, é a outra forma de ocorrência de metahemoglobinémia (L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). A ocorrência de metahemoglobinémia em consequência de enterites, em crianças com menos de 6 meses, é devido à formação endógena de óxido nítrico (NO) provocada por diarreias agudas (L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). Estes autores referem que as enterites activam a oxidação metabólica da L-arginina com o conseqüentemente aumento da síntese de nitrato e de nitrito. Bruning-Fann e Kaneene (1993) referem também que os rins dos bebés possuem uma menor capacidade excretora, facilitando a retenção do nitrito por um maior período de tempo.

A incapacidade da metahemoglobina transportar oxigénio foi notada pela primeira vez em 1868. Como foi referido em 1.3.2.4., o significado daquela descoberta só foi compreendido em 1945, quando Comly (Bruning-Fann e Kaneene, 1993; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002) descreveu a ocorrência de metahemoglobinémia em crianças como sendo motivada pela ingestão de água contendo nitrato. Como já foi referido, esta observação parece não ser totalmente verdadeira. Realmente, segundo estes últimos autores, o risco de ocorrência de metahemoglobinémia é maior quando, associada à ingestão de água contendo elevada concentração de nitrato, esta contém elevadas concentrações de microrganismos, nomeadamente, bactérias redutoras do nitrato a nitrito. Esta condição ocorre mais frequentemente em zonas rurais que se abastecem de captações privadas. A maior parte destas construções são contaminadas (química e microbiologicamente) quando são construídas perto de zonas de armazenamento de resíduos animais (estrumes) e fossas sépticas (Jonhson *et al.*, 1987). Pelo contrário, a ocorrência de metahemoglobinémia em zonas de abastecimento público de água, onde as contaminações microbiológicas estão controladas, é nula (L'Hirondel e L'Hirondel, 2002).

O nível de metahemoglobinémia está directamente relacionado com a quantidade ingerida de nitrato mas, no entanto, parece que é influenciada também por outros factores. Para além da idade da criança, como se referiu, outro dos factores relacionado com a incidência de metahemoglobinémia, é a ingestão insuficiente de vitamina C. Um estudo efectuado na Moldóvia revelou a ocorrência daquela doença em crianças com mais de 9 anos que ingeriam águas com teores elevados de nitrato; noutra estudo em África, verificou-se também a ocorrência da mesma anomalia, mas em crianças com mais de 1 ano de idade (Bruning-Fann e Kaneene, 1993). Os responsáveis por tais estudos associaram a ocorrência da metahemoglobinémia com uma escassa ingestão de vitamina C, já que a ingestão normal daquela vitamina foi associada a níveis baixos de metahemoglobinémia verificados naquele estudo. O ácido ascórbico (vitamina C) é capaz de reduzir a metahemoglobina e tem sido utilizado com sucesso no tratamento daquela anomalia (Bruning-Fann e Kaneene, 1993).

Para prevenção da metahemoglobinémia, podem considerar-se certos aspectos. Nas áreas rurais, as águas provenientes dos poços e furos deverão estar sujeitas a análises químicas e microbiológicas periódicas, principalmente quando mulheres grávidas e bebés são potenciais consumidores. Se a captação estiver, simultaneamente, contaminada por microrganismos e pelo nitrato, outras fontes alternativas de água deverão ser consideradas, nomeadamente, a captação de água de outras captações seguras, água engarrafada, realização de nova e/ou mais profunda captação, utilização de sistemas de purificação de água, entre outros.

Quando é rapidamente detectada a condição de metahemoglobinémia, o tratamento é simples, bastando que o doente comece a ingerir água de boa qualidade – não contaminada por concentrações elevadas de nitrato – e o organismo repõe a hemoglobina em poucos dias (Jonhson *et al.*, 1987). Contudo, se o doente está severamente cianótico, deverá ser administrado azul-de-metileno intravenosamente numa dose de 1 a 2 mg.kg⁻¹ do peso do paciente (Jonhson *et al.*, 1987; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). A administração do azul-de-metileno é indicada em pacientes sintomáticos com níveis de metahemoglobina superiores a 30% (<http://www.haz-map.com>).

Desde 1945, na Europa e América do Norte foram registadas mais de 2000 casos de metahemoglobinémia em bebés, dos quais 7 a 8% originaram a morte das crianças afectadas (Rail, 1989). A maioria destes casos foi associada a concentrações elevadas de nitrato nas águas. L'Hirondel e L'Hirondel (2002) põem em causa essas observações, fundamentando que, ou as crianças não sofreram essa condição clínica, ou então, estava relacionada com outras causas que não o consumo de água contendo concentração elevada de nitrato. Inclusivamente, afirmam que, desde 1960 e independentemente da causa, a condição de metahemoglobinémia em crianças, devido ao consumo de água com concentração elevada de nitrato, é uma condição clínica muito rara, não se verificando registos nem nos Estados Unidos nem na Europa Ocidental. No entanto, ocorrências desta condição clínica têm sido ainda observadas em países como a Roménia, a Albânia, a Hungria e a Eslováquia.

1.3.2.4.2. Ocorrência de cancro gástrico

A ocorrência de cancro no estômago e/ou no intestino não tem sido associado conclusivamente com a presença de nitrato nas águas para o consumo humano. De facto, existem até estudos elaborados na Grã-Bretanha demonstrando uma relação inversa entre a ocorrência de nitrato e o cancro (Forman *et al.*, 1985; Payne, 1993). O nitrato representa um potencial risco devido às reacções de formação de nitrosaminas e nitrosamidas, que com substratos apropriados, podem formar compostos nitrosados que são cancerígenos no Homem e noutros animais (Forman *et al.*, 1985; Vittozzi, 1992; Agrawal *et al.*, 1999; L'Hirondel e L'Hirondel, 2002).

Os compostos nitrosados têm sido objecto de estudo na formação de tumores em experiências com animais que ingerem alimentos com vários teores de nitrito como aditivo, ou pela co-administração de nitrato, nitrito e aminas, tendo-se observado aumentos na incidência de tumores cancerígenos (Vittozzi, 1992; Agrawal *et al.*, 1999). Segundo Vittozzi (1992) e L'Hirondel e L'Hirondel (2002), o complexo processo da formação dos compostos nitrosados tem um pH óptimo geralmente abaixo dos 3-4 e ocorre rapidamente com a presença de aminas. Esta inconsistência de informação, parece sugerir que o nitrato só por si não deverá ser só a única causa de ocorrência de cancro gástrico e/ou intestinal, mas estas doenças podem resultar de um sem número de outros factores, tais como a presença de elevados níveis de outros contaminantes tais como pesticidas, presença de coliformes e/ou outros compostos nas águas subterrâneas.

1.3.2.4.3. Outras anomalias induzidas pelo nitrato

Agrawal *et al.* (1999) referem que o consumo de água contendo elevada concentração de nitrato pode afectar o sistema nervoso central e o sistema cardiovascular. A hipotensão ou os colapsos circulatórios relacionados com a diminuição da pressão venosa são das anomalias mais bem documentadas e relacionadas com o nitrato e compostos afins. Gustafson (1993) e L'Hirondel e L'Hirondel (2002) referem que a ingestão de águas subterrâneas contaminadas pelo nitrato parece estar associada, também, a defeitos à nascença e fenómenos de hipertensão.

L'Hirondel e L'Hirondel (2002) também referem estudos não conclusivos sobre o nitrato poder aumentar a glândula tiróide, baseados no facto daquele poder intervir no metabolismo do iodo e, em casos extremos, causar bócio. Da mesma forma, eles referem também a possibilidade, não confirmada, do nitrato poder provocar diabetes e anemia em crianças. No entanto, a maior parte destas observações não são conclusivas e aqueles autores defendem que, independentemente da água ou dos alimentos conterem concentração de nitrato elevada, as condições de higiene são a principal causa dos problemas que muitos outros autores têm referenciado ao longo dos últimos anos como resultantes da ingestão de água ou de alimentos com concentrações de nitrato elevadas.

1.3.2.4.4. Benefícios de uma dieta com nitratos

Nos últimos anos, as pesquisas relacionando o nitrato e a saúde pública e animal parecem ter tomado o reverso da medalha. A questão que os investigadores da área da saúde põem é a seguinte: será

que o nitrato é benéfico ao Homem? Realmente, há que referir que o consumo de nitrato nem sempre deve ser visto como algo que é prejudicial para a saúde e estudos recentes demonstraram que o nitrato pode, de facto, ter efeitos benéficos na fisiologia do tracto intestinal e no sistema cardiovascular, podendo ter uma acção na protecção contra doenças gastrointestinais, queda de dentes e infecções orais (L'Hirondel e L'Hirondel, 2002). Contudo o número de investigadores e de artigos publicados ainda são poucos, mas o tema parece ser bastante promissor. Aliás, será possível, que a ingestão do nitrato possa afinal ser benéfica na prevenção e combate de infecções, reduza o risco de doenças cardiovasculares e mesmo o risco do cancro do estômago? E por que não? Afinal o nitrato é a base da vida, já que é a principal fonte de azoto para as plantas...

Independentemente de cada uma das vertentes descritas, a contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato não deve ser ignorada.

I.4. ESTRATÉGIAS QUE VISEM A DIMINUIÇÃO DAS PERDAS DO AZOTO

I.4.1. Emissões gasosas do azoto (NH₃, N₂, N₂O e NO_x)

Avaliar e prever as emissões gasosas no campo, de qualquer um dos diferentes compostos de azoto, pode ter inúmeras imprecisões. Contudo, está claro que as emissões aumentam, na generalidade, com o aumento do uso de fertilizantes azotados, com o tipo de fertilizante e, especialmente, com a aplicação e a densidade de armazenamento dos estrumes e chorumes. Jarvis *et al.* (1996) referem que as produções obtidas pelas culturas onde foi aplicado ureia são menores do que quando foi aplicado o nitrato de amónio, para igual quantidade de azoto aplicado, devido em parte às perdas deste nutriente por volatilização do amoníaco. Nos prados, quando a ureia é aplicada à superfície dos mesmos, a proporção volatilizada pode ser superior a 30%, estando estas perdas dependentes das condições climáticas e do solo.

Watson (2001) refere que a combinação de determinadas estratégias pode baixar as emissões de amoníaco dos resíduos e dos estrumes de animais até 50 a 75% do total do azoto excretado. Esta autora enumera as seguintes práticas capazes de reduzir as emissões de amoníaco:

- nos estábulos,
 - remover a urina o mais rapidamente possível do estábulo
 - manter a temperatura dos resíduos o mais baixa possível
 - ventilar o ar que os animais respiram mas não o que está em contacto com os estrumes
 - manter o estábulo limpo
- armazenamento de estrumes,
 - armazenar anaerobiamente os resíduos dos animais e promover a compostagem
 - cobrir os locais de armazenamento
- espalhamento dos chorumes,
 - incorporar ou injectar imediatamente no solo
 - espalhar durante as melhores condições climáticas (temperaturas mais baixas, menos vento)
 - usar técnicas de espalhamento de baixa altura
- pastoreio,
 - fertilizar os prados com azoto de forma a obter uma concentração óptima em proteína
- alimentação dos animais,
 - manter o nível de proteínas no mínimo, de forma a minimizar as excreções de azoto na urina.

Relativamente às emissões de N₂, N₂O e NO_x, estas podem ser controladas e/ou evitadas desde que haja uma correcta gestão da fertilização das culturas nas situações em que exista uma maior probabilidade de ocorrer precipitações. Devem evitar-se a aplicação dos fertilizantes azotados e, na necessidade de aplicar, deve utilizar-se o azoto na forma amoniacal, para não se correr o risco de perdas por desnitrificação, nem por lixiviação. Nas pastagens, a sideração, como alternativa à utilização dos fertilizantes azotados, e a melhoria das condições de drenagem podem ser práticas capazes de diminuir o risco das perdas por desnitrificação. Contudo, esta última prática tende a aumentar o risco de perdas do N por lixiviação.

I.4.2. Perdas do azoto através e para as águas

Devido à grande solubilidade e à conseqüente mobilidade do ião nitrato em meio aquoso, as perdas através e para as águas são as mais significativas. As perdas para além de dependerem da mobilidade e quantidade de nitrato em meio aquoso, dependem também da quantidade de água que escorre superficialmente, ou lateralmente no perfil do solo, e se infiltra através deste, contaminando as águas superficiais e subsuperficiais, respectivamente.

Os termos contaminação ou poluição, difusa e pontual, estão intimamente ligados à contaminação e poluição das águas, principalmente subterrâneas, pelo nitrato. Uma fonte de poluição pontual significa "qualquer ponto discernível, confinado e discreto, incluindo, mas não limitado a qualquer tubo, vala, canal, túnel, conduta, poço, fissura discreta, contentor, operação de alimentação concentrada de

animais, ou outra qualquer operação, por onde os poluentes estão ou possam ser descarregados” (Candela *et al.*, 1998). Por exclusão, todas as outras fontes são consideradas não pontuais ou difusas. Logo uma fonte de contaminação difusa pode resultar de uma entrada de contaminantes sobre uma larga área, distribuída espacialmente de um modo determinado.

As fontes pontuais de contaminação são mais rapidamente identificadas e as práticas apropriadas de controlo da poluição podem ser implementadas de forma a tratar a descarga indesejada dos poluentes. As fontes de poluição não pontuais, devido ao facto de serem difusas e distribuídas naturalmente, são muito mais difíceis de controlar e gerir, sendo as maiores responsáveis pela contaminação das águas quer superficiais (lagos e rios, por exemplo), quer subterrâneas.

A agricultura é considerada como a maior das fontes de poluição não pontual, com uma variedade de contaminantes, tais como os nutrientes (especialmente, o azoto e o fósforo), os pesticidas e os sedimentos. Outras fontes não pontuais de poluição são, por exemplo, a silvicultura, as deposições ácidas da atmosfera (secas e húmidas), a utilização suburbana de fertilizantes e de pesticidas, as modificações hidrológicas e as actividades petrolíferas, entre outras.

Existem dois aspectos importantes relativos às fontes de contaminação não pontual, que fazem com que o controlo daquelas seja muito complexo e difícil de implementar, havendo diversas formas de aproximação para resolver este tipo de poluição. Em primeiro, procuram-se soluções para os problemas em grande escala e a longo prazo, que requerem a cooperação de esforços de diversas pessoas e organismos competentes e podem haver diversas formas de aproximação para a resolução do mesmo problema. Os benefícios observáveis ou quantificados podem não ser imediatamente aparentes. Em segundo, as grandes escalas espaciais e temporais e a diversidade dos processos naturais que levam à contaminação não pontual manifestam-se por ter consideráveis incertezas na monitorização e quantificação da extensão da contaminação. Em contraste com as fontes pontuais, as fontes não pontuais têm impacte sobre grandes áreas, logo as estratégias de controlo têm de ser diferentes num e noutro caso.

O controlo das fontes de poluição difusa é muito difícil de efectuar. Para uma abordagem destes problemas, é necessário um conjunto de soluções que passam pela implementação de medidas de regulamentação, pela aplicação das melhores práticas culturais, de incentivos (ou penalizações) e pela educação pública adequados às regiões (e pessoas) com problemas de poluição difusa. A título de exemplo, um dos programas regulamentares da Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. E.P.A.) incluía os seguintes pontos (Candela *et al.*, 1998):

- 1) Ajudar os estados a levantar os níveis dos riscos públicos, através da disseminação de informação sobre os efeitos das fontes de poluição difusa;
- 2) Fornecer um guia sobre as soluções práticas, fiáveis e com sucesso aos estados de forma a prevenir ou controlar as fontes de poluição difusa (a União Europeia, através da Directiva 91/676/CEE procurou e realizou o mesmo, relativamente aos estados membros, obrigando-os à identificação das zonas vulneráveis e à implementação de legislação, programas e medidas de prevenção a aplicar nessas zonas; em Portugal, há que destacar a elaboração do “Código de Boas Práticas Agrícolas para a Protecção da Água contra a Poluição com Nitratos de origem Agrícola”, em 1997, da responsabilidade do Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- 3) Identificar e remover as forças económicas que contribuem para os problemas de poluição difusa encorajando-as a aplicarem práticas ambientais satisfatórias e fornecendo incentivos financeiros para a redução das descargas não pontuais;
- 4) Ajudar os estados e as entidades competentes no desenvolvimento de soluções através da melhoria das suas capacidades de regulamentar (códigos regulamentares, programas de monitorização, planos de acção) (a Comunidade Europeia, através da adopção e implementação da Directiva 91/676/CEE, nos diferentes estados membros, foi “obrigada” a identificar as zonas vulneráveis e a implementar os Programas de Acção para essas áreas);
- 5) Desenvolver ferramentas e decisões de gestão baseadas no conhecimento científico para que os estados e as entidades competentes possam estabelecer programas baseados na qualidade da água para o controlo das fontes de poluição difusa.

Também deve ser notado, relativamente aos problemas da poluição difusa pelo nitrato que é mais fácil e menos dispendioso financeiramente aplicar medidas de prevenção do que medidas de tratamento. Estas podem ser muito dispendiosas e as hipóteses de se efectuarem tratamentos completos aos sistemas de águas superficiais e/ou subterrâneas com sucesso são muito pequenas.

Agrawal *et al.* (1999) sugerem as seguintes medidas preventivas de controlo da poluição difusa pelo nitrato:

- realização de análises frequentes da água;
- monitorização do teor de nitrato nos aquíferos (feita a diferentes profundidades nas captações de águas);
- elaboração de mapas dos aquíferos, com actualização frequente dos mesmos, contendo informação diversa sobre a qualidade (nitrato, condutividade eléctrica, fosfato, coliformes, entre outros), níveis piezométricos, flutuações anuais, potencial de armazenamento;
- introdução de legislação a restringir a aplicação do azoto nas zonas vulneráveis ao nitrato;
- restrição às aplicações de estrumes e outros compostos orgânicos nas épocas de chuva;
- utilização de bio fertilizantes capazes de fixar o azoto atmosférico ou de estrumes verdes;
- utilização de culturas de cobertura nas épocas de chuva.

Também no âmbito das medidas de prevenção, Prasad (1999) refere, sumariamente, algumas acções capazes de contribuir na redução da lixiviação do azoto:

- produzir variedades de elevada produção;
- aplicar os fertilizantes com maior frequência e em menor quantidade;
- utilizar outras formas azotadas e não a nítrica;
- adoptar um sistema integrado de nutrição das plantas que, segundo aquela autora, é definido como uma aproximação que adopta a nutrição das plantas a um sistema específico de cultura e a determinadas estimativas de produção. Integra também as fontes disponíveis de nutrientes, o tipo de infra-estrutura da exploração e os factores sócio-económicos. Este sistema integrado de nutrição das plantas deve ser baseado cientificamente, associando os conhecimentos de agronomia, ecologia e das ciências sociais.

Candela *et al.* (1998) sugerem que a melhor estratégia no controlo da contaminação de fontes não pontuais, resultantes da actividade agrícola, é baseada em duas aproximações preventivas:

- 1) nas explorações agrícolas, ou sobre uma larga região, a adopção dos planos das melhores práticas, para que os fertilizantes (e os pesticidas) sejam eficientemente utilizados com perdas mínimas ao longo do solo e para as águas superficiais e subterrâneas;
- 2) identificação e controlo das fontes de poluição pontual (por exemplo, inadequados sistemas de armazenamento dos fertilizantes e pesticidas) que possam existir nas explorações.

Lee *et al.* (1994) propuseram o desenvolvimento de uma metodologia dirigida à redução dos riscos relativos às águas subterrâneas (potáveis) contaminadas pelo nitrato. A decisão e aplicação, ou não, da estratégia a tomar deverá ter em consideração determinados factores, tais como: o nível dos riscos sanitários; o número de indivíduos da população exposta àqueles riscos; e os custos da redução dos mesmos, sendo estes últimos função do método capaz de controlar efectivamente os níveis de nitrato nas águas potáveis. Estes métodos incluem o controlo das fontes poluidoras, o desenvolvimento de novas fontes de águas e/ou a remoção do nitrato das águas por processos de tratamento.

Salienta-se, no entanto, que estratégias de custos elevados deverão originar um elevado grau de protecção para a saúde humana, enquanto estratégias de baixos custos não resultarão numa adequada protecção. Isto é, os objectivos da maximização da redução dos riscos e da minimização de custos estão em conflito, sendo muito raro que uma determinada estratégia optimize, simultaneamente, objectivos em conflito. Torna-se, então, necessário obter um compromisso entre os objectivos primordiais de forma a se poder atingir a estratégia mais correcta, baseada na melhor análise entre o nível de risco-custo-fiabilidade do(s) método(s) de controlo.

Devido a potenciais falhas na informação disponível, a uma má avaliação dos riscos para a saúde pública e animal, aos custos da redução dos riscos e à fiabilidade técnica de cada método de controlo, a estratégia a tomar terá, sempre, elementos contendo determinado grau de incertezas. Estas

incluem, entre outras, a avaliação da exposição ao nitrato, a extrapolação que se possa fazer entre espécies (animais - Homem e, vice-versa), a inexactidão dos resultados produzidos pela modelação e, mesmo, dos erros dos dados utilizados. Por exemplo, as incertezas que possam ocorrer na estimativa da concentração do nitrato em águas subterrâneas podem ser atribuídas a duas origens principais: uma relacionada com a variabilidade das entradas (*inputs*) naturais (precipitação, temperatura, radiação solar) que afectam a concentração do nitrato; a outra, a imprecisão de determinados valores geofísicos (condutividade hidráulica, porosidade) necessários à modelação do movimento do nitrato através das zonas não saturadas e saturadas do solo (Lee *et al.*, 1994). Também podem ocorrer incertezas na determinação dos níveis de exposição ao nitrato.

Os objectivos ambientais e agronómicos fundamentais, relativos a uma fertilização azotada eficiente, são o facto de se aplicarem as quantidades ajustadas de azoto quando as plantas necessitem deste elemento, associadas à obtenção de elevadas produções e minimizando as quantidades de nitrato no solo durante os períodos do ano em que a lixiviação é mais provável. Estes dois objectivos primordiais não são fáceis de alcançar, sendo, na realidade, quase impossíveis de atingir. Contudo, existem algumas formas que, desde que bem aplicadas, podem aproximar o agricultor daquelas metas. De modo a estas poderem ficar mais próximas, sugerem-se as seguintes práticas:

- o uso de recomendações de adubações mais correctas, que passam pelo cálculo do azoto mineralizado através da decomposição dos resíduos culturais e da aplicação de compostos e/ou materiais orgânicos e pela contabilização do azoto existente na água de rega;
- a realização de culturas de cobertura do solo, durante as alturas do ano que o solo tem tendência a ficar descoberto, nomeadamente no Inverno, altura em que a potencial lixiviação do azoto também é maior;
- a experimentação relativa à implementação de novas tecnologias, nomeadamente, a utilização de compostos que retardem (e, conseqüentemente, diminuam) as perdas de azoto sob a forma nítrica;
- a realização de campanhas de sensibilização, junto dos agricultores, sobre as perdas económicas e os riscos sanitários a que ficam expostos devido às inadequadas fertilizações que, geralmente, efectuam.

Neste âmbito e considerando o descrito, Haller *et al.* (1997) definem a adopção de seis práticas importantes, para prevenção da lixiviação do azoto, em zonas de jardins e outros espaços verdes como, por exemplo, os campos de golfe e que podem servir de exemplo para as áreas de cultura:

- 1) limitar as quantidades de azoto aplicadas;
- 2) utilizar adubos de libertação lenta, ou de baixas taxas de solubilização do azoto;
- 3) não aplicar azoto na fase vegetativa de menor actividade;
- 4) reduzir os quantitativos de água aplicada (evitar a aplicação excessiva de água), pois esta é o transporte do nitrato em profundidade;
- 5) utilizar, se possível, sistemas de drenagem capazes de recolher as águas e reutilizá-las posteriormente, evitando enviá-las para os sistemas naturais;
- 6) utilizar materiais que aumentem a capacidade de troca iónica e a retenção da água, principalmente em solos arenosos.

Para reduzir os riscos da contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato, diversas estratégias podem ser consideradas e desenvolvidas com base nos níveis considerados aceitáveis e inerentes àquele tipo de poluição, nos custos e na fiabilidade das tecnologias capazes de reduzir e controlarem os níveis de nitrato nas águas. Groeneveld *et al.* (1998) apontam para que os custos da diminuição da concentração do nitrato das águas para consumo humano possa ultrapassar os custos de soluções simples como, por exemplo, misturar água contendo elevadas concentrações de nitrato com água com baixas concentrações, ou, mais simples ainda, utilizar água engarrafada para o consumo humano.

Logicamente, uma vez que se referiu que os principais objectivos ambientais e agronómicos eram difíceis, senão impossíveis de se atingir, sem a aplicação de práticas similares às que acima se enunciam mais difícil será a obtenção dos mesmos. Contudo, e infelizmente, o grau de dificuldade na aplicação destas práticas também não é menor.

1.4.1.1. Recomendações da fertilização

As aplicações de fertilizantes geralmente excedem as quantidades recomendadas e usualmente são feitas segundo calendarizações rotineiras, antes de se recorrer a análises de solos, de águas e, posteriormente, das plantas, de forma a maximizar a produção das culturas com o mínimo de perdas de azoto.

A contaminação das águas subterrâneas pode ser minimizada se as aplicações de fertilizantes azotados passarem a ser ajustadas às necessidades das culturas. Ao contrário do que muitos agricultores consideram, alguns investigadores têm demonstrado (Kengni *et al.*, 1994; Jarvis *et al.*, 1996; Moreno *et al.*, 1996), que a redução significativa das aplicações de fertilizantes azotados permite manter as produções das culturas com redução das quantidades de nitrato lixiviado para as águas subterrâneas. No entanto, esta medida é mais fácil de aconselhar, e/ou escrever, do que fazer, uma vez que os agricultores consideram o azoto um "seguro barato" contra a quebra de produção. Tal como já foi referido em 1.3.1.3.2., Haller *et al.* (1997) explicam esta segurança no azoto, mencionando que o gasto de um dólar em fertilizante azotado, pode trazer um benefício de 10 na cultura do milho. Isto quer dizer que, sob uma perspectiva financeira, o agricultor prefere gastar mais em azoto aplicando-o em maior quantidade do que as culturas necessitam.

O uso de recomendações de fertilização mais correctas obrigatoriamente passará pela frequente realização de análises de solo, de plantas e da água de rega de modo que as quantidades aplicadas de fertilizantes, nomeadamente os azotados, sejam as adequadas. O grau de correcção destas recomendações só será elevado quando os métodos de análise de solo, de plantas e da água sejam específicos para a zona em causa e para as variedades culturais mais utilizadas.

As recomendações e consequentes adubações deverão ter em consideração, para além do azoto (mineral e orgânico) existente no solo e do que a cultura deverá extrair, o tipo de solos, o clima - nomeadamente, a quantidade e intensidade de precipitação e a temperatura -, as técnicas e os momentos de aplicação e as formas azotadas dos adubos e ou correctivos orgânicos a utilizar. Por outro lado, a contabilização das quantidades de azoto que possam ser disponibilizados pelos resíduos culturais antecedentes também não deve ser esquecida.

A utilização de água com concentração elevada de nitrato na rega das culturas, para além de permitir a diminuição dos quantitativos azotados a aplicar através dos fertilizantes e, assim, diminuir os custos de produção, pode funcionar como um mecanismo de despoluição de águas com teores de nitrato acima dos parâmetros exigidos. Este mecanismo, não exigindo a aplicação e utilização de novas tecnologias de cultivo, nomeadamente, a utilização de adubos de libertação controlada e/ou inibidores de nitrificação, por exemplo, de custos mais elevados, aparenta-se de fácil transmissão e adopção pelos agricultores. No entanto, há que ter em atenção a salinidade da água, nomeadamente dos valores da condutividade eléctrica, já que concentrações elevadas de nitrato muitas vezes estão associadas a concentrações elevadas de outros iões e, consequentemente, aumentam aquele parâmetro. Situações de antagonismo entre o ião cloreto e o ião nitrato, como situações de redução da taxa de transpiração e, consequentemente, da taxa de absorção de água, devido à redução do potencial osmótico na solução do solo, reduzindo a absorção de nutrientes por fluxo de massa, foram observadas em estudos com porta-enxertos de citrinos 'Cleopatra' (*Citrus reshni* hort. ex Tanaka) e 'Volkameriano' (*Citrus volkameriana* Ten.) (Lea-Cox e Syvertsen, 1993).

Adicionalmente, podem usar-se métodos de diagnóstico nas plantas de forma a se obter um indicador do estado nutritivo da planta em azoto. Estes métodos de diagnóstico devem ser fiáveis, rápidos e, essencialmente, económicos. A carência de azoto é caracterizada pelo aparecimento de cloroses nas folhas das plantas e técnicas não destrutivas de quantificação do grau de clorose, ou da quantificação da cor verde podem ser alternativas rápidas de diagnóstico e com algum grau de fiabilidade. Diversos estudos têm sido realizados com a utilização de cartas ou com aparelhos de medição da cor verde, designados por SPAD (de Soil Plant Nutrition Development) (SPAD-502), relacionando o parâmetro "cor verde" com a produção (Sandoval-Villa *et al.*, 1999; Swiader e Moore, 2002), com as

concentrações foliares de clorofila (Abadía e Abadía, 1993; Pestana *et al.*, 2001; Ichie *et al.*, 2002; Moradi *et al.*, 2002; Tumbo *et al.*, 2002; Esposti *et al.*, 2003;), e/ou de azoto (Bullock e Anderson, 1998; Balasubramanian *et al.*, 1999; Madakadze *et al.*, 1999; Ichie *et al.*, 2002; Swiader e Moore, 2002; Esposti *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2003), ou com a concentração foliar de outros elementos, tal como o Fe (Pestana, 2000; Heitholt *et al.*, 2003), ou o Cu, Mn e Zn (Heitholt *et al.*, 2002), ou ainda com o teor de água das folhas (Deidda *et al.*, 1996). Madakadze *et al.* (1999) referem que os cloroplastos contêm 70% do azoto foliar e, conseqüentemente, a concentração de clorofila está bem correlacionada com a concentração de azoto. Estes autores referem, também, que esta tecnologia tem demonstrado ser efectiva na determinação da concentração de azoto nas culturas de milho, arroz, trigo, algodão (*Gossypium hirsutum* L.) e centeio (*Secale cereale* L.).

Balasubramanian *et al.* (1999) referem que a utilização de medidores de clorofila e/ou de cartas de cores de folhas são métodos de diagnóstico portáteis e simples que podem medir o estado nutritivo da planta em azoto e prever a concentração foliar de clorofila total e/ou o estado nutricional em azoto, de forma a poder decidir a necessidade de aplicação de fertilizantes azotados. É certo que os aparelhos portáteis para medição da clorofila são dispendiosos e como tal não é do tipo de equipamento que os agricultores compreem para uso pessoal na sua exploração. Nalguns países da Ásia, a sua utilização tem sido implementada com algum sucesso na monitorização do azoto na cultura do arroz e no aconselhamento aos produtores das aplicações de cobertura do azoto naquela cultura (Balasubramanian *et al.*, 1999). As cartas de cores de folhas são mais baratas, contudo menos precisas que os aparelhos portáteis medidores de clorofila. Balasubramanian *et al.* (1999) referem que as cartas de cores têm de ser calibradas com um medidor de clorofila de forma a fixar a cor crítica para a cultivar (ou espécie) e para as condições da cultura. Assim, os agricultores podem usar a carta de cores das folhas para acederem qualitativamente ao estado nutritivo do elemento, no caso o azoto, e ajustar, por exemplo, as aplicações de cobertura dos fertilizantes azotados.

Ambas metodologias são afectadas por determinados factores tais como a espécie (ou o grupo varietal), a densidade de plantas, os stresses da cultura que provocam cloroses foliares, o estado nutricional do solo e clima, o que implica que devam ser adaptadas a um solo, clima e condições de cultura específicos (Balasubramanian *et al.*, 1999; Madakadze *et al.*, 1999).

1.4.1.2. Aplicação e fraccionamento do azoto

A eficiência de utilização do azoto é muito baixa, estimando-se que as perdas possam atingir em média valores da ordem de 40 a 50%. Como já foi referido, as perdas resultam, essencialmente, da lixiviação, da volatilização sob a forma de amoníaco e da desnitrificação.

Uma das formas de compensar estas perdas tem sido através da aplicação de maiores quantidades de adubos. Este tipo de actuação não é, contudo, o mais correcto, uma vez que, para além de um consumo excessivo de nutrientes (que encarece os custos de produção) uma aplicação excessiva pode contaminar o meio. Por outro lado, e no caso particular dos adubos azotados, há um consumo suplementar de energia, associada ao processo de fabrico dos mesmos.

Assim, é importante, quer por razões de ordem económica, quer por razões de ordem ecológica, reduzir as perdas de nutrientes veiculados pelos fertilizantes, o que pode ser conseguido através do fraccionamento das aplicações azotadas, que apresenta duas variantes:

- o fraccionamento tradicional, efectuado mecanicamente,
- e o fraccionamento contínuo, através da fertirrega, de custos relativamente baixos já que o maior investimento é feito, essencialmente, na implantação do sistema de rega, restando para a adubação, na maior parte dos casos, apenas a aquisição de um doseador de adubo, equipamento que, normalmente, é de baixo custo. Alva *et al.* (1998) referem que a aplicação dos fertilizantes pela fertirrega em citrinos possibilita não só a aplicação do fertilizante debaixo da copa das árvores como uma mais eficiente absorção radicular e permite, simultaneamente, um maior fraccionamento da adubação sem um aumento substancial do custo de aplicação da mesma.

A fertilização azotada do trigo de Inverno, no Norte da Europa, envolve a aplicação do azoto na Primavera, quando o balanço da água do solo torna-se negativo e o potencial de lixiviação é menor (Recous, 2001). Esta autora refere que as recomendações da fertilização azotada são baseadas na realização de duas ou três aplicações. Estudos de aplicação do azoto em milho (Strong, 1995) demonstraram que o azoto aplicado nos primeiros estágios das culturas é absorvido menos eficientemente do que quando é aplicado mais tarde durante o ciclo cultural (alongamento dos caules).

Contudo, um fraccionamento do azoto inadequado pode levar a substanciais perdas de azoto através da lixiviação, devido à acumulação do azoto mineral depois da colheita das culturas hortícolas ou, por exemplo, depois da época de pastoreio, nas pastagens. No primeiro caso, há que cortar com o azoto nas últimas fertilizações, geralmente efectuadas através da rega, ou no caso dos prados, retirar o gado mais cedo durante a época de pastoreio, fazer um corte tardio no prado, de forma a fazer com que a planta seja o destino final do excesso de azoto. No caso dos prados e das culturas arbóreas, por exemplo, devem evitar-se as fertilizações de Outono já que a absorção pelas culturas é limitada durante esta e a estação seguinte. Nestas épocas, o azoto aplicado estará muito sujeito a perdas por lixiviação.

Acertar com o momento da aplicação necessita, ainda, que o agricultor tenha a capacidade de prever a mineralização do azoto do solo, por exemplo, caso pretenda acertar as aplicações de azoto com as exigências da cultura. Por outro lado, o tipo de material pode limitar o momento e a quantidade de fertilizante a aplicar na cultura.

1.4.1.3. Rega e precipitação

Baixas eficiências de utilização de azoto e os elevados potenciais de poluição das águas subterrâneas são problemas inerentes aos sistemas intensivos de produção hortícola (Jackson *et al.*, 1994) e são, muitas vezes, resultado não só de uma ineficiente gestão da fertilização como também da rega (Pintar e Knapic, 1998; Alva *et al.*, 1999). Tal como Pintar e Knapic (1998) referem, o impacto da rega na qualidade da água subterrânea é influenciado por diversos factores, tais como, o clima, a topografia, a geologia, o solo, a geo-hidrologia, as culturas e, especialmente, pelas práticas agrícolas.

Os nutrientes movem-se para as raízes através dos fluxos de massa e de difusão induzidos pelo teor de água e pelo mecanismo de absorção da água e dos nutrientes nela dissolvidos. A extensão e a forma do sistema radicular e as suas alterações ao longo do ciclo da planta têm um importante papel na determinação dos padrões de absorção dos nutrientes, dependendo esta, essencialmente, de dois factores (Somma *et al.*, 1998):

- das características do sistema radicular (morfologia, taxa de crescimento, taxa de absorção de nutrientes);
- da interacção das espécies químicas dos nutrientes com o solo e o fornecimento de água pelo solo (adsorção às partículas coloidais do solo, fluxo de massa, difusão).

A elevada mobilidade do ião nitrato na água, como já foi referido, faz com que esta seja o veículo de transporte por excelência daquele composto tanto para as águas superficiais como subterrâneas. Para além das práticas de fertilização (tipo e quantidade de fertilizante, a frequência e os momentos de aplicação), as práticas de gestão da rega (tipo, dotação e frequência) afectam para além da quantidade de nutriente que se perde por lixiviação, o crescimento das plantas, a produção e a qualidade desta (Kengni *et al.*, 1994; Alva e Paramasivam, 1998).

No âmbito desta problemática, a gestão da rega tem um papel importante na lixiviação dos pesticidas e fertilizantes na agricultura e é particularmente crítica em condições de solos arenosos sem a existência de um horizonte confinante. Uma das estratégias a médio e longo prazo para a minimização da contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato consiste no desenvolvimento das melhores práticas culturais tanto no âmbito da fertilização azotada como da rega de forma a aumentar a eficiência de utilização do azoto e da produção e sem aumentar os custos desta. Dasberg *et al.* (1998) referem aumentos da produção na ordem dos 20% em laranjeiras 'Shamouti' (*Citrus*

sinensis Osbeck) com a aplicação de $160 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ de N em fertirrega comparado com a aplicação da mesma quantidade mas de cobertura com um fertilizante granulado. Alva *et al.* (1998) verificaram que a aplicação fraccionada de azoto através da fertirrega diminuiu significativamente a concentração de nitrato na água subterrânea comparativamente à aplicação em cobertura e fraccionada de uma combinação de fertilizante azotado solúvel e de um fertilizante de libertação controlada.

A precipitação, não sendo um factor que se possa controlar, nas culturas ao ar livre, tal como se controla a rega, é, contudo, importante no arrastamento dos contaminantes através do perfil do solo. A aplicação de fertilizantes azotados, no âmbito de uma boa gestão da aplicação de fertilizantes, deve ser evitada antes e durante a época de maior pluviosidade. Kengni *et al.* (1994) observaram que no intervalo de culturas, durante o período invernal, cerca de 90% da água das chuvas eram drenadas, arrastando qualquer contaminante solúvel existente e/ou acumulado no solo.

1.4.1.4. Tipo de fertilizante

A aplicação de azoto nos solos e às culturas pode ser feita recorrendo a uma vasta gama de materiais, sejam eles minerais ou orgânicos, encontrando-se o azoto sob diferentes formas químicas, correspondendo a diversos comportamentos no solo. Em condições normais de temperatura e de humidade no solo, tanto o azoto amoniacal como o azoto orgânico tenderão a passar gradualmente à forma nítrica, através de um conjunto mais ou menos complexo de transformações operadas por diversos microrganismos.

A forma nítrica é muito solúvel e não é susceptível de ser retida, pelo menos em quantidades apreciáveis, pelo complexo de troca do solo. Também não reage com outros constituintes para dar origem a compostos insolúveis ou de solubilidade mais ou menos reduzida. Assim, o nitrato tem uma grande mobilidade e, por isso, é muito susceptível a perdas por arrastamento para as camadas mais profundas do solo através das águas de percolação podendo posteriormente contaminar os lençóis freáticos.

O azoto amoniacal, sob a forma do ião amónio, por sua vez, é retido pelo complexo de troca do solo não ficando sujeito às perdas por lixiviação através das águas de percolação, como acontece com o ião nitrato. Em condições normais de humidade e temperatura vai, no entanto, sob a acção das nitrobactérias, convertendo-se progressivamente em nitrato, antes de ser absorvido pelas plantas. Uma vez convertido em nitrato, o azoto amoniacal passa a ter o mesmo comportamento do azoto nítrico no solo.

O azoto orgânico pode encontrar-se sob diferentes formas, especialmente sob a forma proteica. O azoto da ureia e da cianamida cálcica, sob o ponto de vista químico, é orgânico, mas no domínio dos fertilizantes convencionou-se considerar a ureia e a cianamida cálcica adubos e não fertilizantes orgânicos.

O agricultor pode escolher o tipo de fertilizante azotado mais adequado consoante o tipo de solo, o tipo de cultura, as características climáticas e a técnica de aplicação. O azoto poderá encontrar-se sob a forma nítrica, sob a forma amoniacal ou sob a forma orgânica, podendo a escolha do material fertilizante, contendo azoto, passar pelos adubos convencionais [tais como o nitrato de potássio, nitrato de cálcio, sulfato de amónio, fosfato monoamónio (MAP), fosfato diamónio (DAP), nitrato de amónio, sulfonitrato de amónio e ureia], pelos adubos organominerais, pelos materiais orgânicos (compostos, estrumes e resíduos de determinadas actividades, tais como as lamas de depuração) e pelos fertilizantes designados especiais, mais caros, como os de libertação lenta/controlada, também designados de disponibilidade controlada.

Dentro dos fertilizantes contendo azoto, podemos distinguir os seguintes tipos:

- adubos contendo o azoto na forma nítrica;
- adubos contendo o azoto na forma amoniacal;
- adubos contendo o azoto nas formas nítrica e amoniacal (nitroamoniacais);
- adubos contendo o azoto nas formas nítrica, amoniacal e amídica (nitroamoniacais amídicos);

- adubos contendo o azoto na forma amídica;
- adubos contendo o azoto na forma orgânica;
- adubos contendo o azoto nas formas mineral e orgânica (organominerais);
- adubos de disponibilidade controlada;
- e os correctivos e/ou compostos orgânicos.

Os principais adubos contendo azoto apenas sob forma nítrica são o nitrato de cálcio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, com 15% de N, o nitrato de sódio (NaNO_3) (sintético ou nitrato de Chile), com 15% de N e o nitrato de potássio, com 13% de N e 46% de potássio expresso em óxido de potássio (K_2O) (SAPEC, sem data). No âmbito da utilização destes adubos, independentemente das características dos solos, das necessidades das culturas e das condições climáticas, é aconselhável, quer em adubação de cobertura, quer em fertirrega, a aplicação o mais fraccionada possível, de modo a minimizar as potenciais perdas por lixiviação.

Os adubos contendo o azoto na forma amoniacal são o amoníaco anidro (NH_3) com 82% de N, soluções amoniacais, com várias concentrações de N, o sulfato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ com 20,5% de N e 24% de enxofre (S) (SAPEC, sem data), o fosfato monoamónio (MAP), com 12% de N e 51% de fósforo expresso em anidrido fosfórico (P_2O_5) e o fosfato diamónio (DAP), com 18% de N e 46% de fósforo expresso em anidrido fosfórico (P_2O_5) [Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (MADRP), 1997]. Devem ser utilizados em adubações de fundo devido ao azoto amoniacal ser adsorvido no complexo de troca do solo. Em geral, a sua acção sobre as culturas não é tão rápida como a dos adubos nítricos e os riscos de perdas de azoto por lixiviação são menores. No entanto, em solos muito arenosos e pobres em matéria orgânica, com reduzida capacidade de troca catiónica, as perdas podem ser grandes.

Existem outros adubos que contêm o azoto nítrico e amoniacal na sua constituição. Designam-se por adubos nitroamoniacais e são exemplos o nitrato de amónio (NH_4NO_3) e o sulfonitrato de amónio $[\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. O primeiro é comercializado, em Portugal, sob a forma concentrada, doseando 33,5% de azoto (metade nítrico, metade amoniacal) e sob formas diluídas, sólidas granuladas, doseando 20,5 ou 26% de azoto, obtidas pela mistura com calcário calcítico ou dolomítico, estando as formas de azoto em proporções iguais. O sulfonitrato de amónio doseia 26% de azoto, dos quais 7% está sob a forma nítrica e 19% na forma amoniacal, contendo ainda 15% de enxofre (SAPEC, sem data; MADRP, 1997). Tanto o nitrato de amónio como o sulfonitrato de amónio são aconselhados a serem utilizados após a emergência das plantas em adubações de cobertura.

A ureia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, doseando 46% de azoto (SAPEC, sem data), é o principal adubo cujo azoto se encontra sob a forma amídica, que é uma forma orgânica de azoto, mas no âmbito dos fertilizantes, está convencionado, que pertence aos adubos. A ureia, após incorporada no solo, não é imediatamente absorvida pelas plantas. É necessário que seja convertida, através da acção da enzima urease, existente nos solos, a azoto amoniacal e, posteriormente, a azoto nítrico, através da acção das nitrobactérias. Em condições normais de temperatura e de humidade, a ureia é, assim, uma forma com permanência no solo um pouco mais prolongada do que o azoto amoniacal e, claro, do que o azoto nítrico. A ureia é o adubo sólido mais rico em azoto, sendo extremamente solúvel na água e, como tal, não é adsorvido no complexo de troca do solo. Enquanto não for convertido a azoto amoniacal, a ureia está sujeita a ser perdida em profundidade através do processo de lixiviação.

A solução azotada 32%, designada comercialmente por Solução 32N $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ [Adubos de Portugal (ADP), <http://www.adp.pt>] engloba-se dentro dos adubos nitroamoniacais amídicos. É um adubo líquido que contém 32% de N, 16% na forma amídica, 8% na forma amoniacal e 8% na forma nítrica. É um adubo para ser aplicado em cobertura e que tem uma acção simultaneamente rápida e duradoura, mas com risco de volatilização.

Os fertilizantes azotados contendo o azoto na forma orgânica são, segundo a norma portuguesa sobre adubos e correctivos orgânicos (NP 1048), designados por fertilizantes orgânicos quando a concentração de azoto orgânico for igual ou superior a 3% (MADRP, 1997). Existe uma vasta gama deste tipo de produtos. Podem ser obtidos a partir de materiais de origem animal, vegetal ou de ambas. Estes fertilizantes actuam mais lentamente que os adubos, dependendo a sua acção das

características dos compostos proteicos que vão influenciar a velocidade de disponibilização do azoto para as culturas. Por isso, estes fertilizantes devem ser aplicados e incorporados no solo em adubações de fundo, antes das sementeiras e plantações, ou ao mesmo tempo que estas. Em culturas com plantas de ciclo vegetativo curto, existe a potencial mineralização do azoto contido no adubo pós-cultura o que pode ficar sujeito aos fenómenos de perda, se o solo não tiver outra cultura que o vá absorver.

Existe também um outro tipo de adubos que contem o azoto nas formas mineral e orgânica. Estes adubos são designados por adubos organominerais. Segundo a NP 1048, são obtidos por mistura de materiais de origem animal e/ou vegetal com adubos e têm que ter uma concentração de 5% de azoto total, dos quais 1% tem que ser sob a forma orgânica.

A necessidade de melhorar os materiais fertilizantes e as metodologias de aplicação dos fertilizantes azotados existentes nunca foi tão imperativa como é hoje, de forma a manter, ou mesmo melhorar, as produções das culturas enquanto são minimizados os impactes ambientais adversos resultantes das perdas por lixiviação do azoto. Este processo, como já foi referido, é o principal responsável pela degradação da qualidade das águas em muitas partes do globo, determinando a necessidade de implementar novas técnicas de utilização dos fertilizantes com uma maior eficácia. Assim, foi com este conjunto de premissas que surgiram os adubos de disponibilidade controlada, também designados por adubos de libertação lenta, do inglês *slow release fertilizers*.

Estes adubos, teoricamente, disponibilizam o azoto de uma forma gradual e regular às plantas, durante o seu ciclo vegetativo, conjuntamente com uma redução significativa do número de aplicações do adubo, reduzindo a quantidade e custo de mão-de-obra.

Alguns são constituídos por compostos azotados de baixa solubilidade e outros são alguns dos adubos convencionais sob a forma de grânulos revestidos por membranas à base de produtos naturais ou sintéticos de natureza muito diversa, biodegradáveis ou não, de permeabilidade variada.

Dos compostos azotados de baixa solubilidade, existem os que são constituídos essencialmente por produtos de condensação da ureia com aldeídos. O MADRP (1997) destaca os seguintes:

- Ureia-formaldeído, com pelo menos 36% de N total, do qual pelo menos 31% está sob a forma de azoto de ureia - formaldeído;
- Crotonilideno-diureia (CDU), com pelo menos 28% de N total, do qual pelo menos 25% sob a forma de azoto de crotonilideno-diureia;
- Isobutilideno-diureia (IBDU), com pelo menos 28% de N total, do qual pelo menos 25% sob a forma de azoto de isobutilideno-diureia.

Dos compostos do segundo tipo existem diversos adubos, dos quais o mais conhecido é a ureia revestida por uma película de enxofre elementar, praticamente impermeável de início, que gradualmente, sob acção dos microrganismos do solo, se vai degradando e deixando passar o azoto ureico para a solução do solo.

Vasconcelos (1992) refere que os adubos de disponibilidade controlada podem ser classificados da seguinte forma:

- produtos de baixa solubilidade.
- produtos solúveis ou relativamente solúveis em água que se decompõem gradualmente.
- produtos revestidos.
- produtos que apresentam controlo sobre a população microbiana do solo.

Dentro destas mesmas perspectivas de investigação, poder-se-á, ainda, adicionar um quinto tipo de materiais:

- produtos com poder de retenção da água do solo (polímeros hidrofílicos), que sem fornecerem N podem ter um papel importante na drenagem da água e, portanto, no azoto existente no solo.

Shaviv e Mikkelsen (1993) fazem uma divisão dos fertilizantes de libertação controlada/lenta muito similar à de Vasconcelos:

- fertilizantes solúveis em água controlados por barreiras físicas (ex.: adubos revestidos);
- materiais inorgânicos de solubilidade baixa (ex.: os fosfatos metálicos de amónio);
- materiais de degradabilidade química ou biológica lenta (ex.: ureia-formaldeído);
- materiais relativamente solúveis que se decompõem gradualmente no solo (ex.: sulfato de dicianodiamidina).

Contudo, existem outras classificações mais gerais e mecânicas, do ponto de vista tecnológico. Pan (1994) refere uma outra classificação de acordo com o modo de libertação controlada: difusão; degradação ou reacção química; intumescimento e por osmose. Esta aproximação cobre muitos campos da libertação controlada, e algumas daquelas tecnologias não são usadas no fabrico dos fertilizantes de libertação lenta.

Dentro dos correctivos e/ou compostos orgânicos há uma grande diversidade de materiais, desde os subprodutos das explorações agropecuárias e agrícolas, como estrumes, compostos, resíduos das culturas, por exemplo, que podem ser utilizados como correctivos orgânicos do solo com o objectivo fundamental de melhorar as suas características físicas, químicas e biológicas. Até há cerca de 150 anos atrás, os estrumes eram os únicos materiais que os agricultores utilizavam para manter ou melhorar a fertilidade do solo.

Para além dos estrumes, compostos e resíduos das culturas, existem outros materiais fertilizantes como chorumes e, ainda, águas residuais e lamas de depuração resultantes do tratamento dos efluentes provenientes das unidades de criação intensiva de animais. Fora do âmbito das explorações agrícolas e pecuárias, especialmente das indústrias agro-alimentares e florestais, como da compostagem dos resíduos sólidos urbanos (RSU) ou do tratamento dos esgotos urbanos, geram-se grandes quantidades de materiais cujo destino (mais) racional será o seu uso na fertilização do solo.

Estes produtos podem veicular quantidades substanciais dos diversos nutrientes, entre eles o azoto que pode encontrar-se sob as formas orgânica e/ou mineral conforme o grau de decomposição ou de mineralização que estes materiais já sofreram.

Nos planos das recomendações de fertilização das culturas, e num contexto em que se procura fazer uma melhor gestão da utilização do azoto, por razões de economia mas, sobretudo, por exigências de carácter ambiental, é indispensável entrar em linha de conta com o contributo que estes diferentes compostos oferecem, nomeadamente nas quantidades em azoto que podem ser incorporados no solo.

1.4.1.4.1. Adubos de libertação lenta/controlada

O termo de libertação controlada é usualmente empregue aos fertilizantes que libertam os nutrientes no ambiente de uma forma mais ou menos controlada e lenta. A utilização de materiais que cedam gradualmente os nutrientes às plantas e/ou que retardem as perdas de azoto através da lixiviação parece ser uma das formas de combater as elevadas perdas de nutrientes que, geralmente, ocorrem com a aplicação dos fertilizantes convencionais. O modo de acção daqueles compostos parece aproximar-se da solução ideal, isto é, um adubo susceptível de libertar os nutrientes de acordo com as necessidades da cultura ao longo do ciclo vegetativo. Contudo, se a taxa de libertação do(s) nutriente(s) não for sincronizada com a procura de nutriente(s) pela cultura, é concebível que as perdas de azoto sejam ainda maiores do que quando se aplicam fertilizantes azotados solúveis. É importante que o azoto não seja só retido temporariamente, mas que seja também libertado na altura em que as plantas necessitem daquele nutriente.

O uso de fertilizantes azotados de libertação controlada em culturas intensivas poderá ser uma alternativa às práticas culturais convencionais, de forma a reduzir os efeitos de poluição. A aplicação daqueles fertilizantes, mesmo tendo um preço mais elevado do que os adubos convencionais, apresentam as seguintes vantagens: menos mão-de-obra, uma maior eficiência de utilização do azoto e um melhor controlo da contaminação dos aquíferos pelo nitrato (Diez *et al.*, 1994).

Os adubos de libertação controlada têm uma actuação que se aproxima à da aplicação múltipla fraccionada, podendo assim reduzir as perdas de azoto tanto por lixiviação, nitrificação, ou por volatilização e/ou decomposição. Do mesmo modo, podem evitar que as plantas entrem em consumo de luxo, ou evitar a acção inibidora que certos adubos, especialmente os azotados, exercem sobre a germinação quando aplicados em grandes quantidades.

Os fertilizantes revestidos são um tipo de fertilizantes de libertação controlada e dividem-se segundo a composição do revestimento: à base de enxofre, resina impregnada por calor e misturas de resinas com determinados materiais plásticos impregnados também por calor. Shoji e Kanno (1994) referem a utilização de fertilizantes revestidos com poliolefina, desenvolvidos por Fujita (1989) e Fujita *et al.* (1977, 1983, 1989) e que se englobam na terceira categoria mencionada. Segundo aqueles autores, estes fertilizantes apresentam um elevado controlo da libertação dos nutrientes, caracterizado pelo efeito da temperatura e pela libertação sincronizada dos nutrientes com a absorção dos mesmos pelas plantas. Uma outra vantagem descrita por aqueles autores é a de poder ser aplicado conjuntamente com as sementes sem provocar queimaduras/toxicidade nas mesmas.

As vantagens destes fertilizantes resultam no facto do azoto ser libertado lentamente, de maneira a ir satisfazendo as taxas de absorção das plantas e de contribuírem na redução de custos relacionados com a mão-de-obra, ao se fazer uma única aplicação. No Japão, um dos problemas mais comuns na cultura do arroz têm sido as perdas de azoto aplicado na sementeira, através de adubos solúveis (Shoji e Kanno, 1994). Consequentemente, são repetidas as aplicações de cobertura do azoto de forma a ir de encontro com a absorção daquele elemento pela cultura. Dou e Alva (1998) verificaram, num ensaio com os porta-enxertos citrumelo 'Swingle' (*Citrus paradisi* Macf. x *Citrus trifoliata* L. Raf.) e 'Cleopatra', que as perdas de azoto foram menores com a utilização de fertilizantes de libertação controlada do que com a utilização de ureia. Obreza *et al.* (1999), num ensaio de vários anos, também em citrinos (*Citrus* sp.), obtiveram melhores produções como também maiores concentrações de sólidos solúveis totais (índice de qualidade no sumo) com a utilização de fertilizantes de libertação controlada comparativamente com a utilização de fertilizantes solúveis na água (fertirrega). Contudo, mesmo considerando os menores custos de aplicação e do equipamento necessário e ao menor potencial de lixiviação e perdas de nutrientes no perfil do solo, inerentes aos fertilizantes de libertação controlada, aqueles autores referem que a sua utilização é economicamente inviável, não sendo a sua aplicação considerada uma boa prática na gestão da aplicação de fertilizantes.

Uma outra vertente da aplicação de fertilizantes de libertação controlada está relacionada com as perdas por emissões gasosas do azoto. Shoji e Kanno (1994), numa cultura de arroz, onde talhões de dimensões iguais receberam o azoto através de uma única aplicação, de fundo, através de dois tipos de adubos de libertação controlada (um com uma taxa de libertação, em água a 25 °C, de 80% do azoto total nos primeiros 40 dias e o outro com uma taxa de libertação nula nos primeiros 30 a 40 dias, em água a 25 °C, e com uma taxa de libertação, posterior, de 80% do azoto total em 100 dias) e os outros talhões receberam o azoto numa única aplicação de fundo, sem mobilização, verificaram que as plantas fertilizadas com os adubos de libertação controlada apresentaram um rápido rebentamento nos primeiros 40 dias e no final do período experimental os talhões fertilizados com os adubos de libertação controlada apresentavam, também, 40% mais de rebentos por área do que os talhões fertilizados com adubos solúveis e sem mobilização. O menor número de rebentos por área obtidos nestes talhões parece ter sido reflexo das perdas de azoto ocorridas, provavelmente, por desnitrificação. Segundo aqueles autores, as perdas por desnitrificação ocorreram depois de terem prevalecido condições de seca durante um mês, após a aplicação dos fertilizantes, que permitiram a nitrificação do azoto amoniacal e que o subsequente alagamento da cultura resultou em perdas do azoto nítrico através do processo de desnitrificação.

Shoji e Kanno (1994) também verificaram diferenças na absorção do azoto nas plantas fertilizadas com adubos de libertação controlada e adubos solúveis amoniacais. A exportação média de azoto pelas plantas fertilizadas com adubos solúveis foi de 55 kg.ha⁻¹ de N, enquanto que a média obtida nas plantas fertilizadas com os adubos de libertação controlada foi de 85 kg.ha⁻¹ de N. Além de terem obtido uma melhor eficiência de utilização do azoto nas plantas fertilizadas com os adubos de libertação controlada, aqueles autores verificaram que as plantas fertilizadas com estes adubos extraíram mais azoto do que o que foi aplicado através dos fertilizantes (em ambas as modalidades

foram aplicados 70 kg.ha⁻¹ de N). A produção de arroz também esteve relacionada com a absorção que foi de 2,8 t.ha⁻¹ nos talhões onde foi aplicado o fertilizante solúvel e de 4,5 t.ha⁻¹, onde foram aplicados os adubos de libertação controlada.

1.4.1.4.2. Bio-inibidores

Dentro dos bio-inibidores destacamos os inibidores da actividade da urease e do processo de nitrificação. Estes compostos podem ser usados simultaneamente com os fertilizantes azotados e devem ser vistos como compostos que controlam a libertação do azoto.

1.4.1.4.2.1. Inibidores da urease

Os inibidores da actividade da urease têm uma especial importância nas zonas, ou explorações, onde a ureia é o principal adubo azotado utilizado.

A acção destes materiais exerce-se sobre a enzima responsável pela hidrólise da ureia - a urease, existente no solo. Estas substâncias, capazes de inibir a actividade da urease, deverão, entre outras características, ser:

- compatíveis com a ureia;
- pouco tóxicas para os organismos superiores;
- de baixo custo;
- apresentarem um movimento no solo semelhante ao da ureia.

Os inibidores da actividade da urease podem agrupar-se nas seguintes categorias (Vasconcelos, 1992):

- substâncias que inibem a actividade da urease através do bloqueamento dos grupos sulfidrilo presentes na enzima (catiões metálicos de Ag⁺, Hg²⁺ e Cu²⁺, benzoquinonas e quinonas, são alguns dos exemplos de compostos que se agrupam nesta categoria);
- substâncias que apresentam uma estrutura semelhante à da ureia e que competem com esta para os mesmos centros activos da urease (tiourea e metilureia);
- compostos que reagem com o átomo de níquel presente na molécula da urease (ácido caprilhidroxâmico).

Dentro dos inibidores da urease, Watson (2001) refere que o mais efectivo é a triamida tiofosfórico N-(n-butilo). Este inibidor da actividade da urease tem demonstrado diminuir as perdas de N por volatilização do amoníaco, a partir da ureia, na ordem dos 90%. Segundo esta autora, este inibidor é activo a muito baixas concentrações não se verificando qualquer benefício quando aplicado a concentrações superiores a 0,1% (m/m) e em termos financeiros o uso do inibidor da urease com a aplicação de ureia nos prados produz o mesmo nível de perdas de azoto, por volatilização do amoníaco, do que a aplicação do nitrato de amónio. Como o preço da aplicação do inibidor é mais baixo do que o diferencial de preço existente entre aplicar ureia ou nitrato de amónio, a aplicação da ureia com a triamida tiofosfórico N-(n-butilo) é mais económica e apresenta benefícios para o ambiente.

O uso de inibidores da urease para controlar a volatilização do amoníaco nos resíduos dos animais parece ter algum potencial. Varel (1997) e Varel *et al.* (1999) verificaram que a triamida fosfórica ciclohexilo, o fósforo-diamida fenilo e a triamida tiofosfórico N-(n-butilo) poderiam atrasar a hidrólise da ureia e reduzir a emissão do amoníaco dentro dos estábulos, aumentando o valor fertilizante dos resíduos dos animais através da melhoria da razão N/P, necessária para o crescimento das plantas. Segundo estes autores, o método mais efectivo de atrasar a hidrólise da ureia é através da aplicação dos inibidores sobre a superfície do estrume pelo menos uma vez por semana.

1.4.1.4.2.2. Inibidores da nitrificação

Os inibidores da nitrificação têm a potencialidade de reduzir as perdas por lixiviação através da inibição da conversão de quantidades relativas de azoto amoniacal, menos móvel (proveniente da mineralização dos compostos orgânicos azotados e dos adubos amoniacais), em azoto nítrico, mais móvel (Ronaghi *et al.*, 1993).

Os inibidores de nitrificação surgiram, como um grupo de agroquímicos, com o aparecimento do 2-cloro-6(triclorometil)piridina (N-Serve), de nome comercial nitropiridina, embora a inibição da nitrificação por um elevado número de herbicidas, insecticidas, nematicidas e fungicidas fosse já conhecida (Prasad e Power, 1995). Desde a década de 60 do século passado, os estudos sobre inibidores de nitrificação foram restringidos a investigações laboratoriais, tendo as intensivas experiências de campo início só na década de 70, no entanto, muitos dos inibidores de nitrificação testados em laboratório não foram efectivos em campo devido aos seus custos elevados (Prasad e Power, 1995).

Assim, um inibidor de nitrificação ideal deverá ser efectivo no solo por um período de tempo prolongado, pelo menos durante o período de crescimento da cultura, ter baixo preço de aquisição e de aplicação, ser solúvel na solução do solo e não deverá ser tóxico para os organismos do solo, os animais e o Homem, em particular. A maioria dos estudos indicam que aumentos de produção da ordem dos 0,3 a 0,5 mg.ha⁻¹ deverão pagar os custos da sua utilização (Prasad e Power, 1995).

O principal objectivo do uso dos inibidores de nitrificação é o aumento da eficiência de utilização do azoto aplicado nas culturas, através da redução das perdas, tanto por lixiviação como também pela desnitrificação sob a forma de N₂O, NO e N₂. Assim, situações onde os inibidores de nitrificação parecem ser mais efectivos, são aquelas em que predominam aquele tipo de perdas, como por exemplo nos arrozais, em regiões com elevada precipitação, em áreas de rega ou em situações onde predominem práticas agrícolas que recorram à aplicação de elevadas taxas de fertilizantes amoniacais ou de estrumes.

Uma outra forma de reduzir o movimento do nitrato para as águas subterrâneas consiste em aumentar (ou manter) a proporção de azoto amoniacal relativamente ao azoto total aplicado às culturas. Os inibidores da nitrificação podem ser usados com esse fim, mas a maioria dos trabalhos de investigação realizados sob esta óptica têm focado mais as respostas da produção do que os impactes ambientais daí resultantes. Neste sentido, Ball-Coelho e Roy (1999) referem que no Reino Unido, alguns investigadores propuseram a utilização de inibidores da nitrificação, conjuntamente com os adubos amoniacais, nas áreas sensíveis à poluição pelo nitrato.

Resultados de alguns trabalhos de investigação (Barber *et al.*, 1992; Tsai e Huber, 1996) têm demonstrado que o fornecimento de azoto na forma amoniacal pode aumentar a produção porque a assimilação do NH₄⁺ é menos dispendiosa em termos de energia do que a assimilação do NO₃⁻. Contudo, a aplicação de formas amoniacais (Barber *et al.*, 1992) e de inibidores da nitrificação nas culturas (Tsai e Huber, 1996) nem sempre conduzem à obtenção de maiores produções. Ball-Coelho e Roy (1999), numa cultura de milho com a aplicação de três fertilizantes azotados [amoníaco anidro, uma mistura de nitrato de amónio com ureia e esta mistura adicionada com um inibidor da nitrificação (a dicianamida, DCD) em três estágios de crescimento diferentes], verificaram que a produção de grão e a absorção de azoto foram maiores com a aplicação de amoníaco anidro e com a mistura de nitrato de amónio com ureia mais o inibidor da nitrificação do que com a aplicação da mistura de nitrato de amónio e ureia. Adicionalmente, estes investigadores verificaram, também, reduções nas perdas do azoto por lixiviação com a adição de dicianamida à mistura de ureia e nitrato de amónio, comparativamente, à utilização desta mistura *per si*, na referida cultura de milho.

A obtenção de maiores produções em situações em que tenham sido adicionados inibidores da nitrificação ocorrem e são mais visíveis em culturas instaladas em solos ligeiros, solos com baixa concentração e/ou com baixas taxas de aplicação de azoto ou, ainda, em situações em que elevadas precipitações originem grandes lixiviações de azoto (Ball-Coelho e Roy, 1999), demonstrando que os ganhos da produção associados com a utilização de inibidores da nitrificação estão mais relacionados

com a conservação do azoto no sistema (solo) do que com uma resposta fisiológica à nutrição baseada no azoto na forma amoniacal. Por exemplo, as respostas da produção à aplicação de dicianamida fazem-se sentir com maior significado em condições propícias à lixiviação de azoto mineral em solos com um baixo potencial de fertilidade, ou a baixas taxas de aplicação de fertilizantes azotados (Frye *et al.*, 1989; Francis *et al.*, 1995) ou ainda em situações de pH favoráveis ao processo de nitrificação (Wadman *et al.*, 1993).

Existe um número elevado de inibidores de nitrificação e encontra-se um número ilimitado de estudos sob a sua efectividade. Belser e Schmidt (1981) referem que a maioria deles inibe a nitrificação no processo da oxidação do NH_4^+ a NO_2^- por *Nitrosomonas*. Estudos com diferentes espécies de *Nitrosomonas* mostraram diferenças marcadas na sensibilidade à nitropiridina, concluindo-se que, por exemplo, aquele inibidor de nitrificação não retarda a actividade de todas as populações de *Nitrosomonas*, responsáveis pela nitrificação. Contudo, outros factores existem, além da sensibilidade de *Nitrosomonas*, que afectam a efectividade dos inibidores de nitrificação. Dentro destes, salientam-se aqueles que se relacionam com o solo, tais como o teor de matéria orgânica, a temperatura, o pH, o teor de água e as mobilizações do solo.

A matéria orgânica, quando presente em concentrações até 1% no solo, não afecta, por exemplo, a inibição da nitrificação pela nitropiridina. Contudo, quando o teor de matéria orgânica se encontrar acima de 5%, no mesmo solo, Hendrickson e Keeney (1979) verificaram que aquele inibidor da nitrificação não teve qualquer efeito. Esta influência negativa pode ser explicada através de uma provável adsorção do inibidor à matéria orgânica, ou por algum efeito que esta possa ter sobre a taxa de decomposição da nitropiridina.

A temperatura do solo afecta a taxa de degradação do inibidor e a sua persistência. A maioria dos trabalhos de investigação nesta área sugere que os inibidores de nitrificação são mais efectivos a baixas temperaturas (< 20 °C) (Prasad e Power, 1995). Herlihy e Quirke (1975) verificaram que o tempo de meia-vida da nitropiridina era de 43 a 77 dias a 10 °C e de 9 a 16 dias a 20 °C; Bronson *et al.* (1989) verificaram que o tempo de meia-vida da dicianamida decrescia de 52,2 dias a 8 °C para 22 dias a 22 °C; resultados de McCarty e Bremner (1989) mostraram que a nitrificação era reduzida de 72%, a 15 °C, para 19% a 30 °C.

A influência do pH do solo, na efectividade da nitropiridina parece ser diminuta (Hendrickson e Keeney, 1979), podendo tal facto ser explicado devido à existência de um número ilimitado de organismos que estão envolvidos na nitrificação, cada qual com diferentes valores de pH óptimos para o seu desenvolvimento. Contudo, a inibição da nitrificação pela dicianamida é mascarada pelo pH do solo. Wadman *et al.* (1993) concluíram que, num estudo com aplicação de estrumes com nitrato de amónio em solos com valores de pH entre 4,0 e 5,7, a acumulação verificada de azoto amoniacal no solo foi devido a uma taxa de nitrificação mais lenta resultante das condições de acidez desfavoráveis. Estes mesmos autores referem também que, em condições de pH mais elevado, especialmente acima de 7, também se podem verificar reduções na taxa de nitrificação, mas com acumulação de nitrito no solo.

Em relação ao teor de água no solo, Hendrickson e Keeney (1979) referem que muitos dos inibidores são hidrolisados em solos saturados. A nitropiridina é facilmente hidrolisada nessas condições quando comparada com condições aeróbias em solos à capacidade de campo. A volatilização da nitropiridina também é mais pronunciada em solos saturados com água (McCall e Swann, 1978).

A aplicação da dicianamida, após mobilizações de solo e da mineralização extensiva da matéria orgânica no solo, poderá mascarar a efectividade deste inibidor de nitrificação, já que a mobilização do solo parece estimular não só a mineralização da matéria orgânica como também a nitrificação do azoto amoniacal. Francis *et al.* (1995) sugerem que a aplicação de dicianamida deverá ser mais efectiva se for efectuada antes de se cultivar e/ou mobilizar o solo, inibindo a nitrificação de largas quantidades de azoto amoniacal que será potencialmente produzido após aquelas operações culturais. Outro aspecto referido por estes autores e também por Wadman *et al.* (1993) é que a dicianamida se for aplicada durante os meses de Inverno tenderá a ser menos degradada devido ao seu menor tempo de permanência no solo e às temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, não produzirá

qualquer efeito prático, comparativamente com a sua aplicação no fim do Inverno – início da Primavera, quando as condições de nitrificação e de degradação da dicianamida começam a ser favoráveis. Francis *et al.* (1995) sugerem que a aplicação de dicianamida em pastagens, poderá ser efectiva na redução da lixiviação do nitrato (30 a 45%) se as mobilizações de solo forem retardadas no tempo, de forma a serem efectuadas no fim do Outono – início do Inverno.

Por outro lado, a aplicação de dicianamida e, porventura, de outros inibidores de nitrificação cujos preços de aquisição/aplicação possam ser mais elevados, oferecem pouco benefício económico, quando comparados o custo de aplicação do inibidor de nitrificação com o custo da substituição das quantidades de azoto lixiviado através da aplicação de fertilizantes azotados mais baratos, como é o caso da ureia (Francis *et al.*, 1995). Contudo, o benefício para o ambiente do uso de inibidores de nitrificação é óbvio, através da redução da potencial contaminação dos aquíferos pelo nitrato.

Os inibidores de nitrificação podem, nalguns casos, exercer alguma acção sobre determinados processos bioquímicos relacionados com o azoto no sistema solo-planta, tais como, a hidrólise da ureia, a volatilização de amoníaco (NH_3), a desnitrificação e imobilização biológica daquele elemento. Relativamente aos inibidores que podem retardar a hidrólise da ureia, Ashworth *et al.* (1980) e Goos, 1985 enumeraram o tiossulfato, o xantato etil de potássio e a tioureia. A desnitrificação, ao ser retardada indirectamente pela aplicação de inibidores de nitrificação, pode conduzir a uma diminuição de potenciais perdas de N, sob a forma de N_2O e N_2 , no entanto, se forem aplicadas quantidades e taxas muito elevadas de inibidores, estes podem acabar por ter uma acção directa sobre aquele processo (McElhannon e Mills, 1981).

A imobilização biológica do N proveniente dos fertilizantes aplicados pode ser favorecida na presença de inibidores de nitrificação (Juma e Paul, 1983; Osiname *et al.*, 1983). Esta ocorrência tem sido atribuída ao facto dos inibidores de nitrificação manterem durante um maior período de tempo o N proveniente dos fertilizantes sobre a forma de NH_4^+ , que é acompanhada por uma utilização preferencial desta forma azotada pelos microrganismos heterotróficos (Prasad e Power, 1995). Bjarnason (1987) observou que não só o NH_4^+ era preferencialmente imobilizado, como a matéria orgânica também tinha taxas de mineralização mais lentas.

Outro aspecto relativo à utilização de inibidores de nitrificação, está relacionado com as maiores concentrações de NH_4^+ que podem permanecer por um maior período de tempo na solução do solo, através do retardamento da nitrificação, tendo os inibidores de nitrificação um papel determinante sobre as quantidades e a razão de NH_4^+ e de NO_3^- que acabam por ficar disponíveis para as plantas durante os seus diferentes estágios de crescimento. O NH_4^+ pode ser mais eficientemente metabolizado do que o NO_3^- porque aquele, depois de absorvido, não precisa de ser reduzido quando incorporado nos aminoácidos ou noutros compostos orgânicos. Contudo, o NH_4^+ é tóxico para quase todas as plantas a determinadas concentrações (Magalhães e Wilcox, 1984) e a sua toxicidade está relacionada com o pH do meio, podendo a severidade da toxicidade ser mais grave a valores de pH mais baixos (3 a 5) do que mais elevados (5 a 7) (Prasad e Power, 1995). Sabe-se, também, que existem diferenças, entre culturas, relativamente à tolerância ao NH_4^+ . Estas diferenças podem, em parte, ser justificadas pela preferência que certas culturas têm na absorção do azoto sobre a forma de NH_4^+ (caso do arroz, por exemplo) e, outras, na forma de NO_3^- . Do ponto de vista da contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato, a investigação em culturas (de elevada produção) que absorvam preferencialmente a forma amoniacal, conjuntamente com a aplicação de inibidores de nitrificação, pode ser uma forma de minorar aquele tipo de poluição.

As experiências com os inibidores de nitrificação têm sido conduzidas num grande número de culturas, tais como o arroz, milho, trigo, cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), pimento (*Capsicum annuum* L.), batata, tomate, algodão, cevada, aveia, beterraba sacarina (*Beta vulgaris* L.), espinafre, alface, pepino, couve (*Brassica oleracea* L.), entre outras (Prasad e Power, 1995).

Os muitos trabalhos existentes sobre a aplicação de inibidores de nitrificação nas diversas culturas mencionadas mostram, em proporções diferentes, aumentos significativos na produção, principalmente quando são de esperar perdas por lixiviação (áreas de regadio e/ou elevada precipitação), perdas por desnitrificação, ou ambas simultaneamente, como é o caso dos arrozais,

onde os inibidores de nitrificação começam a ter um lugar definitivo na realização desta cultura (Prasad e Power, 1995).

Goos (1985) verificou que a adição de tiosulfato de sódio (NaS_2O_3) ao solo, numa proporção de 32 mg.kg^{-1} de S a 140 mg.kg^{-1} de N, de sulfato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, inibia o processo de nitrificação em cerca de 55 a 80%. Este autor também verificou que a adição de pequenas doses de tiosulfato a soluções de ureia e nitrato de amónio tinha também um efeito inibidor na hidrólise da ureia.

Sallade e Sims (1992) verificaram que o tiosulfato foi um inibidor de nitrificação efectivo quando incorporado com sulfato de amónio, nitrato de amónio e ureia, proporcionando 85%, 100% e 81% de inibição, respectivamente, após oito semanas. Os efeitos do tiosulfato diminuíram mais rapidamente com a ureia do que com os outros dois adubos (sulfato de amónio e nitrato de amónio), decrescendo a inibição da nitrificação para cerca de 26%, após 12 semanas.

O estudo da aplicação do tiosulfato com estrume de bovino também foi efectuado por Sallade e Sims (1992), verificando que a nitrificação era retardada até à quarta ou quinta semana. Contudo, a aplicação deste inibidor aos estrumes é mais complexa, já que deverá ser efectuada somente algum tempo depois do estrume ter sido incorporado ao solo (uma a duas semanas), uma vez que este inibidor pode também diminuir a taxa de mineralização da matéria orgânica. Em zonas de maior produção de correctivos orgânicos, a adição de inibidores de nitrificação aos estrumes pode ter vantagens tanto económicas como ambientais, já que o tiosulfato de sódio e o tiosulfato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$, o último ainda fornece N, e ambos ainda fornecem um outro nutriente - o enxofre.

Sem poder esquecer o princípio «... *poluidor, pagador* ...», já referido, o factor económico é sempre uma das abordagens que é impreterivelmente feita por quase todos os autores. Muitas vezes, este factor, nomeadamente o preço, faz com que o estudo destes compostos químicos não chegue a passar dos estudos laboratoriais; e, quando passam, o factor económico passa pela abordagem da eficiência de utilização do azoto e, conseqüentemente, pela produção das culturas.

1.4.1.4.3. Polímeros hidrofílicos

A adição de polímeros hidrofílicos ao solo pode melhorar a capacidade de retenção de água daquele (Mikkelsen *et al.*, 1993; de Varennes *et al.*, 1997; Chatzoudis e Rigas, 1998; Al-Harbi *et al.*, 1999; Hill, 2000; Wang e Huang, 2000), reduzir as perdas de N por lixiviação na forma de nitrato e, assim, aumentar a absorção daquele nutriente pelas plantas (Mikkelsen *et al.*, 1993). Estudos efectuados com polímeros hidrofílicos mostraram que, nalgumas situações, podem melhorar as propriedades físicas dos solos e a eficiência de utilização dos nutrientes aplicados através dos fertilizantes, reduzir as necessidades de rega (Mikkelsen *et al.*, 1993; Wang e Huang, 2000), aumentar o pH e a capacidade de troca do solo (de Varennes e Torres, 2000), proporcionar uma germinação e emergência das culturas mais uniformes (Al-Harbi *et al.*, 1999; Hill, 2000; Tittonell *et al.*, 2002), aumentar a taxa de sobrevivência de jovens plântulas (Mikkelsen *et al.*, 1993; Tittonell *et al.*, 2002), estimular o crescimento das plantas (de Varennes *et al.*, 1997; de Varennes e Torres, 1999) e aumentar a produção das culturas (Kumaran, *et al.*, 2001a; Tittonell *et al.*, 2002), ou actuar, ainda, na remediação de solos contendo concentrações elevadas de metais pesados como o cobre e o cádmio (de Varennes e Torres, 1999; Lindim *et al.*, 2001).

Num estudo com a aplicação de dois polímeros de poliácrlato de sódio no solo, de Varennes *et al.* (1997) observaram aumentos na eficiência de utilização de água e estímulos no crescimento de plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L. var. Romano), quando a rega apenas se efectuava quando as plantas estavam murchas. Kumaran *et al.* (2001a), em plantas de tomateiro, observaram aumentos no comprimento e na biomassa das raízes, no número de frutos por planta e na produção por planta. Também observaram melhoria na qualidade da produção nessa mesma cultura (Kumaran *et al.*, 2001b), enquanto que Tittonell *et al.* (2002) observaram melhoria na taxa de germinação, emergência mais uniforme e aumentos na taxa de sobrevivência em plântulas de pimenteiro. No entanto, a expansibilidade dos polímeros hidrofílicos, quando húmidos, aplicados em solos duros, quase

cimentados, pode exercer forças mecânicas sobre as raízes das plântulas e inibir o crescimento destas (Hill, 2000).

Mikkelsen *et al.* (1993) demonstraram que a aplicação de polímeros hidrofílicos, tais como poliacrilamidas hidrolisadas, gomas, e certas formulações aniónicas e catiónicas, a soluções de ureia-amónio-nitrato (UAN), podem reduzir as perdas de N por lixiviação nos solos, em condições de lixiviação intensas, durante períodos de 2 a 4 semanas. A partir deste período, quando a capacidade de retenção de água do polímero é excedida, todo o azoto é libertado e torna-se susceptível ao processo de lixiviação. Neste período de 2-4 semanas, a seguir à aplicação do fertilizante azotado, as perdas de N são mais susceptíveis de ocorrer, já que as raízes ainda se encontram em desenvolvimento e, como tal, a sua capacidade de absorção ainda é baixa.

De Varennes e Torres (1999), aplicando um polímero num solo contendo concentração elevada de cobre, numa cultura de azevém (*Lolium perenne* L. cv. 'Victoria'), observaram estímulos no crescimento desta cultura, acompanhado de uma redução na capacidade de retenção de água provavelmente devido a uma adsorção de Cu e outros catiões bivalentes ao polímero.

Chatzoudis e Rigas (1998) referem que a aplicação de polímeros hidrofílicos aumenta a taxa de dissolução dos nutrientes veiculados pelos fertilizantes. Estes autores, num estudo onde combinaram um adubo solúvel em água e dois adubos de libertação controlada com concentrações diferentes de três polímeros hidrofílicos, realizado em colunas de solos, observaram que o aumento da humidade do solo, devido à presença de polímero, aumentou a dissolução dos adubos de 59 para 117%, no caso do adubo solúvel em água e de 52 para 68%, no caso dos adubos de libertação controlada.

Mikkelsen *et al.* (1993) referem que a eficácia dos polímeros hidrofílicos está dependente de certos factores, realçando-se, entre eles, a composição química do polímero; o grau de esterilização do solo; a viscosidade do tratamento (solução fertilizante + polímero); e a aplicação de estabilizadores. Isto é, segundo a composição química, o polímero pode ser mais ou menos persistente no solo, em virtude da sua rapidez de degradação. Por outro lado, a degradação dos polímeros está dependente da actividade microbiológica do solo.

O aumento da viscosidade dos tratamentos (solução fertilizante + polímero), por aumento da concentração dos polímeros, geralmente resulta num aumento da resistência às perdas por lixiviação (Mikkelsen *et al.*, 1993). Contudo, estes investigadores verificaram que as vantagens relativas a uma maior viscosidade só eram significativas quando aumentavam a viscosidade de 5000 para 15000 cpoise.

A adição de estabilizadores, tais como o tiosulfato de sódio, aos polímeros tem o impacte benéfico na redução das perdas de N por lixiviação. Este estabilizador é geralmente adicionado a determinados polímeros de forma a melhorar as suas propriedades físicas e de hidratação. O tiosulfato exerce um efeito inibidor sobre a actividade microbiológica do solo, particularmente sobre os processos de nitrificação e da hidrólise da ureia, como já foi referido em 1.4.1.4.2.2..

No entanto, os polímeros, *per si*, parecem não ter o mesmo potencial de retenção tão prolongado como certos adubos de libertação controlada. Após ciclos de humedecimento e secagem, os polímeros tendem a perder a capacidade de retenção de água (de Varennes *et al.*, 1997), mas a modificação da estrutura química dos polímeros e/ou a aplicação de estabilizadores poderão proporcionar um maior potencial na melhoria da retenção de nutrientes, nomeadamente do azoto (Mikkelsen *et al.*, 1993).

1.4.1.4.4 Materiais orgânicos

As explorações agrícolas e agropecuárias, as actividades diárias do Homem, resultando na produção de resíduos sólidos urbanos (após triagem e posterior compostagem), a produção de vinho, azeite, compotas, sumos, papel ou o tratamento dos esgotos (especialmente os domésticos) geram, hoje em dia, uma quantidade de materiais orgânicos cujo destino mais racional será a sua utilização na fertilização dos solos e culturas. Diversos estudos têm demonstrado que a utilização destes materiais

é útil, simultaneamente ao agricultor e ao ambiente (Guerrero *et al.*, 1995; Brito *et al.*, 1997, 1999; Busscher *et al.*, 1999; Nikolaidis *et al.*, 1999; Ribeiro *et al.*, 1999; Vasconcelos *et al.*, 1999).

Todos estes produtos, de uma maneira geral, veiculam uma série de nutrientes, encontrando-se o azoto inteira ou parcialmente na forma orgânica, dependendo do estado de decomposição em que se encontram.

A utilização dos compostos orgânicos, nomeadamente, dos estrumes, nas zonas onde não existe pecuária, é praticamente nula. A zona vulnerável de Faro é um exemplo dessa situação. Assim, a aplicação daqueles compostos passou a ser muito restrita, já que “importar” os estrumes das zonas onde há pecuária passou a ser um encargo económico, que a fertirrega, com custos de mão-de-obra também menores, evita. Por outro lado, a aplicação de estrumes, numa gestão incorrecta da fertilização, é capaz de promover maiores lixiviações de nitrato do que utilizando adubos. O que é verdade, pois o mesmo se aplica se se tratar dos adubos. Beckwith *et al.* (1998) referem que alguns investigadores observaram maiores lixiviações de azoto em rotações onde foram (incorrectamente) aplicados estrumes comparativamente com rotações onde foram aplicados adubos. Estes mesmos autores referem que existem duas causas associadas ao aumento da lixiviação do azoto com a aplicação dos estrumes: 1) a altura incorrecta de aplicação; 2) o excesso de aplicação.

No entanto, atrasar a incorporação de compostos orgânicos pode não beneficiar a cultura seguinte. De facto, Känkänen *et al.* (1998) referem também que atrasando a incorporação (sideração) dos restos da cultura precedente pode diminuir a lixiviação do nitrato, podendo contudo provocar um efeito adverso no crescimento da cultura seguinte.

Assim, a aplicação de compostos orgânicos, tem de ser vista sob aquelas três vertentes: devem evitar-se as incorporações no Outono, quando ainda há alguma probabilidade de mineralização e posterior lixiviação do azoto, contudo as incorporações não devem ser tardias para que haja alguma mineralização do azoto capaz de satisfazer as necessidades da planta e, por último, devem ajustar-se essas incorporações/aplicações às necessidades das culturas.

Alva *et al.* (1999), sob condições de clima e solo favoráveis à lixiviação do azoto, recomendam o uso de compostos orgânicos já que estes actuando como correctivos são capazes de produzirem uma série de efeitos benéficos, nomeadamente na melhoria da fertilidade do solo, no fornecimento de nutrientes às plantas e na manutenção da humidade do solo. Estes autores determinaram concentrações inferiores a 5 mg.L^{-1} de NO_3^- em lixiviados provocados com a utilização de lamas urbanas compostadas. No entanto, referem que as concentrações de nitrato foram superiores com o aumento do período de incubação das lamas, seguido de lixiviação, demonstrando que a presença de compostos orgânicos mais estáveis no composto requerem um maior período de decomposição em condições de solo húmido.

A incorporação de compostos orgânicos nos solos é vista por alguns investigadores como uma forma capaz de contribuir na redução da lixiviação (Nikolaidis *et al.*, 1999). Contudo, podem contribuir com perdas por volatilização e/ou desnitrificação, que podem justificar as perdas menores por lixiviação. Weier *et al.* (1993) e Oenema *et al.* (1998) referem que as perdas por lixiviação em solos com maiores teores de matéria orgânica são menores porque, competindo com este tipo de perdas, o azoto também está sujeito a perder-se, primeiro, por via da desnitrificação.

Assim, de entre estes materiais orgânicos, será efectuada uma breve síntese às lamas urbanas e de celulose, uma vez que a sua utilização na agricultura é uma possível alternativa às práticas de incineração e/ou de deposição nos aterros sanitários.

1.4.1.4.4.1. Lamas urbanas e de celulose

As lamas urbanas são originadas por um motivo nobre: são um produto dos processos utilizados no tratamento das águas residuais, antes da água, novamente limpa, ser lançada nos cursos de água. A Figura 8 esquematiza a produção, o tratamento e as utilizações que as lamas urbanas podem ter.

Harrison *et al.* (1999) referem o desenvolvimento de processos de tratamento de águas residuais onde se produzem quantidades significativamente pequenas e/ou mesmo nulas de lamas, no entanto, enquanto não estiverem adoptados haverá a necessidade de se fazer a gestão das lamas que se produzem através dos sistemas de purificação, actualmente implementados, das águas residuais.

Depois de produzidas, a gestão das lamas acarreta preocupações de ordem económica e, principalmente, ambiental. Várias são as opções, ou mesmo os fins que se podem dar às lamas, nomeadamente, o enterramento (em aterros sanitários), a incineração ou a aplicação nos solos (na fertilização de culturas) uma vez que, depois de desidratadas, as lamas urbanas das estações de tratamento de águas residuais (ETAR's) apresentam teores, referentes à matéria seca, na ordem de 45 a 50% de matéria orgânica e de 3 a 4% de azoto total, do qual cerca de 90% sob forma orgânica (Brito, 1986). O teor de fósforo é bastante variável, podendo atingir 4 a 5% expresso em P_2O_5 .

As lamas de celulose, ou celulósicas, são um produto resultante do tratamento dos efluentes das fábricas de produção de papel. Segundo o tratamento, primário ou secundário, a lama obtida tem características físico-químicas muito diferentes. A lama de celulose resultante do tratamento primário consiste num material composto essencialmente por matéria orgânica de lenta decomposição (principalmente constituída por fibras de celulose), grandes concentrações de cálcio, pequenas quantidades de azoto, de fósforo, de potássio, de magnésio, de sódio, de micronutrientes e de metais tóxicos (Cabral *et al.*, 1998). As lamas de celulose resultantes do tratamento secundário têm, pelo contrário, maiores quantidades de azoto e fósforo e, respectivamente, razões C/N e C/P muito mais baixas do que as das lamas celulósicas resultantes do tratamento primário.

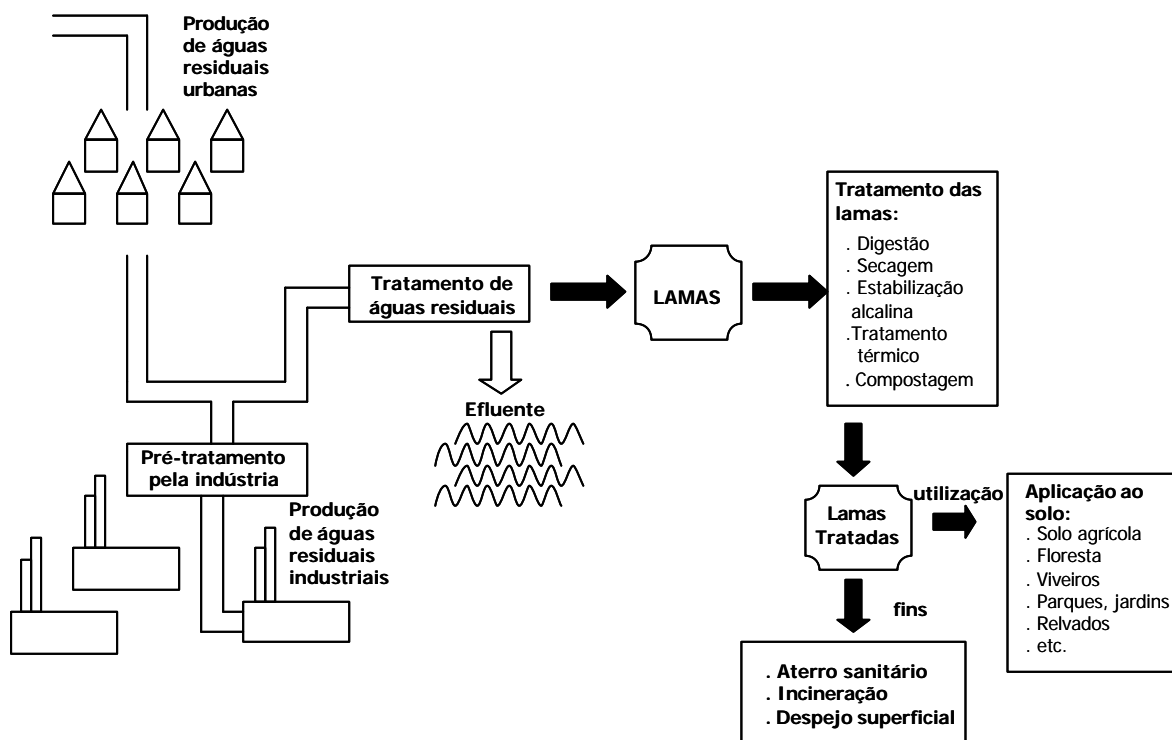


Figura 8. Produção, tratamento, usos e fins das lamas urbanas (Adaptado de US EPA, 1999)

Segundo Cabral *et al.* (1998), o baixo teor de azoto das lamas de celulose resultante do tratamento primário, resulta em elevadas razões C/N, sendo a principal causa da limitação da sua utilização na produção de culturas, já que a microbiota do solo tenderá a imobilizar, temporariamente, o azoto. A adição simultânea de fertilizantes azotados com a aplicação deste tipo de lamas é aconselhável. Outra das limitações da utilização das lamas de celulose na agricultura, tanto as resultantes do tratamento primário como do secundário, está relacionada com a sua capacidade de actuar como correctivo

alcalinizante (Cabral *et al.*, 1998; Macyk, 1999), o que em solos com pH elevado não é aconselhável a sua aplicação.

As fábricas de produção de papel necessitam de se desfazer deste sub produto resultante tanto do tratamento primário e/ou do secundário e as alternativas são a incineração e, principalmente, a deposição em aterro sanitário. Considerando o teor de matéria orgânica e de nutrientes, e as potenciais melhorias ao nível das propriedades físicas (promovendo melhor estrutura, aumento da porosidade e maior capacidade de retenção de água, principalmente) e químicas (maior efeito tampão às oscilações de pH, maior capacidade de troca catiónica e um aditivo de nutrientes, por exemplo), a sua aplicação nos solos pode ser uma forma de utilização com proveito ao nível da produtividade agrícola e da gestão daqueles resíduos, evitando os problemas ou da incineração (o processo mais utilizado nos países do norte da Europa), ou da deposição em aterros sanitários.

Devido aos custos financeiros e ambientais que podem resultar da deposição em aterros sanitários e da incineração, conjuntamente com a filosofia de se reciclar o que se pode, a alternativa da aplicação das lamas nos solos tem ganho consistência nas últimas duas décadas. No entanto, as lamas urbanas contêm os resíduos fecais humanos resultantes dos nossos lares e locais de trabalho, como também outros produtos poluentes resultantes também das nossas casas, indústrias, canalizações, entre outros. O objectivo do tratamento das águas residuais é o de limpar a água, para que os poluentes sejam removidos e acabem por se concentrar nas lamas. Se a concentração de poluentes adversos para o ambiente, plantas, animais e Homem for superior aos limites máximos permitidos, a aplicação das lamas na agricultura é restringida e pode mesmo ser proibida.

Esta visão, contudo, não impede que haja uma concordância geral nos objectivos a longo prazo da utilização das lamas (e de qualquer outro resíduo orgânico) que é a reciclagem dos nutrientes e da matéria orgânica existentes naquele tipo de produtos, conjuntamente com a necessidade de se proteger a saúde pública e dos animais e melhorar a produtividade dos solos agrícolas. Esta vertente não pode ser descurada, pois a mistura de contaminantes químicos e patogénicos nas lamas incluem alguns que são prejudiciais à saúde pública e animal como também à produtividade agrícola.

A persistência de muitos dos poluentes, que poderão permanecer no solo por um período de tempo longo e a dificuldade de remediar este tipo de problemas suportam uma abordagem cautelosa deste assunto. Limitar as adições cumulativas de poluentes de forma a não exceder os limites máximos recomendados daqueles nos solos pode ser atingido utilizando lamas "limpas" ou através da aplicação de menores quantidades de lamas não tão "limpas", no caso das lamas urbanas, ou utilizando misturas de lamas de celulose resultantes dos dois processos de tratamento existentes.

Deste modo, não é de estranhar ser comum perguntar se a aplicação das lamas urbanas e/ou de celulose ao solo e culturas é segura. Como a palavra segura é muito restrita, Harrison *et al.* (1999) dão ênfase e defendem que aquela questão deve ser posta sobre se há risco, ou não, da utilização das lamas nos solos e se o risco é aceitável. O nível de risco é subjectivo, variando de pessoa para pessoa. Segundo aqueles autores o risco depende dos valores e da experiência de cada pessoa. Existem pessoas que acreditam nas soluções tecnológicas e na capacidade dos investigadores de calcularem os impactes e os riscos; contudo, existem outras que, sendo mais sépticas, têm presentes as vezes em que a história mostrou o fracasso das soluções tecnológicas. Por outro lado, existem as pessoas que são a favor da prevenção e calculam o risco apertando, contudo, os limites acima do qual torna-se perigoso tomar a decisão, enquanto que outras preferem actuar depois que algo de mal ocorra.

Harrison *et al.* (1999) sugerem que a aplicação, no caso das lamas urbanas, nos solos depende das preocupações primárias, as quais são diferentes no ponto de vista do agricultor que produz com o objectivo do lucro, ou da pessoa que trata da sua horta, ou jardim particular, ou do ambientalista ou mesmo do agrónomo. A Tabela 6 exemplifica os possíveis tipos de preocupações inerentes a cada um dos participantes antes da decisão de aplicar lamas nos solos e culturas.

Tabela 6. Diferentes preocupações inerentes à aplicação de lamas nos solos e culturas (Adaptado de Harrison *et al.*, 1999)

Jardineiro doméstico	Produto de baixo preço; risco para as crianças
Viveirista	Produto de baixo preço; responsabilidade
Responsáveis das ETAR's	Gestão económica
Vizinho	Incómodo; saúde; contaminação da água
Ambientalista	Impactes ambientais; saúde humana
Agrónomo	Produtividade a longo prazo do solo; crescimento das plantas

A primeira questão que se põe quando se coloca a hipótese de utilização de lamas (ou de outros resíduos orgânicos) é qual a qualidade destes resíduos. Serão as lamas suficientemente “limpas” ao ponto de se fazer a aplicação ao solo como uma prática sustentável e de baixo risco para o ambiente e para a saúde pública e animal? Não se pode ignorar que as lamas podem acabar por ser espalhadas sobre áreas onde são produzidos os alimentos e se obtém a água para consumo humano. Mais concretamente a aplicação das lamas urbanas nos solos e às culturas deve ser feita considerando certos e determinados aspectos, como por exemplo, quando os solos têm baixo pH e a solubilidade e disponibilidade de determinados metais aumenta, em que existam culturas sensíveis a esses metais; quando os solos são pouco profundos e os aquíferos muito superficiais, aumentando o risco de contaminação das águas subterrâneas; ou, por exemplo, quando estamos na presença de zonas de pastagem de animais, onde possa ocorrer problemas de toxicidade de molibdénio nos animais ruminantes.

Tal como já foi referido, as lamas resultantes do tratamento das águas residuais são o culminar da acumulação de uma série de poluentes durante o decurso daquele processo. Quando estas são aplicadas nos solos, no intuito de restituir nutrientes e matéria orgânica, haverá que ter em consideração que existem uma série de potenciais poluentes capazes de provocar adversidades directas nas plantas e no ambiente, poluindo os solos e/ou as águas subterrâneas e/ou superficiais e, indirectamente, nos animais e no Homem que se alimentam e bebem, respectivamente, das plantas e águas com concentração elevada de nitrato.

Segundo Brito (1986), Bodzek e Janoszka (1999) e Harrison *et al.* (1999) as substâncias mais perigosas que se podem encontrar nas lamas urbanas são:

- os metais pesados (cádmio, cobre, crómio, mercúrio, chumbo, zinco, níquel e manganês);
- os compostos orgânicos tóxicos, dos quais se destacam os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's, de *polycyclic aromatic hydrocarbons*) e seus derivados;
- os bifenilos policlorados (PCB's, de *polychlorinated biphenyls*);
- e os agentes patogénicos, incluindo-se os organismos patogénicos e os seus vectores.

Em Portugal, a utilização de lamas de depuração na fertilização dos solos está condicionada às características destes e ao conteúdo daquelas em metais pesados (cádmio, cobre, crómio, mercúrio, níquel, chumbo e zinco) susceptíveis de causar a poluição do solo e, em certas condições, das águas, tanto superficiais como subterrâneas.

O Decreto-Lei nº. 446/91, de 22 de Novembro, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva 86/278/CEE, relativa à utilização agrícola de lamas de depuração, fixa as exigências referentes às condições de aplicação dessas lamas nos solos cultivados. Estabelece que só podem utilizar-se lamas tratadas, na agricultura, em solos com pH (H₂O) igual ou superior a 5,5, admitindo, no entanto, que possam também utilizar-se lamas não tratadas desde que enterradas ou injectadas no solo e só após autorização conjunta dos serviços regionais de agricultura e do ambiente. Estes mesmos serviços poderão igualmente autorizar a aplicação de lamas tratadas em solos com pH (H₂O) inferior a 5,5.

Quanto aos PCB's, aos PAH's e aos agentes patogénicos, estes não têm limites máximos de recomendação fixados em Portugal, como também em muitos outros países na Europa e no resto do Mundo.

a. Metais pesados

A adequada utilização das lamas na agricultura tem demonstrado efeitos positivos no crescimento das plantas através da adição dos nutrientes e de matéria orgânica, contudo a acumulação de certos metais pode originar a diminuição da produção das culturas (Brito, 1986). A concentração de metais pesados nas lamas de depuração depende essencialmente do tipo e natureza do efluente que é tratado nas estações de águas residuais e em muitos casos dos materiais de que são feitas as tubagens das canalizações dos aglomerados populacionais (Brito, 1986). Bodzek e Janoszka (1999) determinaram concentrações significativamente mais elevadas de metais pesados em lamas de depuração de zonas predominantemente industriais do que em lamas de depuração de zonas urbanas: chumbo, 7 a 12x mais; zinco, 10 a 12x; níquel, 3x; cobre, 4 a 10x. No entanto, com excepção dos níveis de zinco, as concentrações de metais pesados determinadas nas lamas das zonas industrializadas foram inferiores aos limites de concentração permitidos, na Polónia, para aplicação na agricultura. Cabral *et al.* (1998) referem que nas lamas de celulose podem aparecer concentrações indesejáveis de metais pesados, mas, considerando a Directiva 86/278/CEE, não é de esperar problemas de contaminação para aplicações inferiores a 80 t.ha⁻¹.ano⁻¹ (Vasconcelos e Cabral, 1993).

A ocorrência, a aplicação e a acumulação dos metais pesados nos solos pode provocar efeitos adversos nas plantas, Homem, animais e, inclusive, na própria população microbiana do solo. Os efeitos da aplicação excessiva de metais pesados às culturas estão dependentes da sensibilidade destas aos metais e da reacção do solo, uma vez que a solubilidade (e potencial absorção pelas plantas) de muitos dos metais aumenta para valores de pH baixos da solução do solo. A Tabela 7 apresenta a sensibilidade relativa de algumas culturas ao cobre, níquel e zinco.

Tabela 7. Sensibilidade relativa de algumas culturas ao cobre, níquel e zinco aplicados através de lamas (Fonte: Harrison *et al.*, 1999)

Muito sensíveis	Sensíveis	Tolerantes	Muito Tolerantes
Cardo (<i>Cyranus cardunculus</i> L.) Alface Beterraba Cenoura Nabo (<i>Brassica napus</i> L.) Amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) Trevo Girassol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	Mostarda Couve lombarda (<i>Brassica</i> sp.) Espinafre Brócolos Rábano (<i>Raphanus sativus</i> L.) Tomate	Couve-flor (<i>Brassica</i> sp.) Pepino Aveia	Milho

Existe, também, a necessidade de assegurar, quando se aplicam lamas nos solos e culturas, que a sua utilização não acarreta problemas ambientais, nomeadamente, de contaminação das fontes de água potáveis. Gove *et al.* (2001), num estudo de aplicação de três tipos de lamas (frescas, secas e compostadas), em dois solos de textura arenosa e franco arenosa, com pH de 6,5 e 7,6, respectivamente, observaram que as lamas secas e as compostadas não aumentaram o risco de contaminação das águas subterrâneas, quando comparadas com a utilização das lamas frescas. No entanto, Gove *et al.* (2002) referem que o método de aplicação, por distribuição à superfície ou por incorporação no solo, pode, no caso deste último, aumentar o risco de lixiviação dos metais e, mesmo do fósforo.

Concentrações de certos metais, a níveis não tóxicos para as plantas, podem afectar as funções dos microrganismos do solo e/ou reduzir a biomassa microbiana do solo. Resultados, referidos por Harrison *et al.* (1999), de investigações realizadas no Reino Unido, Alemanha e Suécia, mostraram a redução de populações de *Rhizobium* no solo quando se atingiram concentrações de zinco, cobre, níquel e cádmio entre 130-200, 27-48, 11-15 e 0,8-1,0 mg.kg⁻¹, respectivamente, tendo sido também observadas reduções nas populações microbianas do solo com concentrações de zinco, cobre, níquel e cádmio oscilando entre os 180-857, 70-384, 22-35 e 0,7-6,0 mg.kg⁻¹, respectivamente.

Cádmio

O cádmio é um metal que ocorre naturalmente no ar, na água, nos alimentos e nos solos devido a fenómenos graduais tais como a erosão das rochas ou de ocorrências pontuais, como as erupções

vulcânicas (CADMIUM, 2000). As características mais acentuadas do cádmio são a sua resistência à corrosão, o seu baixo ponto de fusão e a sua excelente condução de electricidade (CADMIUM, 2000). Segundo esta organização, os compostos à base de cádmio exibem excelente resistência aos químicos e às elevadas temperaturas e os pigmentos à base deste elemento produzem intensas colorações amarelas, alaranjadas e vermelhas, sendo bem conhecidas pelos artistas plásticos. Por estas razões, o cádmio é um elemento muito usado em ligas de certos metais, pigmentos e em baterias recarregáveis de níquel-cádmio (70% das suas utilizações).

Relativamente ao Homem, o cádmio é considerado um elemento ultra vestigial (Nielsen, 1998) e a O.M.S. (2000) não o considera um elemento essencial à vida humana. Segundo Nielsen (1998), os elementos ultra vestigiais são aqueles cujas exigências por parte do Homem geralmente não ultrapassam as $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$. Dentro deste grupo incluem-se, também, o crómio, iodo, molibdénio, selénio, arsénio, boro, brómio, flúor, chumbo, lítio, níquel, silício, estanho, vanádio, alumínio, germânio e rubídio. O cádmio é um elemento que se pode encontrar em concentrações vestigiais em muitos alimentos, sendo considerado, na maioria dos casos, como um elemento tóxico para o Homem a concentrações superiores a $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Brito, 1986) e não como um nutriente (Reeves, 2000). Contudo, Nielsen (2000) refere a evidência de alguma importância nutricional deste elemento para o Homem.

As plantas produzidas em solos com concentrações naturais e/ou que tenham sido sujeitas a aplicações de compostos, tais como os fertilizantes fosfatados e as lamas de depuração, que contêm concentrações consideráveis de cádmio (CADMIUM, 2000; OMS, 2000) podem absorver este elemento e, conseqüentemente, o cádmio poderá entrar na cadeia alimentar do Homem. Dentro dos problemas que podem ocorrer ao Homem que ingira alimentos contendo cádmio realça-se o desenvolvimento de problemas renais, uma vez que os rins parecem ser o destino específico deste elemento (CADMIUM, 2000; Reeves, 2000). Contudo, exposições crónicas de cádmio podem não só afectar os rins, como também os pulmões e os ossos (OMS, 2000).

Os principais processos de exposição ao cádmio são através da ingestão (plantas ou carne de animais contendo Cd) e da inalação (OMS, 2000). Relativamente à ingestão, a OMS (2000) estima que 98% do cádmio ingerido tenha origem em alimentos terrestres, enquanto que 1% provenha dos alimentos aquáticos (peixe) e o restante 1% seja ingerido através da água. Exposições agudas por ingestão, podem originar distúrbios gastrointestinais, tais como as náuseas, vômitos, câibras abdominais e diarreia. Segundo aquele organismo, a exposição aguda ao cádmio, através da inalação, pode levar a distúrbios respiratórios, tais como, irritações nos brônquios e enfisemas pulmonares, podendo mesmo ocorrer a morte devido a edemas pulmonares.

Crómio

O crómio é considerado um elemento mínimo essencial tanto pela *Food and Drug Administration* (FDA) e a *Food and Nutrition Board do National Research Council* (o organismo que determina as doses permitidas para o consumo humano) dos Estados Unidos [Chromium Information Bureau (CIF), 2000]. É considerado, tal como o zinco, cobre, selénio e o ferro, um elemento essencial mínimo, porque o Homem precisa dele em muito pequenas quantidades. Contudo, consoante o seu estado de oxidação, o crómio pode ser considerado um elemento essencial, se estiver na forma trivalente, ou um elemento tóxico se estiver na sua forma hexavalente. O crómio hexavalente, não ocorre naturalmente em quantidades significativas sendo um produto resultante de alguns processos industriais, tais como a produção de aço, de determinadas ligas duras de metais e de pigmentos (CIF, 2000).

O crómio é importante no Homem porque é essencial à insulina (CIF, 2000). A insulina controla os níveis de açúcar do sangue e dentro das fontes alimentares contendo crómio temos, os brócolos, o arroz, a castanha, o queijo, a carne, os cogumelos e a generalidade das culturas de grão.

Cobre, zinco e manganês

Loué (1986) e Harrison *et al.* (1999) referem que a acumulação excessiva de cobre e zinco nas plantas pode diminuir a produção das culturas. Miyazawa *et al.* (1998) referem que a taxa de absorção do cobre pelas plantas é menor, comparativamente com a absorção de zinco, devido ao

cobre ter uma maior afinidade pelos ligantes orgânicos do solo, principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos e da própria lama urbana, formando complexos estáveis.

O manganês embora considerado um metal pesado não é propriamente um elemento poluente devido à sua abundância nos solos (Miyazawa *et al.*, 1998), podendo atingir concentrações da ordem de 6000 mg.kg^{-1} de solo (Loué, 1986). A toxicidade do Mn aparece em condições de solos muito ácidos ou saturados em água, não sendo previsível que ocorra a valores de pH acima de 6,5 (Loué, 1986). Miyazawa *et al.* (1998) observaram aumentos das concentrações de zinco e manganês com o aumento da aplicação de lamas, apresentando, as plantas, sintomas de toxicidade de manganês nas folhas para concentrações superiores a 500 mg.kg^{-1} daquele elemento.

O cobre e o zinco são dois elementos mínimos essenciais à saúde humana. Anormalidades de ambos os metabolismos do cobre e do zinco têm sido implicadas no desenvolvimento da doença de Alzheimer, que é caracterizada por uma gradual perda de memória, de juízo e discernimento (Davis *et al.*, 2000).

Níquel

O níquel é um dos minerais mais importantes do nosso dia-a-dia. É um dos componentes do aço, das moedas e de muitos outros objectos, incluindo as pilhas de níquel-cádmio, existentes nos telefones portáteis e computadores (Uthus, 2000). Segundo este autor, o níquel é utilizado também como catalisador no endurecimento das margarinas e no fabrico de produtos à base de petróleo.

O níquel existente nas lamas pode ser absorvido e acumulado nas plantas ou ser arrastado para as águas superficiais e/ou subterrâneas e, posteriormente ser ingerido pelo Homem. Nas plantas, o níquel quando absorvido em excesso pode diminuir significativamente a produção das culturas (Harrison *et al.*, 2000). Uthus (2000), refere que o Homem pode desenvolver alergias ao metal, mas alguns investigadores verificaram que a deficiência neste elemento, em pesquisas realizadas com ratos, parece estar envolvida nalguns processos metabólicos, nomeadamente no metabolismo da arginina (Nielsen *et al.*, 1995) do ácido fólico, da vitamina B12 e da piridoxina (vitamina B6) (Uthus e Poellot, 1997; Nielsen *et al.*, 2000).

Chumbo

O chumbo é um dos elementos cujos efeitos tóxicos no Homem são bem conhecidos (Pearse e Mitchell, 2000). Concentrações superiores a 5 mg.kg^{-1} são tóxicas para o Homem e outros animais (Brito, 1986). As maiores fontes deste metal e dos seus sais são a tinta (pintura), os fumos dos automóveis, os alimentos e a água [HUD, 2000; National Safety Council (NSC), 2000; Pearse e Mitchell, 2000; Sridhar *et al.*, 2000]. O chumbo é um metal cujos efeitos cumulativos são mais perigosos nas crianças do que nos adultos, podendo afectar o sistema nervoso central (HUD, 2000; Sridhar *et al.*, 2000; US EPA, 2000), originar problemas de audição e de comportamento (hiperactividade), retardar o crescimento e dores de cabeça (HUD, 2000). Nos adultos, o chumbo pode originar problemas durante a gravidez, problemas reprodutivos tanto no Homem como na mulher, aumentar a pressão sanguínea, problemas digestivos, nervosismo, problemas de concentração e de memória, dores musculares (HUD, 2000; NSC, 2000), problemas nos rins, nas células vermelhas do sangue (National Safety Council, 2000; US EPA, 2000) e ocorrência de anemia (Pearson e Mitchell, 2000). Os sintomas podem aparecer vários anos após a exposição ao metal.

Os modos de exposição ao chumbo podem ser por via da inalação dos gases de escape dos automóveis e da ingestão de alimentos e água contendo concentrações elevadas deste metal. Outras vias de exposição podem ser através do contacto com objectos cobertos de poeiras contendo chumbo, ingestão de solo que contenha chumbo (por exemplo onde tenham ocorrido aplicações de compostos contendo este metal) ou inalação de poeiras contendo chumbo (HUD, 2000; NSC, 2000; Pearse e Mitchell, 2000).

Lamas de depuração obtidas em estações de tratamento de águas residuais que sirvam populações e, nomeadamente, aglomerados habitacionais cujas canalizações tenham tubos em chumbo ou em cobre com soldagens de chumbo (US EPA, 2000) são susceptíveis de concentrar este metal em maiores proporções.

Mercurio

O mercúrio é uma substância que ocorre naturalmente e que pode causar sérios danos à saúde do Homem e ao ambiente quando lançado neste através das actividades humanas. Por estas razões, o mercúrio é considerado um poluente tóxico (<http://www.epa.gov/mercury>).

O valor do mercúrio em inúmeros processos industriais foi descoberto há muitos séculos atrás. O mercúrio é utilizado em numerosos produtos porque é o único metal comum que existe no estado líquido a temperaturas ordinárias. Esta propriedade, conjuntamente com a sua capacidade de fácil deformação e de formação de ligas com outros metais faz do mercúrio um metal único e muito utilizado. Em pequenas quantidades, conduz electricidade, serve para medir a temperatura e pressão, pode actuar como biocida e funcionar como catalisador. Este elemento pode encontrar-se ainda nas lâmpadas fluorescentes, nas canalizações mais antigas, pinturas em látex, nas baterias, nos tratamentos dentários, entre outras fontes (<http://www.epa.gov/mercury>).

O metilo de mercúrio é a forma orgânica na qual aquele elemento se pode encontrar. Os processos biológicos alteram a forma química para metilo de mercúrio, que é a mais tóxica. O metilo de mercúrio pode bio acumular-se atingindo níveis perigosos nos peixes. É uma potente neurotoxina, capaz de impedir o desenvolvimento neurológico no feto e em crianças e provocar, também, danos no sistema central dos adultos. Para além destes também pode causar problemas nos rins, fígado, afectar o tacto, a visão, a audição, a capacidade de andar, convulsões e mesmo a morte (<http://www.epa.gov/mercury>). Uma vez no sistema sanguíneo, o mercúrio permanece no sistema durante um longo período de tempo infringindo mais danos. O mercúrio não se degrada e não é destruído pela combustão.

A concentração de mercúrio no ar é, geralmente, baixa e, conseqüentemente, de pouca ou nenhuma preocupação. Contudo, quando o mercúrio entra na água, os processos biológicos transformam-no em formas altamente tóxicas, como já foi referido, que se acumulam nos peixes e animais que se alimentam desses peixes. Esta é a principal fonte de exposição do mercúrio ao Homem.

Quando uma solução contendo mercúrio é "lavada" e entra no sistema de saneamento básico, o mercúrio "acompanha" a água residual, podendo acabar por ser introduzido nos sistemas de águas superficiais, depois do tratamento da água residual, ou então "depositar-se" nas lamas que são produzidas nas ETAR's, durante o processo de tratamento, algumas vezes em concentrações de tal modo elevadas que as tornam inapropriadas para a aplicação na agricultura. O mercúrio nas águas residuais torna-se particularmente preocupante por causa das bactérias inerentes aos processos de tratamento das águas residuais que transformam o mercúrio em metilo de mercúrio (<http://www.epa.gov/mercury>). Estas águas, uma vez lançadas nos cursos de água, são uma potencial fonte de contaminação dos peixes.

Os hospitais, os laboratórios médicos e os dentistas são considerados os principais contribuintes de mercúrio nas águas residuais (<http://www.epa.gov/mercury>).

b. Compostos orgânicos tóxicos

Como já foi referido, das substâncias orgânicas tóxicas presentes nas lamas de depuração, encontram-se os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, vulgarmente referenciados por PAH's e os seus derivados, os bifenilos policlorados, designados por PCB's, as dioxinas e os furanos. No geral, estes compostos têm uma forte actividade mutagénica e cancerígena [Brito, 1986; *National Institute of Standards and Technology* (NIST), 1995; Bodzeke Janoszka, 1999; NSW EPA, 2002].

Os PAH's são produtos resultantes de combustões incompletas de materiais orgânicos e têm sido encontrados adsorvidos a partículas emitidas da queima de madeira, combustão de carvão e incineração de resíduos (NIST, 1995; NSW EPA, 2002). São exemplos de PAH's o naftaleno, um hidrocarboneto aromático policíclico de dois anéis aromáticos que se apresenta sob a forma de cristais brancos, mas que, por sublimação, emite vapores a partir de temperatura ambiente. Os PAH's com 3 a 5 anéis aromáticos tendem a ocorrer tanto na forma de gás como em partículas no ar (NSW EPA, 2002).

A concentração de PAH's nas lamas urbanas pode variar entre alguns μg a 2000 mg.kg^{-1} de matéria seca (Bodzek e Janoszka, 1999). Brito (1986) refere que os PAH's podem ser absorvidos pelas plantas e, assim, entrar na cadeia alimentar. A concentração destes compostos nas lamas de depuração, para aplicação nos solos e culturas não se encontra regulamentada em Portugal.

Nas lamas de depuração podem encontrar-se, em maior proporção, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de 3 e 4 anéis aromáticos, que são menos complexos e que podem sofrer significativa degradação microbiana, contudo mais rápida do que nos PAH's de 5 e 6 anéis aromáticos (Bodzek e Janoszka, 1999). Os mesmos autores também referem que o tempo de $\frac{1}{2}$ vida dos PAH's no solo pode variar de alguns dias a cerca de 1 ano, dependendo da estrutura da cadeia carbonada e dos parâmetros do solo, principalmente do pH e do teor em água. Em adição é necessário não esquecer que os solos contêm PAH's na sua composição, mas em muito baixas concentrações, geralmente ainda mais baixas do que as existentes nas lamas de depuração.

Relativamente aos efeitos adversos para o Homem, destacam-se os efeitos mutagénicos e cancerígenos, principalmente de alguns derivados dos PAH's, tais como os compostos nitro-aromáticos, azaarenos, os PAH's hidroxi-carbónicos e os amino-PAH's (Bodzek e Janoszka, 1999). Estes autores, num estudo analítico de comparação entre algumas lamas de depuração de zonas industrializadas e de zonas não industrializadas de algumas localidades da Polónia, concluíram que todas as lamas estudadas continham concentrações muito baixas de PAH's, parecendo que a aplicação em solos agrícolas não coloca qualquer inconveniente para o ambiente. Neste mesmo estudo, foi concluído que as lamas provenientes das zonas não industrializadas podem ser aplicadas em segurança na agricultura, uma vez que estas contêm maioritariamente PAH's com 3 e 4 anéis aromáticos, mais facilmente degradáveis pelos microrganismos do solo.

Os PCB's são substâncias químicas de síntese, persistentes, bioacumuláveis, tóxicas e que podem causar efeitos adversos na saúde humana e no ambiente [Centre for Ecological Sciences (CES), 2003 (<http://ces.iisc.ernet.in>); EcoPortal, 2003 (<http://www.ecoport.net>)]. Brito (1986) refere que os PCB's são substâncias que apresentam uma grande afinidade para os lípidos, são solúveis nas gorduras, podendo ser assimiladas e acumuladas nos tecidos adiposos, especialmente, das raízes das plantas. Os bifenilos policlorados apresentam as seguintes características: baixa pressão de vapor, elevada viscosidade, solubilidade mínima em água, alta constante dielétrica, alta estabilidade térmica e resistência às substâncias químicas (CES, 2003). Os PCB's sendo resistentes ao fogo, muito estáveis, maus condutores da electricidade e tendo baixa volatilidade a temperatura ambiente, fazem destes compostos os ideais para a produção de uma ampla gama de produtos industriais e de consumo. Segundo a CES (2003) e a EcoPortal (2003), os bifenilos policlorados eram (e, ainda, são) utilizados na aplicação como refrigerantes dos sistemas eléctricos, no fabrico de materiais isolantes na electricidade, nos transformadores de electricidade, nos condensadores de média e baixa tensão e em geral em muitos outros equipamentos eléctricos – eram utilizados em transformadores eléctricos de alta tensão porque eram bons condutores de calor e ao mesmo tempo eram resistentes ao fogo e bons isoladores eléctricos (US EPA, 1996). Têm sido também utilizados em óleos para motores e fluidos hidráulicos, como plastificantes para material sintético e como impregnantes para madeira e papel. Actualmente foram substituídos por outras alternativas mais seguras como os óleos de silicone e certos tipos de óleos minerais dieléctricos, por exemplo. Desde 1976, os PCB's só se podem utilizar, na Comunidade Europeia nos chamados sistemas fechados. Nos Estados Unidos, a produção destas substâncias está proibida desde 1977 e na Alemanha, desde 1983.

Devido à sua extrema resistência à ruptura química e biológica da molécula estes compostos estão incluídos na lista dos doze contaminantes mais perigosos do planeta (EcoPortal, 2003). A sua estabilidade química associada à sua tendência a permanecer e acumular-se nos organismos vivos, faz com que os PCB's ocorram no ambiente podendo provocar uma ampla variedade de efeitos no Homem. Estes compostos podem entrar no corpo humano através do contacto com a pele, por inalação dos vapores ou por ingestão dos alimentos que contenham resíduos destes compostos.

Relativamente aos efeitos adversos para a saúde pública, os PCB's, mesmo a baixas concentrações, em experiências feitas com animais, demonstraram produzir efeitos cancerígenos e teratogénicos

(supondo-se que sejam cancerígenos no Homem) (CES, 2003). Esta fonte refere que, em geral, o grau de toxicidade aumenta à medida que se incrementa o teor de cloro; por outro lado, ocorre o mesmo com os produtos de oxidação dos PCB's, que podem ser muito mais tóxicos do que estes. O CES (2003) e a *Sociedad Iberoamericana de Información Científica* (SIIC) (2002) referem que o risco de intoxicação por inalação é baixo devido à baixa pressão de vapor destas substâncias. Pelo contrário, o contacto com a pele e a ingestão podem produzir consequências graves. Aquelas mesmas fontes referem que os principais pontos de ataque são o fígado (podendo provocar a morte) e o sistema enzimático; os sintomas comuns da intoxicação no Homem são as náuseas, os vómitos, a perda de peso e as dores no baixo-ventre. A exposição pré-natal aos bifenilos policlorados, nos níveis habituais detectados nos países europeus, parece inibir o desenvolvimento mental e motor até às idades de 3 a 4 anos (SIIC, 2002).

Nas plantas reduzem a taxa de divisão celular e a fixação de CO₂ nas algas e, no geral, inibem o crescimento (CES, 2003). Esta fonte refere, ainda, que nos solos os PCB's acumulam-se no húmus, onde se mobiliza com dificuldade; uma vez adsorvido pode mobilizar-se através da fase de vapor; a sua degradação é lenta e a sua persistência aumenta em relação directa com o grau de cloração.

Brito (1986) refere que as lamas de depuração podem ter concentrações vestigiais de PCB's até 750 mg.kg⁻¹ de matéria seca.

Nas lamas de celulose, os processos de branqueamento associados ao processo de produção de papel parece determinar a contaminação com cloro das lamas e, conseqüentemente, a concentração de compostos organoclorados. Cabral *et al.* (1998) referem que no solo, o principal risco ambiental resulta na possibilidade de compostos como os clorofenóis serem arrastados e lixiviados para as águas superficiais e subterrâneas, respectivamente. As dioxinas são outros compostos que merecem ser consideradas na aplicação das lamas nos solos. O Homem pode ser exposto a estes compostos através do consumo de água, do contacto com os efluentes e lamas, da inalação de gases e ingestão de carne e de vegetais onde foram aplicadas as lamas celulósicas.

As dioxinas e os furanos também são substâncias altamente tóxicas e que geralmente podem ocorrer a concentrações extremamente baixas (NSW EPA, 2002). Também resultam dos processos de combustão e têm elevada persistência no ambiente. Aquela mesma fonte refere que um elevado número de dioxinas têm demonstrado, em trabalhos de investigação, causar efeitos adversos no Homem, nomeadamente, provocando o cancro.

Por último, mas não menos importante, é de se referir que a avaliação da presença destes compostos nas lamas urbanas tem sido objecto de poucos estudos e a sua determinação laboratorial é difícil, devido às muito baixas concentrações em que podem ocorrer.

c. Agentes patogénicos

Os patogénicos podem infectar o Homem através de diversas formas, das quais se incluem a ingestão, a inalação e o contacto (pele). A dose de infecção, ou o número de um organismo patogénico a que uma pessoa pode ser exposta e ficar infectada está dependente do organismo patogénico e do estado de saúde do indivíduo exposto (Metcalf e Eddy, 1991).

Relativamente aos microrganismos que podem ocorrer nas lamas de depuração, os patogénicos que se propagam nos sistemas entérico e urinário e que podem ser descarregados nas fezes e urina são aqueles que maior risco acarretam à saúde pública.

Existem quatro grandes tipos de organismos patogénicos causadores de doença no Homem e que podem estar presentes em concentrações elevadas nas lamas de depuração. São eles: 1) as bactérias, 2) os vírus, 3) os protozoários e 4) os helmintas. A Tabela 8 apresenta alguns dos principais microrganismos patogénicos que podem estar presentes nas lamas de depuração e as principais doenças e sintomas que lhes estão associados.

A quantidade de espécies e de organismos patogénicos que possa existir nas lamas produzidas em qualquer estação de tratamento de águas residuais depende do estado de saúde da população que a estação serve, do tipo de tratamento que as lamas estão sujeitas e, portanto, pode variar ao longo do tempo.

Tabela 8. Principais microrganismos patogénicos presentes nas lamas de depuração e as doenças e sintomas a eles associados (Fonte: Metcalf e Eddy, 1991; US EPA, 1999)

Organismo	Doença / Sintoma
Bactérias	
<i>Salmonella</i> sp. <i>Shigella</i> sp. <i>Yersinia</i> sp. <i>Leptospira</i> sp. <i>Legionella pneumophila</i> <i>Vibrio cholerae</i> <i>Campylobacter jejuni</i> <i>Escherichia coli</i>	Salmonelose (envenenamento alimentar); febre tifóide (<i>S. typhi</i>) Shigelose; disenteria bacilar Yersinose; gastroenterite aguda, incluindo diarreia e dores abdominais Leptospirose; icterícia, febre Legionelose; doença respiratória aguda Cólera; diarreia agudas, desidratação Gastroenterite Gastroenterite; diarreia
Vírus	
Adenovírus (31 tipos) Enterovírus (67 tipos, polio, echo) Vírus da Hepatite A Vírus Norwalk Rotavírus Poliovírus Ecovírus Reovírus Astrovírus Calicivírus	Doença respiratória Gastroenterite; anomalias do coração; meningite Hepatite infecciosa; icterícia, febre Gastroenterite epidémica; diarreia severa e vômitos Gastroenterite aguda com diarreia severa Poliomielite Meningite, paralisia, encefalite, febre, sintomas de frio, diarreia Infeções respiratórias, gastroenterites Gastroenterite epidémica Gastroenterite epidémica
Protozoários	
<i>Cryptosporidium</i> <i>Entamoeba histolytica</i> <i>Giardia lamblia</i> <i>Balantidium coli</i> <i>Toxoplasma gondii</i>	(Criptosporidiose) Gastroenterite (Amebíase) Disenteria; diarreia prolongada com sangue, abscessos no fígado e no intestino delgado, enterite aguda Giardiase; diarreia, indigestão, cáibras abdominais, perda de peso Balantidiase; diarreia e disenteria Toxoplasmose
Helminhas	
<i>Ascaris lumbricoides</i> <i>Ascaris suum</i> <i>Trichuris trichiura</i> <i>Toxocara canis</i> <i>Taenia saginata</i> <i>Taenia solium</i> <i>Hymenolepis nana</i> <i>Necator americanus</i> <i>Enterobius vermicularis</i> <i>Fasciola hepatica</i>	Ascariase; distúrbios digestivos e nutricionais, dores abdominais, vômitos inquietação, lombrigas Ascariase; pode produzir sintomas tais como tosse, dores no peito e febre Trichiuriose; dores abdominais, diarreia, anemia, perda de peso, lombrigas Febre, desconforto abdominal, dores musculares, sintomas neurológicos Teniase; nervosismo, insónia, anorexia, dores abdominais, distúrbios digestivos Teniase; nervosismo, insónia, anorexia, dores abdominais, distúrbios digestivos Teniase Doença das lombrigas em gancho Enterobiase; lombrigas Fasciolase; tremátodo (parasita das ovelhas)

Existem outros agentes patogénicos cuja presença nas lamas de depuração é, vulgarmente, questionada: os agentes causadores da doença das vacas loucas e o vírus do HIV. Relativamente à primeira, a encefalopatia espongiiforme bovina, vulgarmente designada por BSE (*Bovine Spongiform Encephalopathy*), ou doença das vacas loucas, é causada por um prião, a forma beta resistente da proteína. Não há evidências de que o prião da BSE seja excretado pelas fezes ou urina (US EPA, 1999). Contudo, as águas residuais de matadouros podem ser uma fonte deste agente e não se deve descurar a hipótese de determinado sistema de tratamento de águas residuais englobar os efluentes de matadouros e/ou infra-estruturas semelhantes. O vírus do HIV é contraído através do contacto com sangue ou outros fluidos corporais de indivíduos infectados. As fezes e a urina não transportam o HIV, mas os fluidos contaminados podem ser descarregados no sistema de tratamento de águas

residuais. No entanto, a separação do hospedeiro, associado à diluição com a água, os químicos das casas (detergentes) e o tempo que permeia entre a descarga e o tratamento interferem na sobrevivência do vírus (US EPA, 1999).

Vectoros

Os insectos, os pássaros, os roedores, as moscas, os mosquitos e os animais domésticos podem transportar as lamas de depuração e os patogénicos para o Homem (US EPA, 1999). Os vectoros são atraídos para as lamas devido aos compostos orgânicos voláteis e a redução da atracção dos vectoros é um dos aspectos que se deve considerar aquando da utilização deste tipo de materiais (US EPA, 1999). A redução da atracção dos vectoros pode ser conseguida de dois modos: 1) tratando as lamas até ao ponto em que os vectoros não sejam atraídos por aquelas; 2) colocando uma barreira entre as lamas e os vectoros.

Modos de exposição

A aplicação de lamas de depuração, contendo elevada quantidade de microrganismos patogénicos, em solos agrícolas, pode resultar num foco de contaminação por via do contacto com lamas impróprias (modo directo) ou, indirectamente, através do consumo de água e de alimentos, vegetais e/ou animais, contaminados pelos microrganismos patogénicos existentes nessas lamas quando aplicadas na agricultura. Outro modo de exposição é através dos vectoros, nomeadamente, pelos insectos, roedores, moscas, mosquitos e, inclusive, pelos próprios operadores e/ou agricultores que estiveram em contacto com as lamas e que, de algum modo, transportaram os microrganismos patogénicos para fora do local de aplicação. A Tabela 9 apresenta os modos de exposição possíveis e as restrições existentes, nos Estados Unidos, à aplicação de lamas designadas por classe B.

Tabela 9. Modos de exposição dos patogénicos ao Homem e as restrições impostas, nos Estados Unidos, aos locais de aplicação de lamas do tipo classe B (Fonte: US EPA, 1999)

Modos de exposição	Restrições impostas nos Estados Unidos
Manuseio do solo de campos onde foram aplicadas lamas	É restringido o acesso público aos locais onde foram aplicadas lamas de classe B pelo menos até um ano depois da aplicação
Manuseio do solo ou de alimentos vindos de pequenas hortas particulares onde foram aplicadas lamas	As lamas de classe B não devem ser aplicadas em hortas particulares
Inalação de poeiras	É restringido o acesso público aos locais onde foram aplicadas lamas de classe B pelo menos até um ano depois da aplicação
Passeio sobre campos onde foram aplicadas lamas	É restringido o acesso público aos locais onde foram aplicadas lamas de classe B pelo menos até um ano depois da aplicação
Consumo de culturas vindas de campos onde foram aplicadas lamas	Restrições à colheita: esta só é realizada quando o problema estiver atenuado
Consumo de leite ou outros produtos animais vindos de animais pastando em campos onde foram aplicadas lamas	Os animais não podem pastar durante 30 dias após terem sido aplicadas as lamas de classe B
Ingestão de água contaminada por escoamento superficial a partir de campos onde foram aplicadas lamas e que afectaram águas superficiais adjacentes	As lamas de classe B não podem ser aplicadas a distâncias inferiores a 10 metros dos cursos de água de forma a prevenir o escoamento superficial
Ingestão de peixe, inadequadamente cozinhado, vindo de águas contaminadas por escoamento superficial a partir de campos onde foram aplicadas lamas	As lamas de classe B não podem ser aplicadas a distâncias inferiores a 10 metros dos cursos de água de forma a prevenir o escoamento superficial
Contacto com vectoros que estiveram em contacto com lamas	Todas as aplicações de lamas nos solos devem ser feitas de acordo com os requisitos necessários à redução da atracção de vectoros (ex., enterramento das lamas)

As lamas de classe B possuem concentrações de coliformes totais inferiores a 10^6 unidades formadoras de colónias por grama de matéria seca (CFU.g^{-1}); podem também conter *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Shigella*, *Compylobacter*, *Cryptosporidium*, *Giardia*, vírus de Norwalk e enterovírus (Santamaria e Toranzos, 2003)]. As lamas designadas de classe A têm quantidades muito pequenas de microrganismos patogénicos (concentração de coliformes totais inferiores a 10^3 CFU.g^{-1} de matéria seca, concentração de *Salmonella* inferior a 4 CFU.g^{-1} , concentração de vírus entéricos inferior a 4 unidades formadoras de placas e menos de 4 ovos viáveis de helmintas, ambos por grama de matéria seca) (Santamaria e Toranzos, 2003) e não têm restrições à aplicação no solo (US EPA, 1999).

Segundo, Santamaria e Toranzos (2003), os efeitos da aplicação das lamas e outros produtos contendo quantidades significativas de agentes patogénicos, sobre a saúde pública, tem interesse e preocupação redobradas devido a: a) o destino dos microrganismos entéricos no solo não ser bem conhecido e estes podem ser uma fonte de contaminação dos alimentos ou das águas superficiais e/ou subterrâneas; b) a dose de infecção de alguns patogénicos é baixa (*Giardia*, *Cryptosporidium*, vírus entéricos), podendo implicar um risco elevado, especialmente em determinadas populações onde existam pessoas com problemas de imunodeficiências e/ou idosos; c) existe sempre a possibilidade dos patogénicos se desenvolverem de novo; d) a pesquisa de microrganismos patogénicos é feita mediante o estudo da presença de bactérias indicadoras, tais como os coliformes, e não determina exactamente a presença de patogénicos; e) muitas doenças podem ser provocadas por agentes patogénicos desconhecidos para os quais ainda não tenham sido desenvolvidos os apropriados métodos de detecção.

Sobrevivência dos microrganismos

Os patogénicos necessitam de determinadas condições para proliferarem. Sem estas, a sobrevivência dos patogénicos diminui de acordo com a tolerância de cada espécie. Alguns dos factores que afectam o tempo de sobrevivência dos patogénicos incluem o pH, a temperatura, a competição com outros microrganismos, a luz solar, o contacto com organismos hospedeiros, a disponibilidade dos nutrientes adequados e o grau de humidade (US EPA, 1999). Os adenovírus e o vírus da hepatite A são os que resistem mais às temperaturas termófilas e podem sobreviver durante longos períodos (Gerba *et al.*, 2002). Estes mesmos autores referem que os protozoários dificilmente sobrevivem às temperaturas que se atingem na digestão anaeróbia. A Tabela 10 apresenta os tempos médios de sobrevivência nos solos e nas plantas dos quatro grandes grupos de microrganismos patogénicos existentes nas lamas.

Tabela 10. Tempo de sobrevivência dos microrganismos patogénicos no solo e na superfície das plantas (Fonte: US EPA, 1999)

Patogénico	Solo		Planta	
	Máximo absoluto	Máximo comum	Máximo absoluto	Máximo comum
Bactérias	1 ano	2 meses	6 meses	1 mês
Vírus	1 ano	3 meses	2 meses	1 mês
Cistos de protozoários	10 dias	2 dias	5 dias	2 dias
Ovos de helmintas	7 anos	2 anos	5 meses	1 mês

Redução do número de microrganismos

A redução do número de microrganismos patogénicos pode ser atingida de acordo com o tratamento das lamas de depuração antes de serem utilizadas nos solos e culturas. Existem alguns processos de tratamento disponíveis que usam uma diversidade de aproximações com a finalidade de reduzirem o número de microrganismos patogénicos. Os processos variam significativamente, pois uns podem ser mais efectivos na redução das bactérias e dos vírus, mas têm pouco efeito na redução do número de ovos de helmintas, como é o caso da estabilização com cálcio (US EPA, 1999). Franco *et al.* (2003), num estudo de comparação das eficiências de remoção de microrganismos patogénicos, com a aplicação de cálcio, radiação e pasteurização, referem que só a radiação foi efectiva na redução dos coliformes fecais. Huyard *et al.* (2000) referem que a digestão anaeróbia, com as fases termo e mesofílica, é um método capaz de reduzir em 61% a concentração de sólidos voláteis nas lamas e em 5,5, 4,0 e 2,6% os coliformes fecais, os poliovírus e os ovos de helmintas, respectivamente. Alguns processos de redução dos microrganismos patogénicos estão resumidamente apresentados na Tabela 11.

Dos exemplos de processos apresentados na Tabela 11, a compostagem das lamas merece uma atenção especial, uma vez que permite obter um grau bastante elevado de higienização daquelas. Este processo, onde por via biológica aeróbia se atingem temperaturas bastantes elevadas, da ordem de 70 a 80 °C, permite por um lado aniquilar uma série de patogénicos (Tabela 12), por outro, melhorar outras características químicas das lamas, como é o exemplo da razão C/N, possibilitando a obtenção de um produto mais estável para aplicação na agricultura.

Tabela 11. Alguns processos de controlo dos microrganismos patogénicos e de redução da atracção de vectores nas lamas de depuração (Fonte: US EPA, 1999)

Processo	Eficácia	Exemplo
Aplicação de temperaturas elevadas (temperaturas geradas por processos químicos, físicos ou biológicos)	Depende da duração e da temperatura. Temperaturas suficientes mantidas por períodos longos podem reduzir o número de bactérias, vírus, cistos de protozoários e os ovos de helmintas para valores abaixo dos níveis exigidos. Os ovos de helmintas são os mais resistentes.	Compostagem (usando processos biológicos para gerar calor). Secagem por calor e tratamento térmico (usam processos físicos para gerar calor) Pasteurização (calor por meio físico, gases quentes) Digestão aeróbia (processo biológico) Digestão anaeróbia (processo físico)
Aplicação de radiação	Depende da dose. Doses suficientes podem reduzir as bactérias, vírus, cistos de protozoários e os ovos de helmintas a níveis baixos de detecção. Os vírus são os mais resistentes à radiação.	Radiação gama e emissão de alta energia electrónica.
Aplicação de desinfectantes químicos	Reduz substancialmente as bactérias e os vírus e a atracção de vectores. Provavelmente reduz os cistos dos protozoários. Não reduz eficazmente os ovos de helmintas, a não ser que seja combinado com aquecimento	Estabilização com Ca
Redução dos compostos orgânicos voláteis das lamas (fonte de alimentação dos microrganismos) Remoção da humidade das lamas	Reduz as bactérias. Reduz a atracção de vectores. Reduz vírus e bactérias. Reduz a atracção de vectores enquanto as lamas de depuração se mantiveram secas. É provavelmente eficaz na destruição dos cistos dos protozoários. Não é eficaz na redução dos ovos de helmintas, a não ser que seja combinado com elevadas temperaturas.	Digestão aeróbia Digestão anaeróbia Compostagem Secagem por calor

Tabela 12. Temperaturas de destruição de alguns microrganismos patogénicos (Fonte: Brito, 1986)

<i>Salmonella typhi</i>	Nenhum crescimento acima de 46 °C, morte num período de 30 minutos a temperaturas entre 55 e 60 °C
<i>Salmonella</i> spp.	Morte num período de 1 hora a 56 °C; morte num período entre 15 a 20 minutos a 60 °C
<i>Shigella</i> spp.	Morte num período de 1 hora a 55 °C
<i>Escherichia coli</i>	A maior parte morre num período de 1 hora a 55 °C; morte entre 15 a 20 minutos a 60 °C
<i>Entamoeba histolytica</i>	Ponto termal a 68 °
<i>Brucella abortus</i>	Morte num período de 3 minutos a 61 °C
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Morte num período entre 15 a 20 minutos a 66 °C; momentaneamente a 67 °C
<i>Streptococcus pyogenes</i>	Morte num período de 10 minutos a 54 °C

d. Legislação existente

A aplicação de lamas nos solos e culturas dentro da Comunidade Europeia está regulamentada pela Directiva do Conselho 86/278/CEE (de 12 de Junho), que a nível nacional está transposta através do Decreto-Lei n.º 446/91 (de 22 de Novembro), do Ministério do Ambiente e dos Recursos Naturais e pelas Portarias n.º 176/96 e 177/96 (ambas de 3 de Outubro), dos Ministérios do Ambiente e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.

A Directiva Comunitária tem como objecto regulamentar a utilização agrícola das lamas de depuração de forma a evitar efeitos nocivos sobre os solos, a vegetação, os animais e o Homem, incentivando ao mesmo tempo a sua correcta utilização. Deste modo, este documento é suportado por uma série de considerandos elucidativos da potencial utilização das lamas nos solos e culturas, dos quais citamos:

- as lamas podem ter propriedades agronómicas e que, por conseguinte, se justifica incentivar a sua valorização na agricultura desde que correctamente utilizadas;
- a aplicação das lamas de depuração não deve prejudicar a qualidade dos solos e da produção agrícola;

- certos metais pesados são tóxicos para as plantas e para o Homem através da sua presença nas colheitas e importa fixar valores-limite obrigatórios para estes elementos no solo;
- proibir a utilização das lamas sempre que a concentração dos referidos metais nos solos ultrapasse tais valores-limite;
- evitar que esses valores-limite sejam ultrapassados na sequência de uma aplicação de lamas; importando para o efeito limitar a adição de metais pesados nos solos cultivados, quer mediante a fixação de quantidades máximas anuais de adição de lamas, zelando para que não sejam ultrapassados os valores-limite de concentrações de metais pesados nas lamas utilizadas, quer zelando para que não sejam ultrapassados os valores-limite aplicáveis às quantidades de metais pesados adicionados ao solo com base numa média de dez anos;
- as lamas têm de ser tratadas previamente à sua utilização na agricultura; os Estados-membros podem, no entanto, autorizar em certas condições a utilização de lamas não tratadas, sem risco para a saúde humana ou animal, caso sejam injectadas ou enterradas no solo;
- deve ser respeitado um certo prazo entre a utilização das lamas e a utilização dos prados para pastagem, a colheita das culturas forrageiras ou de certas culturas que estão normalmente em contacto directo com o solo e são consumidas cruas; a utilização das lamas nas culturas hortícolas e de frutas deve ser proibida durante a fase vegetativa, excepto no caso de árvores de fruto;
- a utilização deve ser efectuada em condições que garantam a protecção do solo e das águas superficiais e subterrâneas;
- é necessário controlar a qualidade das lamas e dos solos em que são utilizadas, efectuando, tanto nas lamas como nos solos, as análises químicas e comunicar aos utilizadores os resultados obtidos;
- as lamas provenientes de estações de depuração de pequenas dimensões, que tratem essencialmente apenas águas de origem doméstica, apresentam riscos reduzidos para a saúde humana, animal, vegetal e para o ambiente e que, por conseguinte, é conveniente permitir, relativamente a estas lamas, a isenção de algumas das obrigações de informação previstas em matéria de informação e de análise;
- é proibida a utilização ou a entrega de lamas destinadas a serem utilizadas:
 - a) em prados ou culturas forrageiras, dentro das três semanas imediatamente anteriores à apascentação do gado ou à colheita de culturas forrageiras;
 - b) em culturas hortícolas e frutícolas, com excepção das culturas de árvores de fruto, durante o período vegetativo;
 - c) em solos destinados a culturas hortícolas ou frutícolas, que estejam normalmente em contacto directo com o solo e que sejam normalmente consumidas em cru, durante um período de 10 meses antes da colheita e durante a colheita.

A Portaria n.º 176/96 fixa os valores permitidos para a concentração de metais pesados nos solos receptores de lamas (Tabela 13), nas lamas para utilização na agricultura como fertilizantes (Tabela 14) e as quantidades máximas que poderão ser introduzidas anualmente nos solos agrícolas (Tabela 15).

Tabela 13. Valores-limite de concentração de metais pesados nos solos (mg.kg^{-1} de matéria seca) (Fonte: Portaria n.º. 176/96)

Parâmetros	pH \leq 5,5	5,5 < pH \leq 7,0	pH > 7,0 (*)
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercúrio	1	1,5	2,0
Crómio	50	200	300

(*) – aplicável a solos onde se efectuam culturas com fins comerciais e destinadas unicamente ao consumo animal

A Portaria mencionada estabelece limites de concentração nos solos e nas lamas e das quantidades que se podem aplicar nos solos com base numa média de 10 anos para sete metais pesados. Nos Estados Unidos, a US EPA (*United States Environment Protection Agency*) adoptou, em 1993, regulamentação própria (documento conhecido por Part 503) estabelecendo regras e valores mínimos de qualidade nas lamas urbanas para aplicação nos solos. Este documento inclui limites de concentração para metais, microrganismos patogénicos, exigências para a redução de vectores

(moscas e roedores), estabelecendo lamas de classe A (lamas tratadas de forma a eliminar essencialmente os microrganismos patogénicos e, lamas de classe B, nas quais os microrganismos patogénicos foram reduzidos mas ainda estão presentes). Neste regulamento, as lamas de classe B têm algumas restrições quanto aos locais onde podem ser aplicadas não sendo, contudo, exigido licenças ou permissões para a sua aplicação.

Tabela 14. Valores-limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura (mg.kg^{-1} de matéria seca) (Fonte: Portaria n.º. 176/96)

Parâmetros	Valores-limite
Cádmio	20
Cobre	1000
Níquel	300
Chumbo	750
Zinco	2500
Mercurio	16
Crómio	1000

Tabela 15. Valores-limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados com base numa média de 10 anos ($\text{kg.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$) (Fonte: Portaria n.º. 176/96)

Parâmetros	Valores-limite
Cádmio	0,15
Cobre	12
Níquel	3
Chumbo	15
Zinco	30
Mercurio	0,1
Crómio	4,5

Segundo Nikolaidis *et al.* (1999) este regulamento (Part 503) incentivou o crescimento e o interesse pela compostagem e outras tecnologias/processos capazes de oferecer não só a possibilidade de depositar as lamas nos solos como também oportunidades de reutilização benéficas, tais como a sua utilização na agricultura. Esta regulamentação federal norte americana estabelece padrões para nove contaminantes que, nas designadas lamas de excepcional qualidade (EQ), se encontram dentro de certas concentrações limites. Nestas lamas também é necessário que os microrganismos patogénicos e os vectores se encontrem abaixo de certos limites. Relativamente às concentrações de metais, as lamas que não possuem as concentrações limite relativamente de um, ou mais dos nove contaminantes, mas que fiquem abaixo dum determinado patamar de concentração, podem ser aplicadas mas quem as utilizar fica responsável por registar a quantidade total de cada contaminante aplicado e deixa de aplicar aquelas lamas quando os limites quantitativos, cumulativos, são atingidos. A Tabela 16 apresenta as concentrações exigidas para lamas EQ, o patamar limite dessas concentrações, o limite das quantidades cumulativas aplicadas e a taxa anual permitida de aplicação dos nove metais regulamentados pela US EPA.

Tabela 16. Limites dos poluentes regulamentados pelo designado Part 503 da US EPA (Fonte: Harrison *et al.*, 1999)

Poluente	Concentração do poluente em lamas EQ (mg.kg^{-1})	Patamar de concentração de lamas aplicadas (mg.kg^{-1})	Limite aplicação cumulativa do poluente (kg.ha^{-1})	Taxa aplicação anual permitida ($\text{kg.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$)
Arsénio	41	75	41	2
Cádmio	39	85	39	1,9
Cobre	1500	4300	1500	75
Chumbo	300	840	300	15
Mercurio	17	57	17	0,85
Molibdénio	-	75	-	-
Níquel	420	420	420	21
Selénio	100	100	100	5
Zinco	2800	7500	2800	140

Harrison *et al.* (1999) referem que sob as regras estabelecidas pelo US EPA, as lamas de classe A podem ser aplicadas sem qualquer restrição de quantidade e de duração, em hortas e jardins privados, parques, ou na produção de culturas. Não é necessário que se registre *quando, quanto e onde* foram aplicadas as lamas com a designação EQ, nem mesmo que se notifique os vizinhos ou entidades oficiais (relacionadas com o ambiente e/ou agricultura). Também não é exigido permissão para a aplicação das lamas designadas de classe B. No entanto esta lista de nove contaminantes está prevista que seja alargada, nos próximos anos, com a adição de regulamentação para os PCB's, dioxinas e furanos.

Processo de determinação do risco pela US EPA

A US EPA acedeu aos limites dos diferentes contaminantes através da identificação dos vários processos potenciais de exposição às lamas que são aplicadas nos solos. Deste modo, a US EPA identificou 14 processos de exposição (Harrison *et al.*, 1999) (Tabela 17).

Tabela 17. Processos de exposição usados na determinação do risco no regulamento designado por Part 503 da US EPA (Fonte: Harrison *et al.*, 1999)

Processo	Descrição do indivíduo altamente exposto
1 Lamas → solo → planta → Homem	Homem (excepto o agricultor) ingestão de plantas produzidas em solos com lamas
2 Lamas → solo → planta → Homem	Homem (agricultor) ingestão de plantas produzidas em solos com lamas
3 Lamas → Homem	Criança ingestão directa de solo e lamas
4 Lamas → solo → animal → Homem	Homem – ingestão de produtos animais animais criados em pastagens onde foram aplicadas lamas
5 Lamas → solo → animal → Homem	Homem – ingestão de produtos animais animais que ingerem directamente as lamas
6 Lamas → solo → planta → animal	Animais ingestão de plantas produzidas com aplicação de lamas
7 Lamas → solo → animal	Animais ingestão directa de lamas
8 Lamas → solo → planta	Fitotoxicidade devido à absorção de elementos poluentes em solos onde foram aplicadas lamas
9 Lamas · solam → organismo	Organismo do solo ingerindo mistura de solo e lamas
10 Lamas → solo → predador	Predadores ou organismos do solo que foram expostos a solos onde foram aplicadas lamas
11 Lamas · solam → poeiras aéreas → Homem	Homem adulto inalando partículas do ar (poeiras) (exemplo, o tractorista trabalhando o campo)
12 Lamas · solam → águas superficiais → Homem	Homem consumindo água superficial e/ou ingerindo peixe contendo poluentes provenientes das lamas
13 Lamas · solam → ar → Homem	Homem inalação de poluentes das lamas que se volatizaram para o ar
14 Lamas → solo → águas subterrâneas → Homem	Homem consumindo águas subterrâneas contendo poluentes existentes nas lamas e que lixiviam do solo para os aquíferos

Relativamente aos elementos poluentes regulados no documento da US EPA, os processos limitativos são os que se apresentam na Tabela 18.

Tabela 18. Processos limitativos relativos a cada um dos nove contaminantes referidos no Part 503 da US EPA (Fonte: Harrison *et al.*, 1999)

Elemento	Processo limitativo
Arsénio	Criança ingerindo lamas
Cádmio	Criança ingerindo lamas
Cobre	Fitotoxicidade
Chumbo	Criança ingerindo lamas
Mercurio	Criança ingerindo lamas
(continuação Tabela 18)	
Molibdénio	Animal ruminante ingerindo planta com excesso de Mo
Níquel	Fitotoxicidade
Selénio	Criança ingerindo lamas
Zinco	Fitotoxicidade

Comparação entre limites de concentrações de determinados poluentes permitidos em alguns países da Europa com os Estados Unidos

Comparativamente entre os valores regulados pelos documentos da responsabilidade da US EPA (Part 503) e do Conselho da União Europeia (Directiva 86/278/CEE) os limites de concentração dos metais regulamentados são elevados e muito semelhantes, com excepção do chumbo cujos limites de concentração permitidos são superiores na Directiva Europeia. Portugal, adoptando os valores mínimos de concentração recomendados na Directiva, apresenta os limites de concentração mais

elevados para os sete metais pesados e que estão regulamentados por Portaria nacional. Deste modo, o risco assumido pela legislação nacional é elevado, considerando, só por exemplo, os valores permitidos de concentração adoptados nos países do norte da Europa e que estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Limites de concentrações para lamas destinadas à aplicação nos solos e culturas. Valores em mg.kg⁻¹ de matéria seca [Adaptado de Bodzek e Janoszka (1999) e Harrison *et al.* (1999)]

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn	PCB
<i>Produtos sem restrições</i>												
Lamas EQ (US EPA) ¹	41	39			1500	17		420	300	100	2800	
Composto estado Texas ²	10 ⁽³⁾	16		180	1020	11	75	160	300	36	2190	1
Composto estado Ontario (Can)	10	3		50	60	0,15		20	150		500	
Composto classe 1 NY		10		100	1000	10		200	250		1000	1
<i>Produtos com restrições</i>												
Patamar conc. máx. EPA ⁴	75	85			4300	57	75	420	840	100	7500	
Lamas estado NY		25		1000	1000	10		200	100		2500	
Lamas Alemanha ^{5,6}		5-10		900	800	8		200	900		2000-2500	0,2
Lamas Dinamarca ⁷	25 ⁽⁸⁾	0,8		100	1000	0,8		30	120		4000	
Lamas Holanda ⁹	0,15	1,25		75	75	0,75		30	100		300	
Lamas Noruega ¹⁰		2,5		100	1000	3		50	80		800	
Lamas Polónia		10		500	800			100	500		2000	
Lamas Portugal ¹¹		20		1000	1000	16		300	750		2500	
Lamas Suécia (1994)		4		100	1200	5		50	200		800	
Lamas Suécia (1998) ¹²		2		100	600	2,5		50	100		800	
Lamas União Europeia ¹³		20-40			1000-1750	16-25		300-400	750-1200		2500-4000	

Anotações da Tabela 19:

¹ Uso não restrito das lamas que contenham concentrações inferiores às indicadas

² Limites para composto de grau 1 apropriado para uso doméstico. Limites diferentes para usos agrícolas diferentes

³ Considera a quantidade existente no solo

⁴ Podem aplicar-se até que não se atinja cumulativamente o limite máximo

⁵ Máximo de 5 t.ha⁻¹.3anos⁻¹ (para compostos, 10 t.ha⁻¹.3anos⁻¹ se a concentração for inferior a 50% do limite máximo). Não se pode utilizar em frutos, vegetais, forragens para gado, pastagens, floresta.

⁶ A Alemanha tem a responsabilidade financeira de que todos os produtores de lamas têm de reembolsar os agricultores

⁷ Existem limites alternativos mais altos para os metais, baseados no *ratio* do metal com o fósforo e limites sobre a aplicação do fósforo

⁸ Valor de 25 para o uso doméstico (jardins)

⁹ Taxa máxima de aplicação de 2 t.ha⁻¹.ano⁻¹. As lamas devem ser aplicadas só se os solos tiverem concentrações inferiores do que as especificadas para os metais

¹⁰ Taxa máxima de aplicação de 2 t.ha⁻¹.ano⁻¹.

¹¹ Valores adoptados da Directiva Comunitária 86/278/CEE.

¹² Se a concentração dos metais for excedida, as lamas só podem ser utilizadas em culturas industriais e para produção de energia.

¹³ O valor mais alto é o valor máximo que os Estados-membros podem permitir; o valor mais baixo é o recomendado.

1.4.1.5. Legislação, Investigação, Sensibilização e Incentivos

Conforme referido, uma das maiores fontes de poluição das águas subterrâneas é a lixiviação do nitrato abaixo da zona radicular. Para além do problema de contaminação das águas subterrâneas, a perda de azoto por lixiviação é, também, uma perda económica para o agricultor. A Comunidade Europeia, estando atenta ao problema e através de Directiva comunitária, obrigou os países membros a identificar as zonas com águas subterrâneas poluídas ou com risco elevado de serem poluídas pelo nitrato de origem agrícola (Directiva 91/676/CEE). A proposta desta Directiva teve origem na Comissão Europeia, em 1988, em resposta ao Concelho de Ministros (Goodchild, 1998) e o seu objectivo primordial é o de reduzir a poluição das águas causadas pelo nitrato de origem agrícola. No entanto, a implementação desta directiva foi muito para além dos prazos propostos, já que os programas de acção deveriam ter entrado em vigor em Dezembro de 1993! Só um Estado membro conseguiu cumprir o disposto. Dos restantes, deve exceptuar-se a Irlanda, que em 17.07.1995 não designou qualquer zona vulnerável, não necessitando elaborar qualquer programa de acção

(Goodchild, 1998). Em Portugal, a transposição desta directiva para a legislação nacional foi feita através do Decreto-Lei n.º 235/97, de 3 de Setembro.

Na implementação da Directiva comunitária e sua posterior transposição para cada um dos estados membros foi necessário identificar as zonas vulneráveis aos nitratos. Segundo esta Directiva, quando uma área é declarada como zona vulnerável têm que ser aplicadas determinadas regras, tais como:

- considerando as necessidades das culturas durante o seu ciclo vegetativo e o risco de perdas de azoto por lixiviação, sobretudo no período outono-invernal, e com o objectivo de limitar a contaminação das águas por nitrato, *não deverão ser aplicados estrumes, compostos e lamas secas* até um mês da sementeira ou plantação de hortícolas e durante a dormência até um mês antes da retoma do crescimento das culturas arbóreas; no caso de *chorumes e lamas húmidas*, não é permitida a aplicação destes materiais até 15 dias antes da sementeira ou plantação de hortícolas e no período de dormência até um mês antes da retoma do crescimento das culturas arbóreas.
- prevalecendo na zona vulnerável a aplicação dos adubos através da água de rega, a sua aplicação deverá ser feita de acordo com as seguintes regras: a) *o intervalo entre fertirregas* não convirá ser superior a 15 dias; b) nas culturas hortícolas *não deverá ser aplicada adubação azotada nas primeiras três semanas* após a plantação ou sementeira e *deverá suspender-se a adubação* 15 dias antes da (última) colheita;
- nos solos não cultivados *não é permitida a descarga de matérias fertilizantes contendo azoto*;
- *é proibida a aplicação de chorumes, misturas de chorumes e estrumes ou dejectos animais* no período de Dezembro a Janeiro em solos inundados ou inundáveis;
- sempre que, durante o ciclo vegetativo das culturas, ocorram situações de encharcamento no solo, deverá aguardar-se que este retome o estado de humidade característico do período de sação antes de se proceder à aplicação de fertilizantes;
- a quantidade de fertilizantes orgânicos a aplicar por hectare e ano não poderá conter mais de 170 kg de azoto.

Nesta sequência, sendo a agricultura a maior fonte de poluição de nitrato, os programas de acção nas áreas sujeitas a este tipo de poluição deveriam focar, na generalidade, a redução das quantidades de azoto a aplicar nas culturas. As medidas destes programas também têm que focar o armazenamento dos fertilizantes, especialmente os orgânicos. Dentro delas destacam-se as seguintes:

- os agricultores com animais nas suas explorações devem ter capacidade suficiente para armazenar os estrumes nas épocas em que estes não podem ser aplicados ao solo e às culturas;
- as aplicações de fertilizantes ao solo e às culturas deve ser baseada no balanço entre as exigências da cultura e o fornecimento conjunto do solo e dos fertilizantes;
- a limitação da aplicação de estrumes a 170 kg de azoto por ano a partir dos finais de 2002, com uma limitação interina de 210 kg de azoto por ano desde os finais de 1998.

Em Portugal, efectuou-se a primeira designação das zonas vulneráveis em Outubro de 1997 através da Portaria n.º 1037/97 (Figura 8). Os Programas de Acção foram aprovados em 1998 através das Portarias n.ºs 546/98, 622/98 e 683/98 para as zonas vulneráveis do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde (ZV1), do aquífero quaternário de Aveiro (ZV2) e do aquífero miocénico e jurássico da Campina de Faro (ZV3), respectivamente. Recentemente foi revogada a Portaria n.º 1037/97 através da Portaria n.º 258/2003, de 19 de Março, que identifica as anteriores zonas vulneráveis, com a alteração da delimitação da ZV3, a zona vulnerável do aquífero miocénico e jurássico da Campina de Faro, com uma área de aproximadamente 65 km², para a nova designação de zona vulnerável de Faro, constituída pela área de protecção dos aquíferos Almansil – Medronhal, Campina de Faro, Chão de Cevada – Q^{ta} João de Ourém e São João da Venda – Quelfes, passando a abranger 98 km² (Figura 9). Os Programas de Acção para as zonas vulneráveis ZV1, ZV2 e ZV3 foram sujeitos a novas revisões estando, actualmente, aprovados através das Portarias n.º 556/2003, 557/2003 e 591/2003, respectivamente. A Portaria n.º 258/2003 identifica uma quarta zona vulnerável, designada por zona vulnerável de Mira (ZV4) (Figura 10), cujo Programa de Acção está aprovado pela Portaria n.º 617/2003. A Portaria n.º 258/2003 identifica também oito zonas vulneráveis no arquipélago dos Açores, correspondentes a oito lagoas em estado eutrófico. As delimitações dessas zonas correspondem às áreas drenantes das bacias hidrográficas das seguintes lagoas: Lagoa da Serra Devassa, Lagoa de São Brás, Lagoa do Congro, Lagoa das Furnas e Lagoa das Sete Cidades na Ilha

de São Miguel, Lagoa do Capitão e Lagoa do Caiado na Ilha do Pico e Lagoa da Funda na Ilha das Flores.

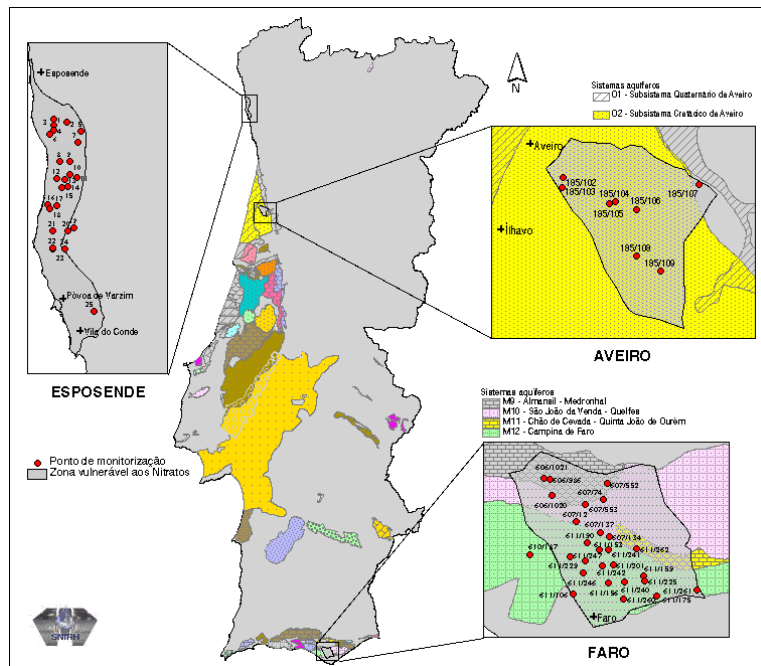


Figura 8. Zonas vulneráveis aos nitratos de origem agrícola em Portugal (Adaptado de INAG, <http://snirh.inag.pt>)

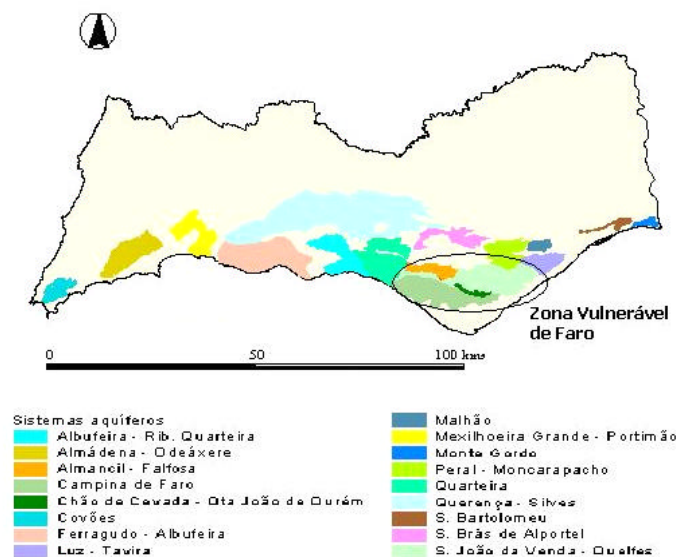
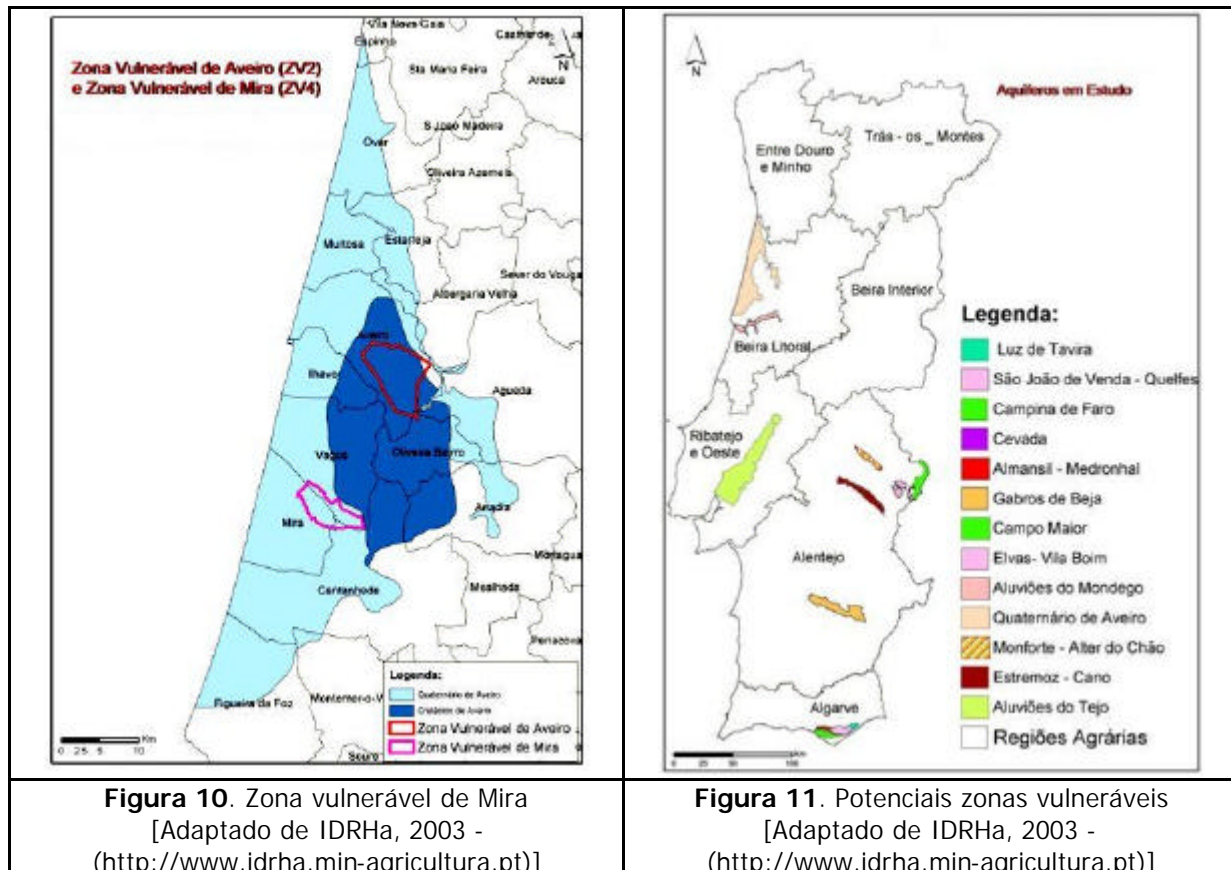


Figura 9. Zona vulnerável de Faro (Adaptado de DRAOT – Algarve, <http://www.dra-alg.min-amb.pt>)

Segundo o Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (IDRHa) (2003) (<http://www.idrha.min-agricultura.pt>), a fim de se concretizar o processo de análise e revisão da lista de zonas vulneráveis designadas nos termos do artigo 4.º, n.º 2 do Decreto-Lei n.º 235/97, foram analisados 60 sistemas de aquíferos subterrâneos quanto ao risco de poluição agrícola tendo sido definidos 15 como potenciais zonas de risco (Figura 11), susceptíveis de se identificarem como zonas vulneráveis e que se apresentam na Tabela 20.

Ainda segundo o IDRHa (2003), no sistema aquífero das Aluviões do Tejo (que incluem os Aluviões de Abrantes e de Constância) foi identificada a zona vulnerável do Tejo e aguarda-se a sua publicação, através de uma nova Portaria; no sistema aquífero dos Gabros de Beja foi identificada a zona vulnerável de Beja e aguarda-se a sua publicação, através de uma nova Portaria; nos sistemas aquíferos de Luz de Tavira e Elvas — Campo Maior estão em reavaliação os dados analíticos, no Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (IDRHa) e no Instituto da Água (INAG) que procede a novas campanhas de amostragem. Quanto aos sistemas aquíferos das Aluviões do Mondego, Monforte — Alter do Chão, Elvas — Vila Boim e Estremoz — Cano, o IDRHa está actualmente a avaliar os elementos enviados pelo INAG e a proceder à definição da área de drenagem dos dois sistemas aquíferos e da ocupação cultural a fim de se correlacionar o teor em nitratos com a actividade agrícola. O INAG procede à monitorização do ião nitrato nas águas subterrâneas destes sistemas aquíferos.



Em finais de 1997 foi editado, pelo Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, “O Código de Boas Práticas Agrícolas para a Protecção da Água contra a Poluição com Nitratos de Origem Agrícola” que é um guia prático de auxílio aos técnicos e agricultores de forma a minimizar os riscos causados pela poluição das águas para consumo humano e dos restantes animais.

Mediante esta problemática, e considerando os documentos regulamentares, as instituições responsáveis por as fazer cumprir, juntamente com a comunidade científica, têm o dever de ajudar os agricultores no desenvolvimento de sistemas de cultivo com baixo risco de poluição e que sejam, simultaneamente, economicamente viáveis. Esta perspectiva requer também o desenvolvimento de metodologias capazes de avaliar o risco de lixiviação do azoto em condições de campo idênticas às existentes nas explorações agrícolas com custos aceitáveis. O desenvolvimento destas metodologias, logicamente requer que o agricultor faça as aplicações dos fertilizantes, tanto no espaço como no tempo, segundo as recomendações inerentes à cultura, ao solo, às condições climáticas e à técnica de aplicação.

Uma das áreas de investigação, é a modelação do azoto no sistema solo-planta de forma a auxiliar as decisões que se devem tomar. Diversos métodos têm sido desenvolvidos por alguns investigadores de forma a proporcionarem alguma assistência à tomada de decisões na resolução dos problemas envolvendo objectivos em conflito (Lee *et al.*, 1994), mas alguns não têm uma natureza probabilística. Quando determinada função não oferece uma determinada probabilidade, por deficiência no modelo, os valores estimados aparecem com um elevado grau de incerteza e a conseqüente tomada de decisão torna-se mais difícil de se fazer.

Tabela 20. Potenciais zonas de risco, susceptíveis de se identificarem como zonas vulneráveis
[Fonte: IDRHa, 2003 (<http://www.idrha.min-agricultura.pt>)]

Orla Meridional

M6. Albufeira - Ribeira de Quarteira	M2. Almadena - Odeáxere
M9. Almansil – Medronhal (*)	M12. Campina de Faro (*)
M11. Chão de Cevada – Qtª. João de Ourém (*)	M1. Covões
M4. Ferragudo - Albufeira	M15. Luz de Tavira (*)
M14. Malhão	M3. Mexilhoeira Grande - Portimão
M17. Monte Gordo	M13. Peral - Moncarapacho
M7. Quarteira	M5. Querença – Silves
M16. São Bartolomeu	M8. São Brás Alportel
M10. São João da Venda – Quelfes (*)	

Orla Ocidental

O19. Alpedriz	O6. Aluviões do Mondego (*)
O4. Ança - Cantanhede	O24. Cesareda
O7. Figueira da Foz - Gesteira	O27. Lagoa de Óbidos
O10. Leirosa – Monte Real	O3. Liásico a Norte do Mondego
O9. Liásico Penela - Tomar	O18. Maceira
O20. Maciço Calcário Estremenho	O17. Nazaré
O26. Ota - Alenquer	O15. Ourém
O23. Paços	O16. Pataias
O28. Pisões - Atrozela	O14. Pousos - Caranguejeira
O11. Sicó -- Alvaiázere	O2. Subsistema Cretácico de Aveiro
O1. Subsistema Quaternário de Aveiro (*)	O5. Tentúgal
O25. Torres Vedras	O27. Vale de Lobos
O21. Vale Tifónico das Caldas da Rainha	O13. Louriçal
O8. Verride	O12. Vieira de Leiria – Marinha Grande

Bacia do Tejo-Sado

T4. Aluviões de Abrantes (*)	T5. Aluviões de Constância (*)
T2. Aluviões do Tejo (*)	T1. Bacia do Tejo - Sado / Margem Direita
T2. Bacia do Tejo - Sado / Margem Esquerda	

Maciço Antigo

A5. Elvas – Vila Boim (*)	A2. Escusa
A4. Estremoz - Cano (*)	A9. Gabros de Beja (*)
A3. Monforte (*)	A10. Moura – Ficalho
A7. Sines	A1. Veiga de Chaves
A11. Elvas – Campo Maior (*)	A6. Viana do Alentejo - Alvito

(*) aquífero com potencial risco de poluição

Assim, as tomadas de decisão e os meios utilizados na diminuição e/ou controlo da contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato de origem agrícola deverão considerar os objectivos de carácter ambiental, agronómico e sanitário. Para além destes, não deve ficar esquecido o aspecto económico; os modelos devem estar também preparados para suportar avaliações económicas pois a redução das entradas de azoto podem afectar os níveis de produção e, conseqüentemente as decisões por parte dos agricultores sobre a gestão da exploração (Groeneveld *et al.*, 1998).

Segundo Addiscott e Wagenet (1985) e Lafolie *et al.* (1997) o tipo de solo, o clima, as práticas culturais e a cultura são factores que podem ser integrados em modelos computacionais capazes de simular a dinâmica da água e do azoto no sistema solo-planta. Estes modelos requerem a entrada de um número muito grande de variáveis e parâmetros que não são fáceis de medir em condições de campo. Por este motivo, estes modelos são difíceis de utilizar com sucesso na análise do risco de lixiviação do azoto num número muito grande de sistemas e espécies culturais. Alguns investigadores (Cuny *et al.*, 1998) têm usado modelos simplificados em situações de campo, no entanto com limitações do género, por exemplo, que passam por não considerar a subida da água por capilaridade, até à zona radicular, a partir da toalha freática.

Beckie *et al.* (1994) numa avaliação de quatro modelos na determinação, por estimativa, dos teores de nitrato e da água em dois solos, em rotações com cereais, referem a quantidade de informação que é necessária para correr os modelos e as limitações que podem apresentar. Por exemplo, enquanto que uns sobreavaliam a quantidade de nitrato no perfil do solo, outros subavaliam aquele parâmetro, para as mesmas condições. Do mesmo modo, Jabro *et al.* (1993), num estudo comparativo da avaliação da lixiviação do nitrato em outros dois modelos, com resultados obtidos no campo, em lisímetros, numa cultura de milho, verificaram que ambos os modelos, para a maioria dos tratamentos, não estimaram com sucesso a quantidade de nitrato lixiviada abaixo dos 1,2 m de profundidade. No entanto, há estudos em que os modelos computacionais têm demonstrado bons resultados na simulação da potencial lixiviação do nitrato através do perfil do solo (Khakural e Robert, 1993).

Outros investigadores utilizam os balanços de azoto, utilizando, ou não, isótopos deste, em culturas anuais de forma a calcularem a potencial lixiviação daquele elemento (Cuny *et al.* 1998). Os balanços de azoto permitem o diagnóstico dos excessos deste elemento na exploração agrícola quando existem termos de grande relevo nesses balanços, como por exemplo as entradas de azoto mineral e/ou orgânico e as exportações da cultura. Segundo Meisinger e Randall (1991), este método torna-se limitativo quando os sistemas agrícolas são caracterizados por entradas de azoto muito baixas e onde todos os componentes (processos) associados ao balanço do azoto não podem ser negligenciados. Estas situações assumem que a lixiviação do azoto é negligenciável durante o período de crescimento da cultura, o que não corresponde à realidade, por exemplo, em culturas regadas (Cuny *et al.*, 1998).

A utilização de marcadores tem sido feita para diferenciar o azoto aplicado pelos fertilizantes do azoto existente no solo (Pilbeam, 1996; Carranca, 2000; Recous, 2001; Watson, 2001). Deste modo têm-se utilizado os compostos à base de isótopos radioactivos de azoto, nomeadamente o ^{15}N , nos estudos sobre a aplicação do azoto nos sistemas solo-planta de forma a estabelecer balanços de massa e determinar as perdas e na medição da eficiência de absorção do azoto pelas culturas. O desenvolvimento de técnicas de diluição do ^{15}N nos materiais fertilizantes tem permitido o estudo dos diferentes processos que envolvem o azoto no solo tais como a mineralização, a imobilização e a nitrificação. Estes estudos permitem melhorar o conhecimento sobre a dinâmica do azoto nos solos e avaliar os conceitos introduzidos nos modelos informáticos de simulação do ciclo do azoto.

Estudos com a utilização do ^{15}N têm demonstrado que o azoto residual veiculado pelos fertilizantes fica nas camadas superficiais do solo, sobretudo em formas orgânicas e a quantidade do ^{15}N residual decresce com o cultivo contínuo. A fracção do azoto que é imobilizado sob formas orgânicas pela imobilização microbiana, ou imobilização radicular ou na decomposição dos resíduos, é lenta e parcialmente mineralizada. A taxa de diminuição do ^{15}N residual no solo diminui após uma ou duas culturas, presumivelmente porque o ^{15}N passa a fazer parte da matéria orgânica mais estável e mais difícil de degradar (Strong, 1995).

Outra forma de diagnosticar o risco de lixiviação do nitrato é através de medições reais das variáveis mais relevantes. O fluxo de nitrato abaixo da zona radicular pode ser calculado através da medição do fluxo de água que ocorre nessa zona e a concentração de nitrato nesse fluxo. Estas variáveis podem ser medidas através da utilização de equipamentos de custo e manutenção muito caros, nomeadamente através da utilização de lisímetros (Martinez e Guiraud, 1990; Lafolie, 1995), da colheita de amostras de solo (Sims *et al.*, 1995) e da colheita da solução do solo com a utilização de cápsulas de cerâmica (Benoit *et al.*, 1995; Poss *et al.*, 1995). Estes últimos dois métodos são mais práticos de utilizar em condições de campo, no entanto só nos permitem determinar a concentração do nitrato. A determinação do fluxo de água, dado pela medição do teor em água do solo e do balanço da água do solo pode ser feita, em condições de campo, com o auxílio de tensiómetros, de sondas de neutrões ou por sondas com sensores dieléctricos (baseadas na constante dieléctrica do solo) (<http://www.enviroscan-inc.com/index.html>; <http://www.sentek.com.au/home/default.asp>; <http://www.mesasystemsco.com>). Estas últimas permitem medir continuamente a humidade do solo, a um número determinado de profundidades e, através de um *data logger*, ligado a um computador, registar e armazenar os valores.

Cuny *et al.* (1998) referem a utilização de tensiómetros modificados capazes de medirem a concentração de nitrato e o potencial de água do solo simultaneamente a um custo equivalente ao de uma cápsula de cerâmica. Poss *et al.* (1995) e Moutonnet e Fardeau (1997) referem que estes tensiómetros modificados, cuja designação em inglês é dada por *Tensionic tensiometer*, permitem determinações de valores da concentração de nitrato mais baixos do que os determinados com as cápsulas de porcelana, mas ambos davam evoluções similares da concentração do nitrato durante o ciclo da cultura.

A sensibilização junto dos agricultores, pelas entidades competentes, pode e deve funcionar como a melhor estratégia no combate às perdas, não só económicas como aos prejuízos ambientais (e, principalmente sanitários), resultantes da lixiviação dos nitratos para as águas subterrâneas. Educar os agricultores de forma a reduzirem os custos de produção (relativos às perdas de fertilizante azotado por lixiviação) com a consequente obtenção de maiores benefícios, não só económicos, como ambientais, pode ser uma forma bastante útil na redução dos conflitos daqueles com os ecologistas.

Voltando ao princípio do "... *poluidor, pagador...*", a aplicação de taxas ao uso desmesurado de azoto (e mesmo de pesticidas), por exemplo, poderá ser, em última análise, uma estratégia interessante no controlo da poluição dos solos e das águas subterrâneas pelo nitrato. Aliás, um membro da Casa de Representantes do Estado de Iowa, nos Estados Unidos, escreveu uma lei onde se estabeleciam taxas à aplicação excessiva de fertilizantes azotados e de pesticidas e o dinheiro realizado era canalizado para a investigação e demonstração, aos agricultores, dos benefícios resultantes da utilização de quantidades menores de produtos químicos na agricultura (Looker, 1991).

I.5. ESTRATÉGIAS QUE VISEM A REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO NITRATO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Podem ser consideradas duas estratégias de tratamento das águas com concentrações elevadas de nitrato: 1) a não aplicação de qualquer técnica de tratamento. Esta consiste basicamente na compra de água potável não contaminada (engarrafada) ou, então, misturar com águas menos contaminadas, reduzindo, assim, a concentração de nitrato; 2) aplicação de técnicas de tratamento, tais como a troca iónica, osmose inversa, desnitrificação biológica e a redução química. Refere-se, contudo, que qualquer uma destas técnicas não é completamente efectiva na remoção total do nitrato da água. O tratamento pode remover algum do nitrato da água, com menor ou maior eficiência, já que depende da existência, ou não, de outras substâncias na água.

I.5.1. Técnicas de não tratamento

Groeneveld *et al.* (1998) referem que, a médio e longo prazo, os custos inerentes às práticas que visem a redução da lixiviação de nitrato através do perfil do solo podem exceder os custos inerentes às soluções, mais práticas e de curto prazo, tais como a diluição da água com concentrações elevadas de nitrato com águas não contaminadas e/ou a utilização de água engarrafada no consumo humano. Estas são de fácil compreensão: ou se substitui toda a água poluída por uma outra de fonte não contaminada; ou então, mistura-se a água contaminada, ou poluída com nitrato, com uma outra contendo menor teor daquele composto. De forma a se poder escolher uma daquelas opções, o problema do nitrato deverá ser precisamente localizado na área em questão. De acordo com Guter (1981) existem, principalmente, três grandes alternativas:

- 1) Substituição da fonte de água poluída (contaminada): neste caso são usadas novas fontes de água potável.
- 2) Misturar água extremamente contaminada com água contendo baixa concentração de nitrato: como exemplo muito simples, se uma determinada água possuir 60 mg.L^{-1} de NO_3^- , dever-se-á misturar, em proporções iguais, com uma outra contendo 10 mg.L^{-1} de NO_3^- , para se poder obter uma água com uma concentração final de 35 mg.L^{-1} de NO_3^- .
- 3) Aguardar pela ligação da água municipalizada (em situações com carência deste serviço), uma vez que em regra são as captações privadas que têm este problema e onde não há controlo de qualidade, na maior parte dos casos.

As vantagens destas alternativas/metodologias, especialmente a combinação dos recursos existentes, baseia-se numa maior divisão dos custos de monitorização da qualidade entre, inclusive, diferentes áreas. Contudo, estas metodologias só podem ser aplicadas se a contaminação pelo nitrato estiver confinada a uma área específica, doutro modo, extrair a água de uma outra fonte local ou regional, para efeitos de diluição, só vai perpetuar o problema da contaminação.

I.5.2. Técnicas de tratamento

Para além destas metodologias de não tratamento, de promover águas sem ou com menor concentração de nitrato, existem os métodos de tratamento. Contudo, uma das principais ilações que se deve tirar destes, é de que praticamente nenhum destes métodos é completamente efectivo na remoção total do nitrato. O sucesso de cada uma destas metodologias depende das condições de extracção da água e da existência de outros contaminantes.

As principais fontes de pesquisa na remoção de nitrato da água são a troca iónica, desnitrificação biológica e osmose inversa. Actualmente, o principal sistema usado é a troca iónica (Haller, *et al.*, 1997).

1.5.2.1. Troca iónica

Neste processo são usadas resinas especiais para efectuar a substituição do ião cloro (Cl⁻) pelo nitrato (NO₃⁻). Este método requer muitos passos. Essencialmente, o método baseia-se no facto de que a água tem que estar electricamente neutra e, assim, ao se introduzir um anião, um outro ião negativo terá que ser removido. Contudo, para além do nitrato, existem outros iões com carga negativa como, por exemplo, o sulfato (SO₄²⁻), o Cl⁻, o bicarbonato (HCO₃⁻) e o carbonato (CO₃²⁻), que reduzem a eficiência de remoção do nitrato (Haller, *et al.*, 1997).

A primeira parte do processo consiste em seleccionar a melhor resina para a remoção do ião em causa, que no caso é o nitrato. Contudo, as resinas existentes não são totalmente selectivas e, para além de removerem o nitrato, também removem outros aniões. As resinas são compostas por milhões de pequeníssimas partículas esféricas, que usualmente são do tamanho das partículas de areia (2 mm).

Enquanto a água (ou outra solução) passa pela resina, o ião cloreto é lançado naquela, sendo removido, primeiro, o sulfato e só depois o nitrato. O processo completo é composto por quatro grandes passos, que são:

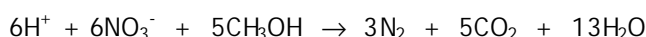
1. Recarga da resina
2. Troca aniónica
3. Saturação da resina
4. Regeneração da resina

No primeiro passo, a resina é recarregada até ao máximo da sua capacidade de troca. A resina, neste ponto, tem uma quantidade de iões de cloro capaz de efectuar a troca enquanto a água (ou solução) passa pelo complexo. A troca iónica é o passo seguinte. A resina começa, primeiro, por remover o ião sulfato; depois deste ter sido removido quase na totalidade, inicia-se a troca (e, remoção) do nitrato. A fase seguinte consiste na saturação e, exaustão, da resina. Nesta fase, mais nenhum anião será removido da água (ou solução). Finalmente, a quarta e última fase do processo é a regeneração da resina. Esta é regenerada fazendo passar uma solução muito salina sobre a resina que trocará todos os aniões existentes na resina, com os de cloro existentes naquela solução (Guter, 1981).

Este método de remoção do nitrato não elimina completamente aquele composto da água ou solução em causa. Contudo, em San Joaquin Valley, nos Estados Unidos, a troca iónica resultou numa redução de nitrato de 16 para 2,6 mg/litro (Moore, 1991). O custo dessa remoção atingiu o valor de 24,2 cêntimos.1000 galões⁻¹ (24,2 cêntimos.3785 L⁻¹).

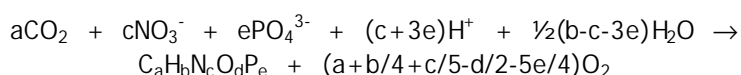
1.5.2.2. Desnitrificação biológica

Pelo uso de bactérias e micróbios desnitrificadores, o nitrato pode ser reduzido até à forma de N₂. Aqueles organismos são capazes de efectuar este processo através da seguinte reacção (Haller *et al.*, 1997):



Através do uso de um substrato orgânico como o etanol, a remoção do nitrato é possível. Algumas vezes é necessário converter o azoto amoniacal na forma de nitrito com o auxílio de *Nitrosomonas* para facilitar a remoção de todo o azoto existente na água (ou solução) (Haller *et al.*, 1997). O nitrito é oxidado a nitrato, sendo este depois eliminado através da equação referida.

Para além daquelas bactérias, certas algas fotossintéticas podem remover o nitrato da água. Segundo Zajic (1971), temos:



Qualquer um destes processos pode, de certa forma, ser efectivo na remoção do nitrato, contudo, os organismos são influenciados por diversos factores, incluindo outros compostos existentes na água. No entanto, o maior benefício da desnitrificação biológica é o facto de todo o azoto ser convertido na forma elementar de N_2 .

1.5.2.3. Osmose inversa

Destas três metodologias, a osmose inversa é aquela que parece demonstrar resultados menos efectivos. O fundamento deste processo é o da aplicação de uma pressão à água com concentração elevada de poluente, forçando a sua passagem por uma membrana que remove esse poluente (Haller *et al.*, 1997). Estes autores referem o facto das membranas serem selectivas para a água e não para o nitrato, no que respeita à permeabilidade, e de não terem, ainda, sido desenvolvidas para a utilização em grande escala.

I.6. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES

Quando se aborda a temática relativa às estratégias de controlo da poluição dos solos e das águas subterrâneas pelo nitrato, existem três questões fundamentais que devem ser bem analisadas:

1. *Qual o risco de poluição ambiental e de saúde para o Homem?*
2. *Até que ponto é que a estratégia de acção seleccionada ou aplicada é eficaz e não é poluente, para o tipo de exploração da terra existente?*
3. *Quais são os custos/benefícios das estratégias de redução da poluição pelo nitrato a curto, médio e longo prazo?*

A maior preocupação associada à poluição das águas subterrâneas pelo nitrato está relacionada com a incidência de metahemoglobinémia em bebés com menos de 6 meses e em outros indivíduos vulneráveis. Este problema ocorre principalmente em áreas agrícolas onde os níveis de nitrato não são monitorizados e as populações utilizam a água das captações privadas para o próprio consumo.

As melhores sugestões para evitar os riscos de saúde passam pela análise frequente das águas e por uma redução da quantidade aplicada de fertilizantes às culturas, nomeadamente, através de uma correcta gestão da fertilização, considerando a concentração de azoto no solo e na água de rega, como também nas exportações das culturas para uma dada produção esperada. A utilização de menores quantidades de azoto poderá originar produções tão boas como quando são aplicadas quantidades excessivas e contribuir com perdas por lixiviação menores, especialmente em solos com teores de humidade elevados, com maior condutividade hidráulica, de texturas grosseiras e bem estruturados. Para além do referido, o armazenamento do estrume em locais bem isolados das águas de escoamento e a aplicação de dotações de rega correctas são também práticas que podem ajudar a controlar o problema das perdas de nitrato em profundidade e, assim, controlar a poluição dos aquíferos.

A estratégia de prevenção a adoptar depende de um conjunto de circunstâncias que passam, em primeiro lugar, pelo tipo de exploração do solo [culturas hortícolas intensivas e forçadas, culturas hortícolas de ar livre, culturas arbóreas (pomares), culturas cerealíferas e a pecuária] predominante na zona vulnerável ou em risco de ser vulnerável. Depois, a adopção da estratégia depende do custo efectivo da mesma: ou se utilizam tecnologias de custo elevado (caso da utilização de adubos de libertação controlada, por exemplo), que poderão dar, ou não, um grau de protecção maior, ou se utilizam tecnologias de baixo custo, cujo exemplo mais simples pode passar pela fitorremediação dos resíduos orgânicos resultantes das outras (diversas) actividades humanas, através da sua aplicação nas culturas. Nesta vertente, a utilização das lamas urbanas pode ser vista como uma forma de remediar o problema que se coloca noutra actividade e de, simultaneamente, com conta, peso e medida, contribuir para a fertilização dos solos e nutrição das culturas, com o mínimo risco de poluição dos solos e das águas pelo nitrato. Contudo, considerando a natureza destes produtos, recomenda-se sempre a sua avaliação física, química e biológica e sempre que necessário deve recorrer-se a tratamentos como a compostagem, de forma a potenciar a sua utilização sem restrições de ordem ambiental.

As medidas preventivas de redução do nitrato, de origem agrícola, nas águas subterrâneas, numa perspectiva local, nomeadamente para a zona vulnerável de Faro (e, supostamente para zonas similares), passam pela melhor conjugação de esforços humanos e económicos entre entidades como a Direcção Regional de Agricultura, a Direcção Regional do Ambiente e do Ordenamento do Território, a Universidade e os técnicos das empresas privadas de comercialização de fertilizantes com, nomeadamente, o elo final desta cadeia, que são os agricultores, de forma a sensibilizá-los de que é possível produzir bem com custos ambientais (e económicos) mais baixos. Esta sensibilização requer, essencialmente, que o agricultor faça as necessárias amostragens e avaliações nutritivas dos solos, das águas de rega e das plantas, de forma a aplicar, no momento certo, os elementos nutritivos nas quantidades que as plantas necessitam. A redução da poluição azotada por fontes agrícolas pode ser alcançada desde que os agricultores e as entidades competentes façam os esforços (humanos e económicos) necessários para que os Programas de Acção para as zonas vulneráveis, impostos pela

Comunidade Europeia e regulamentados e aprovados através da legislação nacional, sejam efectivamente cumpridos.

No entanto, mesmo com uma correcta aplicação do Programa de Acção na zona vulnerável de Faro, as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas irão manter-se elevadas durante um médio a longo período de tempo. A redução da contaminação de origem agrícola é já um dado adquirido; se o Programa de Acção for efectivamente aplicado a contaminação pelo nitrato de origem agrícola irá ser cada vez menor. Contudo nem toda a contaminação tem origem na agricultura. Enquanto as entidades competentes não implementarem, em toda a área da zona vulnerável, uma rede de saneamento básico e desactivarem todos os sistemas sépticos de poço roto, o problema irá persistir.

Adicionalmente, as técnicas de remoção do nitrato das águas não são de fácil aplicação. Actualmente, a técnica mais efectiva e mais usada para a remoção do nitrato é a troca iónica. Contudo, o nitrato é removido das águas captadas, mas não o é do aquífero. Isto é, o problema continua presente. Enquanto não se conseguir remover o excesso de nitrato das águas subterrâneas, através do uso dos métodos de tratamento, a adopção de medidas preventivas parece ser a alternativa mais efectiva na redução dos níveis de nitrato nas águas para níveis biológicos mais seguros.

No âmbito das medidas preventivas de redução e/ou controlo da poluição das águas subterrâneas pelo nitrato, este trabalho visou o estudo de alternativas de custo reduzido, tais como:

- a fitorremediação de águas com concentração elevada de nitrato, através da aplicação daquelas na rega das culturas;
- a fitorremediação de resíduos orgânicos resultantes das actividades humanas, através da sua aplicação nas culturas, tais como as lamas urbanas, as lamas celulósicas, o bagaço de uva e as cascas de citrinos, e de alguns compostos orgânicos comerciais, como o Sansão, e o Setsolos (produzidos pela ADP e KOCH, respectivamente). Avaliação do impacte ambiental (químico e microbiológico) resultante da sua utilização como materiais capazes de disponibilizarem gradualmente o azoto (e outros nutrientes) às culturas e, conseqüentemente, contribuir tanto na redução da utilização dos adubos como na redução das perdas de azoto por lixiviação para as águas subterrâneas. Dentro destes materiais demos especial atenção às lamas urbanas, por serem materiais cujo destino final é um problema ao nível das ETAR's;
- a avaliação da utilização de alguns adubos convencionais e de um adubo de libertação controlada na redução das cargas poluentes de nitrato tanto em sistemas de culturas protegidas (estufa), como em culturas ao ar livre, nomeadamente, num pomar de citrinos.

Nos ensaios em vaso (em estufa) com culturas hortícolas e no ensaio de campo, no pomar de citrinos, foram avaliadas as concentrações de nitrato (e de outros iões) tanto nas águas de percolação colhidas dos vasos, como nas águas de percolação colhidas com o auxílio de cápsulas de porcelana instaladas a 30 e 60 cm de profundidade, respectivamente.

Paralelamente, avaliou-se uma técnica não destrutiva, prática e rápida de análise do azoto foliar, de forma a auxiliar a decisão de aplicar, ou não, aquele nutriente nas culturas. Esta técnica consiste na avaliação e correlacionamento dos valores medidos por um dispositivo designado por SPAD-502, da marca Minolta, com a concentração foliar de clorofila e/ou azoto totais.

II. TRABALHO EXPERIMENTAL

O presente trabalho visou o estudo de algumas alternativas, ou práticas agrícolas, economicamente viáveis e capazes de aumentar a eficiência de utilização do azoto, com a consequente redução da lixiviação do nitrato para as águas subterrâneas. Foram avaliadas as potencialidades de algumas práticas, tais como a utilização das próprias águas com concentração elevada de nitrato na rega das culturas, a utilização de lamas resultantes das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's), como ainda, a aplicação de certos resíduos biodegradáveis, resultantes de outras actividades humanas (domésticas e agro-industriais), na redução da poluição dos solos, das águas subterrâneas e/ou superficiais.

Para concretizar os pressupostos acima referidos, realizaram-se quatro ensaios, três dos quais em estufa e em vaso, utilizando uma cultura de pepino (ENSAIO 1), uma de tomate (ENSAIO 2) e outra de alho porro (ENSAIO 3). O quarto ensaio (ENSAIO 4) foi realizado num pomar de citrinos com a idade de um ano (no momento do início deste ensaio), numa exploração particular, durante um período de dois anos. Os objectivos específicos, metodologias comuns e não comuns a cada ensaio, resultados, discussão e considerações finais descrevem-se nas páginas seguintes.

II.1. METODOLOGIAS COMUNS

II.1.1. Métodos laboratoriais

Todas as determinações analíticas a seguir descritas foram realizadas nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento de Ciências e Técnicas de Produção Vegetal (CDCTPV), da Universidade do Algarve.

II.1.1.1. Análise dos solos, resíduos e compostos comerciais orgânicos utilizados nos ensaios

Em todos os ensaios realizados efectuou-se a análise sumária dos solos, dos resíduos orgânicos e dos compostos comerciais utilizados. De cada solo, utilizado nos ensaios em vaso, colheu-se uma amostra que foi seca ao ar livre e crivada por uma malha de 2 mm. No ensaio de campo, foi colhida uma amostra composta, dos 0 – 30 cm de profundidade, procedendo-se também à secagem ao ar livre e crivagem em malha de 2 mm. Posteriormente, as amostras de solo foram sujeitas às seguintes análises descritas por Page *et al.* (1982) e Carter (1993): a textura por pipetagem (Sheldrick e Wang, 1993), a matéria orgânica pelo método de Walkley-Black (Nelson e Sommers, 1982), o azoto pelo método Kjeldahl (Bremner e Mulvaney, 1982); o fósforo (Olsen e Sommers, 1982) e o potássio assimiláveis (Bates e Richards, 1993; Simard, 1993), o pH (McLean, 1982) e a condutividade eléctrica (Rhoades, 1982) (por medições electrométricas em suspensões de solo-água de 1:2,5 e 1:5, respectivamente). Foram ainda determinados o pH, a condutividade eléctrica, o azoto total, o fósforo e o potássio assimiláveis após a realização dos diferentes ensaios. As determinações do Mn, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb assimiláveis no solo foram efectuadas por espectrofotometria de absorção atómica (ENSAIOS 3 e 4) (Ritas e Melida, 1990; Ure, 1990) após extracção através do método de Lakanen e Erviö (1971).

Os resíduos (lamas urbanas, lamas celulósicas, bagaço de uva e cascas de citrinos) e os compostos orgânicos comerciais (Guano Sansão e Setsolos) utilizados nos ensaios foram caracterizados quimicamente antes da sua utilização. Foram determinados o pH e a condutividade eléctrica por medições electrométricas em suspensões de resíduo-água de 1:2,5 e 1:5, respectivamente. Foram também determinados o teor de matéria orgânica por calcinação a 550 °C e a concentração de azoto total pelo método de Kjeldahl. A cinza resultante da calcinação dos resíduos orgânicos foi tratada com uma solução diluída de HCl 3M onde posteriormente foi determinada a concentração de fósforo por espectrofotometria, a concentração de potássio por fotometria de chama e as concentrações de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni e Pb por espectrofotometria de absorção atómica (Ritas e Melida, 1990; Ure, 1990).

II.1.1.2. Parâmetros biométricos, produção, análise nutritiva dos frutos e extracção de azoto nos mesmos

Durante o decorrer do ENSAIO 1, foram registados, semanalmente, a altura das plantas (m) e o número de folhas; no ENSAIO 2 foi registada a altura das plantas (m).

Nos ENSAIOS 1 e 2 fez-se a contagem do número de frutos e registou-se o peso fresco dos mesmos. Os frutos foram lavados com um detergente não iónico (Teepol) seguido de duas passagens por água destilada. Estes foram cortados às rodelas com uma espessura aproximada de 1 cm e secos a 80 °C, até peso constante, para determinação do respectivo peso seco. As amostras de frutos foram trituradas em moinho de ágata e armazenadas em sacos de plástico, para posterior determinação das concentrações dos macronutrientes principais. Em ambos os ensaios, o azoto total foi determinado pelo método de Kjeldahl e o fósforo e o potássio totais por espectrofotometria e fotometria de chama, respectivamente. No ENSAIO 2, foram determinados o Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb por espectrofotometria de absorção atómica (Ritas e Melida, 1990).

A extracção de azoto pelos frutos nos ENSAIOS 1 e 2 e pelo alho porro no ENSAIO 3 foi calculada multiplicando os respectivos resultados percentuais da concentração de azoto pelo respectivo peso seco. Os resultados foram expressos em mg de N extraídos por planta. A extracção percentual resultante da razão entre a quantidade de azoto extraído pelos frutos, ou pela planta no caso do alho porro, com a quantidade de azoto aplicado em cada modalidade, através dos diferentes resíduos, adubos e águas com concentração elevada de nitrato, foram expressos em % de N extraído por planta.

II.1.1.3. SPAD e concentração de azoto nas folhas de pepino (ENSAIO 1) e de tomate (ENSAIO 2)

Realizaram-se medições semanais (ENSAIOS 1 e 2) e quinzenais (ENSAIO 4) dos valores SPAD nas folhas mais velhas das plantas das respectivas culturas com o objectivo de estimar a concentração foliar de azoto total e identificar possíveis desequilíbrios nutricionais, uma vez que a carência deste elemento provoca como principal sintoma uma clorose generalizada dessas folhas. Estes valores foram medidos através de um aparelho portátil SPAD-502, da Minolta. As unidades, ou valores SPAD, resultam de um processo de medição da luz transmitida através da folha depois de submetida, sequencialmente, a dois tipos de radiação: uma na zona do vermelho (650 nm), correspondente a um pico de absorção das moléculas de clorofila e a outra na zona do infravermelho (940 nm), que actua como referência. A luz que é transmitida pelas folhas é convertida em sinais eléctricos que são convertidos, pelo processador do aparelho, em unidades, ou valores, SPAD.

Determinaram-se curvas de calibração para as espécies utilizadas e o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi calculado como medida da interrelação entre os valores SPAD e a concentração foliar de azoto total. Para tal, colheram-se amostras de folhas com diferentes graus de clorose com o objectivo de se estimar a concentração de N total através dos valores SPAD. Estas foram lavadas com detergente não iónico, seguidas de duas passagens por água destilada. Foram secas com papel absorvente e determinados os valores SPAD. Folhas com registos de SPAD aproximados foram agrupadas para secagem a 80 °C, até peso constante. Posteriormente foram trituradas em moinho de ágata, seguida da determinação da concentração de azoto total, pelo método de Kjeldahl. Todos os valores de SPAD obtidos ao longo do ciclo vegetativo das culturas de pepino (ENSAIO 1), de tomate (ENSAIO 2) e de citrinos (ENSAIO 4) foram convertidos em % de azoto total, segundo a utilização das respectivas curvas de calibração.

II.1.1.4. Clorofila total

Realizaram-se medições dos valores SPAD nas folhas das culturas dos ENSAIOS 1, 2 e 4 tal como foi descrito em II.1.1.3., já que, segundo alguns autores (Abadía e Abadía, 1993; Balasubramanian *et al.*,

1999; Madakadze *et al.*, 1999, Pestana, 2000), esta metodologia tem permitido estimar, não destrutivamente, a concentração de clorofila total de algumas espécies vegetais.

O procedimento de extração e de leitura foi realizado conforme descrito por Abadia e Abadia (1993). Foram colhidas folhas com diferentes graus de clorose; dessas folhas retiraram-se discos foliares, de 0,36 cm² de área e medidos, posteriormente, os valores SPAD. De seguida, efectuou-se a extração dos pigmentos, em meio frio e escuro, com acetona a 100%. Determinaram-se as absorvâncias das amostras por espectrofotometria a dois comprimentos de onda: 661,6 nm, clorofila a; 644,8 nm, clorofila b. A conversão dos valores obtidos de absorvância (Abs), para cada comprimento de onda, para a clorofila total (mg.L⁻¹) realizou-se de acordo com as equações propostas por Lichtenthaler (1987):

$$\text{Clorofila a} = 11,24 \times \text{Abs}_{661,6} - 2,04 \times \text{Abs}_{644,8}$$

$$\text{Clorofila b} = 20,13 \times \text{Abs}_{644,8} - 4,19 \times \text{Abs}_{661,6}$$

$$\text{Clorofila total} = \text{Clorofila a} + \text{Clorofila b}$$

O valor do coeficiente de determinação (R²) foi calculado como medida da interrelação entre os valores SPAD e a concentração foliar de clorofila total. Todos os valores de SPAD obtidos ao longo do ciclo vegetativo das culturas de pepino (ENSAIO 1), de tomate (ENSAIO 2) e de citrinos (ENSAIO 4) foram convertidos em µmoles de clorofila total por m², segundo a utilização das respectivas curvas de calibração.

II.1.1.5. Análise foliar

No final dos ENSAIOS 2 e 3 foram colhidas folhas para a determinação das concentrações de N, P e K. Do ENSAIO 3, foi separado material vegetal para análises químicas e para análises microbiológicas (descritas em II.4.2.1.). O material vegetal colhido, para realização das determinações químicas, dos ENSAIOS 2 e 3, foi lavado com detergente não iónico, seguido de duas passagens por água destilada e finalmente secos a 80 °C, em estufa, até peso constante. As amostras foram trituradas num moinho de ágata e guardadas em sacos de plástico, para as determinações químicas subsequentes: nos ENSAIOS 2 e 3, o N (método de Kjeldahl), o P e o K [por espectrofotometria no visível (método do vanadomolibdato de amónio) e de chama, respectivamente]; no ENSAIO 3, o Ca, o Mg, o Mn, o Cu, o Zn, o Cd, o Cr, o Ni e o Pb foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica (Ritas e Melida, 1990).

II.1.1.6. Análise química das águas com concentração elevada de nitrato utilizadas na rega das modalidades CN1 e CN2 (ENSAIOS 1 e 2), da água de rega e dos lixiviados (ENSAIOS 1, 2, 3 e 4)

Nas águas utilizadas na rega das modalidades CN1 e CN2 (ENSAIOS 1 e 2) e na água de rega utilizada nas restantes modalidades, foram determinados o pH e a condutividade eléctrica por electrometria. A concentração de nitrato foi avaliada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) (Zurhake e Wander, 1985), a concentração do ião fosfato por espectrofotometria no visível e a concentração de potássio por fotometria de chama. As concentrações de azoto amoniacal, do ião sulfato e do ião bicarbonato foram determinadas por colorimetria através de um *kit* de análises rápidas.

No final dos ENSAIOS 1, 2 e 3 o processo de lixiviação foi forçado em todos os vasos. O solo foi sujeito a um período de secagem ao ar livre, após o qual, foi aplicada água destilada, registando-se a quantidade necessária para a obtenção de uma amostra do lixiviado com volume suficiente para a realização das análises químicas. Essa amostra foi colhida num prato de recepção colocado por baixo do vaso. As amostras colhidas foram posteriormente filtradas com papel de filtro Whatman n.º 42 e guardadas em frasco de plástico com capacidade de 100 ml. Estes foram armazenados à temperatura de 4 °C até à determinação dos seguintes parâmetros: o pH e a condutividade eléctrica (ambos por electrometria), a concentração de nitrato [por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) - ENSAIOS

1 e 2 - e por electrometria com eléctrodos selectivos - ENSAIOS 3 e 4], a concentração do ião fosfato (espectrofotometria no visível) e a concentração de potássio (espectrofotometria de chama). Nos ENSAIOS 2, 3 e 4 foram determinadas as concentrações de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb por espectrofotometria de absorção atómica.

II.1.1.7. *Análise estatística dos resultados*

Os resultados da análise química do solo no final do ensaio (ENSAIOS 1, 2, 3 e 4), do crescimento vegetativo, respectivamente da altura das plantas (ENSAIOS 1 e 2) e dos acréscimos da altura das árvores e do diâmetro dos troncos (ENSAIO 4), dos parâmetros biométricos (ENSAIOS 1, 2 e 4), da análise química das folhas (ENSAIOS 2, 3 e 4) e frutos (ENSAIOS 1, 2 e 4), da quantidade de azoto extraído por planta e da eficiência de utilização daquele elemento (ENSAIOS 1, 2 e 3), das concentrações foliares de clorofila (ENSAIOS 1, 2 e 4) e de azoto totais (ENSAIOS 1 e 2) estimadas com a medição dos valores SPAD, da produção (ENSAIOS 1, 2, 3 e 4) e da análise química dos lixiviados (ENSAIOS 1, 2, 3 e 4), do peso e da percentagem de sumo por laranja (m/m), do ° Brix e da acidez do sumo, do índice de maturação e dos valores da concentração de Cd, Cr, Ni e Pb também no sumo (ENSAIO 4) foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), sendo as diferenças consideradas significativas sempre que $p < 0,05$. A ANOVA foi precedida de uma verificação da vigência das principais premissas de aplicabilidade do método (Zar, 1999), nomeadamente no respeitante à normalidade de distribuição e de homogeneidade das variâncias das populações. Quando foram observadas violações destas premissas, foi feita a transformação dos dados originais para uma escala adequada e susceptível de repor as condições de aplicabilidade referidas. Para efeitos de apresentação dos resultados, as médias das variáveis transformadas foram apresentadas na forma original. A análise comparativa das médias das modalidades foi efectuada através do *New Multiple-Range Test* (Duncan, 1955).

Os resultados das análises microbiológicas foram analisados estatisticamente pela ANOVA.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi calculado como medida da interrelação entre:

- os valores SPAD e a concentração foliar de clorofila total (ENSAIOS 1, 2 e 4);
- os valores SPAD e a concentração foliar de N (ENSAIOS 1, 2 e 4), Mg, Fe, Mn, Cu e Zn (ENSAIO 4);
- a condutividade eléctrica e a concentração de nitrato (ENSAIOS 1, 2, 3 e 4) e de potássio (ENSAIOS 2 e 4) na solução do solo.

O tratamento estatístico descrito foi feito utilizando o programa de análise estatística SPSS 11.0 (SPSS Inc., 1989-2002, Chicago, Illinois, U.S.A.).

II.2. ENSAIO 1 - Estudo da aplicação de resíduos orgânicos, adubos e água com concentração elevada de nitrato em cultura de pepino (*Cucumis sativus* L.)

Ensaio com a aplicação de resíduos orgânicos, adubos e água com concentração elevada de nitrato numa cultura de pepino (*Cucumis sativus* L.) realizado em vaso, numa estufa de vidro do Centro de Desenvolvimento de Ciências e Técnicas de Produção Vegetal (CDCTPV) da Universidade do Algarve, no *Campus* de Gambelas.

Resumo

Foram aplicados resíduos orgânicos, adubos e águas com concentrações elevadas de nitrato numa cultura de pepino (*Cucumis sativus* L.) realizada em vaso e em estufa. Foi avaliado o crescimento vegetativo das plantas, através do registo da evolução da sua altura; foram registados a produção, o número, o diâmetro e o comprimento dos frutos; foram avaliadas a concentração em macronutrientes primários nos frutos, a extracção de azoto por estes, as concentrações de azoto e de clorofila total nas folhas, a análise química do solo e dos lixiviados. As plantas foram fertilizadas com três níveis de azoto (0, 1,2 e 2,4 g.planta⁻¹ de N). As modalidades com aplicação de adubos foram realizadas com a utilização de um adubo binário solúvel na água de rega (fertirrega) (AN) (Nitrato de potássio) e de um adubo amoniacal em aplicação de fundo (AA) (Sulfato de amónio). A fertilização orgânica foi realizada com a aplicação de lamas urbanas (LU), lamas celulósicas (LC), resíduos de bagaço de uva (BU) e casca de citrinos (CC). Em duas modalidades (CN1 e CN2) foram utilizadas águas, com concentrações elevadas e diferentes de nitrato, na rega das plantas. Nestas duas modalidades não foi aplicado qualquer fertilizante azotado. O solo utilizado foi o da camada superficial (0 a 30 cm) de um aluvião antigo, calcário, de textura pesada [Atac - segundo a Classificação de Solos de Portugal (SROA, 1970); um Fluvissoilo cálcico - FLcc -, segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998)]. O solo tinha um valor de pH inicial de 8,3, uma concentração de matéria orgânica de 2,1% e níveis considerados médios de N e muito altos de P₂O₅ e de K₂O.

Foram medidos os valores SPAD nas folhas e determinaram-se relações entre este parâmetro e a concentração foliar de clorofila e de azoto totais. Observaram-se correlações altamente significativas ($p < 0,001$) e positivas entre as leituras SPAD e a concentração foliar de azoto total ($R^2 = 0,9003$) e a concentração de clorofila total ($R^2 = 0,9225$).

No final do ensaio foram também determinados os seguintes parâmetros químicos do solo: o pH, a condutividade eléctrica da solução do solo, as concentrações de matéria orgânica, de azoto total, de fósforo e de potássio assimiláveis.

Os resultados referentes ao crescimento vegetativo e à produção apresentaram diferenças significativas entre as modalidades. As plantas das modalidades onde foram aplicadas as lamas urbanas, as lamas celulósicas e a fertirrega com nitrato de potássio foram as que se desenvolveram e produziram mais.

Parâmetros como o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações do ião nitrato, do ião fosfato e do ião potássio foram também determinados nos lixiviados. Estas determinações apresentaram diferenças significativas entre as concentrações médias de nitrato nas diversas modalidades: as amostras dos lixiviados das modalidades AA1, CN2 e LU2 apresentaram, segundo esta ordem, as concentrações médias de nitrato mais elevadas no final do ensaio.

II.2.1. Objectivos

Neste ensaio, os principais objectivos foram:

- estudar a resposta da cultura de pepino à aplicação de resíduos orgânicos, adubos (em aplicação de fundo e em fertirrega) e águas com concentração elevada de nitrato;

- comparar a eficiência de utilização de azoto pela cultura com a aplicação dos diferentes resíduos, adubos e águas com concentração elevada de nitrato;
- avaliar a utilização de água com concentração elevada de nitrato sem a aplicação de qualquer fertilização azotada;
- avaliar a concentração de nitrato nos lixiviados de cada uma das modalidades ensaiadas.

Outro objectivo em estudo foi o de avaliar uma metodologia rápida e não destrutiva para estimar a concentração foliar de azoto e de clorofila totais através das correlações dos valores do SPAD com aqueles parâmetros.

II.2.2. Material e métodos

Foram avaliados três níveis de fertilização azotada, numa cultura de pepino [*Cucumis sativus* L.], pepino híbrido, cultivar 'JETI' com a aplicação de resíduos orgânicos e de adubos: **a)** sem adubação azotada - controlo; **b)** o equivalente a 265 kg.ha⁻¹ de N - nível 1 (1,2 g.planta⁻¹ de N); **c)** o equivalente a 530 kg.ha⁻¹ de N - nível 2 (2,4 g.planta⁻¹ de N). As quantidades de N estipuladas tiverem em consideração a área de 0,045 m² do vaso e as aplicações de 200 a 700 kg.ha⁻¹ de N, referidas por Maroto (1983), em cultura forçada.

O ensaio foi realizado em vaso (n=57), em estufa, com três réplicas por modalidade, casualizado e teve a duração de 6 meses (Novembro de 1997 a Maio de 1998), aproximadamente. Utilizou-se um solo representativo da Campina de Faro – um aluvião antigo, calcário, de textura pesada [Atac - segundo a Classificação de Solos de Portugal (SROA, 1970); um Fluvissoilo cálcico - FLcc -, segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998)]. Na Tabela 21 apresentam-se os resultados da análise sumária efectuada ao solo antes do início do ensaio.

Tabela 21. Análise sumária do solo utilizado no ensaio

pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹ solo)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹ solo)
8,33	0,16	2,14 (*)	0,16 (*)	61,90 (**)	722,00 (**)

Textura: Franco-arenoso (argila: 6,2%; limo: 18,0%; areia: 75,8%)

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica; (*) – médio; (**) - muito alto

Os resíduos orgânicos aplicados e cuja composição química se apresenta na Tabela 22 foram os seguintes:

- lamas urbanas, provenientes da estação de tratamento de águas residuais de Vilamoura (**LU**);
- lamas celulósicas, provenientes da fábrica de papel da Soporcel, em Setúbal (**LC**);
- bagaço de uva, provenientes da Adega Cooperativa de Lagoa (**BU**);
- casca de citrinos, provenientes da fábrica de sumos e concentrados Cialbe, localizada em Vale da Venda, Faro (**CC**).

Tabela 22. Composição química dos resíduos orgânicos utilizados no ensaio (m.s.)

	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	C _{org} (%)	C/N	N (%)	P ₂ O ₅ (%)
Lamas urbanas	6,79	3,97	75,37	43,72	14,33	3,05	2,18
Lamas celulósicas	7,17	1,08	88,23	51,18	11,25	4,55	3,75
Bagaço de uva	3,60	2,48	96,51	55,98	30,26	1,85	2,58
Casca de citrinos	4,14	2,47	97,02	56,28	46,90	1,20	1,77
	K ₂ O (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)
Lamas urbanas	0,23	2,66	0,35	4926	1273	226	87
Lamas celulósicas	0,19	4,59	0,10	770	37	11	237
Bagaço de uva	0,66	0,39	0,08	130	9	20	14
Casca de citrinos	0,57	0,74	0,10	46	5	6	5

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica; C_{org} – carbono orgânico; m.s. – matéria seca

Foram utilizados dois adubos contendo azoto, nomeadamente, um adubo amoniacal (**AA**) - Sulfato de amónio, com 20,5 % de azoto - em aplicação de fundo e um adubo binário contendo o azoto na forma nítrica (**AN**) - Nitrato de potássio, com 15,0 % de azoto -, em fertirrega.

Instalaram-se três modalidades sem qualquer aplicação de fertilizantes: duas foram regadas com águas com concentração elevada de nitrato (**CN**), colhidas em duas captações situadas na Campina de Faro. A terceira modalidade, tal como as restantes, foi regada com uma água com concentração muito baixa de nitrato (**SN**) – (nível 0; testemunha ou controlo).

A dotação de rega foi controlada de forma a manter o solo à capacidade de campo, ou próximo, aplicando-se quantidades iguais em todas as modalidades. Houve sempre o cuidado de se evitar a drenagem/lixiviação nos vasos de forma a evitar perdas de nutrientes por lixiviação, nomeadamente de azoto.

As quantidades aplicadas de resíduos orgânicos e de adubos, incorporados ao solo no início do ensaio, foram calculadas de acordo com a quantidade de azoto pretendido para cada um dos níveis, 1,2 g para o nível 1 e 2,4 g para o nível 2 de azoto. Consideraram-se os respectivos teores em N e em água de cada um dos materiais orgânicos utilizados, uma taxa de mineralização da matéria orgânica, destes materiais, durante o primeiro ano, de 50% (Santos, 1983) e um ciclo cultural de 6 meses. Nas modalidades onde se aplicou o sulfato de amónio, em adubação de fundo, considerou-se uma taxa de utilização do N, veiculado pelo adubo, de 50%. Os vasos tinham um volume de 9L, com uma área de 0,045 m². Deste modo, as quantidades aplicadas de materiais orgânicos e de sulfato de amónio, por planta e por vaso, estão apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23. Quantidades de resíduos orgânicos e adubos aplicados por planta e vaso

Resíduos	Nível 1 (g)	Nível 2 (g)
Lamas urbanas (LU) (*)	315	630
Lamas celulósicas (LC) (**)	124	248
Bagaço de uva (BU) (**)	305	605
Casca de citrinos (CC) (***)	400	800
Fertilizante mineral	Nível 1 (g)	Nível 2 (g)
Sulfato de amónio (AA)	12	24

Coefficiente de mineralização considerado para o cálculo da quantidade a aplicar de resíduos: 50%

(* - amostra com 50% de humidade; ** - amostras com 15% de humidade; *** - amostras previamente secas a 60 °C)

A aplicação de azoto nas modalidades onde se utilizou o Nitrato de potássio, solúvel na água de rega - fertirrega -, AN1 e AN2, foi realizada de forma a veicular a mesma concentração de nitrato que as modalidades CN1 e CN2, respectivamente, considerando-se uma taxa de utilização de N de 100%. A caracterização química das águas utilizadas na rega das modalidades CN1 e CN2 e da água utilizada na rega das restantes modalidades apresenta-se na Tabela 24.

Tabela 24. Composição química das águas com concentração elevada de nitrato utilizadas na rega nas modalidades CN1 e CN2 e da água utilizada na rega das restantes modalidades

Águas de rega	pH	CE (dS.m ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	K ⁺ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)
CN1	7,61	1,30	140	0,10	2,00	4,0	200	335
CN2	7,23	2,24	300	0,45	0,23	5,0	270	250
Água de rega	7,68	0,89	5	0,00	0,15	2,0	32	366

II.2.3. Resultados

II.2.3.1. Crescimento vegetativo

As Figuras 12 e 13 apresentam a evolução da altura e do número médio de folhas ao longo do ensaio, respectivamente. Na última amostragem (04-02-1998), tanto a altura das plantas ($p < 0,001$), como o número de folhas ($p < 0,05$) das diversas modalidades, diferiram significativamente entre si. As plantas das modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas, as lamas celulósicas e o nitrato de potássio

registaram os maiores valores médios da altura e do número de folhas, respectivamente. No parâmetro altura das plantas não se verificaram diferenças significativas entre as modalidades onde foram aplicadas águas de rega com concentração elevada de nitrato (CN1 e CN2), mas a modalidade CN1 foi significativamente inferior à modalidade sem adubação azotada (SN - testemunha). Esta não diferiu da modalidade CN2 (Figura 12). Entre aquelas modalidades e as modalidades AA2 (cujas plantas acabariam por morrer sem terem produzido qualquer fruto), CC2 e BU1 não se verificaram diferenças significativas quanto ao número de folhas por planta (Figura 13).

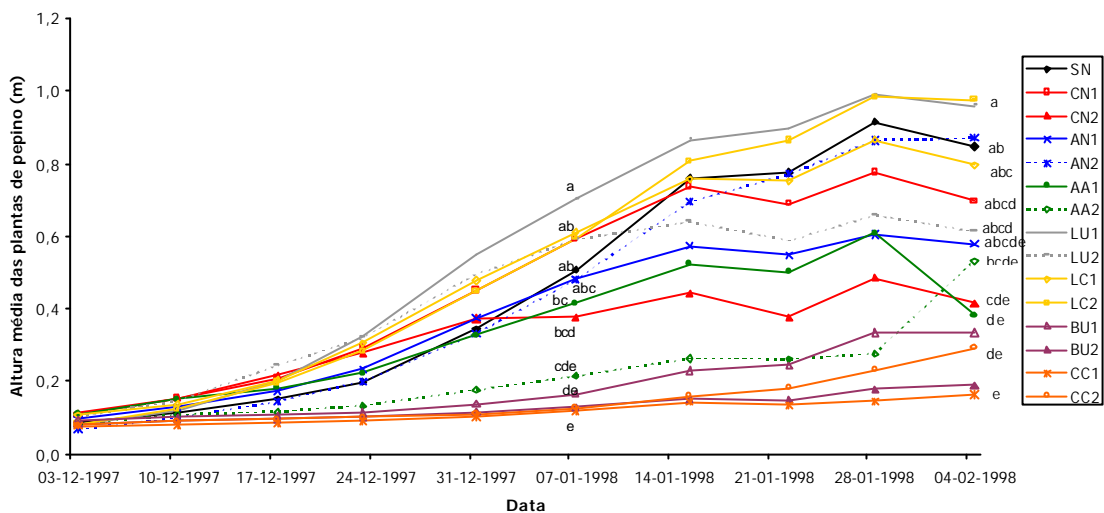


Figura 12. Evolução da altura média das plantas de pepino ao longo do ensaio. A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

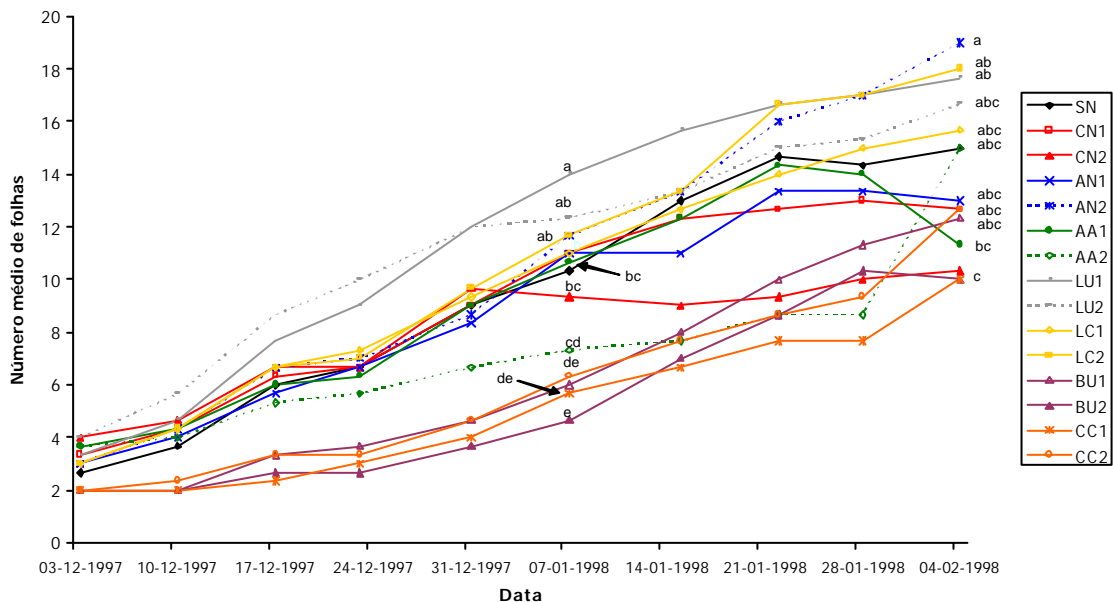


Figura 13. Evolução do número médio de folhas por planta ao longo do ensaio. A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.2. Produção por planta

A Figura 14 apresenta a produção média e o número médio de frutos produzidos por planta e por modalidade. Verificou-se que quanto maior o número de frutos produzidos maior foi a produção, contudo, esta observação não se verificou entre os dois níveis de aplicação de lamas, tanto com as urbanas, como com as celulósicas.

A produção média foi significativamente diferente ($p < 0,001$) entre modalidades. As aplicações de lamas urbanas (LU) e de lamas celulósicas (LC), independentemente do nível de aplicação de azoto, tiveram um efeito significativo na produção quando comparadas com as restantes modalidades, à excepção daquelas onde se aplicou o nitrato de potássio em fertirrega (Figura 14). A produção média das modalidades onde se aplicaram as águas com concentração elevada de nitrato (CN1 e CN2) foi significativamente inferior à da produção das modalidades onde foram aplicadas as lamas (urbanas e de celulose) e onde se aplicou a maior quantidade de nitrato de potássio (AN2), mas não diferiram significativamente da produção da modalidade AN1. As plantas das modalidades CN1, CN2, AA1, CC1, CC2, BU1, BU2 e SN apresentaram produções significativamente inferiores em 50 %, relativamente à LU1.

Relativamente ao número médio de frutos por planta também se verificaram diferenças significativas entre modalidades ($p < 0,05$). Não se verificaram diferenças significativas entre as modalidades LU2, LU1, LC1, AN2, AN1, LC2 e AA1, no entanto as plantas onde se aplicaram lamas urbanas (LU1 e LU2) produziram uma média de frutos por planta superior às restantes. Destas modalidades, a modalidade LU2 apresentou um número médio de frutos significativamente diferente do número médio de frutos obtidos nas modalidades onde se aplicaram as águas com concentrações elevadas de nitrato, o bagaço de uva, as cascas de citrinos e o controlo (sem adubação).

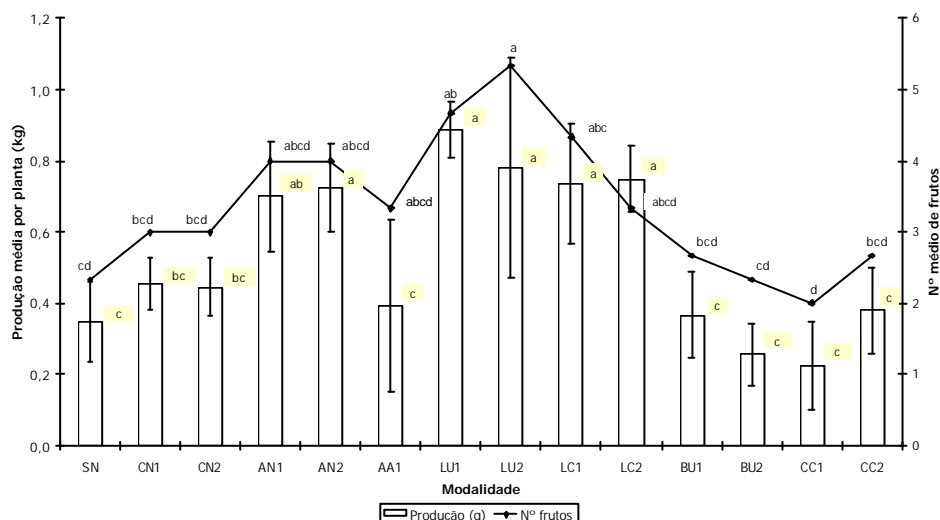


Figura 14. Produção (média \pm desvio padrão) e número médio de frutos produzidos por planta (pepino). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.3. Biometria dos frutos

Relativamente ao diâmetro médio dos frutos verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$) entre modalidades. Essas diferenças manifestaram-se entre os frutos das modalidades AN1 e LC2, comparativamente com os frutos das modalidades BU1, CC1, BU2 e AA1 e entre os da modalidade SN (controlo) comparativamente com os das modalidades AA1, BU2 e CC1. Não se verificaram diferenças significativas entre as restantes modalidades. Do mesmo modo, não se verificaram diferenças significativas, entre as modalidades LU1, AN2, LU2, CN1, CN2, LC1, CC2, BU1, CC1, BU2 e AA1. No

que se refere ao comprimento médio dos frutos, não se verificaram diferenças significativas entre as modalidades ensaiadas ($p > 0,066$) (Figura 15).

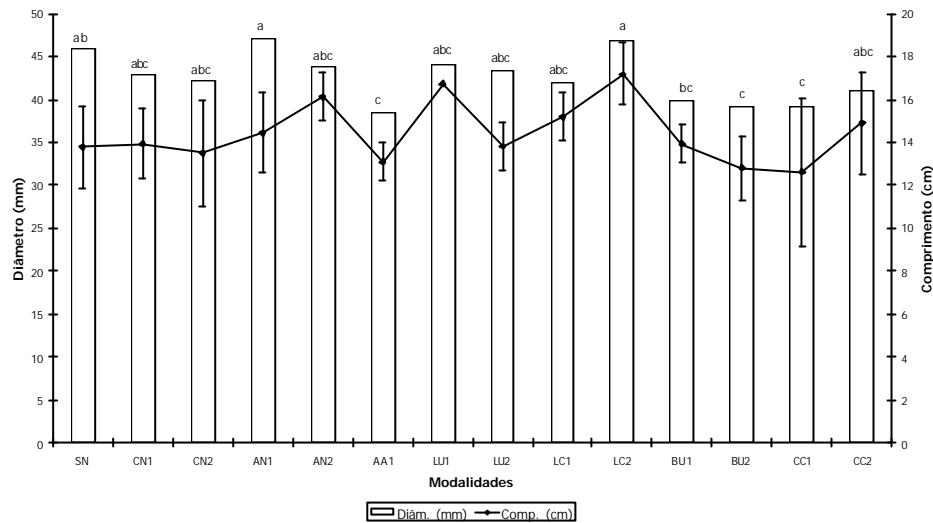


Figura 15. Diâmetro médio e comprimento (média \pm desvio padrão) dos frutos (pepino) por modalidade. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.4. Análise química dos frutos

II.2.3.4.1. Macronutrientes principais

Os frutos apresentaram concentrações médias de azoto, de fósforo e de potássio estatisticamente diferentes entre modalidades (Figura 16). No que se refere à concentração do azoto nos frutos, verificou-se que nas modalidades onde se aplicaram as cascas de citrinos (CC1 e CC2, com 2,4 e 2,0% de N, respectivamente) e o sulfato de amónio (AA1, com 2,1% de N) apresentaram as maiores concentrações daquele nutriente. A modalidade CC1 apresentou uma concentração de azoto significativamente superior às modalidades AA1 e CC2. A concentração média de azoto dos frutos das modalidades CN1, BU2 e BU1 não foi estatisticamente diferente da concentração média determinada nos frutos da modalidade sem adubação azotada (SN).

A concentração média de fósforo nos frutos oscilou entre os 0,34 e os 0,57% de P. A concentração média de fósforo nos frutos não foi significativamente diferente entre as modalidades BU1, CC1, LC1, BU2, LU2 e SN (controlo). As modalidades onde se aplicaram os resíduos de bagaço de uva apresentaram os valores mais elevados da concentração de fósforo nos frutos. Verificaram-se concentrações de P significativamente mais baixas entre os níveis de adubação azotada das modalidades onde se aplicaram as águas com concentração elevada de nitrato (CN1 e CN2), a fertirrega com o adubo binário (AN1 e AN2) e as cascas de citrinos (CC1 e CC2). Na modalidade onde foram aplicadas as lamas urbanas (LU1 e LU2) observou-se um aumento significativo na concentração de P com o acréscimo de lama aplicada.

A concentração média de potássio nos frutos oscilou significativamente entre os 2,2 e os 2,9% de K. A concentração de potássio nos frutos mais elevada foi determinada na modalidade SN, onde não se fez a aplicação de qualquer adubo azotado, tendo sido significativamente diferente das restantes modalidades. Quando comparamos as concentrações médias de potássio nos frutos das modalidades onde se aplicou o mesmo adubo, ou resíduo orgânico, verificou-se que, nas modalidades do nível 2 de azoto, os frutos apresentaram concentrações mais baixas daquele nutriente quando comparadas com as respectivas modalidades do nível 1. Este facto só não foi observado nas modalidades onde se aplicou o nitrato de potássio.

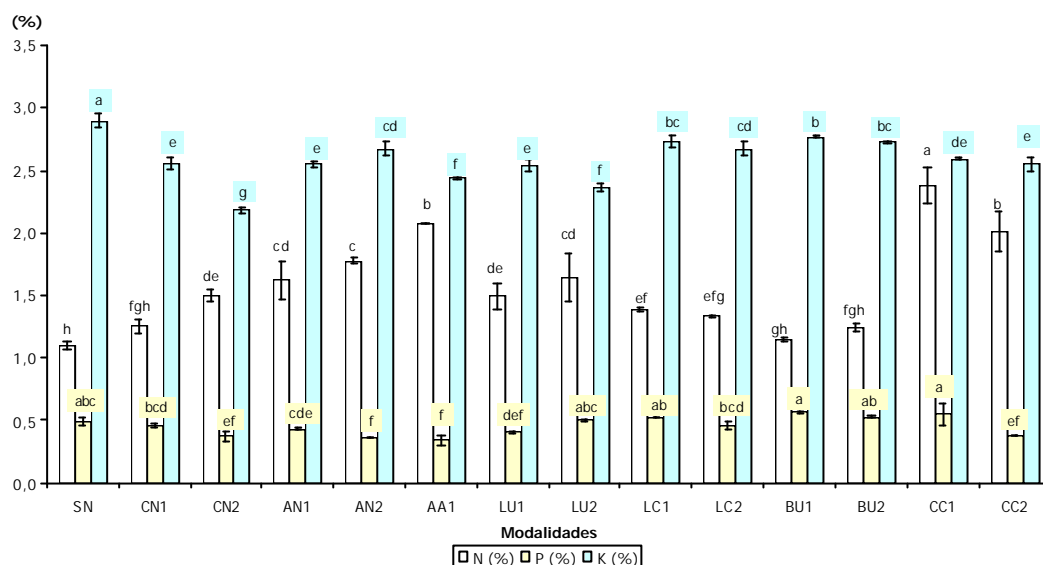


Figura 16. Concentração dos macronutrientes principais nos frutos (pepino) das diferentes modalidades (m.s.) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.4.2. Azoto extraído pelos frutos

A Figura 17 apresenta a quantidade média de azoto extraída pelos frutos de cada uma das modalidades. Verificaram-se diferenças estatísticas entre estas ($p < 0,001$). Observou-se, como seria de esperar, a existência de uma proporcionalidade directa relativamente à produção. Os frutos das modalidades fertilizadas com lamas urbanas, nitrato de potássio e lamas celulósicas, independentemente do nível de N aplicado, foram os que extraíram maiores quantidades de azoto.

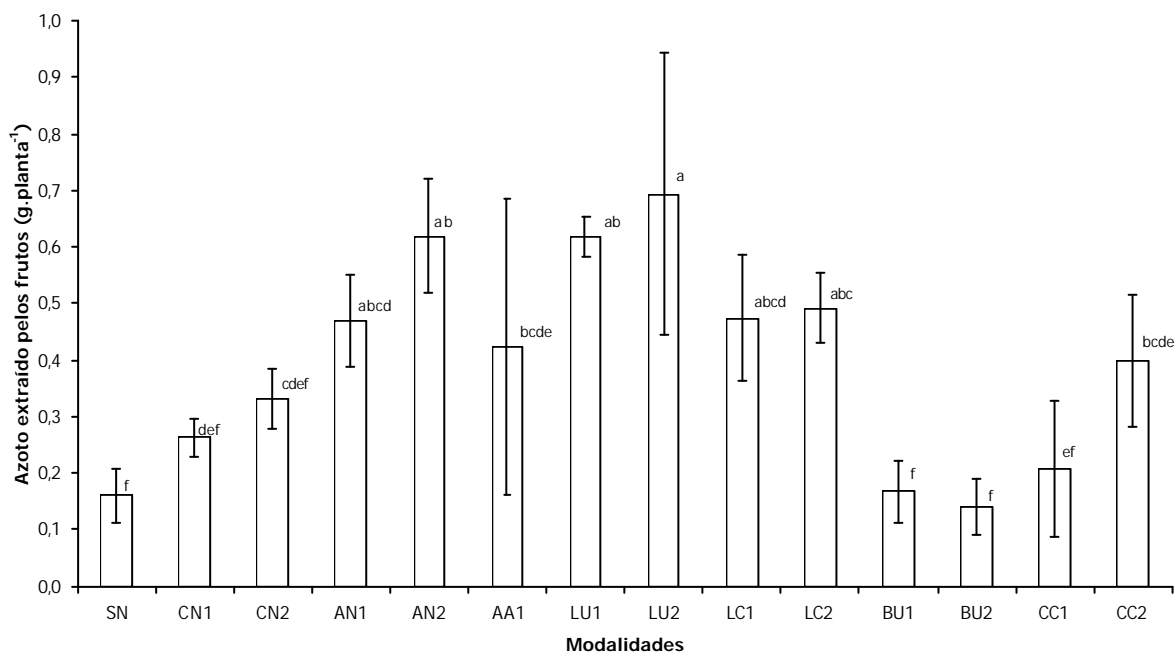


Figura 17. Quantidade (média \pm desvio padrão) de azoto extraído pelos frutos (pepino). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

A percentagem de azoto extraído pelos frutos, relativamente às quantidades de azoto aplicadas através dos adubos e resíduos orgânicos, foi afectada pela quantidade de azoto aplicada por modalidade e pelo tipo de fertilizante. A percentagem média de N extraído pelos frutos, comparativamente ao N total aplicado, oscilou significativamente ($p < 0,001$) entre 5,8 e 51,4% de N (Figura 18). A modalidade onde se verificou a maior percentagem média de azoto extraído pelos frutos foi a LU1 e esta diferiu significativamente das restantes modalidades com excepção das modalidades LC1 e AN1.

Os tratamentos onde foram aplicadas as lamas urbanas, as lamas celulósicas e o nitrato de potássio, no respectivo nível 1 (LU1, LC1 e AN1), apresentaram as maiores percentagens extraídas. Contudo, só na modalidade onde se aplicaram as lamas urbanas é que se verificou uma percentagem de extracção superior a 50%. Entre as modalidades CN1, LC2, CC1, CC2, BU1, CN2 e BU2 não se verificaram diferenças significativas, observando-se percentagens de extracção de azoto pelos frutos inferior a 25%. As percentagens médias de extracção de azoto das modalidades nível 1, para o mesmo material fertilizante utilizado, foram superiores às percentagens médias de extracção de azoto das respectivas modalidades nível 2. Verificaram-se diferenças significativas entre as modalidades AN1 e AN2, entre as LU1 e LU2 e entre as LC1 e LC2.

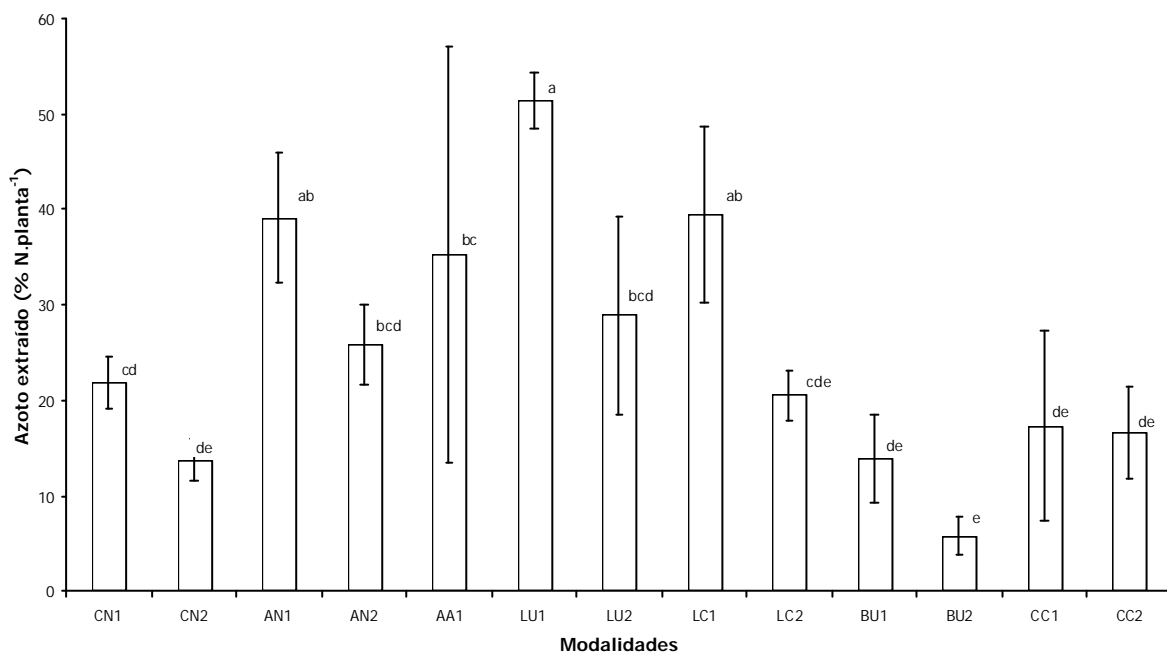


Figura 18. Percentagem (média \pm desvio padrão) de azoto extraído pelos frutos (pepino), relativamente à quantidade total aplicada de N. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.5. Determinações do azoto e de clorofila total nas folhas de pepino

Nas Figuras 19 e 20 apresentam-se as curvas de calibração entre os valores SPAD e a concentração de azoto total (%) e entre os valores SPAD e a concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) nas folhas da cultura de pepino, respectivamente. Na calibração do SPAD com a concentração foliar de azoto total obteve-se uma correlação altamente significativa ($p < 0,001$) com um $R^2 = 0,9003$. Na calibração do SPAD com a concentração foliar de clorofila total obteve-se, também, uma correlação altamente significativa ($p < 0,001$) com um $R^2 = 0,9225$.

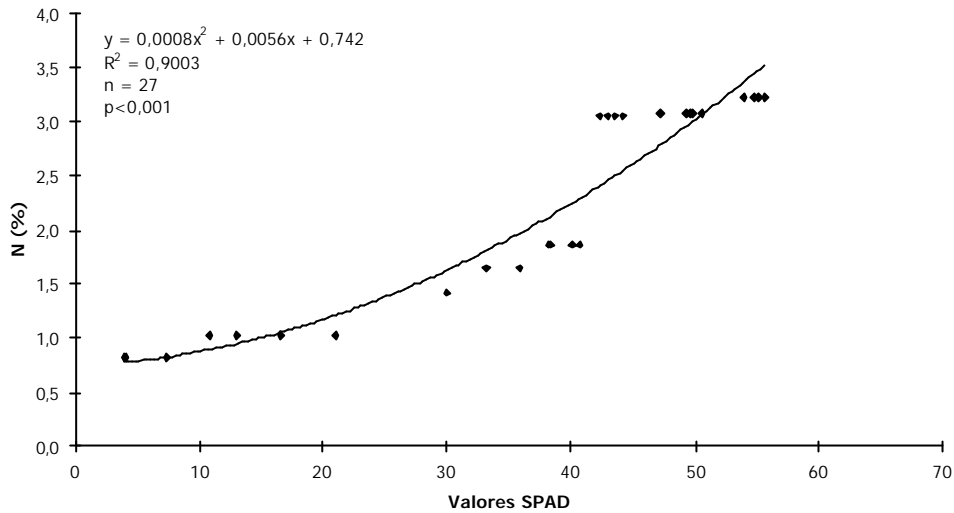


Figura 19. Curva de calibração entre os valores SPAD e a concentração de azoto total (%) em folhas de pepino

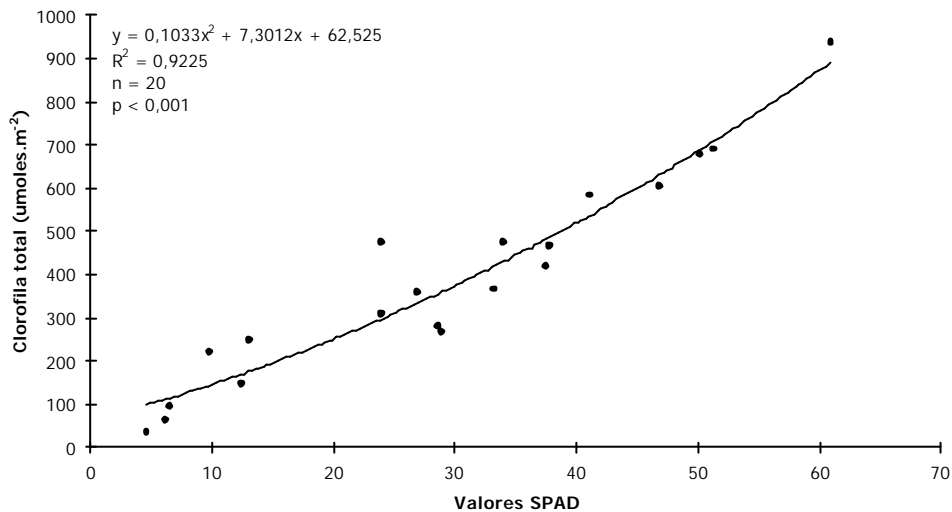


Figura 20. Curva de calibração entre os valores SPAD e a concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) em folhas de pepino

A concentração de azoto, estimada através da medição dos valores SPAD, variou entre 1,17 (modalidade SN, na data 10-03-98) e 3,33 % (modalidade AN2, na data 18-02-98) entre as diferentes modalidades ao longo de todo o ensaio, como pode ser observado na Figura 21. Em todas as datas de amostragem foram registados valores da concentração média de azoto significativamente diferentes entre as modalidades ($p < 0,001$). Verificou-se que a modalidade AN2 apresentou a maior concentração média de azoto estimada nas folhas ao longo de todo o ensaio. No final do ensaio, a concentração média de azoto estimada nas folhas da modalidade AN2 não diferiu significativamente das modalidades CC1, CC2, LU2, BU2, AN1 e CN2, diferindo significativamente das restantes modalidades. Nas plantas das modalidades SN, CN1, BU1 e LC1 foram observadas cloroses nas folhas mais velhas (da base).

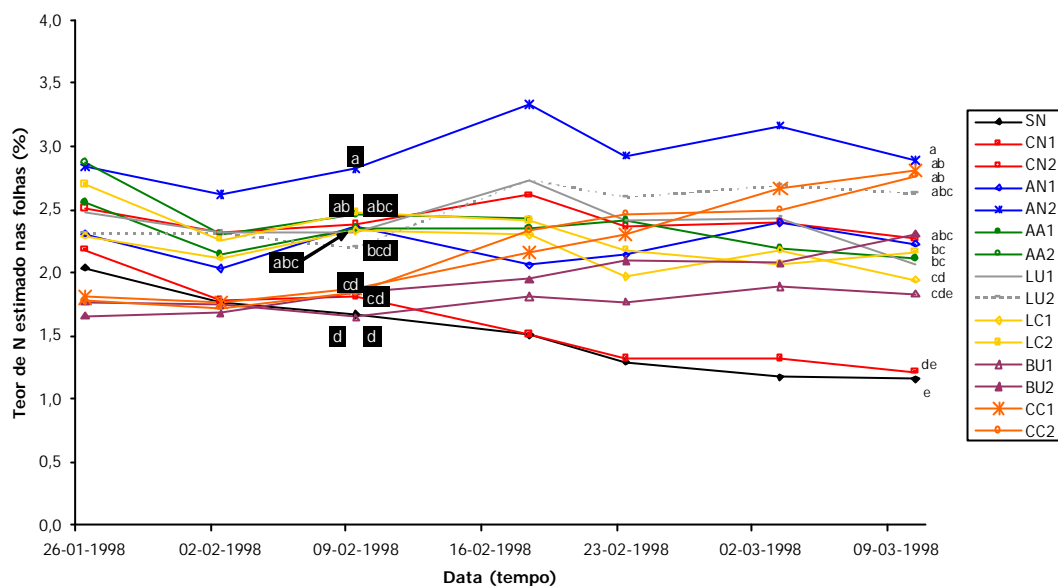


Figura 21. Evolução da concentração média de azoto em folhas da cultura de pepino, de cada uma das modalidades, estimada através dos valores de SPAD, ao longo do ensaio. A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Do mesmo modo foram registados valores médios da concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) significativamente diferentes ($p < 0,001$) entre as modalidades em todas as datas de amostragem. As folhas de pepino da modalidade AN2 apresentou a maior concentração de clorofila total estimada, mas não foi significativamente diferente, no final do ensaio, das modalidades CC1, CC2, LU2, BU2, CN2, AN1, LC2, AA1 e LU1. As concentrações de clorofila total estimada nas modalidades AN2 e CC1 foram significativamente diferentes das modalidades LC1, BU1, CN1 e SN. Ao longo do ensaio, os valores estimados de clorofila total oscilaram entre 258 ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) (modalidade SN, na data 10-03-98) e 827 $\mu\text{moles.m}^{-2}$ (modalidade AN2, na data 18-02-98) (Figura 22).

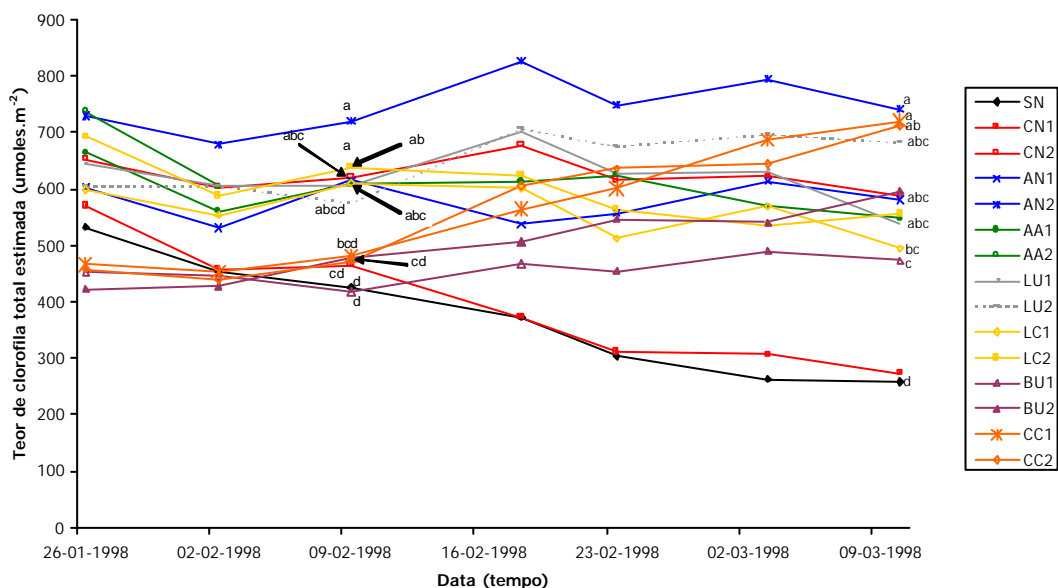


Figura 22. Evolução da concentração média de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) estimada pelos valores SPAD, em folhas da cultura de pepino ao longo do ensaio. A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.6. Análise química dos lixiviados

A Figura 23 apresenta os valores médios de pH e de condutividade eléctrica dos lixiviados. Os valores médios de pH das diferentes modalidades oscilaram, sem diferenças significativas ($p=0,248$), entre 6,7 (modalidade AA1) e 7,4 (modalidade AN1).

Os valores médios da condutividade eléctrica dos lixiviados apresentaram diferenças significativas entre si ($p<0,001$). Os valores oscilaram entre 0,5 (BU2) e 6,9 dS.m⁻¹ (AA1). Os lixiviados das modalidades AA1 e CN2 apresentaram valores médios de condutividade eléctrica significativamente diferentes das restantes modalidades. As modalidades onde se aplicaram os resíduos de bagaço de uva (BU), as cascas de citrinos (CC) e o nitrato de potássio (AN) apresentaram os valores médios mais baixos para este parâmetro.

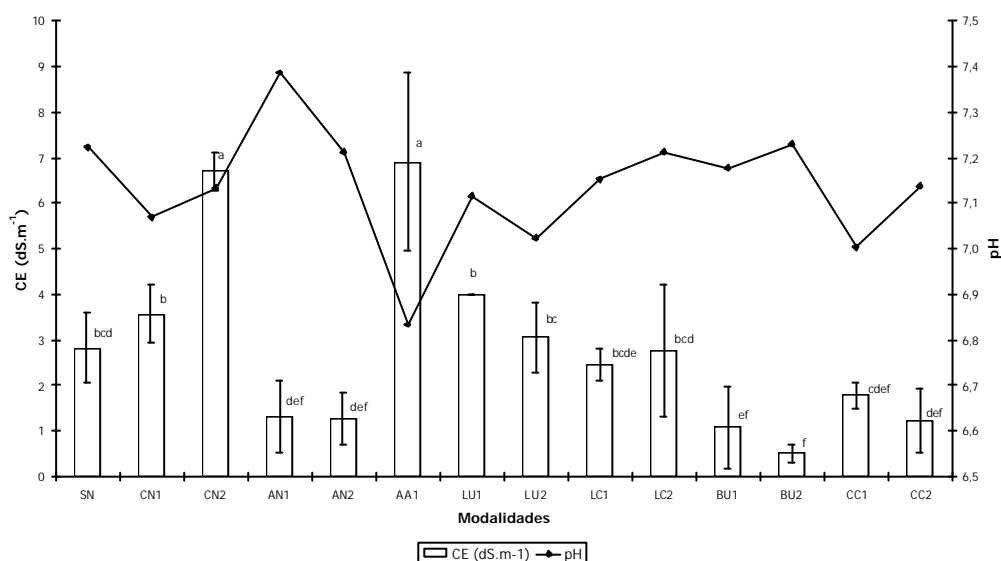


Figura 23. Valores médios de pH e condutividade eléctrica (CE) (média \pm desvio padrão) dos lixiviados. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Observaram-se diferenças significativas entre a concentração de nitrato nos lixiviados das diferentes modalidades ($p<0,001$) (Figura 24). Das quinze modalidades ensaiadas, em onze não se verificaram diferenças significativas relativamente à concentração média de nitrato nos lixiviados: CC1, CC2, SN, LC1, AN2, BU1, BU2, LU1, AN1, LC2 e CN1. Contudo, entre a primeira e a última modalidade referidas, a concentração média de nitrato oscilou entre os 569 e os 24 mg.L⁻¹ de NO₃⁻, respectivamente. Os lixiviados das modalidades onde se aplicaram o nitrato de potássio (AN1 e AN2), as lamas celulósicas (LC1 e LC2), o bagaço de uva (BU1 e BU2), o nível 1 de rega com água com concentração elevada de nitrato (CN1) e de lamas urbanas (LU1) e a modalidade onde não foi efectuada qualquer adubação azotada (SN) apresentaram concentrações médias inferiores a 250 mg.L⁻¹ de NO₃⁻.

Devido à morte das plantas, como foi referido em II.2.3.1., não foram colhidas amostras da solução do solo da modalidade AA2. Os lixiviados da modalidade AA1 foram os que apresentaram a maior concentração média de nitrato (2271 mg.L⁻¹), seguida da modalidade onde se regou com água com concentração elevada daquele ião, CN2 (1248 mg.L⁻¹). Na modalidade LU2 (nível mais elevado de lamas urbanas) observou-se uma concentração média de 957 mg.L⁻¹ de NO₃⁻.

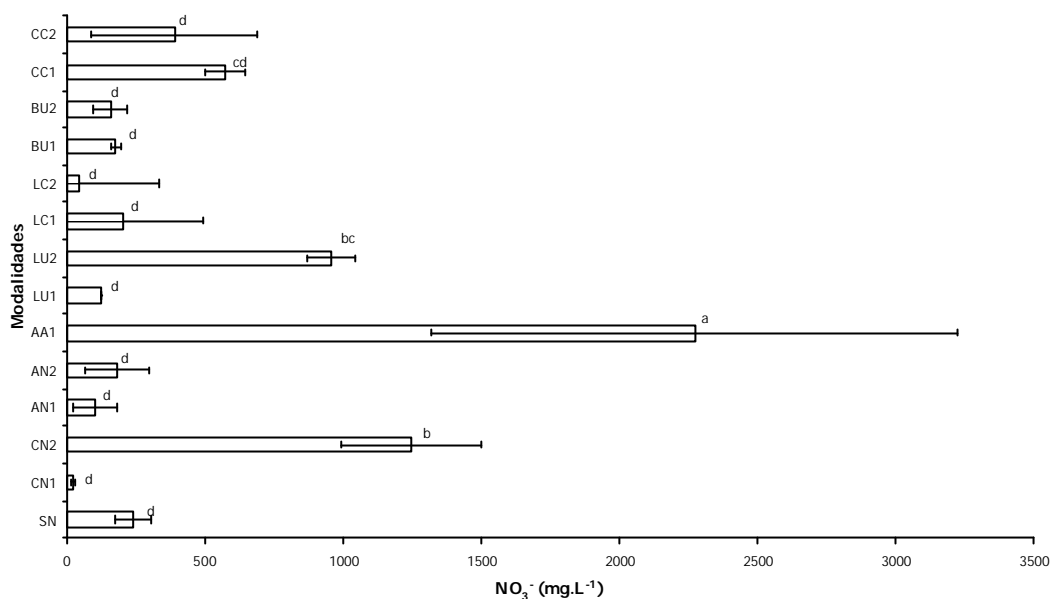


Figura 24. Concentração de nitrato (mg.L⁻¹) (média ± desvio padrão) nos lixiviados colhidos no fim do ensaio em cada uma das modalidades. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Avaliando a concentração de nitrato com a condutividade eléctrica nos lixiviados, observou-se que 50% da variação desta foi devido ao ião nitrato, como se demonstra pelo modelo de regressão proposto na Figura 25 ($R^2=0,5034$, $n=43$), no qual se pode verificar uma relação directa, altamente significativa ($p<0,001$), entre aqueles dois parâmetros.

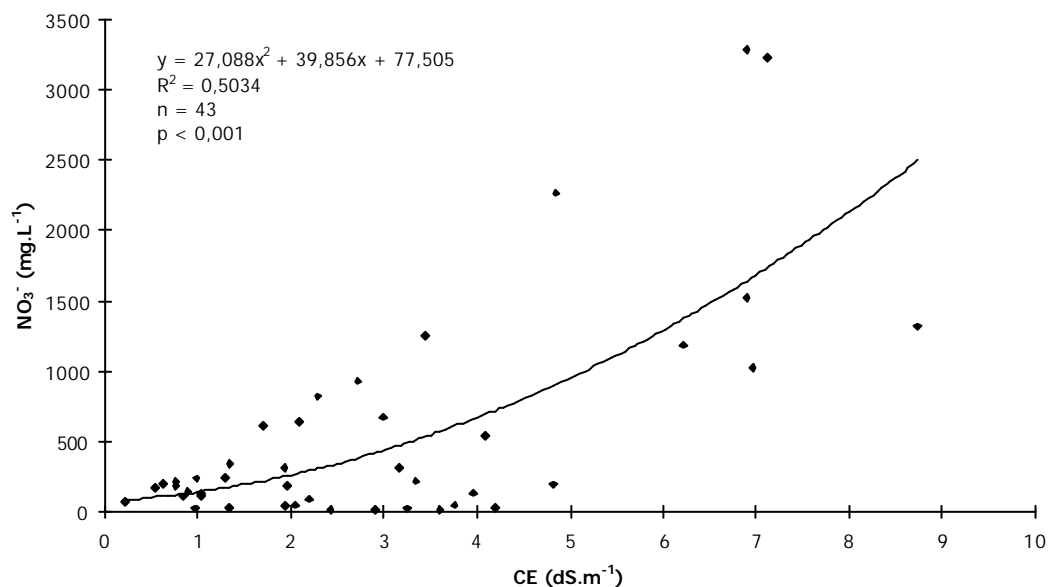


Figura 25. Relação entre a condutividade eléctrica (dS.m⁻¹) e a concentração de nitrato (mg.L⁻¹) nos lixiviados

As concentrações médias de fosfato ($p<0,001$) e de potássio ($p<0,01$) nos lixiviados foram significativamente diferentes entre as modalidades ensaiadas. As concentrações médias do ião fosfato foram inferiores a 1 mg.L⁻¹. As concentrações médias de potássio oscilaram entre 13,3 (AN1) e 90,0

mg.L⁻¹ (AA1) (Figura 26). As modalidades com concentração média de potássio inferior a 50 mg.L⁻¹ não apresentaram diferenças significativas: CC2, SN, LU1, LU2, CN1, AN2, LC1, LC2 e AN1.

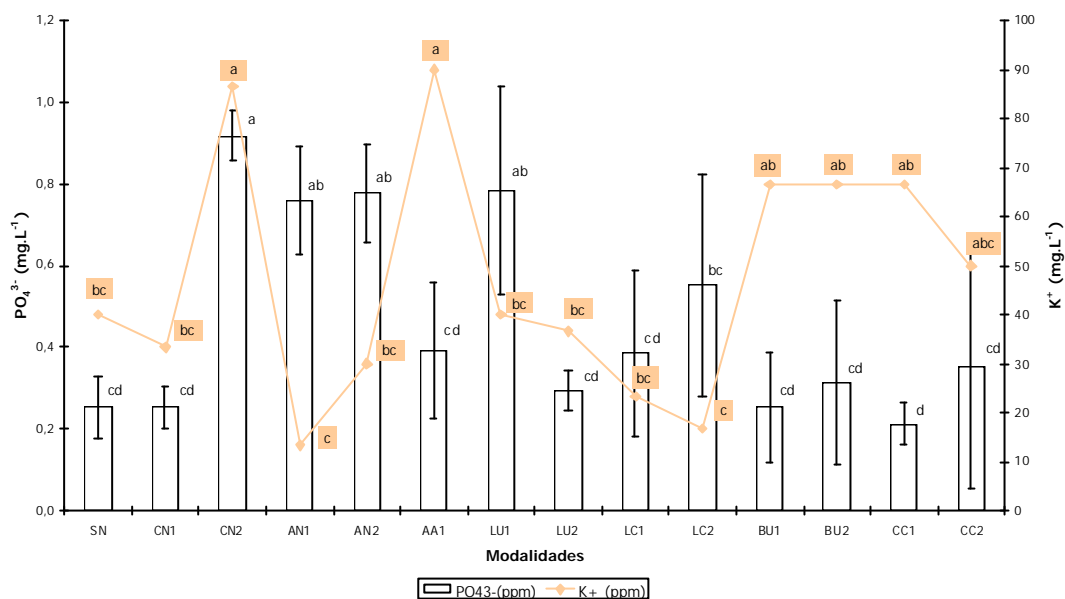


Figura 26. Concentrações do ião fosfato (média ± desvio padrão) e do ião potássio (média) nos lixiviados colhidos no final do ensaio em cada uma das modalidades. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.3.7. Análise sumária do solo

No final do ensaio foi realizada a análise sumária do solo das diferentes modalidades. Na Figura 27 estão apresentados os valores médios do pH e da condutividade eléctrica do solo. O valor médio do pH do solo, no fim do ensaio, oscilou significativamente ($p < 0,001$) entre 7,91 (AA1) e 8,87 (AN2). Comparativamente com o valor inicial de pH do solo (8,33), os valores médios de pH do solo das modalidades AN2, LU1, LC1, AN1, LC2 e SN aumentaram. Nos solos das modalidades CN2, BU1, CC1, CC2 e AA1 os valores de pH foram inferiores comparativamente ao valor inicial. Nas modalidades LU2, BU2 e CN1 os valores de pH mantiveram-se, mais ou menos, inalterados.

Os solos das modalidades onde se aplicaram o nitrato de potássio (AN1 e AN2), as lamas celulósicas (LC1) e as lamas urbanas (LU1), apresentaram os maiores valores médios de pH e foram significativamente diferentes dos valores médios de pH dos solos das modalidades CN2, BU1, CC1, CC2 e AA1.

Os valores médios da condutividade eléctrica da solução do solo também foram significativamente diferentes entre as modalidades ($p < 0,001$). Verificou-se que os valores médios das modalidades LU2, CN1, BU1, SN, BU2, LC2, LC1, LU1, AN2 e AN1 não foram significativamente diferentes entre si. Nos solos das modalidades onde se aplicaram o nitrato de potássio (AN1 e AN2), as lamas celulósicas (LC1 e LC2) e as lamas urbanas (LU1) não se verificaram alterações daquele parâmetro quando comparado com o valor inicial do mesmo ($0,16 \text{ dS.m}^{-1}$).

Nas modalidades onde se aplicaram os resíduos da casca de citrinos (CC1 e CC2) e nas modalidades CN2 e AA1, determinaram-se valores médios mais elevados da condutividade eléctrica da solução do solo. Esta última modalidade apresentou um valor médio significativamente diferente de todas as outras modalidades com excepção da modalidade CN2.

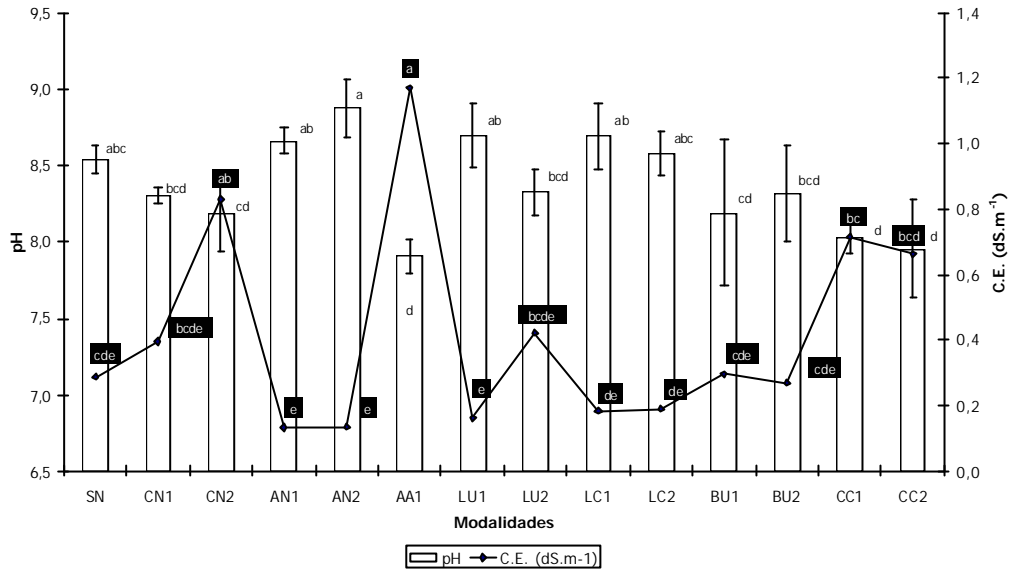


Figura 27. Valores de pH (média ± desvio padrão) e condutividade eléctrica (CE) (média) do solo no final do ensaio em cada uma das modalidades. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

A concentração média de matéria orgânica do solo diferiu significativamente ($p < 0,001$) entre as modalidades. Verificaram-se aumentos deste parâmetro, relativamente ao valor inicialmente existente (2,1%), em todas as modalidades, inclusive naquelas onde foram aplicados adubos (AA1; AN1 e AN2) e nas modalidades em que não foram feitas aplicações de qualquer tipo de fertilizante (modalidades CN1 e CN2; e SN) (Figura 28). A concentração média de matéria orgânica do solo determinada na modalidade CC2 foi significativamente superior à concentração média de matéria orgânica do solo das restantes modalidades; do mesmo modo, a concentração de matéria orgânica determinada no solo das modalidades BU2 e CC1 foi significativamente diferente da concentração média de matéria orgânica do solo das outras modalidades, à excepção das modalidades LC2 e BU1.

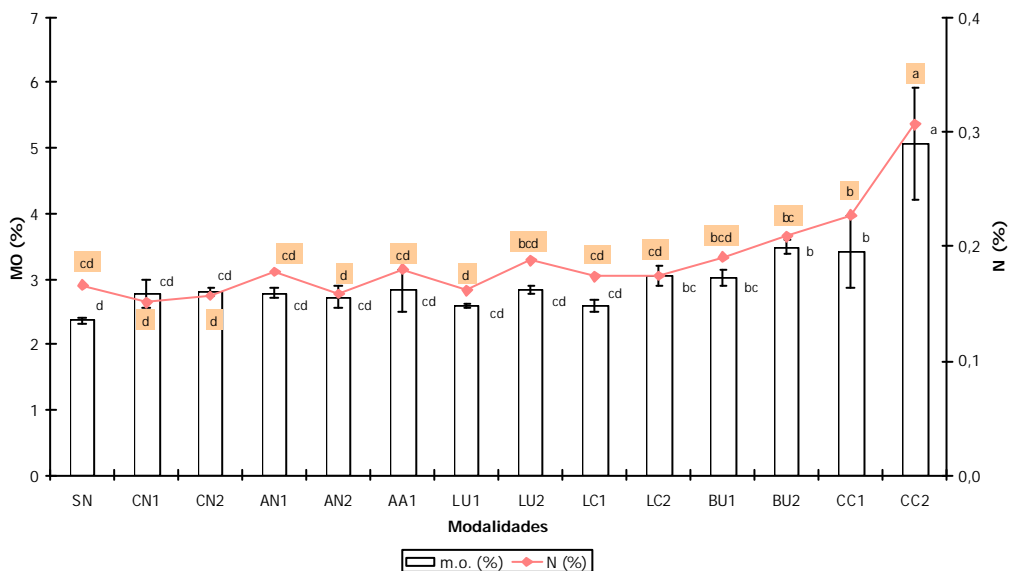


Figura 28. Concentração de matéria orgânica (MO) (média ± desvio padrão) e de azoto (média) no solo no final do ensaio em cada uma das modalidades. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

A concentração de azoto no solo também foi significativamente diferente ($p < 0,001$), no final do ensaio, nas modalidades ensaiadas. As modalidades onde se aplicaram os resíduos da casca de laranja (CC) apresentaram as maiores concentrações de azoto total no solo. Verificam-se diferenças significativas entre o nível 2 de casca de laranja, quando comparadas com todas as outras modalidades. A modalidade CC1 não foi significativamente diferente das modalidades onde se aplicou o bagaço de uva e da modalidade nível 2 de lamas urbanas.

Tanto os valores médios da concentração de fósforo como de potássio assimiláveis no solo, apresentaram diferenças significativas ($p < 0,001$) entre as diferentes modalidades ensaiadas (Figura 29). No final do ensaio, verificou-se que a concentração de fósforo assimilável aumentou, comparativamente com o valor determinado inicialmente na amostra do solo utilizado ($61,9 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{kg}^{-1}$ solo). As modalidades onde se aplicaram resíduos orgânicos apresentaram os valores mais altos de fósforo assimilável, nomeadamente, as modalidades BU2, LU2, LC2, BU1 e LU1. No entanto, não se verificaram diferenças significativas entre aquelas modalidades, à excepção da BU2, com as modalidades SN, LC1, CC1 e CC2. Nas modalidades onde se aplicaram o sulfato de amónio (AA1), o nitrato de potássio (AN1 e AN2) e as água de rega com concentração elevada de nitrato (CN1 e CN2) foram registadas as menores concentrações médias de fósforo assimilável, não se verificando diferenças significativas entre estas.

A concentração média de potássio assimilável no solo, comparativamente com o valor inicialmente determinado ($722 \text{ mg K}_2\text{O} \cdot \text{kg}^{-1}$ solo), diminuiu em todas as modalidades à excepção das modalidades AN2, CC2 e BU2. A concentração média de potássio assimilável no solo da modalidade AN2 foi significativamente maior do que a concentração observada nas restantes modalidades. Não se verificaram diferenças significativas entre as modalidades CC2 e BU2, nem entre as modalidades BU2, AN1 e CC1 e nem entre as modalidades AA1, SN, CN2, LC1, LU2, CN1, LC2 e LU1.

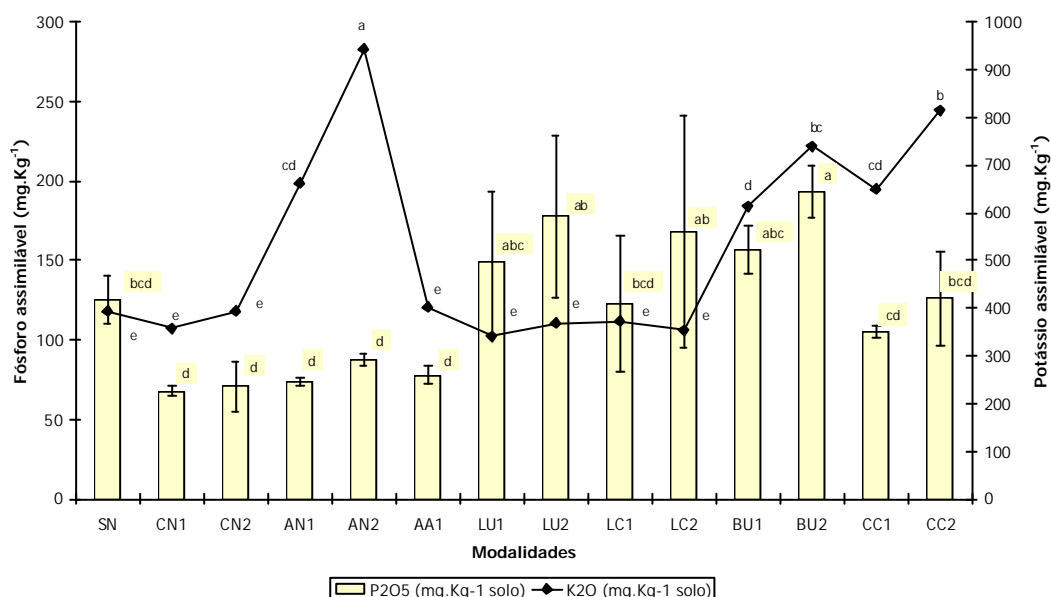


Figura 29. Concentração de fósforo (média \pm desvio padrão) e potássio (média) assimiláveis no solo no final do ensaio em cada uma das modalidades. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.2.4. Discussão dos resultados

II.2.4.1. Crescimento vegetativo, produção, biometria e extração de azoto pelos frutos

Pelos resultados apresentados, verificou-se que em termos de crescimento vegetativo, as modalidades onde se aplicaram o nitrato de potássio em fertirrega, as lamas urbanas e as lamas celulósicas foram as que, simultaneamente, apresentaram maiores valores médios na altura, no número de folhas e na

produção por planta. Na análise destes dois parâmetros, conjuntamente com a produção, observou-se que os acréscimos de azoto não provocaram efeitos espectaculares na vegetação, nomeadamente ao nível do crescimento das plantas, nem resultaram em acréscimos produtivos.

Nas condições experimentais deste ensaio (em vaso e em estufa) e considerando a fertilidade do solo no início do ensaio (Tabela 21), a estratégia de regar com águas com concentração elevada de nitrato, sem recorrer a qualquer tipo de fertilização complementar, resultou em produções inferiores às modalidades AN, LU e LC e similares à da modalidade sem qualquer aplicação de azoto (SN). As menores produções das modalidades CN podem ter sido resultado da condutividade eléctrica mais elevada daquelas águas, comparativamente com a água utilizada na rega das restantes modalidades, que poderá ter originado um aumento do potencial osmótico da solução do solo e, conseqüentemente, ter dificultado a absorção da água e dos nutrientes nela dissolvidos. Decréscimos no crescimento vegetativo, na produção e na qualidade desta, resultantes da rega com águas com condutividade eléctrica elevada e, conseqüentemente, com maior concentração de sais, são referidos por Convertini *et al.* (1999) e Hepaksoy *et al.* (1999) em trigo e em citrinos, respectivamente.

Observou-se o decréscimo da eficiência de utilização do azoto com o aumento da aplicação do mesmo resíduo, adubo e/ou água com concentração elevada de nitrato. Nas modalidades onde foram aplicadas as mesmas quantidades de azoto, as eficiências de utilização do azoto aplicado através das lamas urbanas e das lamas de celulose não apresentaram diferenças significativas, respectivamente, à eficiência de utilização do azoto aplicado em fertirrega (nitrato de potássio), verificando-se, no entanto, melhores eficiências de utilização do azoto quando este for aplicado por fertirrega, comparativamente quando aquele nutriente foi veiculado através do bagaço de uva e das cascas de citrinos. Binder *et al.* (2002) referem, também, eficiências de utilização do azoto através da aplicação de lamas urbanas similares às eficiências de utilização do azoto com adubos num estudo efectuado com milho, mas relata eficiências de utilização do azoto, veiculado através de lamas urbanas, inferiores à eficiência de utilização do azoto aplicado através de adubos, em sorgo (*Sorghum bicolor* L.).

As eficiências de utilização do azoto, observadas com a aplicação das lamas urbanas e de celulose, podem ter sido consequência duma rápida mineralização daqueles materiais logo após a sua incorporação no solo, disponibilizando o azoto mais rapidamente do que o bagaço de uva e as cascas de citrinos. Mazzarino *et al.* (1998) referem taxas de mineralização elevadas, num estudo com incubações de lamas no solo, logo nos primeiros 20-30 dias, diminuindo depois, seguindo um modelo exponencial de 1ª ordem. Aquelas lamas, tais como as utilizadas neste ensaio, apresentavam relações C/N baixas (=10), indicando a presença de materiais orgânicos de rápida e fácil decomposição. Já o bagaço de uva e as cascas de citrinos apresentavam razões C/N da ordem de 30 e 47, respectivamente. Nas modalidades onde a matéria orgânica foi mais lentamente mineralizada, parte do azoto não foi absorvido pelas plantas, contribuindo para o aumento do teor daquele nutriente no solo, como aconteceu nas modalidades onde se aplicaram o bagaço de uva e as cascas de citrinos (Figura 28). Na modalidade nível 2 de lamas urbanas, a sua rápida mineralização terá originado quantidades excessivas de azoto, que não foi absorvido, sendo posteriormente arrastado através do solo, no final do ensaio, aumentando a concentração de nitrato nos lixiviados (Figura 24).

As plantas onde se aplicou o nível 2 de sulfato de amónio, considerado medianamente salino (Santos, 1983), acabaram por morrer, presumivelmente devido a problemas de toxicidade originados pela aplicação excessiva de azoto na forma amoniacal.

II.2.4.2. Concentração de azoto e de clorofila total nas folhas

O azoto é um elemento essencial na produção e na composição dos fotoassimilados, nomeadamente, nos pigmentos da clorofila total como referem Nielsen *et al.* (1995) e Bullock e Anderson (1998). A utilização do SPAD permitiu estimar a concentração foliar de azoto e de clorofila totais na espécie utilizada neste ensaio. Tal como Esposti *et al.* (2003) observaram em porta enxertos de citrinos, nomeadamente nos limoeiros 'Cravo' (*Citrus limonia* Osbeck) e 'Volkameriano' e nas tangerineiras 'Cleopatra' e 'Sunki' (*Citrus sunki* Flort. ex Tan.), em vaso e em estufa, os valores SPAD estiveram

positivamente correlacionados com a concentração foliar de azoto e de clorofila totais, indicando que o N pode ser monitorizado usando esta metodologia. Tumbo *et al.* (2002), utilizando uma cultura de milho verificaram boas correlações entre os valores SPAD e a concentração foliar de clorofila total. Do mesmo modo, Ichie *et al.* (2002) também verificaram correlações positivas entre os valores SPAD e a concentração de clorofila total em espécies florestais, mas com um coeficiente de determinação inferior entre os valores SPAD e a concentração foliar de azoto total. No entanto, estes autores utilizaram, nas mesmas folhas onde foi utilizado o SPAD 502, um outro dispositivo portátil de medida da concentração do azoto total, designado por Agriexpert PPW-3000, referindo a obtenção de melhores correlações entre os valores PPW-3000 e a concentração de azoto do que entre os valores PPW-3000 e a concentração de clorofila. Também Loh *et al.* (2002) determinaram melhores correlações entre os valores SPAD e a concentração foliar de clorofila total do que com a concentração foliar de azoto em *Ficus benjamina* L. e em choupos (*Populus deltoides* Marshall).

Quanto aos resultados obtidos neste ensaio, só a modalidade AN2 apresentou, durante e no final do ensaio, concentração foliar de azoto considerada óptima segundo Bellido e Garcia (1984). Todas as restantes modalidades apresentaram valores estimados abaixo do óptimo. Considerando a correlação SPAD vs. concentração foliar de azoto total (Figura 19), valores SPAD inferiores a 38-40 nas folhas da base da planta, significam carência daquele elemento e, conseqüentemente, pode ser necessário fazer aplicações de azoto via foliar, ou através da fertirrega.

II.2.4.3. Análise química dos lixiviados

A carga azotada que pode atingir as toalhas freáticas depende de diversos factores, nomeadamente, das quantidades de azoto aplicadas na cultura, da capacidade de absorção de azoto pelas plantas, do ciclo vegetativo, do tipo de fertilizantes, das condições edafoclimáticas, principalmente, temperatura, arejamento, pH, textura, entre outras, podendo a acção destes factores reflectir-se na quantidade de água que pode atingir a zona saturada do solo e na concentração de azoto existente nessa água.

Da análise química dos lixiviados verificou-se que a modalidade onde se aplicou o sulfato de amónio (AA1) apresentou a maior concentração de nitrato, simultaneamente, com um menor desenvolvimento das plantas, uma menor produção (Figura 14) e, conseqüentemente, uma menor extracção de azoto nos frutos, resultando numa acumulação maior de azoto no solo que, inicialmente sob a forma amoniacal, terá sofrido o processo de nitrificação, passando a nitrato. Este, quando do processo forçado de lixiviação, efectuado em todos os vasos no final do ensaio, acabou por ser arrastado já que não apresenta qualquer retenção física nem química no solo (Santos, 1983).

Comparando as modalidades onde se aplicou o mesmo material fertilizante, os lixiviados das modalidades do nível 2 de azoto apresentaram concentrações médias de nitrato superiores, comparativamente às modalidades de nível 1. Tal como se referiu em II.2.4.1., a eficiência de utilização do azoto foi muito baixa nas modalidades de nível 2, ficando o azoto disponível para ser arrastado em profundidade através do solo. As baixas eficiências de utilização de azoto estão associadas às aplicações excessivas daquele nutriente, acima das necessidades da cultura para a produção pretendida, e são uma das principais causas, senão a principal, da poluição dos solos e das águas subterrâneas pelo nitrato, estando de acordo com o observado por vários investigadores (Kross *et al.*, 1993; Díez *et al.*, 1994; McNeal *et al.*, 1995; Glendining *et al.*, 1996; Candela *et al.*, 1998; Känkänen *et al.*, 1998; Sembiring *et al.*, 1998; Sogbedji *et al.*, 2000; Neilsen e Neilsen, 2002).

Relativamente ao pH dos lixiviados, o menor valor de pH da modalidade onde se aplicou o sulfato de amónio (nível 1) foi resultado da reacção fisiológica ainda daquele adubo (Santos, 1983).

As concentrações do ião fosfato e do ião potássio nos lixiviados demonstraram, respectivamente, a solubilidade destes dois nutrientes: o primeiro, detectado em concentrações inferiores a 1 mg.L⁻¹, enquanto que o segundo em concentrações compreendidas entre os 10 e 90 mg.L⁻¹. O fósforo apresenta, em geral, um carácter estático nos solos (Santos, 1983). Para os valores de pH do solo, no início do ensaio, o fósforo existente estaria sob a forma de compostos bastante insolúveis como os fosfatos bi e tricálcicos (Santos, 1983). Relativamente à concentração de potássio nos lixiviados,

verificou-se que este nutriente ocorreu em maiores concentrações nas modalidades onde se obtiveram as menores produções, nomeadamente, nas modalidades AA1, CN, BU, e CC. O menor desenvolvimento vegetativo e a menor produção das plantas destas modalidades reflectiu-se numa menor absorção de potássio. Considerando a textura franco arenosa do solo, indicativa de uma fraca capacidade de adsorção dos catiões às partículas do solo, parte do potássio existente na solução do solo foi possivelmente arrastado quando se efectuou o processo forçado de lixiviação no final do ensaio.

II.2.4.4. Análise sumária do solo

Os valores médios de pH do solo, no final do ensaio, reflectiram a reacção fisiológica dos diferentes materiais utilizados. As lamas urbanas (Brito, 1986) e as lamas celulósicas (Cabral *et al.*, 1998), geralmente com características alcalinizantes, conferiram um aumento do pH do solo, quando comparado com o valor de pH inicial do mesmo. Pelo contrário, as cascas de citrinos e, principalmente, o sulfato de amónio provocaram um decréscimo daquele parâmetro.

Em todas as modalidades, a concentração média de matéria orgânica aumentou relativamente ao valor inicial existente no solo. As modalidades onde se aplicaram os resíduos das cascas de citrinos e do bagaço de uva, ambas nível 2, foram as que apresentaram maiores concentrações. Esta observação poderá estar associada não só às maiores quantidades aplicadas daqueles resíduos, como a uma menor taxa de mineralização dos mesmos devido a uma maior relação C/N destes, respectivamente de 47 e 30, comparativamente com a relação C/N das lamas urbanas (14) e das lamas celulósicas (11). Mazzarino *et al.* (1998) referem rápidas taxas de mineralização em incubações com lamas urbanas com relação C/N de 6, nos primeiros 30 dias, diminuindo depois, seguindo um modelo exponencial simples de 1ª ordem. Esta rápida mineralização da matéria orgânica é resultante da presença de materiais orgânicos de fácil degradação.

As concentrações médias de azoto total e de fósforo assimilável no solo, no final do ensaio, foram maiores nas modalidades onde se aplicaram os resíduos das cascas de citrinos e de bagaço de uva. Relativamente às concentrações mais elevadas de azoto total verificadas no solo, aqueles resíduos apresentavam, como foi referido, relações C/N de 47 e 30, respectivamente, sendo provável, tal como referem Glendinning *et al.* (1996) e Mahli *et al.* (1996), que tenham ocorrido fenómenos de imobilização daquele elemento por parte da microbiota do solo e, assim, o azoto ter permanecido em formas orgânicas, menos móveis e disponíveis para as plantas.

II.2.5. Algumas considerações

Considerando os resultados obtidos no ENSAIO 1, poder-se-ão tirar as seguintes ilações:

- tal como referem Brito (1986), Guerrero *et al.* (1995), Brito *et al.* (1997), Neilsen *et al.* (1997), Binder *et al.* (2002), entre outros, a utilização de alguns resíduos orgânicos pode manter o crescimento vegetativo e o nível produtivo das culturas. Neste ensaio, as plantas fertilizadas com as lamas urbanas e com as lamas celulósicas tiveram produções idênticas às plantas onde foi aplicado o nitrato de potássio em fertirrega.

- a análise química dos lixiviados mostrou que as modalidades onde se aplicaram os resíduos orgânicos, nomeadamente, as lamas celulósicas e os resíduos de bagaço de uva, apresentaram concentrações médias de nitrato inferiores. Sendo as cargas poluentes dependentes da quantidade de água que se infiltra através do perfil do solo e da concentração do poluente, quanto menor esta, menor será a poluição provocada. A ocorrência de elevadas concentrações de nitrato nos lixiviados parece ter estado associada ao tipo de material fertilizante e, especialmente, às baixas eficiências de utilização do azoto, como foi observado nas modalidades onde foi aplicado o nível 2 daquele nutriente. Baixas eficiências de utilização de azoto permitiram disponibilizar este elemento para outros processos como a lixiviação. Trindade *et al.* (1997) referem que, quando se aplicam compostos orgânicos às culturas, a disponibilidade de N é difícil de prever, podendo ocorrer a acumulação de

elevadas quantidades de nitrato na solução do solo, que podem posteriormente ser lixiviadas. Mesmo tendo em consideração esta dificuldade de previsão da mineralização do azoto, a utilização dos resíduos orgânicos, como estratégia de disponibilizar mais lentamente o azoto e, assim, permitir uma menor contaminação do solo e das águas subterrâneas, foi atingida com as lamas celulósicas, o bagaço de uva, as cascas de citrinos e as lamas urbanas (com estas, só no nível 1 de adubação azotada). Contudo, no caso das modalidades onde foram aplicados o bagaço de uva e as cascas de citrinos, os objectivos foram atingidos, mas à custa de produções significativamente inferiores às obtidas com as lamas, tanto urbanas como celulósicas. Dada a razão C/N da ordem de 30, no bagaço de uva, e de 47, nas cascas de citrinos, a mineralização do azoto destes compostos foi mais lenta, disponibilizando, no final do ensaio, menor quantidade de nitrato para ser lixiviado. No final do ensaio, as modalidades com aplicação de bagaço de uva e de cascas de citrinos foram as que apresentavam maiores teores de matéria orgânica e de azoto total no solo.

- a fertirrega (modalidades AN), ao permitir a aplicação do azoto repartidamente e em pequenas quantidades é uma estratégia eficiente no controlo das perdas daquele nutriente em profundidade. Conjuntamente com a aplicação das lamas celulósicas, a fertirrega foi a que mostrou, simultaneamente, os melhores resultados ao nível da produção e ao nível da concentração de nitrato nos lixiviados.

- relativamente à estratégia de utilizar as águas com concentrações elevadas de nitrato na rega das culturas, não foram obtidos resultados satisfatórios nem ao nível produtivo nem ao nível do controlo das perdas por lixiviação. Nas duas modalidades onde se aplicaram águas com concentração elevada de nitrato (CN1 e CN2), não foram atingidos os objectivos relativos à produção e, no caso da modalidade CN2 também não foram atingidos os objectivos quanto à redução da concentração do nitrato nos lixiviados. Nesta modalidade, a elevada condutividade eléctrica da água utilizada ($2,24 \text{ dS.m}^{-1}$), dificultou a absorção da mesma e dos nutrientes, resultando numa baixa eficiência de utilização do azoto. Esta parece ter sido a principal responsável pelas concentrações elevadas daquele nutriente na solução do solo que percolou abaixo do sistema radicular. Mesmo assim, a utilização de águas com elevadas concentrações de nitrato e a sua contabilização nas recomendações de fertilização poderá trazer duas vantagens: 1) a aplicação dessas águas nas culturas e a absorção do azoto pode ser vista como uma forma de diminuição da concentração daquele elemento, contribuindo, simultaneamente, 2) na diminuição dos custos relativos à fertilização. No entanto, deve ter-se atenção aos valores elevados de condutividades eléctrica destas águas, pois não é aconselhada a sua utilização em culturas sensíveis aos sais.

- a utilização do SPAD, como metodologia de estimar não destrutivamente a concentração de clorofila e a concentração de alguns elementos/compostos essenciais à produção da mesma (Nielsen *et al.*, 1995; Bullock e Anderson, 1998; Manetas *et al.*, 1998), permitiu avaliar a concentração foliar de azoto total da espécie em estudo, tendo-se calculado um limite abaixo do qual a planta se apresenta carenciada. A utilização do SPAD permite monitorizar, de uma forma rápida, o estado nutricional da cultura e decidir da necessidade de aplicação, ou não, do azoto. O SPAD permite optar por uma estratégia de aplicação de menores quantidades daquele nutriente e, em caso de carência, ajustar, sem prejuízo para a cultura, a adubação azotada por via de aplicações foliares, ou por fertirrega. Considerando a mais lenta disponibilização do azoto pelos resíduos orgânicos, que pode estar desfasada, momentaneamente, da procura pela planta, a utilização do SPAD também permite avaliar e decidir rapidamente a necessidade de aplicar azoto em situações de carência. No entanto, não será demais salientar que as medições SPAD não devem ser utilizadas para fazer estimativas precisas de quanto fertilizante azotado é necessário aplicar, num dado momento do ciclo vegetativo da cultura, ou que quantidade de azoto pode ser necessária aplicar na cultura seguinte.

- na zona vulnerável de Faro, onde as concentrações de nitrato, para águas destinadas ao consumo humano, têm estado muito acima dos valores permitidos pela legislação (Guerrero, 1996; DRAOT – Algarve, <http://www.dra-alg.min-amb.pt>), a fitorremediação dessas águas, sem o prejuízo de perdas de produção, terá que ser feita com a utilização de cultivares tolerantes e/ou resistentes à salinidade. Relativamente ao sistema intensivo de produção hortícola, com utilização do solo, como suporte e fornecimento da água e dos nutrientes às plantas, a rega e/ou fertirrega localizadas são as melhores alternativas no que se refere à aplicação daqueles factores de produção, respectivamente. A aplicação

de resíduos e/ou compostos orgânicos antes da plantação e instalação das culturas pode funcionar como fitorremediação desses materiais, contribuindo na redução da quantidade de fertilizante mineral a aplicar, com a conseqüente redução nos custos da exploração. Na aplicação de compostos orgânicos com razões C/N baixas e que tendem a mineralizar o azoto mais rapidamente, a utilização de inibidores de nitrificação (Prasad e Power, 1995) pode evitar ou atrasar a formação do nitrato e estender a disponibilidade do azoto, para as plantas, por um período maior.

II.3. ENSAIO 2 - Estudo da aplicação de resíduos e compostos orgânicos, adubos e água com concentração elevada de nitrato em cultura de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill.)

Ensaio com a aplicação de resíduos e compostos orgânicos, adubos e água com concentração elevada de nitrato numa cultura de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill.) realizado em vaso, numa estufa de vidro do Centro de Desenvolvimento de Ciências e Técnicas de Produção Vegetal (CDCTPV) da Universidade do Algarve, no *Campus* de Gambelas.

Resumo

Foram aplicados resíduos e compostos comerciais orgânicos, adubos e águas com concentração elevada de nitrato numa cultura de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill.) realizada em vaso e em estufa. Foi avaliado o crescimento vegetativo das plantas, através do registo da sua altura; foram registados a produção e o número de frutos; foram determinadas e avaliadas a concentração mineral dos frutos e a extracção de azoto destes, as concentrações de azoto e de clorofila total nas folhas, a análise química do solo e dos lixiviados. Efectuou-se uma adubação em macronutrientes principais com 2,0g N, 1,3g P_2O_5 e 4,4g K_2O por planta. Nas modalidades com aplicação de fertilizantes inorgânicos foram utilizados um adubo amoniacal (AA) e um adubo de libertação controlada (ALC), ambos de fundo. A fertilização orgânica foi realizada com a aplicação de lamas celulósicas (LC), de um composto comercializado com a designação de Guano Sansão (SA) e um outro composto comercializado com a designação de Setsolos (RSU). Numa modalidade foi utilizada água com concentração elevada de nitrato (CN), na rega das plantas, não se aplicando qualquer adubo azotado. Noutra modalidade não se aplicou qualquer fertilizante azotado (SN). O solo utilizado foi o da camada superficial de um solo litólico não-húmico de arenitos grosseiros (Vt) (SROA, 1970); um Arenossolo háplico, segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998). O solo tinha um valor inicial de pH de 7,7, uma concentração de matéria orgânica de 0,35% e níveis baixos de azoto e muito baixos de P_2O_5 e de K_2O .

Foram medidos os valores SPAD nas folhas e determinadas as relações entre este parâmetro e a concentração foliar de clorofila e de azoto totais.

No solo foram avaliados alguns parâmetros químicos: o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações da matéria orgânica, de azoto total, de fósforo e de potássio assimiláveis.

Os resultados referentes ao crescimento vegetativo e à produção mostraram diferenças significativas entre modalidades.

Foram determinadas as concentrações de vários elementos nutritivos nos frutos e as quantidades extraídas de azoto pelos mesmos. Verificaram-se diferenças significativas entre as concentrações médias de N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn e Cu. A modalidade AA foi a que apresentou frutos com maior concentração média de azoto.

Determinaram-se as concentrações médias de Cd, Cr, Ni e Pb nos frutos. Não foram detectados vestígios de Cd.

Parâmetros como o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações de nitrato, fosfato, potássio, cobre, zinco, cádmio, crómio, níquel e chumbo foram também determinados nas amostras dos lixiviados. Verificaram-se diferenças significativas entre as concentrações médias de nitrato: as amostras dos lixiviados das modalidades onde se aplicaram o adubo amoniacal, o adubo de libertação controlada e os resíduos sólidos urbanos compostados apresentaram as concentrações médias de nitrato mais elevadas. Não foi observada contaminação dos lixiviados por metais pesados.

II.3.1. Objectivos

Neste ensaio estabeleceram-se os seguintes objectivos:

- estudar a resposta da cultura de tomate à aplicação de resíduos/compostos comerciais orgânicos e de adubos;
- comparar a eficiência de utilização de azoto pela cultura com a aplicação dos diferentes resíduos/compostos, adubos e águas com concentração elevada de nitrato;
- avaliar a utilização de água com concentração elevada de nitrato na rega da cultura sem a aplicação de qualquer fertilização azotada;
- avaliar a concentração de nitrato e de metais pesados nos lixiviados de cada uma das modalidades estudadas.

Outro objectivo em estudo foi o de avaliar uma metodologia rápida e não destrutiva para estimar a concentração foliar de azoto e de clorofila totais através das correlações dos valores do SPAD com aqueles parâmetros.

II.3.2. Material e métodos

Foi realizada uma aplicação equivalente a 2,0g N, 1,3g P₂O₅ e 4,4g K₂O numa cultura de tomate [*Lycopersicon esculentum* Mill.), cultivar 'FA 179' (Brilhante) (Long life), utilizando resíduos orgânicos e adubos. Foram consideradas as seguintes extracções da cultura (Fonte: HAZERA, Israel; <http://www.hazera.co.il>):

- N: 425 kg.ha⁻¹
- P₂O₅: 275 kg.ha⁻¹ (em estufa; produção esperada de 160 t.ha⁻¹)
- K₂O: 935 kg.ha⁻¹

O ensaio foi realizado em vaso (n=21), em estufa, com três réplicas por modalidade, casualizado e teve a duração de 4 meses (início de Abril a finais de Julho de 1998). Utilizou-se um solo representativo da região – solo litólico não-húmico de arenitos grosseiros (Vt) (SROA, 1970); um Arenossolo háplico, segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998). Na Tabela 25 apresentam-se os resultados da análise sumária efectuada no solo utilizado no ensaio.

Tabela 25. Análise sumária do solo utilizado no ensaio com cultura de tomate

pH	CE (dS.m ⁻¹)	M.O. (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹ solo)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹ solo)
7,66	0,15	0,35 (*)	0,06 (**)	23,44 (*)	17,97 (*)
Textura: Arenoso (argila: 4%; limo: 5%; areia: 91%)					

(*) - muito baixo; (**) - baixo

Os resíduos orgânicos aplicados foram:

- um composto orgânico comercializado sob a designação de Guano Sansão (**SA**), produzido e distribuído pelos Adubos de Portugal (ADP);
- um composto orgânico comercializado sob a designação de Setsolos (**RSU**), produzido pela KOCH-TRUSET de Portugal;
- lamas celulósicas (**LC**), resultantes do tratamento secundário da fábrica de papel da Soporcel, em Setúbal.

A Tabela 26 apresenta a caracterização química do Sansão, do Setsolos e das lamas celulósicas. Relativamente às concentrações de Cu, de Zn e de metais pesados analisados nestes compostos – Cd, Cr, Ni e Pb –, apresentam-se, também, para efeitos comparativos, os Valores-Limite de concentração permitida para aqueles elementos em lamas urbanas (resultantes do tratamento das águas residuais) destinadas à agricultura e que estão fixados pela Portaria n.º 176/96, que conjuntamente com o Decreto-Lei n.º 446/91, de 22 de Novembro, transpõem a regulamentação comunitária relativa à utilização de lamas na agricultura (Directiva 86/278/CEE, de 12 de Junho).

Aplicaram-se dois adubos, nomeadamente, um adubo amoniacal (**AA**) - sulfato de amónio, 20,5 % de azoto - e um adubo de libertação controlada (**ALC**) - Osmocote 5-6 M (meses), 15:10:12 + 2 Mg. O adubo de libertação controlada possuía teores de azoto da ordem dos 7,9% na forma nítrica e 7,1% na forma amoniacal e os seguintes tempos de libertação segundo as respectivas temperaturas do solo (Fonte: SCOTTS EUROPE B.V., Holanda, <http://www.scottscsco.nl>):

- 6 a 7 meses, para temperaturas do solo de 16 °C;
- 5 a 6 meses, para temperaturas do solo de 21 °C;
- 3 a 4 meses, para temperaturas do solo de 31 °C.

Todos os resíduos/compostos orgânicos e adubos utilizados foram aplicados em adubação de fundo. Realizaram-se, também, mais duas modalidades: uma, onde se utilizou uma água com concentração elevada de nitrato na rega (**CN** com 140 mg.L⁻¹ de NO₃⁻) e outra, sem a aplicação de qualquer fertilizante azotado (**SN**).

Para os cálculos das quantidades a aplicar de materiais orgânicos e adubos, foram admitidos coeficientes de utilização do N, do P₂O₅ e do K₂O provenientes dos adubos de 50, 20 e 45%, respectivamente; uma taxa de mineralização da matéria orgânica de 50%, nas modalidades onde se aplicaram os resíduos e compostos orgânicos e um ciclo cultural com duração de 4 meses. Os vasos tinham um volume de 9L, com uma área aproximada de 0,045 m². Para o adubo de libertação controlada foi admitido um coeficiente de utilização de 67% (Fonte: SCOTTS EUROPE B.V., Holanda, <http://www.scottscsco.nl>).

Tabela 26. Composição físico-química dos resíduos orgânicos utilizados no ensaio (m.s.)

Resíduos	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	C org (%)	C/N	N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)
Sansão	6,3	6,4	37,9	21,98	10	2,2	2,0	1,5
Setsolos	7,8	8,3	37,4	21,69	13	1,7	1,7	1,8
Lamas celulósicas	6,6	4,7	72,8	42,23	10	4,2	3,7	0,2
Resíduos	Ca (%)	Mg (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)
Sansão	1,74	2700	3300	153	151	2500	37	1000
Setsolos	6,18	6200	4400	399	342	2500	876	1000
Lamas celulósicas	9,70	1500	2300	306	64	2500	13	1000
Resíduos	Cd (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)
Sansão	0	20	14	1000	25	300	130	750
Setsolos	0	20	30	1000	121	300	167	750
Lamas celulósicas	0	20	19	1000	107	300	19	750

(*) – Valores permitidos para a concentração de metais pesados nas lamas urbanas para utilização na agricultura como fertilizantes (Portaria n.º 176/96)

As quantidades de Sansão, de Setsolos, de lamas celulósicas e de sulfato de amónio foram aplicadas de forma a satisfazer metade da quantidade total de azoto a aplicar, durante o período cultural considerado. A outra metade foi veiculada por fertirrega, com a utilização de um fertilizante ternário solúvel em água: o Hakaphos 15:05:30, da BASF. A fertirrega foi feita em 5 momentos com uma dotação de 250 mL cada. A concentração da solução fertilizante foi de 6 g.L⁻¹ do adubo. Admitiu-se um coeficiente de utilização de 100% para o adubo aplicado na fertirrega. Nas modalidades **ALC**, **CN** e **SN** não foi efectuada a fertirrega acima mencionada.

Para satisfazer as restantes necessidades de P₂O₅ e K₂O foram utilizados o Superfosfato 18% e o Sulfato de potássio, respectivamente, em adubação de fundo (Tabela 27).

A dotação de rega foi controlada de forma a manter o solo à capacidade de campo, ou próximo desta, aplicando-se quantidades iguais em todas as modalidades. Houve sempre o cuidado de se evitar a drenagem/lixiviação nos vasos.

A Tabela 28 apresenta a composição química das águas utilizadas na rega da modalidade CN e restantes modalidades.

Tabela 27. Quantidades de resíduos e de adubos aplicados por modalidade

Modalidade	Resíduos (g.planta ⁻¹)	Sulfato de amônio (g.planta ⁻¹)	ALC (*) (g.planta ⁻¹)	Superfosfato 18% (g.planta ⁻¹)	Sulfato de potássio (g.planta ⁻¹)	Hakaphos 15:05:30 (n.º regas) 6 g.L ⁻¹ (250 mL)
AA	-	9,7	-	25,7	9,6	5
ALC	-	-	20,0	-	12,2	-
CN	-	-	-	36,1	19,6	-
LC	141	-	-	16,0	9,4	5
RSU	348	-	-	14,6	5,6	5
SA	267	-	-	17,4	6,9	5
SN	-	-	-	36,1	19,6	-

(*) - OSMOCOTE 5-6 M, 15:10:12 + 2 Mg (ciclo cultural: 4 meses ⇒ Coeficiente de utilização do azoto veiculado pelo adubo = 67%, Fonte: SCOTTS EUROPE B.V., Holanda, <http://www.scottscsco.nl>)

Tabela 28. Composição química da água utilizada na modalidade CN e da água de rega utilizadas nas restantes modalidades

Águas de rega	pH	CE (dS.m ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	K ⁺ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)
CN	7,61	1,30	140	0,10	2,00	4,0	200	335
Restantes modal.	7,68	0,89	5	0,00	0,15	2,0	32	366

II.3.3. Resultados

II.3.3.1. Crescimento vegetativo

A Figura 30 apresenta a evolução da altura média das plantas de tomate ao longo do tempo. Não se registaram diferenças significativas ($p > 0,05$) ao longo do ciclo vegetativo, à excepção nas 5^a e 6^a datas de amostragem. No final do ensaio, as plantas onde se registaram as maiores alturas foram aquelas onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (RSU) e o adubo de libertação controlada (ALC) com um valor médio idêntico, mas sem diferenças significativas comparativamente com as restantes modalidades.

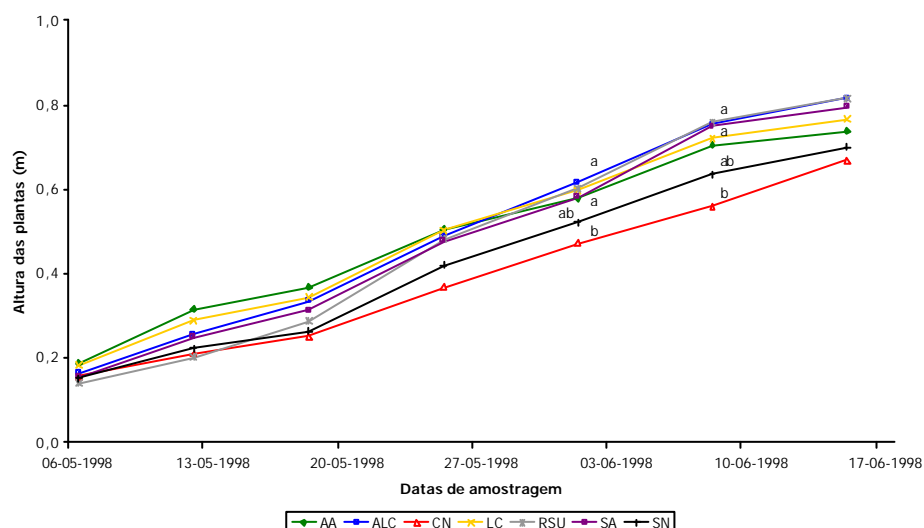


Figura 30. Evolução do crescimento vegetativo da cultura de tomate (altura média das plantas em cm). A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.3.3.2. Produção por planta

O número médio de frutos ($p=0,097$) e a produção ($p=0,301$) não registaram diferenças significativas (Figura 31). Na modalidade onde se utilizou a água contendo concentração elevada de nitrato (CN), registou-se a produção mais baixa, com decréscimo aproximado, para a modalidade RSU, da ordem de 66%.

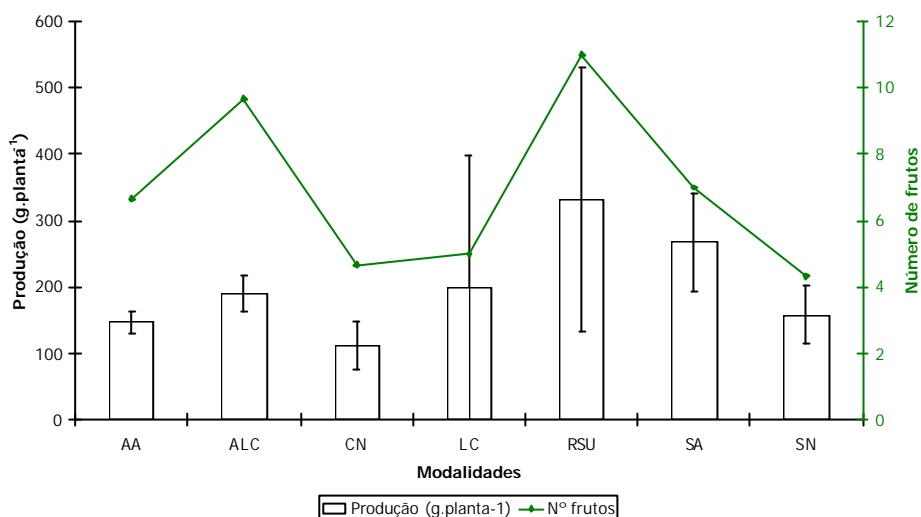


Figura 31. Valores da produção (média \pm desvio padrão) da cultura de tomate

II.3.3.3. Análise química dos frutos

II.3.3.3.1. Macronutrientes principais

A Figura 32 apresenta as concentrações médias de azoto, fósforo e potássio nos frutos. A concentração média de N foi significativamente diferente ($p<0,001$) entre as modalidades ensaiadas. A concentração de N nos frutos oscilou entre 1,1 (SN) e 2,4 % (AA). A modalidade onde não se aplicou qualquer adubação azotada (SN) apresentou uma percentagem de azoto nos frutos significativamente mais baixa, quando comparada com as restantes.

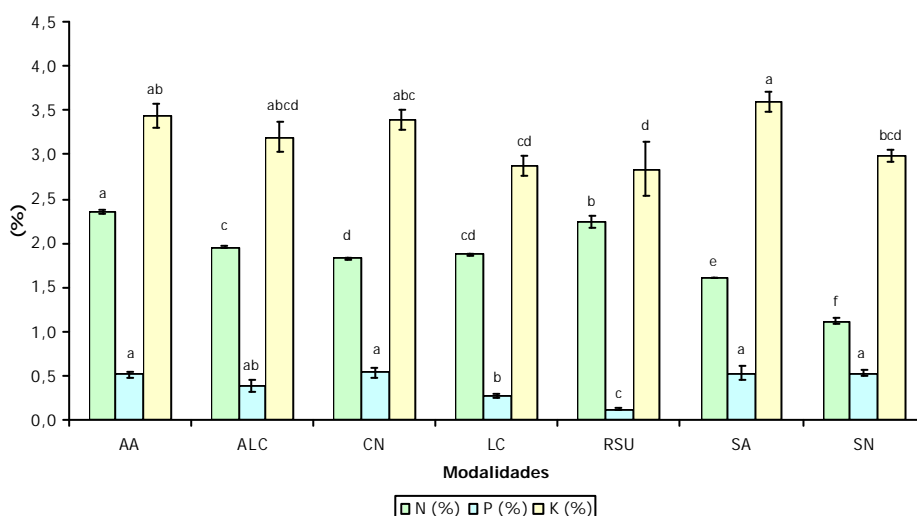


Figura 32. Análise química dos frutos da cultura de tomate: concentração de azoto, fósforo e potássio (m.s.) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Relativamente à concentração média de P verificaram-se também diferenças significativas entre modalidades ($p < 0,001$). Verificou-se que os frutos com concentrações menores naquele elemento foram produzidos pelas plantas onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (Setsolos – RSU). A concentração média de P oscilou entre 0,12 (RSU) e 0,53 % (CN); entre as modalidades CN, SN, SA, AA e ALC não ocorreram diferenças significativas, contudo apresentaram diferenças significativas relativamente às modalidades LC e RSU.

A concentração média de K nos frutos foi significativamente diferente ($p < 0,05$), oscilando entre 2,8 (RSU) e 3,6 % (SA).

II.3.3.3.2. Cálcio, magnésio e ferro

A Tabela 29 apresenta as concentrações médias de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e ferro (Fe) nos frutos de tomate. A concentração de Ca não apresentou diferenças significativas ($p = 0,108$) entre as diferentes modalidades e oscilou entre 0,12 (CN) e 0,21% (SA). Relativamente à concentração de Mg ($p < 0,001$) e de Fe ($p < 0,01$), verificaram-se diferenças significativas entre as diferentes modalidades. A concentração de Mg oscilou entre 0,13 (AA) e 0,20% (SA); já a concentração de Fe oscilou entre 28 (AA) e 140 mg.kg^{-1} (RSU).

Tabela 29. Análise química dos frutos: concentração de cálcio, magnésio e ferro (m.s.) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	Ca (%)		Mg (%)		Fe (mg.kg^{-1})			
AA	0,13	$\pm 0,001$	0,13	e	$\pm 0,004$	28	c	± 28
ALC	0,19	$\pm 0,076$	0,17	c	$\pm 0,007$	113	ab	± 35
CN	0,12	$\pm 0,003$	0,18	bc	$\pm 0,007$	70	bc	± 7
LC	0,14	$\pm 0,005$	0,16	d	$\pm 0,005$	41	c	± 34
RSU	0,16	$\pm 0,011$	0,19	ab	$\pm 0,011$	140	a	± 51
SA	0,21	$\pm 0,064$	0,20	a	$\pm 0,008$	54	c	± 5
SN	0,20	$\pm 0,060$	0,17	cd	$\pm 0,005$	41	c	± 1

II.3.3.3.3. Manganês, zinco e cobre

Na Tabela 30 apresentam-se as concentrações médias de manganês (Mn), de zinco (Zn) e de cobre (Cu) nos frutos de tomate. Não se verificaram diferenças significativas na concentração de Mn ($p = 0,166$), oscilando entre 11 (LC) e 19 mg.kg^{-1} (SN). As concentrações de Zn ($p < 0,001$) e de Cu ($p < 0,05$) apresentaram diferenças significativas entre as modalidades ensaiadas, oscilando entre 30 (CN) e 43 mg.kg^{-1} (RSU) e 7 (SN e CN) e 31 mg.kg^{-1} (LC), respectivamente.

Tabela 30. Análise química dos frutos: concentração de manganês, zinco e cobre (m.s.) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	Mn (mg.kg^{-1})		Zn (mg.kg^{-1})		Cu (mg.kg^{-1})			
AA	18	$\pm 0,6$	36	abc	$\pm 0,0$	16	ab	$\pm 11,0$
ALC	17	$\pm 3,0$	40	ab	$\pm 9,5$	10	b	$\pm 3,5$
CN	13	$\pm 0,6$	30	c	$\pm 1,0$	7	b	$\pm 0,6$
LC	11	$\pm 10,5$	32	c	$\pm 3,5$	31	a	$\pm 19,0$
RSU	13	$\pm 0,6$	43	a	$\pm 1,5$	13	b	$\pm 1,5$
SA	12	$\pm 0,6$	33	bc	$\pm 3,0$	19	ab	$\pm 0,6$
SN	19	$\pm 0,6$	21	d	$\pm 1,0$	7	b	$\pm 2,0$

II.3.3.3.4. Metais pesados: cádmio, crómio, níquel e chumbo

A Tabela 31 apresenta a concentração de metais pesados nos frutos.

Tabela 31. Análise química dos frutos: metais pesados, concentração de Cd, Cr, Ni e Pb (m.s.) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	Cd (mg.kg ⁻¹)		Cr (mg.kg ⁻¹)		Ni (mg.kg ⁻¹)		Pb (mg.kg ⁻¹)			
	n.d.	-								
AA	n.d.	-	8	b	$\pm 3,0$	1	ab	$\pm 1,0$	5	$\pm 0,0$
ALC	n.d.	-	15	a	$\pm 1,5$	0	b	$\pm 0,0$	8	$\pm 0,6$
CN	n.d.	-	7	b	$\pm 2,0$	3	a	$\pm 2,0$	1	$\pm 0,6$
LC	n.d.	-	0	c	$\pm 0,0$	1	ab	$\pm 1,0$	15	$\pm 14,5$
RSU	n.d.	-	7	b	$\pm 1,0$	2	ab	$\pm 1,0$	7	$\pm 3,5$
SA	n.d.	-	1	c	$\pm 0,6$	0	b	$\pm 0,0$	15	$\pm 10,5$
SN	n.d.	-	6	b	$\pm 1,0$	1	ab	$\pm 1,0$	4	$\pm 4,0$

n.d. – não detectado

As concentrações médias de cádmio (Cd), crómio (Cr), níquel (Ni) e chumbo (Pb) determinadas nos frutos apresentam-se na Tabela 31. O Cd não foi detectado. As concentrações de Ni ($p < 0,05$) e Cr ($p < 0,001$) foram significativamente diferentes entre modalidades, oscilando entre 0 (ALC e SA) e 3 mg.kg⁻¹ (CN) e entre 0 (LC) e 15 mg.kg⁻¹ (ALC), respectivamente. Relativamente ao Pb não se verificaram diferenças significativas ($p = 0,197$) entre as modalidades ensaiadas. A concentração deste elemento oscilou entre 1 (CN1) e 15 mg.kg⁻¹ (LC e SA).

II.3.3.3.5. Azoto extraído pelos frutos

A quantidade média de azoto extraída pelos frutos (Figura 33) oscilou, não significativamente ($p = 0,137$), entre 0,14 (SN) e 0,60 (RSU). As modalidades RSU, SA e LC foram, por ordem decrescente, as modalidades onde se determinaram as maiores quantidades de azoto extraído pelos frutos; relativamente à produção, aquela ordem manteve-se semelhante, à excepção entre as modalidades SA e LC.

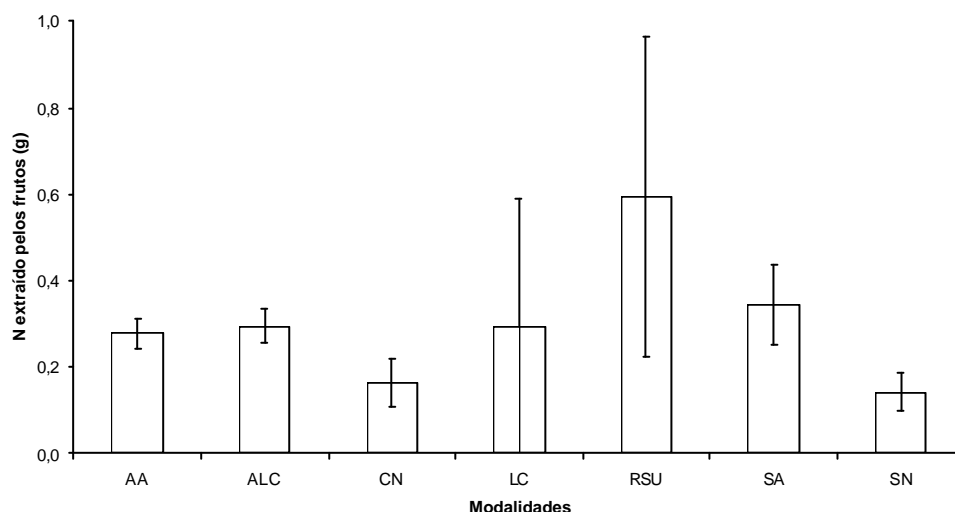


Figura 33. Quantidade de azoto extraído (g.planta⁻¹ de N) pelos frutos (tomate) (média desvio \pm padrão)

A percentagem média de azoto extraído pelos frutos (Figura 34) oscilou, também sem diferenças significativas ($p = 0,103$), entre 8,2 (CN) e 29,7 % (RSU).

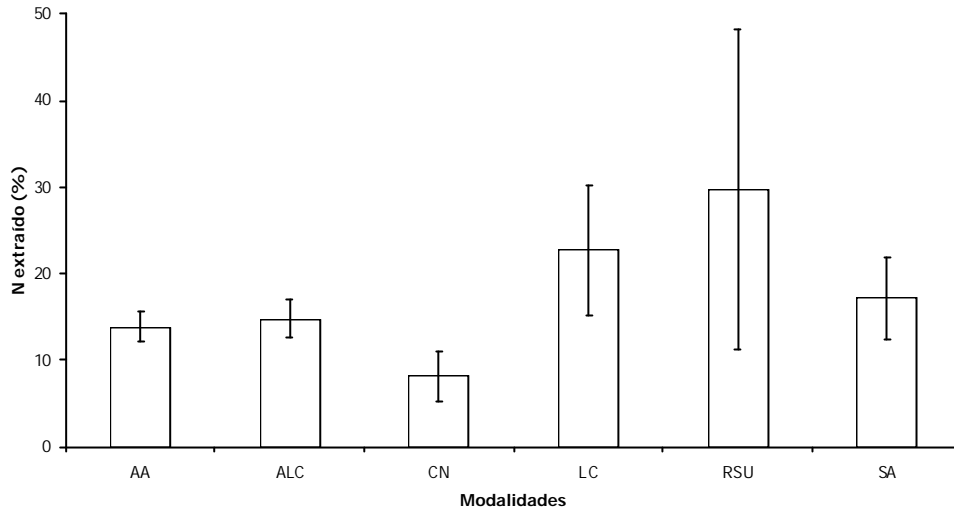


Figura 34. Percentagem de azoto extraído pelos frutos (tomate) - N aplicado = 2,0 g.planta⁻¹ (média desvio ± padrão).

II.3.3.4. Concentrações estimadas de azoto e de clorofila total nas folhas

Nas Figuras 35 e 36 apresentam-se as curvas de calibração entre os valores SPAD e a concentração de azoto total (%) e entre os valores SPAD e a concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) nas folhas da cultura de tomate, respectivamente. Na calibração do SPAD com a concentração foliar de azoto total obteve-se uma correlação altamente significativa ($p < 0,001$) com um $R^2 = 0,7777$. Na calibração do SPAD com a concentração foliar de clorofila total obteve-se, também, uma correlação altamente significativa ($p < 0,001$) com um $R^2 = 0,7109$.

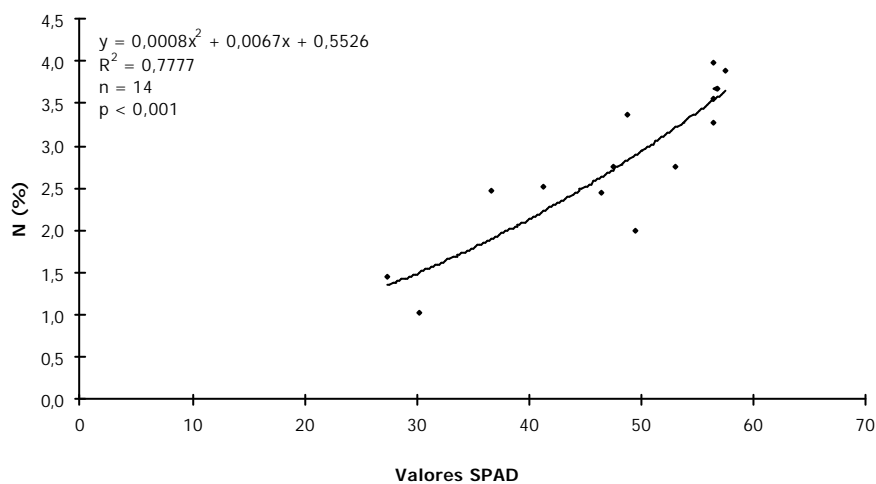


Figura 35. Curva de calibração entre os valores SPAD e a concentração de azoto total (%) em folhas de tomate

À exceção do 1º momento de amostragem ($p = 0,443$), a concentração média de azoto total nas folhas de tomateiro, estimada através da determinação dos valores SPAD, foi significativamente diferente ($p < 0,001$) nas modalidades ensaiadas. Aquele parâmetro variou entre 1,6 (modalidade SN) e 3,9 % de N (na modalidade AA) entre as diferentes modalidades ao longo de todo o ensaio (Figura 37). No final do ensaio, verificou-se que a modalidade ALC apresentou a maior concentração de azoto estimada nas folhas, contudo não diferindo significativamente da concentração de azoto estimada nas modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas (LC), o sulfato de amónio (AA) e o Sansão (SA).

A concentração de azoto estimada nas folhas da modalidade ALC diferiu significativamente das modalidades RSU, CN e SN. A concentração de azoto estimada nas folhas, desta última modalidade, foi significativamente diferente de todas as outras modalidades ensaiadas.

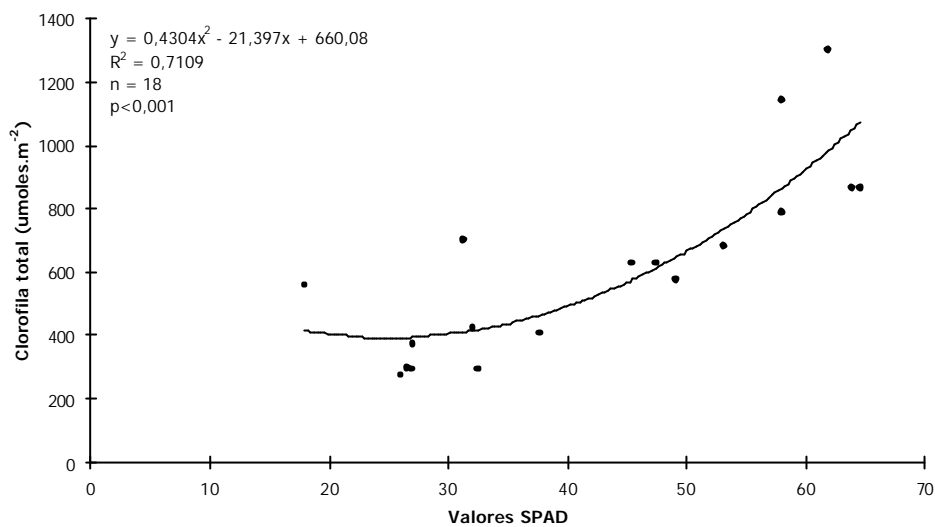


Figura 36. Curva de calibração entre os valores SPAD e a concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) em folhas de tomate

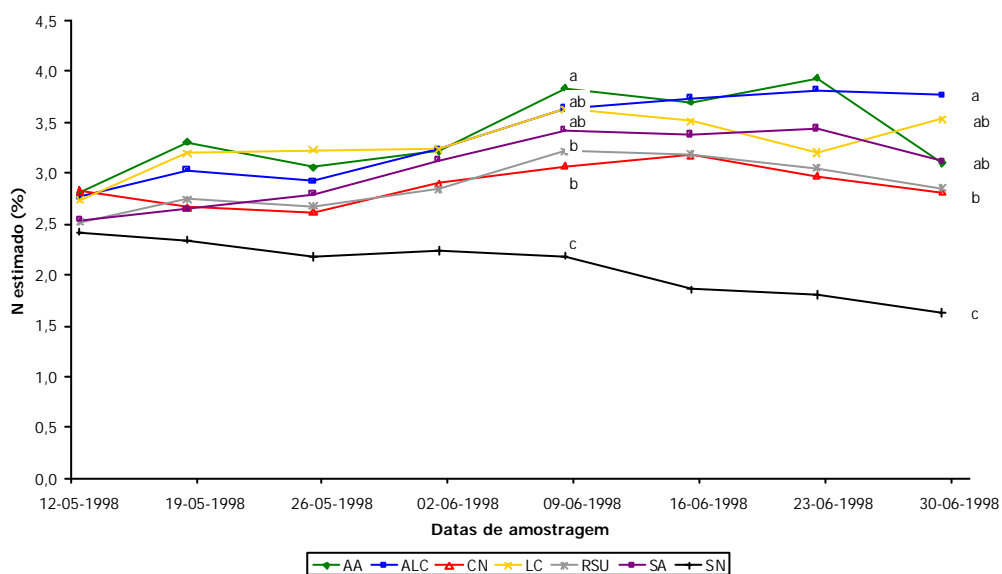


Figura 37. Evolução da concentração média de azoto (%) estimada através da determinação do SPAD, em folhas de tomateiro ao longo do ensaio. A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Os valores médios da concentração de clorofila total estimada nas folhas de tomateiro ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) ao longo do tempo apresentam-se na Figura 38. Tal como foi observado para a concentração foliar de azoto, à excepção do 1º momento de amostragem ($p=0,447$), a concentração média de clorofila total nas folhas, estimada através da determinação dos valores SPAD, foi significativamente diferente ($p<0,001$) nas modalidades ensaiadas. No final do ensaio, a concentração média de clorofila total nas folhas das plantas das modalidades ALC, LC, SA e AA, não diferiu significativamente entre si, contudo foi significativamente diferente da modalidade SN; do mesmo modo a concentração de clorofila total nas folhas da modalidade ALC foi estatisticamente diferente das folhas das plantas das modalidades RSU e CN.

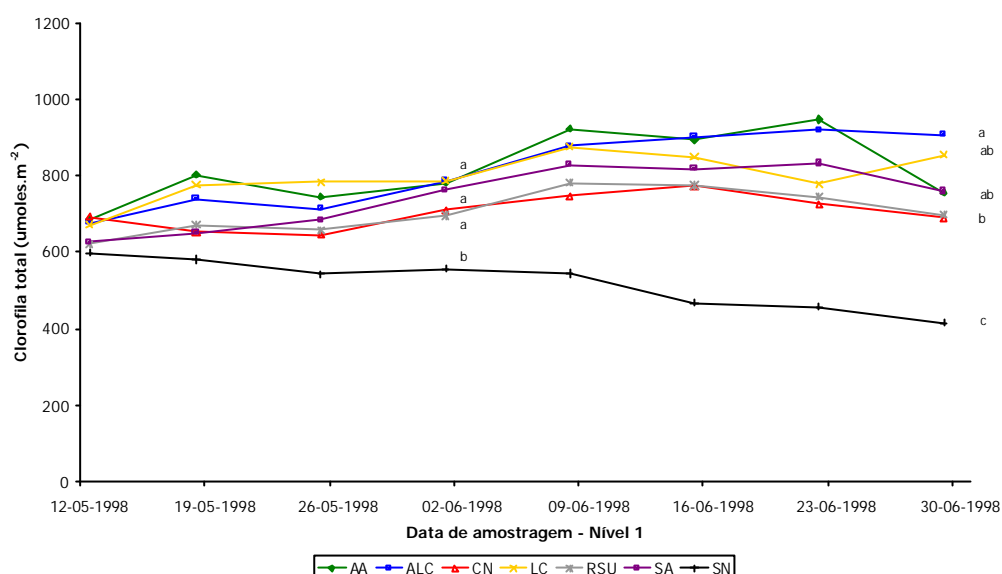


Figura 38. Evolução da concentração média de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) estimada pelos valores SPAD, em folhas de tomateiro ao longo do ensaio. A análise estatística está apresentada em duas datas. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.3.3.5. Análise físico-química dos lixiviados

II.3.3.5.1. pH e condutividade eléctrica

O valor médio de pH, determinado nos lixiviados das diferentes modalidades, oscilou significativamente ($p < 0,01$) entre 5,5 e 7,5 (AA e RSU, respectivamente). Registaram-se diferenças significativas entre os valores médios de pH das modalidades RSU, LC, ALC e SA que foram significativamente superiores ao pH das modalidades CN e AA (Figura 39).

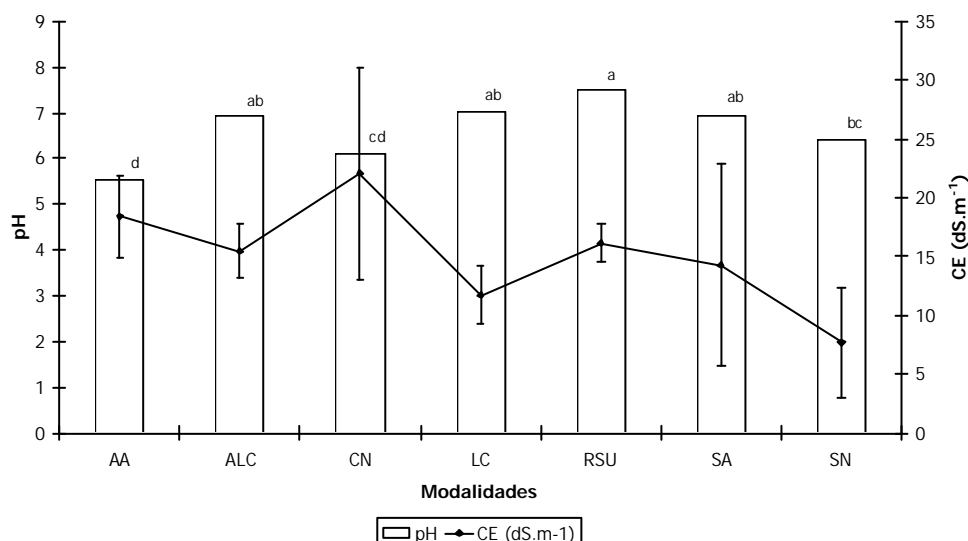


Figura 39. Valores médios de pH e condutividade eléctrica (dS.m^{-1}) dos lixiviados. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Os valores médios da condutividade eléctrica dos lixiviados não apresentaram diferenças significativas entre si ($p = 0,104$) (Figura 39). Os valores médios da condutividade eléctrica oscilaram entre 7,7 (SN) e 22,1 dS.m^{-1} (CN).

II.3.3.5.2. Nitrato

Observaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração média de nitrato entre as modalidades ensaiadas, oscilando entre 39 (SN) e 463 mg.L^{-1} NO_3^- (RSU) (Figura 40). Verificaram-se, diferenças significativas entre a modalidade RSU e as modalidades LC e CN. A concentração de nitrato na modalidade SN (sem adubação azotada) foi a mais baixa e significativamente diferente das modalidades onde foram aplicados o adubo de libertação controlada, o adubo amoniacal e o composto comercial de resíduos sólidos urbanos.

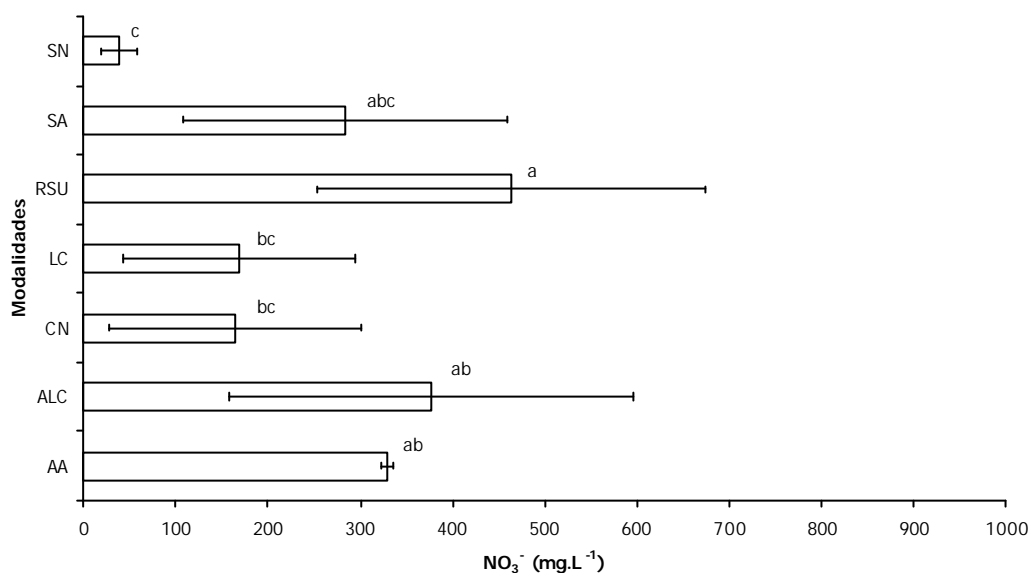


Figura 40. Concentração de nitrato (mg.L^{-1}) (média \pm desvio padrão) nos lixiviados de cada uma das modalidades do nível 1.

II.3.3.5.3. Fosfato, potássio, cobre e zinco

Na Tabela 32 apresentam-se as concentrações médias de outros nutrientes analisados nos lixiviados. Relativamente à concentração média do ião fosfato nos lixiviados, verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,01$) entre modalidades. A concentração média deste ião oscilou entre 5,8 mg.L^{-1} (ALC) e 629,6 mg.L^{-1} de PO_4^{3-} (AA). Entre esta modalidade e a CN (523,7 mg.L^{-1}) não ocorreram diferenças significativas, mas a primeira foi diferente significativamente das restantes modalidades.

Quanto ao potássio, observou-se a ocorrência de elevadas concentrações deste ião nos lixiviados, mas as concentrações médias de K nos lixiviados das modalidades ensaiadas não foram significativamente diferentes entre si ($p = 0,087$), oscilando entre 643,3 (SN) e 1640,0 mg.L^{-1} (CN).

Avaliando a concentração de potássio e a condutividade eléctrica dos lixiviados observou-se que aproximadamente 83% da variação da CE dos lixiviados parece ter sido devido ao ião potássio, como se demonstra pelo modelo de regressão proposto na Figura 41 ($R^2 = 0,8353$; $n = 21$), no qual se pode observar uma relação directa, altamente significativa ($p < 0,001$), entre aqueles dois parâmetros.

As concentrações médias de cobre nos lixiviados apresentaram diferenças significativas ($p < 0,001$) entre modalidades. Não ocorreram diferenças significativas entre a maioria das modalidades ensaiadas, à excepção daquelas onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (RSU), que apresentou uma concentração média de cobre significativamente superior à das restantes modalidades.

As concentrações médias de zinco nos lixiviados apresentaram diferenças significativas ($p < 0,01$). Também não se verificaram diferenças significativas entre a maioria das modalidades, à excepção das modalidades onde se aplicaram os adubos: as concentrações médias de zinco entre as modalidades AA e ALC não diferiram entre si, mas as concentrações médias de zinco nos lixiviados destas duas modalidades foram significativamente mais elevadas do que as das restantes modalidades.

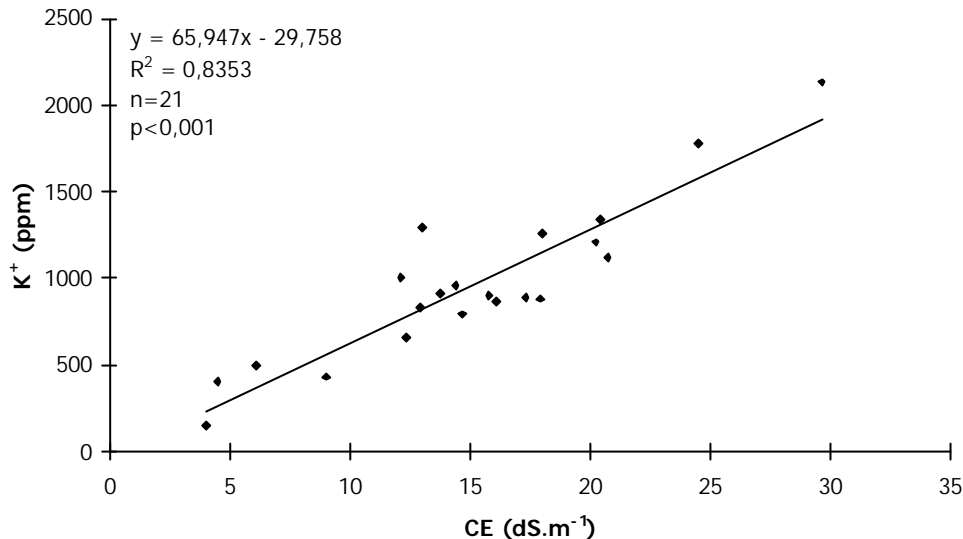


Figura 41. Relação entre a condutividade eléctrica (dS.m^{-1}) e a concentração de potássio (mg.L^{-1}) nos lixiviados.

Tabela 32. Análise química dos lixiviados: concentração de fosfatos, potássio, cobre e zinco (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	K (mg.L^{-1})	Cu (mg.L^{-1})	Zn (mg.L^{-1})
AA	629,6 a $\pm 167,9$	1096,7 $\pm 126,6$	0,043 b $\pm 0,006$	0,78 a $\pm 0,444$
ALC	5,8 c $\pm 2,7$	863,3 $\pm 30,6$	0,075 b $\pm 0,024$	0,58 a $\pm 0,142$
CN	523,7 ab $\pm 392,8$	1640,0 $\pm 573,0$	0,026 b $\pm 0,012$	0,08 b $\pm 0,036$
LC	31,4 c $\pm 20,7$	666,7 $\pm 240,1$	0,078 b $\pm 0,093$	0,11 b $\pm 0,084$
RSU	9,0 c $\pm 5,6$	856,7 $\pm 58,6$	0,574 a $\pm 0,031$	0,24 b $\pm 0,071$
SA	36,7 c $\pm 29,0$	1000,0 $\pm 521,2$	0,098 b $\pm 0,084$	0,13 b $\pm 0,104$
SN	203,2 bc $\pm 301,6$	643,3 $\pm 585,3$	0,023 b $\pm 0,019$	0,05 b $\pm 0,021$

II.3.3.5.4. Metais pesados: cádmio, crómio, zinco e chumbo

A Tabela 33 apresenta as concentrações médias dos metais pesados analisados nos diferentes lixiviados. As concentrações médias foram inferiores a 0,02, 0,07, 0,4 e 0,08 mg.L^{-1} de Cd, Cr, Ni e Pb, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas nas concentrações médias de Cr ($p=0,770$), de Pb ($p=0,678$) e de Cd ($p=0,160$) nos lixiviados das diferentes modalidades. As concentrações médias de Ni ($p < 0,001$) e Cd ($p < 0,01$) apresentaram diferenças significativas.

Verificou-se que os lixiviados das modalidades onde se aplicaram o adubo amoniacal (AA) e o adubo de libertação controlada (ALC) apresentaram as maiores concentrações de Cd e Ni. Observou-se, também, que os lixiviados obtidos na modalidade onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (RSU) foram os que apresentaram a maior concentração média de Cr.

Tabela 33. Análise química dos lixiviados: metais pesados, concentração de Cd, Cr, Ni e Pb (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	Cd (mg.L ⁻¹)		Cr (mg.L ⁻¹)		Ni (mg.L ⁻¹)		Pb (mg.L ⁻¹)			
AA	0,019	a	$\pm 0,003$	0,012	$\pm 0,021$	0,347	a	$\pm 0,017$	0,037	$\pm 0,040$
ALC	0,008	b	$\pm 0,000$	0,032	$\pm 0,041$	0,362	a	$\pm 0,077$	0,036	$\pm 0,033$
CN	0,005	b	$\pm 0,003$	0,020	$\pm 0,014$	0,067	cd	$\pm 0,030$	0,049	$\pm 0,004$
LC	0,003	b	$\pm 0,006$	0,043	$\pm 0,052$	0,105	c	$\pm 0,025$	0,079	$\pm 0,099$
RSU	0,005	b	$\pm 0,002$	0,060	$\pm 0,066$	0,247	b	$\pm 0,030$	0,027	$\pm 0,024$
SA	0,005	b	$\pm 0,005$	0,027	$\pm 0,025$	0,093	c	$\pm 0,053$	0,036	$\pm 0,032$
SN	0,001	b	$\pm 0,002$	0,020	$\pm 0,020$	0,002	d	$\pm 0,003$	0,011	$\pm 0,009$

II.3.3.6. Análise sumária do solo

A Tabela 34 apresenta os resultados obtidos na análise sumária do solo efectuada no final do ensaio.

Tabela 34. Análise sumária do solo no final do ensaio. Valores médios de pH, CE, MO, N, P₂O₅ e K₂O. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹)			
AA	7,41	0,49	0,40	d	0,08	b	151,62	a	156,31
ALC	7,76	0,33	0,47	cd	0,08	b	43,79	b	135,43
CN	7,71	0,24	0,34	d	0,07	b	202,48	a	124,05
LC	7,86	0,30	0,87	b	0,08	b	127,84	a	83,79
RSU	7,98	0,51	1,25	a	0,10	a	197,65	a	236,61
SA	7,89	0,17	1,26	a	0,08	b	172,28	a	84,17
SN	7,54	0,26	0,66	bc	0,07	b	201,62	a	151,78

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica

Verificou-se que os valores médios do pH ($p=0,050$), da condutividade eléctrica ($p=0,233$) e da concentração de potássio assimilável ($p=0,328$) no solo não diferiram significativamente entre as modalidades ensaiadas.

Os valores médios do pH do solo, no fim do ensaio, oscilaram entre 7,4 (AA) e 8,0 (RSU). Comparativamente com o valor do pH do solo antes da realização do ensaio (7,7), o valor de pH do solo aumentou em todas as modalidades, à excepção nas modalidades AA e SN.

Quanto à condutividade eléctrica da solução do solo, comparativamente ao valor inicial (0,15), verificaram-se aumentos naquele parâmetro em todas as modalidades.

A concentração média de matéria orgânica no solo das modalidades ensaiadas foi significativamente diferente ($p<0,001$) entre si, oscilando entre 0,34 (CN) e 1,26% (SA). As concentrações médias mais elevadas de matéria orgânica foram observadas nas modalidades onde foram aplicados os resíduos/compostos orgânicos (RSU, SA e LC). Entre estas três modalidades não se observaram diferenças significativas.

Relativamente à concentração do azoto total ($p<0,05$) e do fósforo assimilável ($p<0,01$), também foram observadas diferenças significativas. Comparativamente às concentrações iniciais daqueles dois parâmetros no solo, verificaram-se ligeiros acréscimos relativamente ao azoto total, e acréscimos mais acentuados relativamente ao fósforo assimilável.

II.3.4. Discussão dos resultados

II.3.4.1. Crescimento vegetativo, produção e número médio de frutos

De acordo com os resultados apresentados, verificou-se que o crescimento vegetativo das plantas regadas com águas com concentração elevada de nitrato foi significativamente afectado. Como foi observado no ENSAIO 1 com a cultura de pepino, o menor crescimento das plantas foi devido,

provavelmente, ao aumento do potencial osmótico, junto ao sistema radicular, originado pela rega com água com concentração elevada de nitrato.

Relativamente à produção e tendo em consideração que a cultura foi estabelecida durante um período de apenas 4 meses, verificou-se que as modalidades RSU e SA foram as que mais produziram, verificando-se, no entanto, da modalidade SA para a modalidade RSU, uma diferença na produção de, aproximadamente, 20%. Relativamente às modalidades onde se aplicaram os adubos [o sulfato de amónio (AA) e o adubo de libertação controlada (ALC)] foram observadas produções menores, quando comparadas com a modalidade RSU (mais produtiva): 55,6 e 42,8%, respectivamente.

No número médio de frutos, observou-se que a maior produção da modalidade RSU, comparativamente com as restantes modalidades, resultou de um maior número de frutos vingados até à data em que terminou o ensaio (Julho de 1998).

II.3.4.2. Análise química dos frutos

Foram registadas diferenças significativas entre a concentração de azoto nos frutos das diferentes modalidades. A não aplicação de qualquer adubação azotada (SN) originou concentrações médias de azoto inferiores nos frutos daquelas modalidades.

Relativamente aos restantes macronutrientes, as concentrações médias de fósforo determinadas nos frutos das modalidades ALC, LC e RSU estavam abaixo da concentração ideal (0,45%) referida por Maroto (1989). Quanto às concentrações médias de potássio nos frutos, todas as modalidades apresentaram concentrações médias inferiores à concentração ideal (4,1%) mencionada por aquele mesmo autor. Esta concentração de potássio inferior à considerada óptima pode estar relacionada com um arrastamento daquele nutriente, durante o decurso do ensaio, para zonas mais profundas, dentro do vaso, e mais afastadas do sistema radicular devido, essencialmente, à fraca ou nula adsorção dos catiões em solos com textura arenosa e praticamente sem colóides (Santos, 1983) e à elevada condutividade hidráulica e fraca capacidade de retenção da água deste tipo de solo (Chatzoudis e Rigas, 1998), que dificultou a sua absorção.

Em relação ao cálcio e ao ferro, as concentrações médias destes dois elementos nos frutos foram também inferiores aos valores mencionados por Maroto (1989): 2200 e 80 mg.kg⁻¹, respectivamente. Excepção feita às concentrações de ferro nos frutos das modalidades RSU (113 mg.kg⁻¹) e ALC (140 mg.kg⁻¹). Na modalidade RSU, a maior concentração daquele nutriente parece ter resultado da maior concentração de Fe do Setsolos.

A pesquisa de metais pesados nos frutos, nomeadamente de Cu, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb, mostrou não se ter detectado qualquer contaminação de Cd. No entanto, foram registados alguns valores acima do esperado, nomeadamente de Cr (ALC, 15 mg.kg⁻¹) e de Pb (LC e SA, ambas com 15 mg.kg⁻¹). Os valores observados, conjuntamente com a significativa heterogeneidade das concentrações daqueles elementos nas diferentes modalidades, sugerem que a pesquisa de metais pesados não deve ser descurada quando se utilizarem este tipo de materiais fertilizantes.

II.3.4.3. Azoto extraído pelos frutos

Mesmo sem se ter observado diferenças significativas, nas modalidades onde foram aplicados os resíduos/compostos orgânicos foram observadas as extracções mais elevadas de azoto por planta. O azoto sob a forma orgânica terá sofrido o processo de mineralização muito rápido logo nos primeiros 20-30 dias (Mazzarino *et al.*, 1998), uma vez que a razão C/N dos resíduos/compostos orgânicos utilizados eram da ordem de 10-11, indicando a existência de materiais de fácil decomposição. Adicionalmente, as condições de temperatura e humidade adequadas, associadas às óptimas condições de arejamento, resultantes da textura arenosa do solo, também terão contribuído na rápida mineralização do azoto a partir dos resíduos/compostos orgânicos. Esta disponibilidade de azoto foi a causa da ocorrência de elevadas concentrações de nitrato nos respectivos lixiviados. Tal como foi

referido em II.3.4.2. para o potássio, as baixas eficiências de utilização do azoto podem ter estado também associadas a um arrastamento deste nutriente, tanto na forma amoniacal, como na nítrica, durante o decurso do ensaio, para zonas mais profundas no interior do vaso e mais afastadas do sistema radicular. Este arrastamento terá sido devido, essencialmente, à fraca ou nula adsorção daquelas formas em solos com textura arenosa e praticamente sem colóides (Santos, 1983; Sanchez, 2000) e à elevada condutividade hidráulica e fraca capacidade de retenção do solo para a água (Chatzoudis e Rigas, 1998). Sanchez (2000), num estudo de aplicação de água e azoto numa cultura de alface verificou, tal como neste estudo, a existência de um elevado potencial de lixiviação do azoto devido à textura grosseira do solo.

Na modalidade onde se aplicou o sulfato de amónio (AA), o azoto amoniacal rapidamente terá sido convertido em nitrato, acabando por ser também arrastado para zonas inferiores do vaso e posteriormente perdido, no final do ensaio, como comprovam as elevadas concentrações observadas no lixiviado. No caso da modalidade onde se aplicou o adubo de libertação controlada, a libertação dos nutrientes terá ocorrido mais rapidamente do que o esperado, já que a temperatura máxima do ar atingiu picos com valores acima de 35 °C a partir do final do mês de Maio. Consequentemente, a temperatura do solo foi superior às indicadas pelo fabricante. Segundo a Scotts Europe, o tempo indicado para ocorrer a libertação dos nutrientes é de 3 a 4 meses para temperatura do solo da ordem dos 30 °C. O azoto, sob as formas amoniacal (que rapidamente deve ter sido transformado em nitrato) e nítrica, do adubo de libertação controlada, que não foi utilizado pelas plantas, terá sido também arrastado para zonas mais distantes do sistema radicular e, por fim, lixiviado no final do ensaio. Paramasivam *et al.* (2001), num estudo comparativo de aplicação de diferentes adubos, em cobertura e em fertirrega, em citrinos observaram que as perdas de nitrato por lixiviação aumentaram com as crescentes aplicações de fertilizantes e de água drenada abaixo do sistema radicular.

II.3.4.4. Concentração de azoto e de clorofila total nas folhas

As concentrações médias de azoto estimadas nas folhas foram superiores nas modalidades onde se aplicaram o adubo de libertação controlada, as lamas celulósicas e o sulfato de amónio. As modalidades LC e ALC apresentaram valores óptimos da concentração foliar estimada de N (Vivancos, 1984). As restantes modalidades apresentaram valores ligeiramente abaixo do óptimo, mas a modalidade SN apresentou sintomas de carência de N nas folhas mais velhas no final do ensaio. Da correlação SPAD vs. concentração foliar de azoto total (Figura 35), valores SPAD da ordem de 48-50 nas folhas da base da planta, na cultura de tomate, denotaram ser o limite abaixo do qual a carência daquele nutriente se faz sentir, particularmente com o aparecimento de cloroses naquelas folhas. Para valores abaixo do indicado, recomenda-se a realização de aplicações de azoto, ou por via foliar, ou através da fertirrega.

As concentrações estimadas de clorofila total pelo método não destrutivo de leitura dos valores SPAD mostrou que as modalidades ALC, LC, SA e AA apresentaram os valores médios mais elevados, tal como se verificou com a concentração foliar de azoto.

II.3.4.5. Análise físico-química dos lixiviados

Da análise das concentrações médias de nitrato nos lixiviados verificou-se que estas foram superiores ao valor máximo admissível (50 mg.L⁻¹ NO₃⁻) para águas destinadas ao consumo humano em todas as modalidades, à excepção da modalidade SN, onde não foi aplicada qualquer fertilização azotada. As concentrações elevadas de nitrato nas águas de percolção, observadas em ambos os ensaios, são resultado das baixas eficiências de utilização do azoto e da textura arenosa do solo utilizado (aproximadamente 90% de areia), estando de acordo com o referido e observado por Lewan (1994), Wutscher (1996), Beckwith *et al.* (1998), Chatzoudis e Rigas (1998), Dou e Alva (1998), Lord e Mitchell (1998), Paramasivan e Alva (1998), Riga e Charpentier (1999), Sanchez (2000), Paramasivan *et al.* (2001) e Neilsen e Neilsen (2002).

Nas modalidades onde foram aplicados os materiais orgânicos, o sulfato de amónio e o próprio adubo de libertação controlada, as formas orgânicas e amoniacais introduzidas através dos resíduos/compostos orgânicos e dos adubos, respectivamente, foram convertida na forma nítrica, já que as condições, referidas anteriormente, da temperatura do ar acima de 35 °C, de humidade e de arejamento adequados do solo, terão sido favoráveis ao processo de nitrificação. No caso do adubo de libertação controlada, as condições de temperatura, humidade, textura e arejamento do solo, devem ter acelerado o processo de degradação da peletização dos grãos de adubo, disponibilizando mais rapidamente os nutrientes. Adicionalmente, como as eficiências de utilização do azoto foram baixas, a disponibilidade para ser arrastado foi maior. Em sistemas de cultura sob estufa, com condições de temperaturas elevadas, este tipo de fertilizante degradar-se-á muito mais rapidamente, disponibilizando rápida e descontroladamente os nutrientes nele contidos, ao contrário do que Díez *et al.* (1994), Shoji e Kanno (1994), Dou e Alva (1998) e Drost *et al.* (2002) observaram nas suas investigações.

Em relação às concentrações médias do ião fosfato nos lixiviados, verificou-se que, nas modalidades onde foram aplicadas as lamas celulósicas (LC), o Sansão (SA), o Setsolos (RSU) e o adubo de libertação controlada (ALC), a concentração média foi inferior do que nas restantes modalidades, provavelmente devido à aplicação de menores quantidades do adubo fosfatado (Superfosfato 18). Por outro lado, é possível que o fósforo aplicado nas modalidades onde foram utilizados os compostos orgânicos tenha sofrido retenção química e/ou adsorção nos constituintes orgânicos daqueles compostos (Santos, 1991).

As concentrações elevadas de potássio nos lixiviados são consequência da aplicação excessiva deste nutriente associada à fraca ou nenhuma adsorção deste ião em solos de textura arenosa.

Nomeadamente ao Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb, devido às baixas concentrações médias detectadas nos lixiviados das diferentes modalidades, parece que a utilização destes materiais fertilizantes, particularmente dos resíduos/compostos orgânicos, não provocará problemas de contaminação dos solos e, respectivamente, das águas subterrâneas. Observou-se, nos lixiviados das modalidades onde foram aplicados os resíduos sólidos urbanos compostados (RSU), que a concentração dos metais analisados seguiu a seguinte ordem decrescente: Cu > Zn > Ni > Cr ~ Pb > Cd; nas lamas celulósicas (LC) a sequência foi Ni > Zn > Cu ~ Pb > Cr > Cd; com a aplicação de Sansão (SA) a sequência foi Zn > Cu > Ni > Pb ~ Cr > Cd. Comparando estas sequências com a concentração dos referidos metais nos materiais orgânicos utilizados, observa-se que o Cu, o Ni e o Zn, são os elementos cujas concentrações também são mais elevadas nos resíduos sólidos urbanos, nas lamas celulósicas e no Sansão, respectivamente.

II.3.4.6. Análise sumária do solo

Os valores médios de pH e da condutividade eléctrica da solução do solo, no final do ensaio, não diferiram entre as modalidades ensaiadas. Comparativamente com o valor inicial do solo, verificaram-se pequenos acréscimos na maioria das modalidades, à excepção das modalidades AA e SN, onde houve pequenos decréscimos daquele parâmetro, que no caso da modalidade AA poderá estar associada à reacção fisiológica ácida do sulfato de amónio (Santos, 1983).

A concentração de matéria orgânica aumentou relativamente ao valor inicial existente no solo, mas as modalidades onde se aplicaram os materiais orgânicos (Setsolos, Sansão e lamas celulósicas) apresentaram valores médios mais altos. No caso das modalidades onde não foram aplicados compostos orgânicos, os pequenos acréscimos verificados na concentração de matéria orgânica no solo, comparativamente com a concentração determinada no início do ensaio, poderão, provavelmente, ser explicados pelos restos de raízes da própria cultura.

Relativamente ao azoto total no solo, as maiores concentrações médias daquele elemento, determinadas nas modalidades onde foram aplicados compostos orgânicos, poderão ser, por um lado, reflexo da maior concentração de matéria orgânica no solo, por outro, resultado de alguma

imobilização daquele elemento devido à maior quantidade de substrato orgânico existente nessas mesmas modalidades.

Os acréscimos verificados nas concentrações médias de fósforo e potássio assimiláveis no solo, no final do ensaio, parecem ter sido consequência das adubações de fundo efectuadas à base do Superfosfato 18% e do Sulfato de potássio, respectivamente, mesmo considerando os arrastamentos referidos daqueles nutrientes nos lixiviados.

II.3.5. Algumas considerações

Considerando os resultados obtidos no ENSAIO 2, poder-se-ão tirar as seguintes ilações:

- tal como foi observado no ENSAIO 1 e referido em II.2.5., a utilização de compostos orgânicos manteve o nível produtivo das culturas, comparativamente com as modalidades onde foram aplicados adubos. Neste ensaio foram utilizados dois compostos comerciais e um subproduto resultante da indústria do papel. As plantas fertilizadas com compostos orgânicos comerciais [(resíduos sólidos urbanos compostados (RSU) e o Sansão (SA)] e com as lamas celulósicas (LC) tiveram produções significativamente idênticas às plantas fertilizadas com os adubos.

- a análise química dos lixiviados mostrou que a menor concentração média de nitrato foi observada nas modalidades onde não foram efectuadas aplicações de fertilizantes azotados (SN). As baixas eficiências de utilização de azoto observadas e a textura arenosa do solo, resultou em perdas do azoto e, no geral, de outros nutrientes, através da lixiviação.

- a utilização de água com concentração elevada de nitrato poderá funcionar como fonte complementar de azoto nas culturas, mas esta estratégia, *per si*, voltou a não mostrar resultados positivos, tal como foi observado no ENSAIO 1, com a cultura de pepino. Tal como referido em II.2.5., a fitorremediação dessas águas e a sua contribuição na diminuição dos custos relativos à fertilização poderá ser atingida com culturas menos sensíveis à salinidade. Considerando que não foi efectuada nenhuma fertilização complementar de azoto nas modalidades com a utilização da água com concentração elevada de nitrato, o desenvolvimento vegetativo, a eficiência de utilização do azoto, a produção obtida e a consequente concentração elevada de nitrato nos lixiviados, no final do ensaio, justificam algum cuidado com a utilização de água com concentração elevada de nitrato na rega. Geralmente, às elevadas concentrações de nitrato estão associados valores de condutividade eléctrica maiores; o aumento do potencial osmótico da solução do solo poderá afectar a absorção da água e dos nutrientes nela dissolvidos pelas plantas.

- a utilização de adubos de libertação controlada, como estratégia alternativa à utilização dos adubos convencionais na diminuição das perdas de azoto por lixiviação, produziu resultados muito diferentes dos obtidos por alguns investigadores (Díez *et al.*, 1994; Shoji e Kanno, 1994; Dou e Alva, 1998; Drost *et al.*, 2002) que, nos seus estudos, obtiveram e descreveram boas eficiências de utilização dos nutrientes, em particular, do azoto. A utilização dos adubos de libertação controlada, em solos de textura arenosa, em culturas sob estufa, onde as temperaturas do ar e do solo atingem valores elevados, não é aconselhada, pois aceleram a degradação da peletização dos grãos do fertilizante, disponibilizando-os antes do previsto e em quantidades superiores às exigências culturais. A eficiência de utilização do azoto diminui, ficando este nutriente disponível para os processos de imobilização pela microbiota do solo ou ser perdido em profundidade ao longo do perfil do solo e a sua acção de libertação controlada deixa de se fazer sentir. Adicionalmente, tal como Malhi *et al.* (1998) e Obreza *et al.* (1999) referem, o seu preço é outro factor a ter em consideração devendo comparar-se com as outras alternativas possíveis.

- tal como foi observado no ENSAIO 1, com a cultura de pepino, e referido em II.2.5., a utilização do SPAD permitiu estimar a concentração de azoto nas folhas de tomateiro, tendo-se calculado, também, um limite abaixo do qual a planta manifestou sintomas de carência de N. A utilização do SPAD permitiu monitorizar, de uma forma rápida, o estado nutricional da cultura e decidir da necessidade de aplicar, ou não, a adubação azotada. O SPAD permite optar por uma estratégia de aplicação de

menores quantidades de azoto e, em caso de carência, ajustar, sem prejuízo para a cultura, a adubação azotada por via de aplicações foliares, ou por fertirrega. No entanto, as medições de SPAD não podem ser utilizadas para fazer estimativas precisas da quantidade de fertilizante azotado que é necessário aplicar, num dado momento, na cultura.

- como foi referido em II.2.5., na zona vulnerável de Faro, onde as concentrações de nitrato, para águas destinadas ao consumo humano, estão muito acima dos valores permitidos pela legislação (Guerrero, 1996; DRAOT – Algarve, <http://www.dra-alg.min-amb.pt>), a fitorremediação dessas águas, sem o prejuízo de perdas de produção, terá que ser feita com a utilização de cultivares tolerantes e/ou resistentes à salinidade. A aplicação de resíduos e/ou compostos orgânicos antes da plantação e instalação das culturas pode funcionar como fitorremediação dos resíduos, contribuindo na redução da quantidade de fertilizante mineral a aplicar. Na aplicação de resíduos/compostos orgânicos com razões C/N baixas e que tendem a mineralizar o azoto mais rapidamente, a utilização de inibidores de nitrificação (Prasad e Power, 1995) pode evitar ou atrasar a formação do nitrato e estender a disponibilidade do azoto, para as plantas, por um período maior. Relativamente à utilização de adubos de libertação controlada, esta deve ser ponderada em função da cultura, do rendimento económico esperado e do sistema de cultivo (não se aconselhando a sua aplicação em culturas em estufa quando não exista controlo de temperatura ou haja o risco desta ser elevada).

II.4. ENSAIO 3 - Estudo da aplicação de resíduos e compostos orgânicos, adubos convencionais e de libertação controlada numa cultura de alho porro (*Allium porrum* L.)

Ensaio com a aplicação de resíduos e compostos orgânicos, adubos convencionais e de libertação controlada numa cultura de alho porro (*Allium porrum* L.) realizada em vaso, numa estufa de vidro no Centro de Desenvolvimento de Ciências e Técnicas de Produção Vegetal (CDCTPV) da Universidade do Algarve, no *Campus* de Gambelas.

Resumo

Foram aplicados resíduos, compostos comerciais orgânicos e adubos numa cultura de alho porro (*Allium porrum* L.), realizada em estufa e em vaso. Foram avaliadas a produção, a concentração mineral e a qualidade microbiológica das plantas, as propriedades químicas do solo e dos lixiviados. As plantas foram fertilizadas com três níveis de azoto (0, 0,8 e 1,6 g N). Nas modalidades com aplicação de fertilizantes inorgânicos foram utilizados um adubo convencional ternário (FSK - Foskazoto 15:15:15) e um adubo de libertação controlada (ALC - Osmocote 5-6M, 15:10:12, 2Mg). Nas modalidades com aplicação de resíduos/compostos orgânicos foram utilizados lamas urbanas (LU), lamas celulósicas (LC) e dois compostos comercializados com as designações de Sansão (SA) e Setsolos (RSU). O solo utilizado foi o da camada superficial (0-30 cm) de um solo mediterrânico vermelho e amarelo de calcários compactos ou dolomias (Vcd), segundo a Classificação de Solos de Portugal (SROA, 1970); um Luvissolo cálcico (LVcc), segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998); com pH de 7,7, com uma concentração de matéria orgânica de 2,1% e com concentrações médias de N, baixas de P₂O₅ e muito altas de K₂O.

Os resultados referentes à produção não mostraram diferenças significativas entre as diversas modalidades, no entanto, as duas modalidades FSK e a do nível mais alto de ALC foram as mais produtivas.

Foram determinadas as concentrações de alguns elementos nutritivos nas plantas: azoto (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn). Foram também determinadas as concentrações na planta de cádmio (Cd), de crómio (Cr), de níquel (Ni) e de chumbo (Pb). Não foram detectados vestígios de cádmio. As plantas fertilizadas com o nível mais alto de lamas urbanas apresentaram as concentrações de chumbo mais elevadas.

Foram determinados os seguintes parâmetros microbiológicos: coliformes totais e fecais, *Escherichia coli*, esporos de clostrídeos sulfito redutores e *Salmonella* spp.. Foram analisadas as plantas das modalidades onde se aplicaram os níveis mais elevados dos materiais orgânicos e o Número Mais Provável (NMP) por grama foi determinado, usando três replicados. Observou-se alguma contaminação de origem fecal, na parte edível da cultura de alho porro, com a aplicação de lamas urbanas.

No solo também foram determinados alguns parâmetros químicos: o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações de matéria orgânica, de azoto total, de fósforo e de potássio assimiláveis, de ferro, de cobre, de manganês e de zinco assimiláveis. Foram detectadas concentrações pequenas de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo assimiláveis no solo. Nas modalidades RSU observaram-se as concentrações mais elevadas de Pb.

Parâmetros como o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações de nitrato, de potássio, de cobre, de zinco, de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo também foram determinados nas amostras dos lixiviados. Estas determinações demonstraram que não houve contaminações de Cd, Cr, Ni, e Pb. Relativamente à concentração de nitrato, registaram-se diferenças significativas entre as modalidades. No final do ensaio, as modalidades ALC apresentaram as maiores concentrações de nitrato nos lixiviados.

II.4.1. Objectivos

Neste ensaio os principais objectivos foram:

- estudar a resposta da cultura de alho porro à aplicação de resíduos, de compostos comerciais orgânicos e de adubos;
- avaliar o estado nutricional da cultura em azoto (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), cádmio (Cd), crómio (Cr), níquel (Ni) e chumbo (Pb);
- avaliar a qualidade microbiológica da cultura;
- avaliar a potencial poluição química do solo e dos lixiviados.

II.4.2. Material e métodos

Foram realizados três níveis de aplicação de azoto numa cultura de alho porro (*Allium porrum* L.) com a utilização de resíduos, compostos orgânicos e de adubos: **a)** sem adubação azotada – controlo (nível 0); **b)** o equivalente a satisfazer as necessidades azotadas da cultura, para uma determinada produção esperada - nível 1; **c)** o dobro dessas necessidades - nível 2. Os níveis de adubação azotada e as aplicações de fósforo e potássio foram efectuadas tendo em consideração as extracções referidas por Maroto (1983), Gardé e Gardé (1988) e pela North Willamette Research & Extension Center (NWREC) (1999), da Universidade de Oregon (<http://oregonstate.edu/Dept/NWREC>). A NWREC aponta extracções de 150-250 kg.ha⁻¹ de N, 150-250 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ e 200-300 kg.ha⁻¹ de K₂O. Maroto (1983), para uma produção esperada de 30 t.ha⁻¹, apenas refere extracções de 100 kg.ha⁻¹ de N, 60 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ e 120 kg.ha⁻¹ de K₂O e Gardé e Gardé (1988) referem extracções de 250 kg.ha⁻¹ de N, 100 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ e 200 kg.ha⁻¹ de K₂O. Deste modo, optou-se por considerar as seguintes extracções: 0, 125 e 250 kg.ha⁻¹ de N; 250 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ e 300 kg.ha⁻¹ de K₂O, equivalendo a 0, 0,8 e 1,6 g.planta⁻¹ de N, 1,6 g.planta⁻¹ de P₂O₅ e 2,0 g.planta⁻¹ de K₂O, para uma área de vaso de 0,062 m².

O ensaio foi realizado em vaso (n=39), em estufa, com três réplicas por modalidade, casualizado e teve a duração de 3 meses (meados de Abril a meados de Julho de 1999). Utilizou-se um solo mediterrânico vermelho e amarelo de calcários compactos ou dolomias (Vcd), segundo a Classificação de Solos de Portugal (SROA, 1970); um Luvissole cálcico - LVcc -, segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998). Na Tabela 35 apresentam-se os resultados da análise sumária efectuada ao solo utilizado no ensaio.

Tabela 35. Análise sumária do solo utilizado no ensaio com cultura de alho porro

pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹ solo)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹ solo)
7,70	0,06	2,14 (*)	0,17 (**)	46,10 (*)	481,80 (***)
Textura: Argiloso (argila: 49%; limo: 12%; areia: 39%)					

CE – condutividade eléctrica; **MO** – matéria orgânica; (*) – Baixo; (**) – Médio; (***) – Muito alto

Os resíduos e compostos orgânicos aplicados foram:

- a) um composto orgânico comercializado sob a designação de Guano Sansão (**SA**), produzido e distribuído pela empresa Adubos de Portugal, S.A.;
- b) um composto orgânico comercializado sob a designação de Setsolos, produzido pela KOCH-TRUSET de Portugal (**RSU**);
- c) lamas urbanas (**LU**), provenientes da estação de tratamento de águas residuais de Vilamoura;
- d) e lamas celulósicas, resultantes do tratamento secundário dos resíduos da fábrica de papel da Soporcel, em Setúbal (**LC**).

Na Tabela 36 apresenta-se a caracterização química do Sansão, do Setsolos e das lamas urbanas e celulósicas. Relativamente às concentrações de Cu, de Zn e de metais pesados analisados nestes compostos, apresentam-se (como referência), nas respectivas colunas da direita, os Valores-Limite de concentração permitida daqueles elementos nas lamas urbanas destinadas à agricultura e que estão fixados pela Portaria n.º 176/96, que conjuntamente com o Decreto-Lei n.º 446/91, de 22 de

Novembro, transpõem a regulamentação comunitária relativa à utilização de lamas na agricultura (Directiva 86/278/CEE, de 12 de Junho).

Aplicaram-se dois adubos, nomeadamente, um adubo ternário (**FSK**) – Foskazoto 15:15:15 - e um adubo de libertação controlada (**ALC**) - Osmocote 5-6 M, 15:10:12 + 2 Mg. O adubo de libertação controlada possuía teores de azoto da ordem dos 7,9% na forma nítrica e 7,1% na forma amoniacal e os seguintes tempos de libertação segundo as respectivas temperaturas do solo (Fonte: SCOTTS EUROPE B.V., Holanda, <http://www.scottscot.nl>):

- 6 a 7 meses, para temperaturas do solo de 16 °C;
- 5 a 6 meses, para temperaturas do solo de 21 °C;
- 3 a 4 meses, para temperaturas do solo de 31 °C.

Todos os fertilizantes utilizados foram aplicados em adubação de fundo. Realizou-se uma modalidade onde não foi aplicada qualquer adubação azotada (**TEST**).

As quantidades aplicadas de resíduos orgânicos e de adubos, nos níveis 1 e 2 de fertilização azotada, por resíduo/adubo, foram de acordo com a quantidade de azoto pretendido para cada nível: 0,8 g (nível 1) e 1,6 g (nível 2) de azoto (N) por planta. Às modalidades estudadas foram aplicadas as seguintes quantidades de macronutrientes:

- Nível 0: 0,0 g N.planta⁻¹; 1,6 g P₂O₅.planta⁻¹; 2,0 g K₂O.planta⁻¹
- Nível 1: 0,8 g N.planta⁻¹; 1,6 g P₂O₅.planta⁻¹; 2,0 g K₂O.planta⁻¹
- Nível 2: 1,6 g N.planta⁻¹; 1,6 g P₂O₅.planta⁻¹; 2,0 g K₂O.planta⁻¹

Para o cálculo das quantidades aplicadas de N, P₂O₅ e K₂O, provenientes dos adubos em estudo, foram admitidos coeficientes de utilização de 100%. Relativamente aos resíduos e compostos orgânicos utilizados, considerou-se uma taxa de mineralização da matéria orgânica de 100%.

Tabela 36. Composição físico-química dos resíduos orgânicos utilizados no ensaio (m.s.)

Resíduos	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	C org (%)	C/N	N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)
Sansão	6,30	6,40	37,90	21,98	10	2,20	2,00	1,50
Setsolos	7,80	8,30	37,40	21,69	13	1,70	1,70	1,80
Lamas urbanas	6,20	3,00	74,30	43,10	13	3,00	3,00	0,15
Lamas celulósicas	6,60	4,70	72,80	42,23	10	4,20	1,50	0,20
Resíduos	Ca (%)	Mg (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)
Sansão	1,74	2700	3300	153	151	(2500)	37	(1000)
Setsolos	6,18	6200	4400	399	342	(2500)	876	(1000)
Lamas urbanas	4,73	2300	4300	82	505	2500	356	1000
Lamas celulósicas	9,70	1500	2300	306	64	(2500)	13	(1000)
Resíduos	Cd (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)
Sansão	0	(20)	14	(1000)	25	(300)	130	(750)
Setsolos	0	(20)	30	(1000)	121	(300)	167	(750)
Lamas urbanas	1	20	33	1000	53	300	61	750
Lamas celulósicas	0	(20)	19	(1000)	107	(300)	19	(750)

CE – condutividade eléctrica; **MO** – matéria orgânica; m.s. – matéria seca

(*) – Valores permitidos para a concentração de metais pesados nas lamas urbanas para utilização na agricultura como fertilizantes (Portaria n.º 176/96)

As quantidades de Sansão, de Setsolos, de lamas urbanas, de lamas celulósicas, de Foskazoto 15:15:15 e de Osmocote 5-6 M (meses), 15:10:12 + 2Mg aplicados nos dois níveis de fertilização azotada foram calculadas de forma a serem aplicadas as quantidades de azoto estabelecidas para cada nível. Para satisfazer as restantes necessidades de P₂O₅ e K₂O foram utilizados o Superfosfato 18% e o Sulfato de potássio, respectivamente, em adubação de fundo (Tabela 37).

Após a plantação (Abril de 1999), todos os vasos foram mantidos à capacidade do campo, ou próximo desta, aplicando-se dotações iguais em todas as modalidades. Houve sempre o cuidado de se evitar a drenagem/lixiviação nos vasos.

Tabela 37. Quantidades de resíduos e de adubos aplicados por modalidade

Tratamento	Resíduos (g.planta ⁻¹)	FSK (°) (g.planta ⁻¹)	ALC (°°) (g.planta ⁻¹)	Superfosf 18% (g.planta ⁻¹)	K ₂ SO ₄ (g.planta ⁻¹)
Nível 1					
ALC1	-	-	5,3	5,9	2,7
ALC2	-	-	10,6	3,0	1,5
FSK1	-	5,3	-	4,5	2,4
FSK2	-	10,6	-	-	0,8
LC1	19,0	-	-	7,3	3,9
LC2	38,0	-	-	5,7	3,8
LU1	27,0	-	-	4,5	3,9
LU2	54,0	-	-	-	3,8
RSU1	47,0	-	-	4,5	2,3
RSU2	94,0	-	-	-	0,6
SA1	36,0	-	-	4,9	2,9
SA2	72,0	-	-	0,9	1,8
TEST	-	-	-	8,9	4,0

(°) - FOSKAZOTO 15:15:15

(°°) - OSMOCOTE 5-6 M, 15:10:12 + 2 Mg

II.4.2.1. Análises microbiológicas do alho porro

A respeito da qualidade microbiológica das plantas, foram determinados os seguintes parâmetros microbiológicos: coliformes fecais e totais, *Escherichia coli*, esporos de clostrídios sulfito redutores e *Salmonella* spp.. De cada tratamento do nível mais alto de fertilização azotada foram analisadas três plantas e o número mais provável (NMP) por grama foi determinado usando três réplicas.

As amostras foram colhidas e preparadas de acordo com as Normas Portuguesas 1828 (1982) e 1829 (1982). Os coliformes totais e fecais foram pesquisados usando o meio selectivo "Bilis Green" (Oxoid) (Norma Portuguesa 2164, 1983) e a presença de *Escherichia coli* confirmada através do teste IMVC (Indol, Mobilidade, Voges-Proskauer, Citrato) (Norma Portuguesa 2308, 1986). Os esporos de clostrídios sulfito redutores foram pesquisados utilizando o meio "Meat-Yeast" de acordo com a Norma Portuguesa 2262 (1986). A detecção de *Salmonella* spp. foi feita utilizando os meios selectivos "Rappaport-Vassiliadis" (Biokar), modificado por Moriñigo *et al.* (1986) e o caldo de "Selenito". No processo de isolamento foram utilizados o meio agar "Rambach" (Merck), o agar xilose lisina desoxicolato "XLD" (Merck), o "Kliger Iron Agar" (Oxoid) e o SM-ID (Biomérieux). O processo de identificação foi feito através do sistema API "Rapid 20E" (Biomérieux).

II.4.3. Resultados

II.4.3.1. Produção

Os resultados observados da produção da cultura de alho porro, após 90 dias de permanência no solo, não apresentaram diferenças significativas nem ao nível da produção total por planta ($p=0,302$), nem ao nível do peso do bolbo ($p=0,278$), mas os dois níveis de FSK e os níveis mais elevados de ALC e RSU apresentaram produções superiores às restantes modalidades (Figura 42). A modalidade TEST foi a que registou a menor produção média.

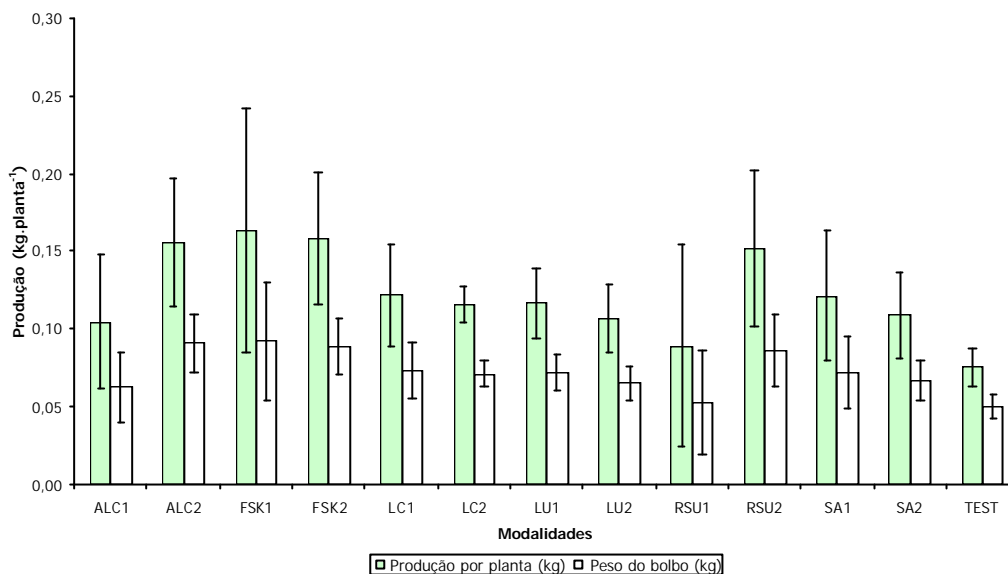


Figura 42. Produção (média ± desvio padrão) da cultura de alho porro

II.4.3.2. Análise química da cultura de alho porro

A Tabela 38 apresenta a concentração, na parte edível, de azoto (N), de fósforo (P), de potássio (K), de cálcio (Ca), de magnésio (Mg), de ferro (Fe), de manganês (Mn), de cobre (Cu) e de zinco (Zn). As concentrações médias dos referidos elementos no alho porro apresentaram diferenças significativas ($p < 0,001$) ($p < 0,01$, para o Fe) entre modalidades, à excepção da concentração de Cu ($p = 0,357$). As concentrações de K, de Ca, de Mg e de Mn aumentaram com a aplicação crescente de todos os fertilizantes, com excepção das modalidades onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (RSU). As plantas fertilizadas com a maior quantidade de lamas urbanas (LU2) apresentaram as maiores concentrações médias de N, P, K, Mg, Mn, Cu e Zn.

A pesquisa dos metais pesados, tais como o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o níquel (Ni) e o chumbo (Pb) também foi efectuada. O Cd não foi detectado nas plantas. Não se verificaram diferenças significativas nas concentrações médias de Cr ($p = 0,090$), de Ni ($p = 0,268$) e de Pb ($p = 0,668$). As plantas fertilizadas com as maiores quantidades de lamas urbanas (LU2) apresentaram as maiores concentrações médias de Cr (4 mg.kg^{-1}) e de Pb (7 mg.kg^{-1}); as plantas fertilizadas com o nível mais elevado de Sansão apresentaram a concentração média de Ni mais elevada (3 mg.kg^{-1}) (Tabela 39).

Tabela 38. Composição química da cultura de alho porro. Concentração média de N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn (m.s.). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

(macronutrientes)										
Modalidades	N (%)		P (%)		K (%)		Ca (%)		Mg (%)	
ALC1	2,45	f	0,29	ef	2,13	fgh	2,18	h	0,12	e
ALC2	3,10	c	0,31	de	3,21	c	3,92	b	0,15	b
FSK1	2,13	h	0,26	f	1,74	i	2,44	g	0,09	h
FSK2	2,65	e	0,27	ef	2,83	d	3,00	e	0,11	f
LC1	2,69	e	0,40	b	2,15	fgh	2,30	gh	0,10	g
LC2	3,50	b	0,37	bc	3,46	b	4,28	a	0,16	a
LU1	2,45	f	0,34	cd	2,67	e	2,71	f	0,11	f
LU2	4,26	a	0,45	a	3,62	a	3,76	b	0,17	a
RSU1	2,61	e	0,34	cd	2,29	f	3,29	cd	0,13	cd
RSU2	2,26	gh	0,28	ef	2,09	gh	2,40	g	0,12	e
SA1	2,37	fg	0,29	ef	1,98	h	3,17	cde	0,10	g
SA2	2,86	d	0,30	def	2,64	e	3,32	c	0,13	cd
TEST	3,36	b	0,31	de	2,17	fg	3,12	de	0,14	c

(continuação da Tabela 38)

(micronutrientes)								
Modalidades	Fe (mg,kg ⁻¹)		Mn (mg,kg ⁻¹)		Cu (mg,kg ⁻¹)		Zn (mg,kg ⁻¹)	
ALC1	186	bcd	15	f	6		26	ef
ALC2	390	a	29	b	6		27	ef
FSK1	178	bcd	11	h	13		24	f
FSK2	112	cd	20	d	6		25	f
LC1	66	cd	19	d	5		40	c
LC2	109	cd	27	c	5		34	d
LU1	274	ab	16	ef	6		35	d
LU2	55	d	38	a	14		63	a
RSU1	89	cd	17	e	9		29	e
RSU2	77	cd	13	g	8		27	ef
SA1	57	d	11	h	5		33	d
SA2	166	bcd	20	d	7		50	b
TEST	221	bc	21	d	9		36	d

Tabela 39. Concentração média de metais pesados na cultura de alho porro: Cd, Cr, Ni e Pb (m.s.). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidades	Cd (mg,kg ⁻¹)	Cr (mg,kg ⁻¹)		Ni (mg,kg ⁻¹)		Pb (mg,kg ⁻¹)	
ALC1	Não detectado (Nd)	1,7	a	1,0	a	3,3	a
ALC2	Nd	1,0	a	2,0	a	2,0	a
FSK1	Nd	0,7	a	0,7	a	4,0	a
FSK2	Nd	1,0	a	2,3	a	1,3	a
LC1	Nd	1,3	a	2,3	a	1,7	a
LC2	Nd	1,0	a	1,0	a	2,7	a
LU1	Nd	2,3	a	2,0	a	3,3	a
LU2	Nd	4,0	a	2,0	a	7,0	a
RSU1	Nd	2,3	a	2,0	a	3,0	a
RSU2	Nd	3,0	a	2,0	a	2,0	a
SA1	Nd	2,3	a	2,0	a	2,0	a
SA2	Nd	3,3	a	3,0	a	2,7	a
TEST	Nd	0,0	a	1,5	a	1,5	a

II.4.3.3. Azoto extraído pelas plantas

As Figuras 43 e 44 apresentam a quantidade (g) e a percentagem (%) média de azoto extraída pelas plantas de alho porro de cada uma das modalidades. Não se verificaram diferenças estatísticas nem na quantidade, nem na percentagem de N extraído entre as modalidades ensaiadas ($p=0,265$ e $p=0,416$, respectivamente). A quantidade média de azoto extraída, oscilou entre 0,36 e 0,72 g.planta⁻¹, nas modalidades RSU1 e ALC2, respectivamente, verificando-se aumentos não significativos com o aumento da quantidade de azoto aplicada entre as modalidades onde foram utilizados os mesmos resíduos, composto comercial orgânico e adubos.

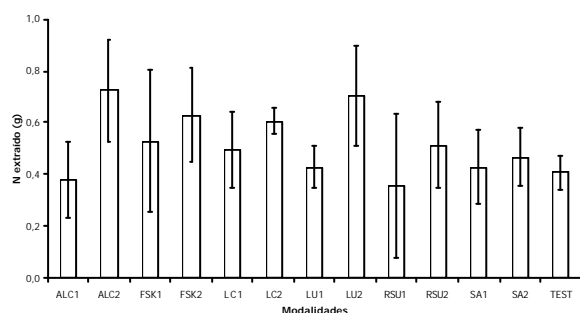


Figura 43. Quantidade (média ± desvio padrão) de azoto extraído pelas plantas (alho porro).

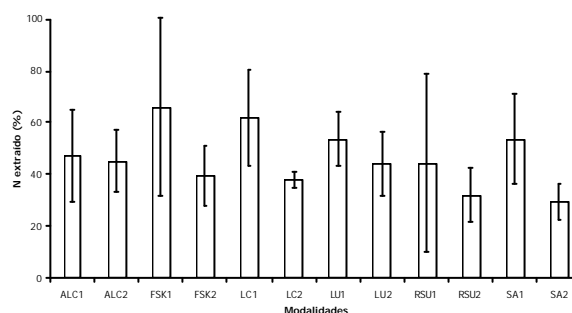


Figura 44. Percentagem (média ± desvio padrão) de azoto extraído pelas plantas (alho porro).

A eficiência de utilização do azoto oscilou, não significativamente, entre 29 (SA2) e 66% (FSK1), verificando-se a diminuição deste parâmetro com o aumento da quantidade de azoto aplicada entre as modalidades onde foram utilizados os mesmos resíduos, composto comercial orgânico e adubos.

II.4.3.4. Análises microbiológicas da cultura de alho porro

Na Tabela 40 apresentam-se os resultados da análise microbiológica realizada nas plantas de alho porro. Relativamente à qualidade microbiológica da parte edível, a média do NMP.g⁻¹ de coliformes totais no tratamento TEST foi de $2,3 \times 10^4$ e a diferença entre os valores médios do NMP.g⁻¹ dos coliformes totais não foi estatisticamente diferente para os dois fertilizantes inorgânicos (FSK e ALC) e para três dos materiais orgânicos utilizados (Sansão, Setsolos e lamas celulósicas). Contudo, para as lamas urbanas verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$).

Os coliformes fecais não foram detectados nas plantas da modalidade TEST nem nas plantas fertilizadas com os fertilizantes inorgânicos e com as lamas celulósicas. A diferença média do NMP.g⁻¹ de coliformes fecais das plantas fertilizadas com os outros três fertilizantes orgânicos (Sansão, Setsolos e lamas urbanas) não foi estatisticamente diferente da modalidade TEST ($p > 0,05$).

O NMP.g⁻¹ de esporos de clostrídios sulfito redutores foi determinado nas plantas da modalidade TEST e nas plantas fertilizadas com os três fertilizantes orgânicos (lamas urbanas, Sansão e Setsolos). Verificaram-se diferenças significativas entre as modalidades TEST e a modalidade onde se aplicou o Sansão relativamente à modalidade onde se aplicaram lamas urbanas ($p < 0,001$) e não se verificaram diferenças estatísticas para a modalidade onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (Setsolos) ($p > 0,05$).

A bactéria *Salmonella* spp. não foi detectada nas amostras analisadas.

Tabela 40. Qualidade microbiológica da cultura de alho porro (modalidades nível 2 e TEST)

Modalidades	Coliformes Totais (NMP.g-1)	Coliformes Fecais (NMP.g-1)	<i>Escherichia coli</i> (NMP.g-1)	Esporos Clostrídios Sulfito Redutores (NMP.g-1)	<i>Salmonella</i> spp.
TEST	$2,3 \times 10^4$	0,0	0,0	3,0	ND
ALC2	$1,7 \times 10^4$	0,0	0,0	Nd	Nd
FSK2	$3,5 \times 10^4$	0,0	0,0	Nd	Nd
LC2	$3,5 \times 10^4$	0,0	0,0	Nd	Nd
LU2	$2,4 \times 10^5$	$9,1 \times 10^2$	0,0	54,3	ND
RSU2	$2,4 \times 10^4$	$5,0 \times 10$	0,0	5,6	ND
SA2	$9,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10$	0,0	3,0	ND

ND – Não detectado; Nd – Não determinado

II.4.3.5. Análise do solo

A Tabela 41 apresenta os valores médios do pH, da CE da solução do solo, das concentrações de matéria orgânica, de azoto total, de fósforo e de potássio assimiláveis. O pH do solo aumentou em todas as modalidades, comparativamente com o valor inicial, e foi significativamente diferente ($p < 0,05$) entre modalidades; as modalidades onde se aplicaram as maiores quantidades de SA e de RSU apresentaram valores médios de pH do solo mais elevados. As concentrações médias de matéria orgânica do solo não apresentaram diferenças significativas ($p = 0,765$) no final do ensaio. As concentrações médias de fósforo e de potássio assimiláveis no solo aumentaram em todos os tratamentos como consequência da fertilização de fundo efectuada no início do ensaio. As concentrações de fósforo assimilável foram significativas entre modalidades ($p < 0,01$), enquanto que as concentrações de potássio assimilável não foram significativamente diferentes ($p = 0,160$) entre si. Relativamente aos valores médios da CE da solução do solo, também não ocorreram diferenças significativas ($p = 0,092$); os valores médios da CE da solução do solo aumentaram em todas as

modalidades quando comparados com o valor inicial. As concentrações médias de azoto total também não diferiram significativamente ($p=0,080$) e decresceram no final do ensaio em todas as modalidades. No entanto, nas modalidades ALC2 e RSU2 o decréscimo não foi tão acentuado. A modalidade TEST apresentou a concentração média de azoto total mais baixa no final do ensaio, mas sem diferenças significativas para as restantes modalidades.

Tabela 41. Valores de pH, CE, MO e dos teores de N, P₂O₅, K₂O (média ± desvio padrão) do solo, depois do ensaio. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹)
ALC1	7,93 ± 0,08 abcd	0,41 ± 0,15	1,37 ± 0,47	0,12 ± 0,00	235 ± 69 a	792 ± 120
ALC2	7,83 ± 0,12 cd	0,74 ± 0,31	2,27 ± 0,35	0,16 ± 0,03	283 ± 64 a	836 ± 119
FSK1	7,87 ± 0,02 bcd	0,63 ± 0,14	2,17 ± 0,67	0,13 ± 0,01	264 ± 43 a	829 ± 114
FSK2	7,82 ± 0,18 d	0,81 ± 0,42	2,23 ± 0,74	0,13 ± 0,02	212 ± 24 abc	908 ± 81
LC1	7,97 ± 0,15 cd	0,44 ± 0,05	2,00 ± 0,89	0,11 ± 0,03	254 ± 32 a	830 ± 12
LC2	8,00 ± 0,12 cd	0,58 ± 0,35	1,80 ± 0,17	0,14 ± 0,01	240 ± 60 a	820 ± 177
LU1	8,05 ± 0,07 ab	0,41 ± 0,16	2,43 ± 0,91	0,14 ± 0,01	203 ± 48 abc	741 ± 121
LU2	7,88 ± 0,07 cd	0,80 ± 0,23	2,10 ± 0,53	0,14 ± 0,05	132 ± 24 c	859 ± 123
RSU1	8,03 ± 0,15 bc	0,42 ± 0,06	1,67 ± 0,55	0,13 ± 0,02	206 ± 25 abc	758 ± 40
RSU2	8,10 ± 0,12 a	0,43 ± 0,04	2,07 ± 0,47	0,17 ± 0,01	148 ± 57 bc	671 ± 40
SA1	8,08 ± 0,02 ab	0,40 ± 0,11	1,67 ± 0,31	0,13 ± 0,00	218 ± 24 ab	773 ± 109
SA2	8,14 ± 0,13 a	0,33 ± 0,15	2,23 ± 0,55	0,12 ± 0,02	134 ± 23 c	657 ± 7
TEST	8,02 ± 0,08 cd	0,45 ± 0,13	1,83 ± 1,08	0,10 ± 0,01	287 ± 28 a	835 ± 60
Solo inicial	7,70	0,06	2,14	0,17	46	482

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica

De acordo com as análises químicas efectuadas ao solo no final do ensaio e da análise comparativa das médias (através do teste de Duncan), as concentrações médias de Cu, de Zn, de Cr, e de Pb do solo diferiram significativamente ($p<0,01$) entre modalidades (Tabela 42).

Tabela 42. Concentração (média ± desvio padrão) de Fe, Mn, Cu, Zn e metais pesados do solo depois do ensaio (mg.kg⁻¹). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	Fe	Mn	Cu	Zn
ALC1	122,0 ± 23,4	83,0 ± 2,8	7,7 ± 0,9 cd	9,2 ± 0,3 c
ALC2	101,0 ± 7,4	90,0 ± 6,7	9,0 ± 2,0 bcd	8,7 ± 1,4 c
FSK1	116,0 ± 12,8	86,0 ± 2,5	7,2 ± 1,4 d	11,1 ± 2,0 bc
FSK2	102,0 ± 14,1	90,0 ± 1,1	6,3 ± 0,5 d	9,2 ± 0,9 c
LC1	134,0 ± 40,4	88,0 ± 1,5	7,8 ± 2,9 cd	14,3 ± 10,3 bc
LC2	138,0 ± 26,3	92,0 ± 10,7	6,8 ± 1,0 d	11,1 ± 2,7 bc
LU1	135,0 ± 22,9	91,0 ± 4,1	8,7 ± 1,6 bcd	15,2 ± 1,8 bc
LU2	114,0 ± 9,7	84,0 ± 6,4	10,5 ± 1,1 bc	25,1 ± 6,0 a
RSU1	166,0 ± 36,4	83,0 ± 2,6	11,0 ± 0,6 ab	17,6 ± 1,8 b
RSU2	161,0 ± 5,4	86,0 ± 0,0	13,5 ± 3,1 a	25,5 ± 8,2 a
SA1	123,0 ± 23,9	89,0 ± 8,0	6,8 ± 0,8 d	11,1 ± 1,8 bc
SA2	127,0 ± 18,7	88,0 ± 3,8	7,0 ± 0,6 d	12,5 ± 1,5 bc
TEST	134,0 ± 42,8	84,0 ± 5,7	7,0 ± 1,5 d	8,6 ± 0,3 c
Solo inicial	125,0	83,0	7,0	7,4

Modalidade	Cd	Cr	Ni	Pb
ALC1	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,0 ab	6,8 ± 0,0	12,8 ± 0,9 c
ALC2	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,0 bc	6,5 ± 0,2	11,7 ± 1,4 c
FSK1	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,0 abc	6,7 ± 0,5	12,8 ± 1,7 c
FSK2	0,6 ± 0,0	0,2 ± 0,0 abc	6,9 ± 0,5	12,0 ± 0,4 c
LC1	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1 a	7,2 ± 0,9	14,7 ± 4,6 c
LC2	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,0 a	7,4 ± 0,2	13,2 ± 1,8 c
LU1	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,1 abc	6,8 ± 0,2	14,2 ± 2,4 c
LU2	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,0 c	6,9 ± 0,2	12,8 ± 0,8 c
RSU1	0,7 ± 0,0	0,3 ± 0,0 a	7,2 ± 0,2	18,9 ± 0,4 b
RSU2	0,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0 abc	7,2 ± 0,2	22,6 ± 4,6 a
SA1	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,1 abc	6,7 ± 0,5	13,0 ± 0,6 c
SA2	0,7 ± 0,0	0,2 ± 0,1 bc	6,6 ± 0,3	13,8 ± 1,3 c
TEST	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,0 a	6,9 ± 0,2	13,4 ± 2,3 c
Solo inicial	0,6	0,2	5,9	12,9

As concentrações médias de Fe ($p=0,126$), de Mn ($p=0,599$), de Cd ($p=0,180$) e de Ni ($p=0,098$) no solo não diferiram significativamente entre si. A aplicação dos resíduos sólidos urbanos compostados (modalidades RSU) promoveu aumentos nas concentrações médias de Fe assimilável do solo, apresentando os valores médios mais elevados da concentração daquele elemento no solo.

As aplicações de lamas urbanas, do fertilizante de libertação controlada e dos resíduos sólidos urbanos compostados aumentaram as concentrações médias de Cu no solo, mas os tratamentos RSU foram diferentes dos primeiros dois como também, das restantes modalidades ensaiadas. As maiores concentrações médias de Zn no solo foram determinadas nas modalidades RSU1, RSU2, LU1 e LU2; as concentrações médias de Zn no solo também aumentaram com as aplicações de lamas urbanas e do Setsolos.

As concentrações médias de Cd e Cr no solo foram inferiores a 1 mg.kg^{-1} em todos os tratamentos. As concentrações médias de Ni no solo foram quase semelhantes entre tratamentos e também com o valor inicialmente existente no solo. As concentrações médias de Pb no solo das modalidades RSU foram diferentes significativamente entre si e entre as outras modalidades e aumentaram quando comparadas com o valor inicial.

II.4.3.6. Análise dos lixiviados

Na Tabela 43 apresentam-se os valores médios do pH, da condutividade eléctrica, e da concentração de potássio nos lixiviados colhidos nas modalidades ensaiadas. Verificaram-se diferenças significativas nos valores médios do pH ($p<0,05$), da CE ($p<0,01$). Relativamente aos valores médios do pH, as modalidades onde se aplicaram as maiores quantidades de lamas celulósicas (LC2) e de Setsolos (RSU2) apresentaram valores significativamente mais elevados do que a modalidade TEST. Não se verificaram diferenças significativas nas concentrações médias de potássio nos lixiviados das diferentes modalidades ($p=0,405$).

Tabela 43. Valores de pH, CE, e de K nos lixiviados (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	pH	CE (dS.m^{-1})	K (mg.L^{-1})
ALC1	7,42 \pm 0,19 bc	5,56 \pm 1,09 bc	27,67 \pm 5,51
ALC2	7,15 \pm 0,14 c	8,24 \pm 2,28 a	30,00 \pm 9,64
FSK1	7,25 \pm 0,22 bc	5,43 \pm 0,99 bc	26,67 \pm 6,43
FSK2	7,36 \pm 0,03 bc	5,73 \pm 1,23 b	31,00 \pm 6,56
LC1	7,38 \pm 0,22 bc	5,15 \pm 0,96 bc	27,33 \pm 2,52
LC2	7,69 \pm 0,21 ab	3,94 \pm 0,54 bc	25,33 \pm 2,52
LU1	7,46 \pm 0,30 abc	4,13 \pm 0,49 bc	31,33 \pm 9,45
LU2	7,47 \pm 0,43 abc	3,53 \pm 0,30 c	25,67 \pm 12,66
RSU1	7,71 \pm 0,12 ab	4,99 \pm 0,25 bc	30,33 \pm 4,04
RSU2	7,91 \pm 0,06 a	3,64 \pm 0,55 c	20,33 \pm 7,77
SA1	7,17 \pm 0,27 c	4,70 \pm 1,11 bc	25,67 \pm 1,53
SA2	7,58 \pm 0,40 abc	3,91 \pm 1,00 bc	20,00 \pm 2,65
TEST	7,45 \pm 0,13 bc	4,57 \pm 0,50 bc	20,67 \pm 2,52

CE – condutividade eléctrica

A concentração média de nitrato nos lixiviados foi significativamente diferente entre as modalidades ensaiadas ($p<0,001$) (Figura 45).

O valor médio da condutividade eléctrica dos lixiviados foi superior ao da água utilizada ($0,8 \text{ dS.m}^{-1}$) na rega das diferentes modalidades; as modalidades onde foram aplicados os adubos apresentaram os valores médios da CE mais elevados. Simultaneamente, as concentrações médias de nitrato nos lixiviados aumentaram com o aumento das quantidades aplicadas dos diferentes materiais fertilizantes, à excepção das modalidades onde se aplicaram os resíduos sólidos urbanos compostados (modalidades RSU). As maiores concentrações médias de nitrato foram determinadas nos lixiviados das modalidades ALC, seguidas das modalidades FSK; a modalidade ALC2 apresentou uma concentração média de nitrato 83% superior à da modalidade ALC1.

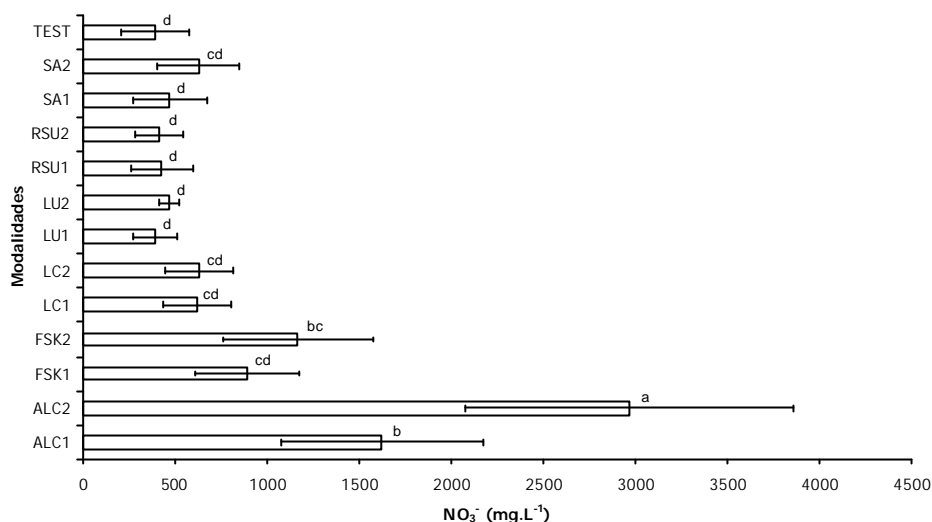


Figura 45. Concentração de nitrato (média \pm desvio padrão) nos lixiviados. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Avaliando os valores médios da condutividade eléctrica e os da concentração de nitrato nos lixiviados, foi possível observar uma relação directa entre estes parâmetros. Aproximadamente 83% da variação da CE dos lixiviados parece ter sido devido ao ião nitrato, como se demonstra pelo modelo de regressão proposto na Figura 46 ($R^2=0,8382$, $n=38$), no qual se pode observar uma relação directa, altamente significativa ($p<0,001$), entre aqueles dois parâmetros.

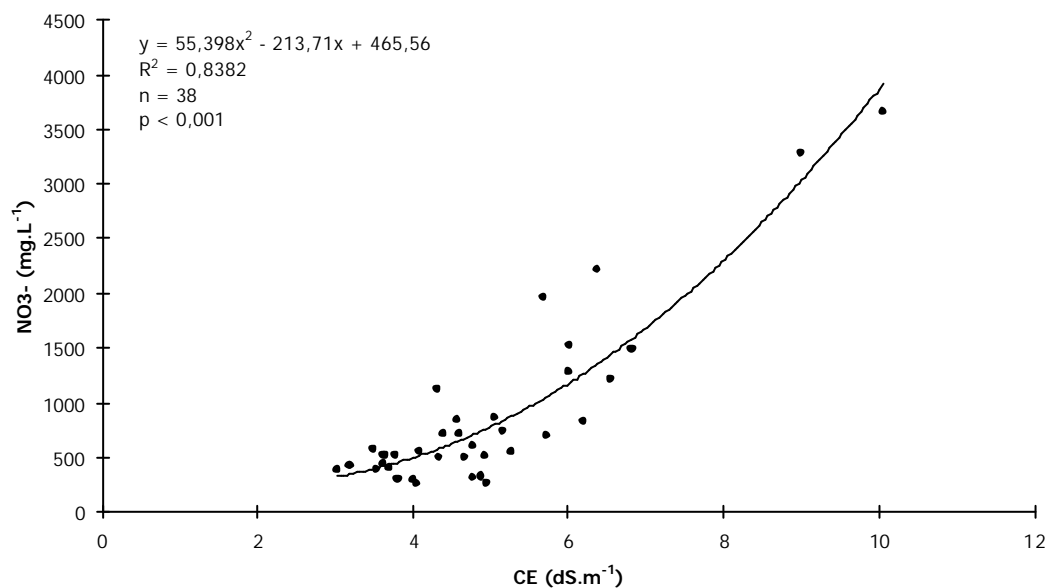


Figura 46. Relação entre os valores de CE (dS.m^{-1}) e a concentração de nitrato (mg.L^{-1}) dos lixiviados

As concentrações médias de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb nos lixiviados foram inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para os elementos Ni e Pb, inferiores a $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cu e Cr e inferiores a $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ para os elementos Zn e Cd (Tabela 44).

Tabela 44. Concentração média de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb nos lixiviados (mg.L⁻¹)

Modalidades	Cu (mg.L ⁻¹)	Zn (mg.L ⁻¹)	Cd (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.L ⁻¹)	Ni (mg.L ⁻¹)	Pb (mg.L ⁻¹)
ALC1	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
ALC2	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
FSK1	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
FSK2	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
LC1	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
LC2	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
LU1	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
LU2	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
RSU1	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
RSU2	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
SA1	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
SA2	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1
TEST	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,1	< 0,1

II.4.4. Discussão dos resultados

II.4.4.1. Produção

O curto período da cultura no solo (referido em II.4.3.1.), a elevada temperatura do ar atingida no interior da estufa (temperatura máxima do ar acima de 35 °C) e as baixas eficiências de utilização do azoto condicionaram a produção que foi maior nas modalidades onde os nutrientes estiveram mais facilmente disponíveis, nomeadamente, onde foram aplicados o adubo ternário (Foskazoto 15:15:15) e a maior quantidade do adubo de libertação controlada (Osmocote 56 M, 15:10:12 + 2 Mg). Adicionalmente, a reacção do solo (pH=7,7) terá sido menos favorável ao desenvolvimento das plantas de alho porro já que esta cultura apresenta um desenvolvimento óptimo em solos com pH na ordem de 6 a 7, sendo os solos calcários os menos favoráveis (Gardé e Gardé, 1988).

II.4.4.2. Análise química da cultura de alho porro

Considerando que a colheita foi efectuada sem que o bolbo estivesse completamente formado, só a modalidade LU2, no momento referido, apresentava uma concentração de azoto considerada suficiente, observando-se um nível deficiente nas restantes modalidades (Lorenz e Maynard, 1988). A concentração de P, segundo aqueles autores estaria também num nível suficiente, enquanto que a concentração de K estaria num nível considerado deficiente em todas as modalidades (K<3%), à excepção das modalidades ALC2, LC2 e LU2.

Tomando os valores referidos por Maroto (1989), observou-se que a concentração de Ca apresentou valores acima do óptimo em todas as modalidades; quanto à concentração de P, a maioria das modalidades apresentou uma concentração ligeiramente abaixo do óptimo; relativamente à concentração de K todas as modalidades nível 2, com excepção da modalidade RSU2 apresentaram valores acima do óptimo e quanto à concentração de Fe, todas as modalidades apresentaram valores abaixo do óptimo. Os valores referidos parecem ser consequência do tipo de solo utilizado. A concentração de Ca, muito acima do óptimo em todas as plantas, poderá estar relacionada com a existência de teores elevados de carbonato de cálcio e, conseqüentemente com uma grande saturação do complexo de troca do solo em Ca. As concentrações de P e Fe abaixo do óptimo reflectem, por sua vez, alguma retenção daqueles nutrientes pelo cálcio e pelos carbonatos, respectivamente (Santos, 1983), já que em solos alcalinos, a absorção do fósforo e do ferro (e, em geral, dos micronutrientes catiões) pode ser diminuída devido à formação de fosfatos de cálcio e de carbonatos com o ferro, respectivamente.

II.4.4.3. Análise da extracção de azoto pelas plantas

A eficiência de utilização de azoto pelas plantas foi baixa devido, essencialmente, ao curto período em que a cultura esteve instalada (90 dias) e, possivelmente, às características do solo menos favoráveis para o desenvolvimento desta cultura, como foi referido em II.4.4.1..

A eficiência de utilização do azoto nas modalidades (nível 1) onde foram aplicadas as lamas celulósicas (LC1), as lamas urbanas (LU1), o Sansão (SA1) e o adubo ternário convencional (FSK1) foi superior, respectivamente, à da modalidade onde foi aplicado o adubo de libertação controlada (ALC1). As eficiências de utilização do azoto das modalidades onde se aplicaram os materiais orgânicos foram muito similares às das modalidades onde foram aplicados os adubos, provavelmente devido a uma rápida mineralização daqueles materiais (Mazzarino *et al.*, 1998). A razão C/N da ordem de 10-13 daqueles materiais indica a existência de materiais de fácil degradação, que disponibilizaram o azoto rapidamente à cultura.

Similarmente ao observado no ENSAIO 1, as eficiências de utilização do azoto foram, novamente, inferiores nas modalidades nível 2, demonstrando que aquele nutriente foi aplicado em excesso. Neste nível, a modalidade onde foi aplicado o adubo de libertação controlada apresentou uma eficiência de utilização do azoto superior às das restantes modalidades. Relativamente às modalidades onde foram aplicados os resíduos sólidos urbanos compostados (RSU2) e o Sansão (SA2), neste nível de adubação azotada, é possível que a condutividade eléctrica mais elevada destes materiais tenha sido uma das causas das eficiências de utilização do azoto mais baixas, como foi observado no ENSAIO 1, nas modalidades regadas com águas com concentração elevada de nitrato.

II.4.4.4. Análise microbiológica da cultura de alho porro

O contacto entre o solo misturado com o material orgânico e a parte edível da planta de alho porro foi uma das razões da selecção desta cultura. O contacto [solo+material orgânico] com a planta promoveu contaminação microbiológica, essencialmente de carácter fecal, nas modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas (digeridas aerobiamente), e em menor proporção com os resíduos sólidos urbanos compostados e com o Sansão. De acordo com os resultados obtidos, a aplicação de lamas urbanas parece estar condicionada ao tipo de cultura e, fundamentalmente, ao tratamento a que foram sujeitas antes de serem utilizadas na agricultura. A aplicação de lamas nesta actividade só é permitida se forem tratadas. No entanto, a eficácia dos tratamentos, feitos nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR's), não é total. Os tratamentos podem reduzir a concentração dos agentes patogénicos, contudo muitos deles podem sobreviver. Santamaria e Toranzos (2003) referem que as células de *Salmonella* não são inactivadas pela congelação e são relativamente resistentes à desidratação, enquanto que as concentrações de ovos de helmintas são reduzidas por estes tratamentos, mas não são completamente eliminados. Thomaz *et al.* (1997) observaram reduções na ordem dos 57% na viabilidade dos ovos de helmintas em lamas digeridas aerobiamente. Na literatura também têm sido referenciados outros métodos de tratamento das lamas como sendo mais eficientes na redução dos microrganismos patogénicos. Entre eles, a desinfecção alcalina com óxido de cálcio (CaO) (Bujoczek *et al.*, 2001; Wong *et al.*, 2001) ou hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] (Franco *et al.*, 2003), a pH na ordem de 12, a radiação (Franco *et al.*, 2003) e a compostagem (Sidhu *et al.*, 2001) têm demonstrado bons resultados na redução dos coliformes totais, fecais e de *Salmonella* spp..

Santamaria e Toranzos (2003) referem que a eficácia do tratamento que as lamas ou outro tipo de material orgânico sofreu é de extrema importância, pois dele está dependente o risco de contaminação do Homem. As infecções gastrointestinais são os estados de doença mais comuns resultantes da contaminação por bactérias entéricas. Exemplos são a salmoneliose (*Salmonella* sp.), cólera (*Vibrio cholerae*), desinterias (*Shigella* sp.). Aqueles autores também referem que os vírus são os mais perigosos e têm as doses de infecção mais baixas de qualquer patogénico entérico. Vírus da hepatite A, vírus da hepatite B, adenovírus, poliovírus tipo 1 e 2 estão associados às águas residuais humanas e dentro dos protozoários mais comuns, detectados nas lamas urbanas, estão *Entamoeba histolytica*, *Giardia intestinalis* e *Cryptosporidium parvum*, essencialmente causadores de diarreia. Relativamente aos helmintas mais comuns, detectados nas águas residuais, encontram-se *Ascaris lumbricoides*, por exemplo.

O tratamento a que foram sujeitas as lamas urbanas utilizadas neste ensaio parece ter sido eficiente na eliminação de *Escherichia coli* e de *Salmonella* spp. e, possivelmente, de outros microrganismos,

mas não foi na eliminação dos coliformes fecais e dos esporos de clostrídios sulfito redutores. A eficiência na redução e/ou eliminação dos microrganismos patogénicos nas lamas é um dos aspectos que deve ser considerado quando o destino final daquelas é a agricultura e/ou a aplicação seja feita em locais de risco de ocorrer a presença do Homem e/ou doutros animais. A implementação de legislação e/ou regras que proíbam a aplicação de lamas e/ou outros resíduos contendo microrganismos patogénicos poderá servir como incentivo à melhoria das infraestruturas e das metodologias existentes nas ETAR's, ou na instalação de unidades de compostagem dentro, ou fora daquelas estações.

Assim, o risco de infecção e contaminação do Homem e dos restantes animais, pelos microrganismos patogénicos, nomeadamente pelos patogénicos entéricos existentes ou introduzidos no solo, deve ser considerado e avaliado. Neste âmbito, Santamaria e Toranzos (2003) referem que, para uma correcta caracterização do risco para a saúde humana, da exposição directa ou indirecta a solos contaminados com microrganismos entéricos, é fundamental que sejam realizados estudos sobre: a) o tempo de sobrevivência dos microrganismos entéricos em diferentes solos; b) a capacidade que os diferentes tipos de solos possam ter em inactivar os microrganismos entéricos; c) a capacidade de contaminação dos produtos vegetais que sejam comidos em cru; d) o desenvolvimento de métodos para a detecção e quantificação dos patogénicos entéricos; e) a avaliação do risco para o Homem.

II.4.4.5. *Análise do solo*

Os valores médios do pH do solo aumentaram, comparativamente com o valor inicial antes da realização do ensaio, mas nenhuma modalidade apresentou valor significativamente diferente ao valor médio da modalidade TEST.

As concentrações médias de azoto total diminuíram em todas as modalidades, à excepção das modalidades onde se aplicaram as maiores quantidades do adubo de libertação controlada (ALC2) e dos resíduos sólidos urbanos compostados (Setsolos, RSU2), que mantiveram concentrações médias de azoto similares à existente no início do ensaio. A diminuição da concentração de azoto no solo nalgumas modalidades poderá ser explicada pela absorção daquele nutriente pela cultura e, em parte, pela lixiviação provocada nos vasos, no final do ensaio. No entanto, devido aos valores de pH da ordem de 8, é possível que algum do azoto tenha sido perdido por volatilização do NH_3 (Santos, 1982; Misselbrook *et al.*, 2000).

Relativamente à (possível) contaminação do solo pelos metais pesados e tendo por base a legislação referente para a aplicação de lamas urbanas na agricultura, as aplicações dos resíduos sólidos urbanos compostados induziram ligeiros aumentos na concentração de Pb assimilável no solo sem, contudo, aumentar a concentração daquele metal para valores proibitivos. O solo utilizado apresentava concentração da ordem de 13 mg.kg^{-1} , supondo-se que a presença deste metal seja consequência da proximidade da exploração, de onde foi colhido o solo, à A22 ("Via do Infante") (50m). A concentração de Pb, nas restantes modalidades, manteve-se similar à existente no início do ensaio. A legislação Portuguesa admite a aplicação de lamas urbanas, a solos com pH superior 7, quando a concentração de Pb for inferior a 450 mg.kg^{-1} (Portaria n.º 176/96); as concentrações médias deste elemento oscilaram entre 12 e 23 mg.kg^{-1} muito aquém da concentração limite referenciada naquele diploma.

Avaliando a concentração de metais pesados do solo em função do material orgânico aplicado, observou-se que as concentrações daqueles, nos solos das modalidades onde foram aplicadas as lamas urbanas seguiram a seguinte ordem: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$. A concentração de metais pesados nos solos das modalidades onde foram aplicados o Sansão e as lamas celulósicas apresentaram uma ordem ligeiramente diferente: $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} \sim \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$, enquanto que nas modalidades onde foram aplicados os resíduos sólidos urbanos compostados, a ordem foi $\text{Pb} \sim \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$. Observando a sequência ordenada da concentração de metais pesados no solo ($\text{Pb} > \text{Zn} \sim \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$), antes da implantação e incorporação dos materiais orgânicos, observou-se, como já foi referido, que o posicionamento do Pb nas séries apresentadas está associado a uma possível contaminação (dos gases de escape) proveniente do tráfego da A22, que

está situada a, aproximadamente, 50m da exploração onde foi colhido o solo. Com a aplicação das lamas urbanas observou-se um aumento da concentração de Zn assimilável no solo, consequência daquelas também apresentarem concentração mais alta daquele elemento (505 mg.kg^{-1}), comparativamente com os restantes materiais orgânicos utilizados. Com a aplicação das lamas celulósicas e do Sansão, observou-se, que nos respectivos solos, a concentração de Cu foi muito similar à de Ni, possivelmente devido à maior concentração deste último elemento naqueles materiais. Nas lamas celulósicas, a concentração de Ni era, inclusivamente, superior à dos restantes metais pesados.

II.4.4.6. Análise dos lixiviados

Observaram-se elevadas concentrações de nitrato em todas as modalidades, inclusive na modalidade TEST. A elevada concentração deste ião na modalidade TEST parece ter sido devido a alguma mineralização da matéria orgânica e de algum arrastamento do azoto existente no solo no início do ensaio (na modalidade TEST verificaram-se diminuições nos valores médios destes dois parâmetros).

O adubo de libertação controlada, especialmente na modalidade onde se aplicou a maior quantidade, promoveu, de forma idêntica à que já se tinha observado no ENSAIO 1, os maiores valores médios da concentração de nitrato nos lixiviados. A aplicação do adubo de libertação controlada promoveu aumentos na ordem de 4 (ALC1) e 7,5x (ALC2) na concentração do nitrato nos lixiviados, comparativamente com a modalidade TEST. As baixas eficiências de utilização de azoto parecem ser a principal causa do ocorrido já que maiores quantidades daquele nutriente ficaram disponíveis para serem arrastadas ou perdidas por outros processos, como a volatilização do amoníaco, por exemplo. Os valores observados (tanto no que se refere à eficiência de utilização do azoto, como à concentração de nitrato na solução do solo) não estão de acordo com o que Díez *et al.* (1994), Shoji e Kanno (1994), Dou e Alva (1998), Drost *et al.* (2002), entre outros, referem com a utilização daquele tipo de adubos. As temperaturas do ar elevadas, observadas no segundo e terceiro mês deste ensaio, no interior da estufa, terão contribuído para a degradação da peletização dos grânulos do adubo, disponibilizando os nutrientes mais rapidamente do que o fabricante refere.

Os lixiviados das modalidades onde se aplicaram os materiais orgânicos apresentaram concentrações médias de nitrato também muito altas. Aqueles valores terão sido consequência de uma mineralização rápida daqueles compostos, já que as suas relações C/N=13 são indicativas da existência de materiais de fácil degradação microbológica, disponibilizando rapidamente o azoto (e os outros nutrientes). Associado a uma rápida mineralização do N, as baixas eficiências de utilização daquele nutriente também contribuíram para que o nitrato ocorresse em concentrações muito elevadas nos lixiviados.

Só a modalidade LU1 apresentou uma concentração média de azoto similar à da modalidade onde não se aplicou qualquer fertilizante azotado (TEST). A concentração média de nitrato determinada nos lixiviados da modalidade TEST, também foi relativamente alta, supondo-se que o nitrato que ocorreu nos lixiviados deverá ter tido origem ou na mineralização da matéria orgânica existente no solo ou na nitrificação do azoto amoniacal existente no solo no início do ensaio.

Os materiais orgânicos utilizados não provocaram qualquer contaminação nos lixiviados pelos metais pesados. Esta ausência de metais pesados nos lixiviados pode estar relacionada, por um lado, com a pequena concentração de algumas espécies, por outro, reflectir a capacidade do solo em reter os metais (Anjos e Mattiazzo, 2001). Arias *et al.* (2002) referem que os ácidos húmicos e fúlvicos, da matéria orgânica do solo, têm uma forte afinidade para os metais pesados, diminuindo efectivamente a toxicidade potencial daqueles nas culturas e/ou nas águas superficiais e subterrâneas. Gove *et al.* (2001) referem que a necessidade de assegurar a não contaminação dos solos e, consequentemente, das fontes de água potáveis, superficiais e/ou subterrâneas pelos metais pesados é uma das condições essenciais para que a aplicação das lamas urbanas nos solos seja possível.

II.4.5. Algumas considerações

Neste ensaio observou-se que a natureza e o tratamento a que os resíduos e/ou compostos orgânicos foram sujeitos são condições importantes para se poder obter, para além de boas produções, plantas com qualidade nutricional e microbiológica aceitáveis. O contacto da parte edível das culturas com o solo e/ou resíduo ou composto orgânico pode ser um factor limitativo à sua utilização nas culturas, restringindo o consumo das plantas pelos animais, em geral, e pelo Homem, em particular. A gestão dos resíduos orgânicos e das lamas urbanas, numa perspectiva de conservação do ambiente, deve integrar metodologias de tratamento eficientes, ou melhorar as existentes, essencialmente, na redução dos microrganismos patogénicos. Quando o destino final é o da fertilização das culturas, a compostagem é uma das metodologias que, simultaneamente, permite reduzir/eliminar os agentes patogénicos, obtendo um composto orgânico mais homogéneo, com menos cheiros desagradáveis e cuja matéria orgânica é mais estável, nomeadamente no que se refere à sua taxa de mineralização.

Tal como se observou no ENSAIO 2, a utilização do adubo de libertação controlada não induziu maior produção nem um melhor estado nutricional das plantas, quando comparado com as modalidades onde se aplicou o outro fertilizante inorgânico. A esperada potencial protecção ambiental resultante da aplicação dos adubos de libertação controlada, nas condições de cultivo deste ensaio, não foi, novamente, observada, aconselhando-se a sua não utilização, em estufa, já que o solo pode atingir temperaturas elevadas, acelerando a degradação do adubo, disponibilizando rapidamente o azoto e os outros nutrientes às plantas. Como a sua utilização implica a aplicação de toda, ou a maior parte, da quantidade de azoto exigida pela cultura, a rápida degradação do adubo vai colocar aquele nutriente disponível à planta e aos outros processos que pode estar sujeito, particularmente, o arrastamento em profundidade, longe do sistema radicular das culturas. Adicionalmente, o preço elevado destes adubos é outro factor a ter em consideração.

A utilização racional de materiais orgânicos na fertilização das culturas, nomeadamente das lamas urbanas, permite reduzir a contaminação do solo e das águas subterrâneas pelo nitrato. No entanto, as características do solo, do clima e da planta são factores que terão de ser equacionados na gestão da fertilização, nomeadamente, no tipo e qualidade dos materiais fertilizantes a utilizar, na frequência e no momento de aplicação.

II.5. ENSAIO 4 - Estudo da aplicação de resíduos e compostos orgânicos, adubos convencionais e de libertação controlada em citrinos (*Citrus sp.*)

Ensaio com a aplicação de resíduos e compostos orgânicos, adubos convencionais e de libertação controlada em citrinos (*Citrus sinensis* Osbeck), cultivar 'Newhall', realizado em campo, durante dois anos, num pomar de citrinos numa exploração particular, situado na Campina de Baixo, a sudoeste de Loulé, no Algarve.

Resumo

Aplicaram-se lamas urbanas e celulósicas, um composto orgânico comercial e dois adubos em laranja (*Citrus sinensis* Osbeck), cultivar 'Newhall', situado a sudoeste de Loulé, Algarve. No início do ensaio, o pomar era constituído com árvores de 1 ano de idade. Durante o primeiro ano (**ANO 1**), foram avaliados os seguintes parâmetros: o desenvolvimento vegetativo (acréscimos da altura das árvores e do diâmetro do tronco), a análise foliar, a concentração de clorofila total, a concentração de nitrato nos lixiviados, a análise química do solo. No segundo ano (**ANO 2**) foram avaliados o desenvolvimento vegetativo, a concentração de clorofila total, a análise foliar, a concentração de nitrato nos lixiviados, a produção e qualidade dos frutos.

No **ANO 1**, as árvores foram fertilizadas com três níveis de azoto (20, 60 e 80 g.árvore⁻¹. ano⁻¹ de N). As modalidades com aplicação de adubos foram estabelecidas com a utilização de um adubo convencional ternário, FSK (Foskazoto 15:15:15) e de um adubo de libertação controlada, ALC (Osmocote 5-6M, 15:10:12, 2Mg). A aplicação de resíduos e compostos orgânicos foi efectuada com a utilização de lamas urbanas (LU), de lamas celulósicas (LC) e de um composto comercializado com a designação de Guano Sansão (SA). No **ANO 2**, as mesmas árvores, nas respectivas modalidades, foram fertilizadas também com três níveis de azoto (0, 50 e 100 g.árvore⁻¹. ano⁻¹ N).

O pomar está estabelecido num solo mediterrânico vermelho e amarelo de calcários compactos ou dolomias (Vcd), segundo a Classificação de Solos de Portugal (SROA, 1970); um Luvissole cálcico (LVcc), segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998); com pH de 7,7, com uma concentração de matéria orgânica de 2,1% e com concentrações médias de N, baixas de P₂O₅ e muito altas de K₂O.

No **ANO 1**, os resultados referentes aos parâmetros de crescimento vegetativo apresentaram diferenças significativas entre as modalidades. As árvores da modalidade FSK2 tiveram os maiores acréscimos na altura e no diâmetro dos troncos. Relativamente à concentração mineral das folhas, as árvores fertilizadas com o adubo de libertação controlada foram as que apresentaram valores médios na concentração foliar de azoto; as restantes apresentaram valores abaixo do óptimo.

A concentração estimada de clorofila total não diferiu significativamente entre as modalidades ensaiadas.

Foram determinados os seguintes parâmetros químicos no solo: pH, condutividade eléctrica, concentrações de matéria orgânica, de azoto, de fósforo e de potássio assimiláveis, de ferro, de cobre, de manganês, de zinco, de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo assimiláveis. Não se observaram concentrações de metais pesados nos solos acima dos limites impostos pela legislação em vigor relativa à aplicação de lamas na agricultura.

Parâmetros como o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações de nitrato, de potássio, de cobre, de zinco, de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo foram também determinados nas amostras dos lixiviados. Não se observaram contaminações de Cd, Cr, Ni, e Pb. Relativamente à concentração de nitrato, obtiveram-se diferenças significativas entre as modalidades ensaiadas. As modalidades ALC apresentavam os valores mais elevados daquele ião nos lixiviados. Observou-se que a concentração de azoto nas amostras dos lixiviados colhidas a 30 e a 60 cm de profundidade foi maior no início do Outono, decrescendo até meados do Inverno.

No **ANO 2**, os resultados referentes aos parâmetros de crescimento vegetativo apresentaram diferenças significativas entre as diversas modalidades. Nas modalidades LC2 e FSK1 observaram-se os maiores acréscimos na altura e no diâmetro dos troncos das árvores, respectivamente.

Observaram-se correlações significativas e positivas entre os valores SPAD e as concentrações foliares de Mn ($p < 0,05$, $R^2 = 0,5108$) e de Cu ($p < 0,01$, $R^2 = 0,7473$). Entre os valores SPAD e a concentração foliar de Mg observou-se uma correlação significativa ($p < 0,01$, $R^2 = 0,6455$), mas inversamente proporcional. Para valores SPAD mais elevados a concentração foliar de Fe foi superior, contudo não se observou uma correlação significativa entre estes dois parâmetros. Não foi observada qualquer correlação significativa entre os valores SPAD e a concentração foliar de N.

A concentração estimada de clorofila total diferiu significativamente entre as modalidades ensaiadas.

Parâmetros como o pH, a condutividade eléctrica, as concentrações de nitrato, de potássio, de cálcio, de magnésio, de cobre, de zinco, de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo foram também determinados nas amostras dos lixiviados. Observou-se, como no ano anterior, que não ocorreram contaminações de Cd, Cr, Ni, e Pb. Relativamente à concentração de nitrato, obtiveram-se diferenças significativas entre as modalidades com a aplicação de adubos e de materiais orgânicos. As modalidades ALC apresentaram as concentrações de nitrato mais elevadas.

A produção e o número de frutos por árvore não foram afectados estatisticamente nem pelo nível de azoto, nem pelo material fertilizante aplicado. Relativamente à quantidade e qualidade do sumo, não se verificaram diferenças significativas na percentagem (m/m) média de sumo por laranja, nem na concentração média de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix). Relativamente à acidez do sumo, as modalidades onde se aplicaram o nível 2 de Sansão, de lamas celulósicas e de lamas urbanas apresentaram concentrações de ácido cítrico inferiores às respectivas modalidades de nível 1.

II.5.1. Objectivos

Os principais objectivos deste ensaio foram:

- estudar a resposta da laranjeira à aplicação de resíduos, compostos orgânicos e adubos convencionais e de libertação controlada;
- avaliar a concentração de nitrato e de metais pesados nos lixiviados.

Foram também avaliados:

- a correlação das leituras do SPAD com: **a)** a concentração de clorofila total **b)** a concentração de alguns elementos nutritivos nas folhas;
- a produção, o calibre e a qualidade dos frutos (volume e percentagem do sumo, $^{\circ}$ Brix, acidez titulável).

II.5.2. Material e métodos

II.5.2.1. Solo e material vegetal

O ensaio decorreu, durante dois anos, num pomar de citrinos (*Citrus sinensis* Osbeck), cultivar 'Newhall', sobre porta-enxerto citranjeira 'Carrizo' (*Citrus sinensis* L. Osbeck x *Poncirus trifoliata* L. Raf.), estabelecido num solo mediterrânico vermelho e amarelo de calcários duros ou dolomias (Vcd) (S.R.O.A., 1970), segundo a Classificação de Solos de Portugal; um Luvissole cálcico - LVcc -, segundo a *World Reference Base for Soil Resources* (FAO, ISRIC e ISSS, 1998), situado no Algarve, sul de Portugal, a uma latitude de $08^{\circ} 04' 10''$ N, uma longitude de $37^{\circ} 07' 20''$ W (sudoeste de Loulé, a uma distância de 1,5 km desta cidade) e a uma altitude inferior a 100 m. À data do início do ensaio (Março de 1999) as árvores tinham 1 ano de idade. Na Tabela 45 apresentam-se os resultados da análise sumária do solo.

Tabela 45. Análise sumária da camada superficial do solo (0 a 30 cm) onde estava instalado o pomar de citrinos (no início do ensaio – ANO 1)

pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹ solo)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹ solo)
7,7	0,06	2,14 (**)	0,17 (**)	46,1 (*)	481,8 (***)
Textura: Argiloso (argila: 49%; limo: 12%; areia: 39%)					

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica; (*) – Baixo; (**) – Normal; (***) - Muito alto

II.5.2.2. Fertilização

Em ambos os anos em que decorreu o ensaio, foram aplicados três níveis azoto com a utilização de materiais orgânicos e de adubos. No **ANO 1** foram estabelecidos os seguintes níveis de adubação azotada:

- quantidade de N recomendada para árvores com um ano, considerando uma futura produção média estimada entre 30 a 40 t.ha⁻¹.ano⁻¹ (Legaz e Primo, 1988) - nível 1;
- 1,33x dessa quantidade de N - designada por nível 2;
- 0,33x da quantidade de N mencionada na alínea a), correspondentes às plantas designadas por TESTEMUNHA (nível 0). Foram aplicadas as seguintes quantidades:

Nível médio de adubação em N, para plantas com idade inferior a 2 anos: 60 g.árvore⁻¹ de N;
 Nível alto (1,33) de adubação em N, para plantas com idade inferior a 2 anos: 80 g.árvore⁻¹ de N;
 Nível baixo (0,33) de adubação em N, para plantas com idade inferior a 2 anos: 20 g.árvore⁻¹ de N.

No **ANO 2** foram estabelecidos os seguintes níveis de adubação azotada:

- quantidade de N recomendada para árvores com dois anos, para uma futura produção média considerada entre 30 a 40 t.ha⁻¹.ano⁻¹ - nível 1;
- 2x dessa quantidade de N - nível 2;
- nenhuma adubação azotada, correspondente às árvores designadas por TESTEMUNHA (nível 0). Foram aplicadas as seguintes quantidades:

Nível médio de adubação em N, para plantas com idade de 2 anos: 50 g.árvore⁻¹ de N;
 Nível alto (2) de adubação em N, para plantas com idade de 2 anos: 100 g.árvore⁻¹ de N;
 Nenhuma adubação em N (nível zero), para plantas com idade de 2 anos: 0 g.árvore⁻¹ de N.

Relativamente à legislação nacional referente à protecção de zonas vulneráveis sujeitas à contaminação das águas subterrâneas pelo nitrato (Decretos-Lei 235/97 e 68/99; Portarias 1037/97 e 683/98) as quantidades de azoto preconizadas, no **ANO 1**, nos níveis médio e alto estariam acima do estabelecido para citrinos com idade inferior a 2 anos (50 g.ano⁻¹.árvore⁻¹ de N), pela Portaria 683/98 para a zona do aquífero da Campina de Faro. Relativamente ao **ANO 2**, as quantidades de azoto preconizadas no nível alto estariam acima do que está estabelecido no mesmo diploma, para citrinos com 2 anos de idade. Para os três níveis de azoto, em cada um dos anos, foram aplicados 20 e 30 g de P₂O₅ e K₂O, respectivamente.

No **ANO 1**, no nível baixo (designado por **TEST**) o azoto foi aplicado por fertirrega. O adubo solúvel utilizado foi o Sulfato de Amónio (21% N). No pomar marcaram-se oito árvores, em dois grupos de quatro, que corresponderam à testemunha. No nível médio da adubação azotada, foram aplicados 60 g.árvore⁻¹ de N, dos quais 20 foram aplicados por fertirrega e os restantes 40 g foram aplicados em adubação de fundo com a utilização dos diferentes resíduos, compostos orgânicos e adubos. No nível alto da adubação azotada (designado por nível 2), foram aplicados 20 g.árvore⁻¹ de N por fertirrega e os restantes 60 g em adubação de fundo com a utilização dos resíduos, compostos orgânicos e adubos ensaiados. No total foram utilizadas 128 árvores: 8 árvores fertilizadas com a quantidade de N considerada baixa (dois talhões de quatro), designadas por TEST; 60 árvores com a quantidade de N considerada média (um total de 15 talhões de quatro árvores cada) (nível 1) e 60 árvores com a quantidade de N considerada alta (nível "1,33", designado por nível 2), correspondendo, também, a 15 talhões de quatro árvores cada. Foram admitidos coeficientes de utilização da ordem de 100%

para o N, de 20% para o P₂O₅ e 45% para o K₂O, veiculados pelos adubos. Considerou-se uma taxa anual de mineralização da matéria orgânica de 100%.

No **ANO 2**, não foi aplicada qualquer adubação azotada nas árvores relativas ao nível zero (**TEST**). No pomar, as árvores sujeitas ao nível zero foram em número de oito e coincidiram com as mesmas árvores do nível "0,33" do ano 1. No nível considerado médio (nível 1), foram aplicados, em adubação de fundo, 50 g.árvore⁻¹ de N com a utilização dos diferentes resíduos, compostos orgânicos e adubos. No nível considerado alto (nível 2), foram aplicados, também de fundo, 100 g.árvore⁻¹ de N com a utilização dos mesmos resíduos, compostos orgânicos e adubos. Foram utilizadas as mesmas 128 árvores do ANO 1: 8 árvores fertilizadas com o nível zero de N (dois talhões de quatro), designadas como testemunha; 60 árvores fertilizadas com a quantidade considerada média (nível 1) (num total de 15 talhões de quatro árvores cada) e 60 árvores com a quantidade considerada alta (nível 2), correspondendo, também, a 15 talhões de quatro árvores cada. Foram admitidos coeficientes de utilização da ordem de 100% para o N, de 20% para o P₂O₅ e 45% para o K₂O, veiculados pelos adubos. Considerou-se uma taxa de mineralização anual da matéria orgânica de 100%.

Os resíduos/compostos orgânicos aplicados em ambos os anos foram:

- lamas urbanas, provenientes da estação de tratamento de águas residuais de Vilamoura (**LU**);
- lamas celulósicas, provenientes do tratamento secundário da fábrica de papel da Soporcel, em Setúbal (**LC**);
- um composto orgânico comercializado sob a designação de Guano Sansão (**SA**), produzido e distribuído pela empresa Adubos de Portugal (ADP). As características químicas dos resíduos e composto utilizados apresentam-se na Tabela 46.

Tabela 46. Composição físico-química dos resíduos orgânicos utilizados no ensaio (m.s.)

Resíduos	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	C org (%)	C/N	N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)
Sansão	6,30	6,40	37,90	22,00	10	2,20	2,00	1,50
Lamas urbanas	6,20	3,00	74,30	43,10	13	3,05	3,00	0,15
Lamas celulósicas	6,60	4,70	72,80	42,20	10	4,20	1,50	0,20
Resíduos	Ca (%)	Mg (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)
Sansão	1,74	2700	3300	153	151	2500	37	1000
Lamas urbanas	4,73	2300	4300	82	505	2500	356	1000
Lamas celulósicas	9,70	1500	2300	306	64	2500	13	1000
Resíduos	Cd (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	V.L. (*) (mg.kg ⁻¹)
Sansão	0	20	14	1000	25	300	130	750
Lamas urbanas	1	20	33	1000	53	300	61	750
Lamas celulósicas	0	20	19	1000	107	300	19	750

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica; m.s. – matéria seca

(*) – Valores permitidos para a concentração de metais pesados nas lamas urbanas para utilização na agricultura como fertilizantes (Portaria n.º 176/96)

Os adubos aplicados em adubação de fundo foram o Foskazoto 15:15:15 (**FSK**) e o Osmocote 5-6 M, 15:10:12 + 2 Mg (**ALC**). O adubo de libertação controlada possuía teores de azoto da ordem dos 7,9% na forma nítrica e 7,1% na forma amoniacal e os seguintes tempos de libertação segundo as respectivas temperaturas do solo (Fonte: SCOTTS EUROPE B.V., Holanda, <http://www.scottscsco.nl>):

- 6 a 7 meses, para temperaturas do solo de 16 °C;
- 5 a 6 meses, para temperaturas do solo de 21 °C;
- 3 a 4 meses, para temperaturas do solo de 31 °C.

As quantidades de resíduos e adubos aplicadas por árvore em cada um dos anos apresentam-se na Tabela 47.

Para satisfazer as quantidades de P₂O₅ (20g) e K₂O (30g) por árvore, respectivamente, utilizaram-se o Superfosfato (18% P₂O₅) e o Sulfato de potássio (50% K₂O) em adubação de fundo.

Os materiais orgânicos e os adubos foram aplicados e incorporados no solo junto aos troncos e na projecção da copa das árvores; a aplicação dos materiais fertilizantes foi efectuada por talhões, de

II.5.2.3. Colheita de lixiviados

No **ANO 1**, foi seleccionado aleatoriamente um talhão de cada modalidade para implantação de duas sondas com cápsulas de porcelana, de 48 mm de diâmetro, para colheita de lixiviados a 30 e a 60 cm de profundidade. As sondas foram enterradas na vertical uma antes e a outra depois do tronco, a uma distância de 20 cm deste, na segunda árvore, no sentido S-N, de cada talhão seleccionado. Com o auxílio de uma sonda helicoidal, com diâmetro de 60 mm, efectuou-se a abertura do espaço necessário para colheita da respectiva terra e colocação da sonda dos 0 aos 30 cm.

Nas cápsulas enterradas a 60 cm foram abertos os buracos, com o auxílio da mesma sonda helicoidal e o solo foi colhido de 0 a 30, de 30 a 60 cm e separado em dois montes, respectivamente, para voltar a ser colocado à profundidade de onde foi retirado, junto ao tubo de PVC de cada sonda. As sondas colocadas antes do tronco, no sentido N-S, foram enterradas de forma a que a base inferior do bolbo de porcelana ficasse a 30 cm de profundidade; as colocadas posteriormente ao tronco foram enterradas a 60 cm. Para um melhor contacto da porcelana com o solo, fez-se, misturando água, uma pasta saturada que se colocou no fundo de cada buraco. O preenchimento com o solo, à volta do tubo de porcelana, foi realizado com a colocação do solo retirado anteriormente e comprimindo-o, de forma a reduzir algum escorrimento preferencial junto ao tubo de PVC de cada sonda.

No **ANO 2** foi seleccionado, também aleatoriamente, mais um talhão de cada modalidade para colocação de duas sondas com cápsulas de porcelana a 30 e a 60 cm de profundidade. A colocação das sondas foi efectuada conforme descrito para as sondas colocadas no ANO 1.

As sondas foram semanalmente submetidas a uma força de vácuo de 75 mbar, de modo a criar uma força de sucção suficiente para sugar a solução do solo através da cerâmica do bolbo de cada sonda. Antes de se criar o referido vácuo nas sondas, o conteúdo destas era inspeccionado com o auxílio de um tubo acoplado a uma seringa para extracção dos lixiviados.

II.5.2.4. Crescimento vegetativo das árvores

ANO 1

Durante o decorrer do ensaio foram registados no campo, mensalmente, a altura das árvores em centímetros, o diâmetro dos troncos em milímetros e os valores SPAD nas folhas. De forma a se registar a evolução do crescimento das plantas tanto em altura, como no diâmetro do tronco, foram determinados os acréscimos de altura (cm) e os acréscimos de diâmetro (mm) desde o início do ensaio.

Os valores da altura das árvores foram determinados com o auxílio duma fita métrica, registando-se esse parâmetro desde a camada superficial do solo, a uma distância horizontal de 50 cm do tronco, até à parte mais alta da copa da árvore. O diâmetro do tronco foi medido com o auxílio de uma craveira digital e a medição foi efectuada imediatamente abaixo da zona da enxertia.

ANO 2

No reinício do ensaio (Março de 2000), ao 2º (Maio) e 8º mês (Novembro) após aquela data, foram registados a altura das árvores em centímetros e o diâmetro dos troncos em milímetros e avaliado o crescimento das árvores como descrito para o ANO 1.

II.5.2.5. Análise foliar

Em Outubro de 1999, foram colhidas folhas aleatoriamente para análise nutritiva. As folhas foram lavadas com um detergente não iónico (Teepol) seguido de duas passagens com água destilada. Após lavagem, este material foi cortado e colocado em estufa a 80 °C, até peso constante. As amostras foram trituradas em moinho de ágata e armazenadas em sacos de plástico, para posterior determinação das concentrações dos macronutrientes, micronutrientes e metais pesados. As determinações foram efectuadas do modo descrito em II.1.1.2.: o azoto total foi determinado pelo

método de Kjeldahl, o fósforo e potássio totais por espectrofotometria no visível e de chama, respectivamente. O cálcio, o magnésio, o manganês, o cobre, o zinco, o cádmio, o crómio, o níquel e o chumbo foram determinados em espectrofotometria de absorção atómica.

II.5.2.6. SPAD e concentração foliar de alguns elementos nutritivos

Em Março de 2000 (ANO 2), foram colhidas folhas de ramos não frutíferos com diversos graus de clorose para determinação dos valores SPAD e, posterior, determinação das concentrações de azoto, de magnésio, de ferro, de manganês, de cobre e de zinco. Estas determinações tiveram como finalidade relacionar os valores SPAD com a concentração foliar daqueles elementos, uma vez que as suas deficiências causam, no geral, cloroses típicas nas folhas. Os valores SPAD foram determinados com o auxílio de um aparelho portátil medidor de clorofila, o SPAD-502, da Minolta. Estas unidades, ou valores, tal como foi referido em II.1.1.3., resultam de um processo de medição da luz transmitida através da folha depois de submetida, sequencialmente, a dois tipos de radiação: uma na zona do vermelho (650 nm), correspondente a um pico de absorção das moléculas de clorofila e uma na zona do infravermelho (940 nm), que actua como referência. A luz que é transmitida pelas folhas é convertida em sinais eléctricos que são convertidos, pelo processador do aparelho, nas referidas unidades, ou valores, SPAD.

As folhas foram lavadas com detergente não iónico, seguidas de duas passagens em água destilada. Foram secas com papel absorvente e determinados os valores SPAD. Folhas com registos de SPAD aproximado foram agrupadas para secagem a 80 °C, até peso constante. Foram trituradas em moinho de ágata, seguida da determinação da concentração de azoto, pelo método de Kjeldahl e, após calcinação e preparação em meio ácido, do magnésio, do ferro, do manganês, do cobre e do zinco por espectrofotometria de absorção atómica. Com os resultados obtidos, calcularam-se as curvas de regressão entre os valores SPAD e as respectivas concentrações dos elementos referidos.

II.5.2.7. Clorofila total

ANO 1

Durante o decorrer do ensaio foram determinados, mensalmente, os valores SPAD nas folhas de forma a se poder estimar, não destrutivamente, a concentração de clorofila total, segundo o processo descrito em II.1.1.4..

ANO 2

No reinício do ensaio (Março de 2000), ao fim de dois e de oito meses após a fertilização voltaram a ser determinados os valores SPAD nas folhas de forma a se poder estimar a concentração de clorofila total.

II.5.2.8. Análise química dos lixiviados

ANO 1

De Outubro de 1999 a Março de 2000 foram feitas colheitas de lixiviados numa frequência que foi dependente dos períodos de chuva ocorridos naquele intervalo de tempo. Os lixiviados foram retirados das sondas com cápsula de porcelana com o auxílio de seringas de sucção, guardados em frascos de plástico com capacidade de 100 ml e transportados para o laboratório onde foram conservados no frigorífico a uma temperatura de 5-8 °C. Estas amostras foram filtradas com papel de filtro Whatman 42 e determinaram-se, tal como descrito em II.1.1.6., os seguintes parâmetros: o pH e a condutividade eléctrica (ambos por electrometria), a concentração de azoto nítrico (por electrometria com eléctrodos selectivos) e a concentração de potássio (espectrofotometria de chama); as concentrações de cobre, de zinco, de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo foram determinadas por espectrofotometria de absorção atómica.

ANO 2

Foi feita uma única colheita em Maio de 2000 que foi processada conforme a metodologia descrita anteriormente.

II.5.2.9. Produção e qualidade dos frutos

Em Novembro de 2000 foram colhidos os frutos existentes nas árvores pertencentes ao ensaio. Foram contados e registados os frutos sãos por árvore e, com o auxílio de uma balança digital, o respectivo peso fresco. Relativamente aos parâmetros de qualidade, foram retirados aleatoriamente e levados para o laboratório 8 a 12 frutos de cada talhão.

Foram determinados os seguintes parâmetros: o peso fresco com o auxílio de uma balança digital; o diâmetro longitudinal (DL) e o diâmetro transversal (DT), com o auxílio de uma craveira digital; a razão entre estes dois diâmetros (DL/DT); o peso e a percentagem de sumo por fruto. No sumo de cada fruto foi determinado o índice de refração, através da utilização de um refractómetro de bancada, determinando-se os sólidos solúveis totais (° Brix). A acidez foi determinada através da titulação do sumo com uma solução de hidróxido de sódio com uma concentração 0,1 M na presença de um indicador (fenolftaleína, pH=8,1). A acidez do sumo foi convertida em percentagem de ácido cítrico (m/v de sumo). Determinou-se também o índice de maturação dos frutos através do cálculo da razão entre os sólidos solúveis totais (° Brix) e a concentração de ácido cítrico (%) conforme proposto por Spiegel-Roy e Goldschmidt (1996). Por cada modalidade e repetição foram colhidos 5 ml de sumo de laranja que, depois de filtrado através de papel de filtro Whatman 42, foram diluídos em água destilada, perfazendo um volume final de 25 ml. Estas amostras foram conservadas entre 5 a 8 °C, para posteriores determinações de cádmio, de crómio, de níquel e de chumbo, por espectrofotometria de absorção atómica.

II.5.3. Caracterização climática

O Algarve, segundo dados da Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território do Algarve (D.R.A.O.T. - Algarve), apresenta características semi-áridas, com precipitações decrescentes de norte para sul, não ultrapassando, em média, os 600-650 mm e distribuídas por cerca de 20 dias de chuva, de intensidade igual ou superior a 10 mm. A região do pomar tem precipitações médias anuais da ordem de 500 mm (Tabela 48).

Tabela 48. Valores médios da precipitação (mm) em Faro - médias de 1961 a 1990

(Fonte: D.R.A.O.T. – Algarve, <http://www.dra-alg.min-amb.pt>)

Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
84	78	50	54	32	10	2	4	15	72	113	119

O clima do Algarve e, em particular, de Faro, no que respeita ao valor da temperatura média anual do ar, é temperado, variando as temperaturas médias mensais entre 11 e 23 °C, segundo dados da D.R.A.O.T. - Algarve (Tabela 49).

Tabela 49. Valores médios da temperatura do ar (°C) em Faro - médias de 1961 a 1990

(Fonte: D.R.A.O.T. – Algarve, <http://www.dra-alg.min-amb.pt>)

Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
11,0	11,5	13,0	14,2	16,8	20,0	23,5	23,0	21,5	17,6	14,0	12,0

A zona onde o pomar está localizado é caracterizada pela ocorrência de vento de sueste, designado por “levante”, sendo mais frequente durante a época menos chuvosa. Pode ocorrer durante vários dias com mudanças de intensidade, chegando a atingir, em geral durante as manhãs, os 30 a 40 km.h⁻¹. Ocorre também o regime das brisas, que se caracteriza por ventos muito fracos de quadrante norte, durante a noite e, por ventos fracos de sueste ou sul, durante o fim da manhã. Relativamente ao teor de humidade no ar, este é considerado como seco com valores compreendidos entre os 55 e

75%. Segundo o Instituto do Ambiente, a região do pomar caracteriza-se por ter uma evapotranspiração real média anual na ordem de 400 a 450 mm (Figura 48).

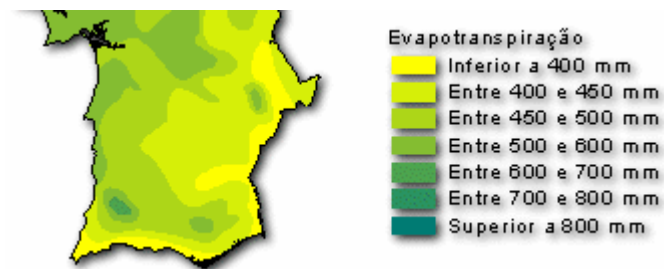


Figura 48. Carta da evapotranspiração real. Isovalores médios anuais (mm)
(Adaptado do Instituto do Ambiente, <http://www.iambiente.pt>)

De forma a se caracterizar o período em que decorreu o primeiro ano do ensaio (Abril de 1999 a Março de 2000) recolheu-se informação relativa à temperatura do ar (máxima, mínima e média diárias) (Figura 49) e à precipitação (Figura 50) registadas na estação meteorológica da Direcção Regional de Agricultura do Algarve.

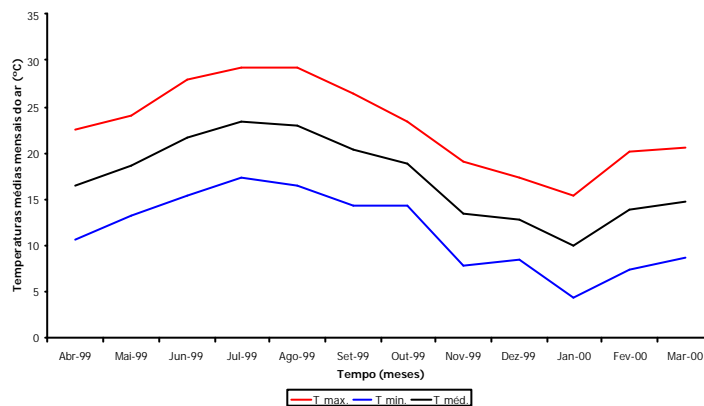


Figura 49. Temperatura do ar de Abril de 1999 a Março de 2000 (médias mensais) (ANO 1)

A temperatura máxima e mínima foram registadas num termómetro de mercúrio e num de álcool, respectivamente, ambos colocados num abrigo de madeira a 1,5 m de altura; a precipitação foi registada através de um udómetro, também colocado à mesma altura. A temperatura média foi calculada através da média aritmética entre as temperaturas máxima e mínima.

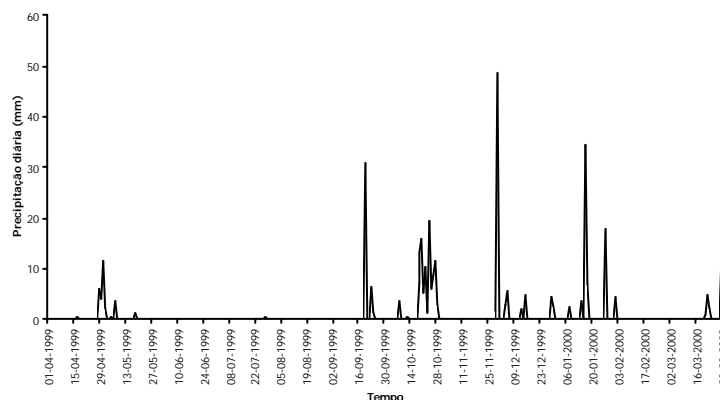


Figura 50. Precipitação diária de Abril de 1999 a Março de 2000 (ANO 1)

Durante o período em que decorreu o segundo ano (Abril a Outubro de 2000), recolheu-se informação diária relativa à temperatura do ar (máxima, mínima e média) (Figura 51), à temperatura do solo (máxima, mínima e média) (Figura 52) e à precipitação (Figura 53), no posto meteorológico automático da Direcção Regional de Agricultura do Algarve.

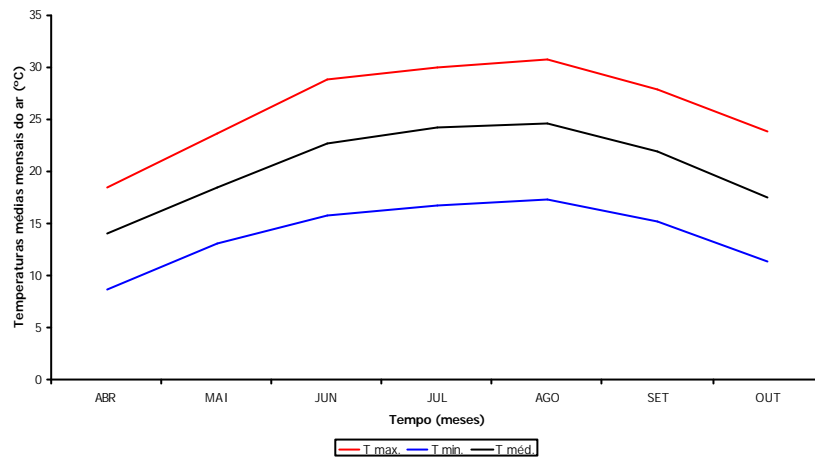


Figura 51. Temperatura do ar durante o período compreendido entre Abril a Outubro de 2000 (médias mensais) (ANO 2)

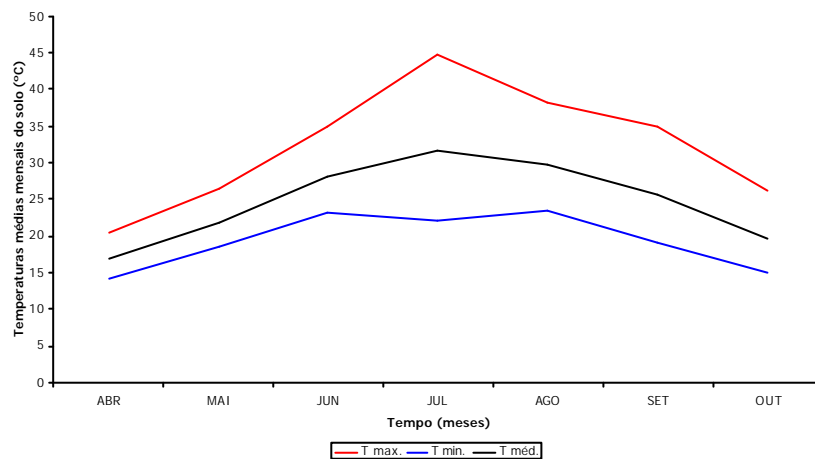


Figura 52. Temperatura do solo durante o período compreendido entre Abril a Outubro de 2000 (médias mensais) (ANO 2)

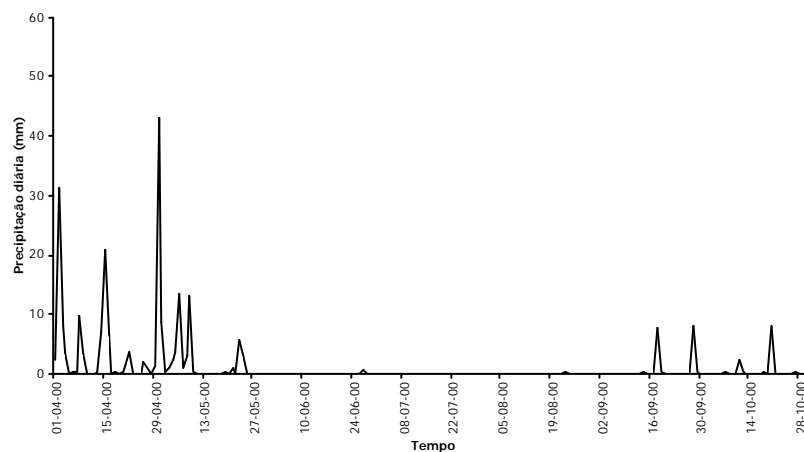


Figura 53. Precipitação diária de Abril a Outubro de 2000 (ANO 2)

II.5.4. Resultados

II.5.4.1. Crescimento vegetativo

ANO 1

As Figuras 54 e 55 apresentam a evolução dos acréscimos médios da altura das árvores (em cm) e do diâmetro dos troncos (em mm), respectivamente, ao longo do tempo. Relativamente à evolução dos acréscimos da altura das árvores, não se registaram diferenças significativas ($p > 0,05$) em todos os momentos de amostragem. As plantas que registaram os maiores acréscimos médios foram aquelas onde se aplicou o nível 2 de Foskazoto 15:15:15 (FSK2) Quanto aos acréscimos médios do diâmetro dos troncos verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$) em todos os momentos de amostragem. Ao fim de 6 meses, as modalidades que apresentaram os maiores valores médios foram as modalidades FSK2, LU2 e SA1, contudo sem diferenças significativas entre si. Estas modalidades apresentaram diferenças significativas para as modalidades TEST e LC1.

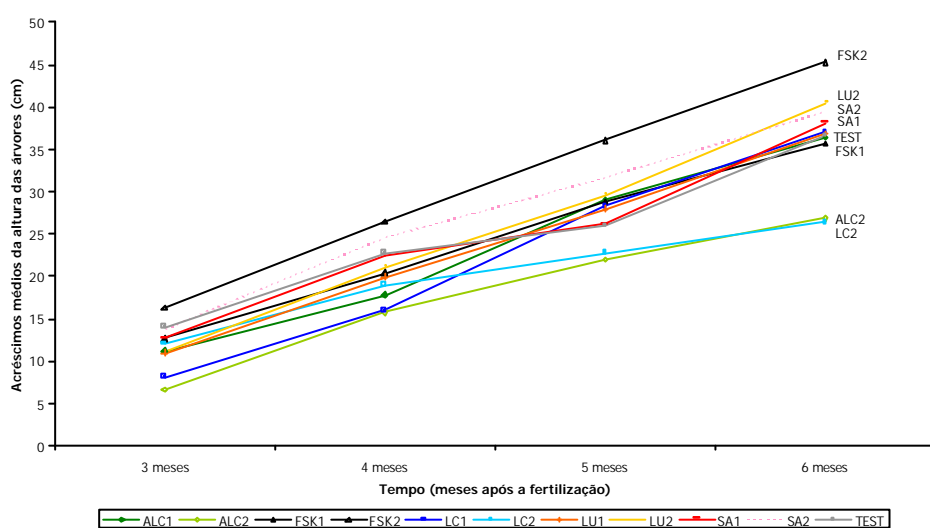


Figura 54. Evolução dos acréscimos de altura (cm) das árvores de citrinos no ANO 1 (Julho a Outubro de 1999 – 3 a 6 meses após o início do ensaio)

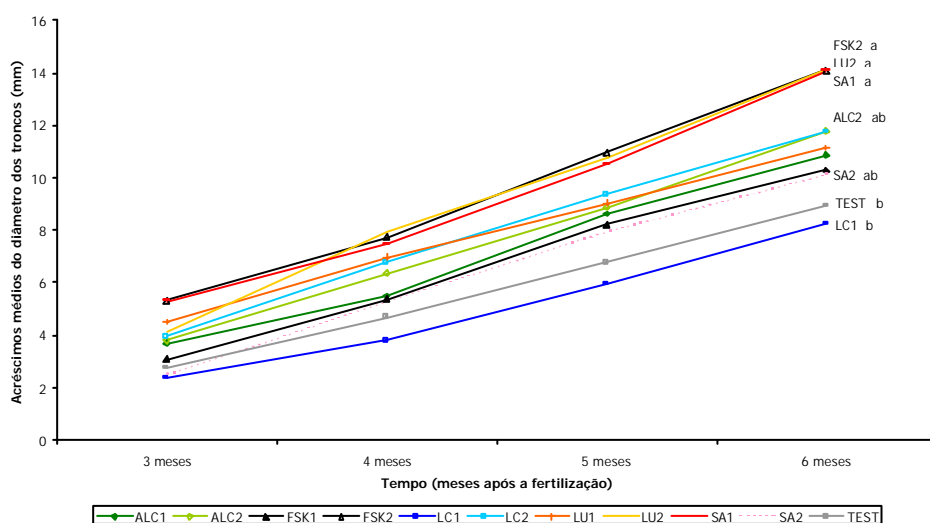


Figura 55. Evolução dos acréscimos do diâmetro dos troncos (mm) das árvores de citrinos no ANO 1 (Julho a Outubro de 1999 – 3 a 6 meses após o início do ensaio). A análise estatística apenas está apresentada na última data de amostragem. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

ANO 2

A Figura 56 apresenta a evolução dos acréscimos médios da altura das árvores (em cm) ao fim de 2 e de 8 meses após a fertilização efectuada em Março de 2000. Tanto numa, como na outra data de amostragem, não se verificaram diferenças significativas ($p>0,05$) entre modalidades, tal como aconteceu no ANO 1. Após oito meses de se ter efectuado a fertilização (Novembro de 2000) as árvores que evidenciaram os maiores acréscimos médios na altura, foram as das modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas, nível 2 (LC2), com acréscimo médio em altura superior a 50 cm. Pelo contrário, foram as árvores das modalidades SA2, TEST e LC1 que apresentaram os menores acréscimos, sendo estes inferiores, relativamente à LC2, em 37,1, 43,1 e 43,5%, respectivamente.

Quanto aos acréscimos médios de diâmetro dos troncos, ao fim dos 2 e 8 meses, também não foram registadas diferenças significativas ($p>0,05$) entre modalidades (Figura 57). Verificaram-se acréscimos entre 9 (TEST) e 15 mm (FSK1) no diâmetro dos troncos.

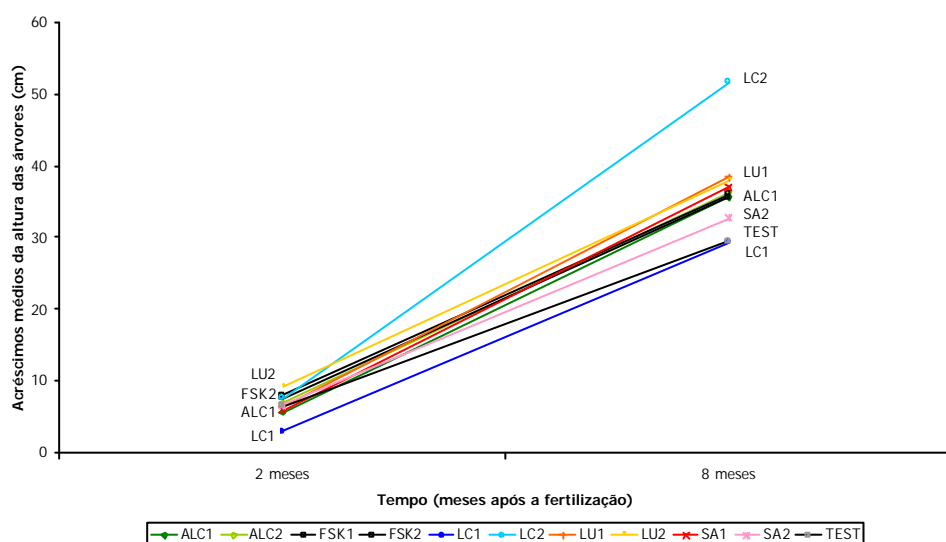


Figura 56. Evolução dos acréscimos de altura (cm) das árvores de citrinos no ANO 2 (Maio e Novembro de 2000 – 2 e 8 meses após a data de fertilização)

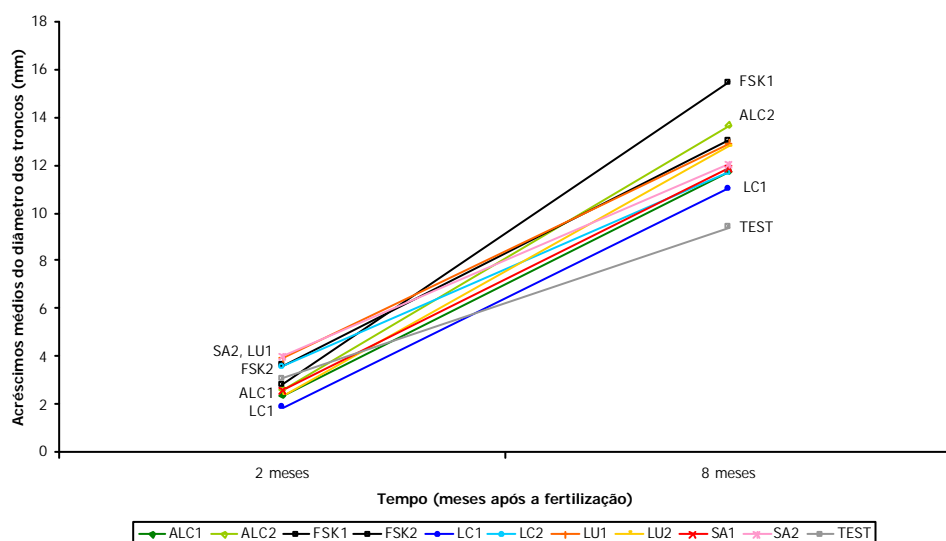


Figura 57. Evolução dos acréscimos do diâmetro dos troncos (mm) das árvores de citrinos no ANO 2 (Maio e Novembro de 2000 – 2 e 8 meses após a data de fertilização)

II.5.4.2. Análise foliar

As concentrações médias de N ($p=0,071$), de P ($p=0,672$), de K ($p=0,114$), de Ca ($p=0,124$), de Mg ($p=0,612$), de Fe ($p=0,243$), de Mn ($p=0,232$), de Cu ($p=0,973$), de Zn ($p=0,783$), de Cd ($p=0,715$), de Cr ($p=0,299$), de Ni ($p=0,470$) e de Pb ($p=0,629$) nas folhas, no final de Outubro de 1999 (Tabela 50), não apresentaram diferenças significativas nas modalidades ensaiadas. Não foram detectadas concentrações médias de Cd superiores a $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$; foram registadas concentrações médias foliares de $0,233$ na modalidade LU2 e $1,854 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cr (LU1), de $0,399$ (LU2) e $3,293 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Ni (LC1) e de $0,199$ (SA1) e $6,595 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb (ALC1).

Tabela 50. Análise química das folhas de citrinos em Outubro de 1999 (m.s.) (média \pm desvio padrão) – ANO 1 (macronutrientes)

Modalidade	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (mg.kg^{-1})
ALC1	$2,49 \pm 0,08$	$0,16 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$	$4,73 \pm 0,69$	$0,20 \pm 0,02$	$100,82 \pm 15,62$
ALC2	$2,42 \pm 0,35$	$0,16 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,02$	$4,58 \pm 0,83$	$0,22 \pm 0,01$	$89,89 \pm 19,46$
FSK1	$2,32 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$	$4,99 \pm 0,78$	$0,21 \pm 0,04$	$84,14 \pm 11,58$
FSK2	$2,31 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$	$5,19 \pm 0,18$	$0,18 \pm 0,04$	$94,91 \pm 9,88$
LC1	$2,13 \pm 0,18$	$0,21 \pm 0,08$	$1,33 \pm 0,29$	$4,60 \pm 0,41$	$0,21 \pm 0,05$	$88,38 \pm 5,53$
LC2	$2,08 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,30$	$4,02 \pm 0,26$	$0,19 \pm 0,03$	$77,14 \pm 3,51$
LU1	$2,33 \pm 0,25$	$0,16 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,05$	$4,24 \pm 0,41$	$0,17 \pm 0,02$	$86,50 \pm 17,57$
LU2	$2,28 \pm 0,12$	$0,15 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,01$	$5,00 \pm 1,11$	$0,20 \pm 0,01$	$69,84 \pm 4,85$
SA1	$2,17 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$	$5,60 \pm 0,15$	$0,22 \pm 0,03$	$77,79 \pm 11,06$
SA2	$2,19 \pm 0,09$	$0,16 \pm 0,00$	$0,96 \pm 0,06$	$4,59 \pm 0,36$	$0,19 \pm 0,02$	$79,27 \pm 15,17$
TEST	$2,17 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,33$	$4,31 \pm 0,15$	$0,19 \pm 0,01$	$83,93 \pm 15,74$

(micronutrientes e metais pesados)

Modalidade	Mn (mg.kg^{-1})	Cu (mg.kg^{-1})	Zn (mg.kg^{-1})	Cd (mg.kg^{-1})	Cr (mg.kg^{-1})	Ni (mg.kg^{-1})	Pb (mg.kg^{-1})
ALC1	$43,84 \pm 4,04$	$3,93 \pm 0,92$	$14,65 \pm 1,73$	$< 0,10$	$0,63 \pm 0,56$	$1,39 \pm 0,53$	$6,60 \pm 6,44$
ALC2	$40,90 \pm 5,88$	$3,71 \pm 0,31$	$13,36 \pm 2,40$	$< 0,10$	$0,87 \pm 0,91$	$1,09 \pm 0,95$	$2,05 \pm 0,45$
FSK1	$44,15 \pm 3,50$	$3,91 \pm 1,10$	$12,76 \pm 0,68$	$< 0,10$	$0,96 \pm 1,34$	$2,75 \pm 2,13$	$2,26 \pm 1,25$
FSK2	$39,52 \pm 6,21$	$4,01 \pm 0,51$	$12,59 \pm 0,71$	$< 0,10$	$0,36 \pm 0,62$	$1,28 \pm 0,89$	$5,19 \pm 4,18$
LC1	$37,27 \pm 7,62$	$4,02 \pm 0,96$	$13,91 \pm 2,04$	$< 0,10$	$0,33 \pm 0,32$	$3,29 \pm 2,70$	$4,09 \pm 3,83$
LC2	$34,14 \pm 3,41$	$3,53 \pm 0,18$	$12,20 \pm 0,16$	$< 0,10$	$0,89 \pm 0,41$	$1,49 \pm 1,30$	$1,52 \pm 1,44$
LU1	$36,74 \pm 2,62$	$4,47 \pm 1,13$	$13,54 \pm 0,66$	$< 0,10$	$1,85 \pm 0,36$	$1,53 \pm 1,21$	$2,05 \pm 0,38$
LU2	$40,34 \pm 6,80$	$3,47 \pm 0,97$	$12,33 \pm 2,03$	$< 0,10$	$0,23 \pm 0,40$	$0,40 \pm 0,21$	$1,12 \pm 0,99$
SA1	$44,12 \pm 0,74$	$4,05 \pm 0,67$	$13,95 \pm 1,81$	$< 0,10$	$1,16 \pm 0,81$	$0,87 \pm 0,85$	$0,20 \pm 0,15$
SA2	$38,81 \pm 3,60$	$3,74 \pm 0,07$	$14,28 \pm 3,24$	$< 0,10$	$1,10 \pm 0,70$	$0,66 \pm 0,58$	$3,95 \pm 1,75$
TEST	$42,83 \pm 1,55$	$4,00 \pm 1,97$	$13,69 \pm 1,75$	$< 0,10$	$1,62 \pm 1,46$	$1,38 \pm 1,34$	$5,78 \pm 5,40$

II.5.4.3. Clorofila total

A Figura 58 apresenta a curva de calibração entre os valores SPAD e a concentração foliar de clorofila total nas folhas de laranja. Obteve-se uma correlação altamente significativa ($p < 0,001$) com um $R^2 = 0,7413$.

ANO 1

Os valores médios da concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) estimada nas folhas de laranja, ao longo do tempo, apresentam-se na Figura 59. Este parâmetro não diferiu significativamente ($p > 0,05$) entre as modalidades ao longo dos diferentes momentos de amostragem.

ANO 2

Os valores médios da concentração de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) estimada nas folhas de laranja nas três datas de amostragem, ao longo do ANO 2, apresentam-se na Figura 60. No início do segundo ano, verificaram-se diferenças muito significativas ($p < 0,01$) entre as concentrações médias de clorofila total, nas folhas de árvores de algumas modalidades. As folhas das modalidades ALC1 apresentaram as concentrações médias de clorofila total maiores, contudo sem diferenças significativas para as modalidades FSK2, LU2, ALC2, LU1 e FSK1. Entre estas modalidades e as modalidades SA1, LC2 e SA2 não se verificaram diferenças significativas neste parâmetro.

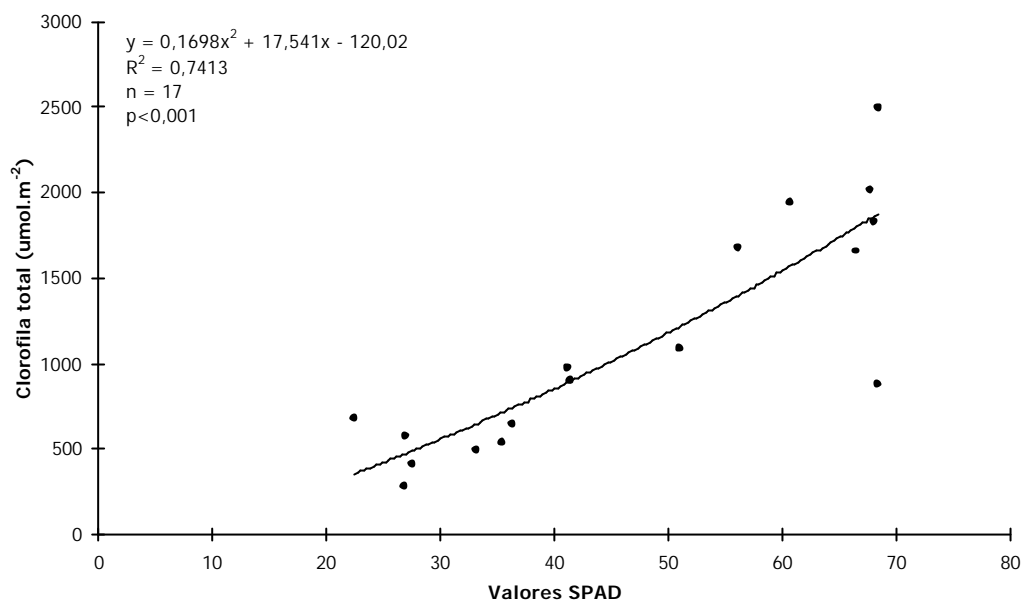


Figura 58. Curva de calibração entre os valores SPAD e a concentração de clorofila total ($\mu\text{mol.m}^{-2}$) em folhas de citrinos

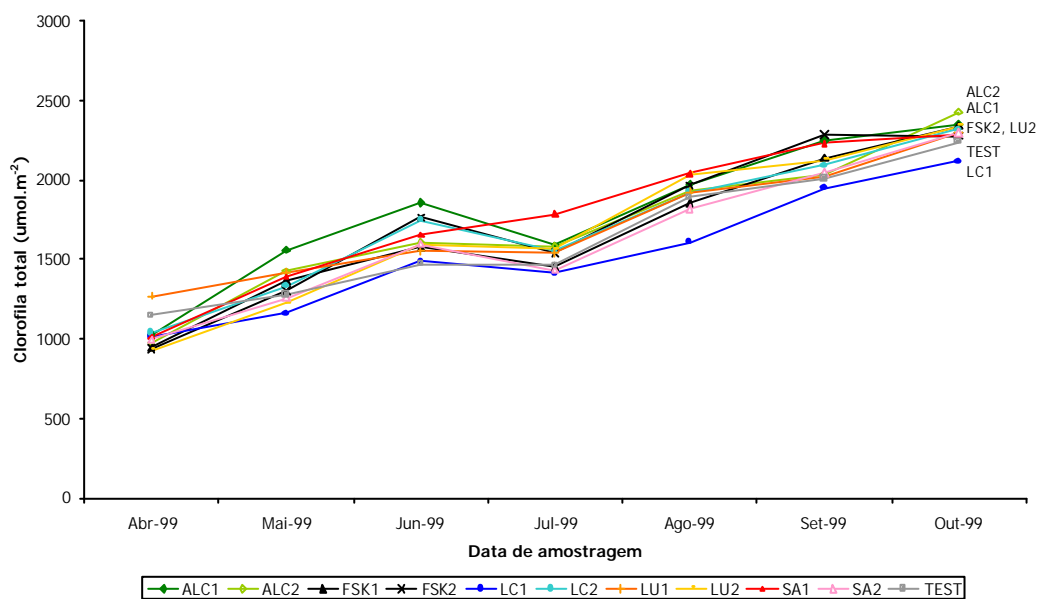


Figura 59. Evolução da concentração média estimada de clorofila total ($\mu\text{mol.m}^{-2}$) em folhas de citrinos. A análise estatística apenas está apresentada em duas datas de amostragem.

Dois meses após a fertilização, realizada no ANO 2, observaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$) na concentração de clorofila total. A modalidade ALC1 apresentou a maior concentração média de clorofila total estimada nas folhas das árvores, contudo sem diferenças significativas relativamente às modalidades FSK2, FSK1, LU2 e SA2. Estas, não apresentaram concentrações médias de clorofila total significativamente diferentes das modalidades LU1, SA1 e ALC2. As árvores fertilizadas com lamas celulósicas (LC1 e LC2) e as da modalidade TEST apresentaram as concentrações mais baixas e não eram significativamente diferentes entre si e entre as modalidades ALC2, SA1, LU1, SA2, LU2 e FSK1. Em Novembro de 2000, na última amostragem, as concentrações médias de clorofila total oscilaram muito significativamente ($p < 0,01$) entre 1703 (LU2) e 1346 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ (LC1). No entanto, entre as

modalidades LU2, FSK1, ALC1, FSK2, ALC2, LU1, LC2, TEST e SA2 não se verificaram diferenças significativas nas concentrações médias do referido parâmetro.

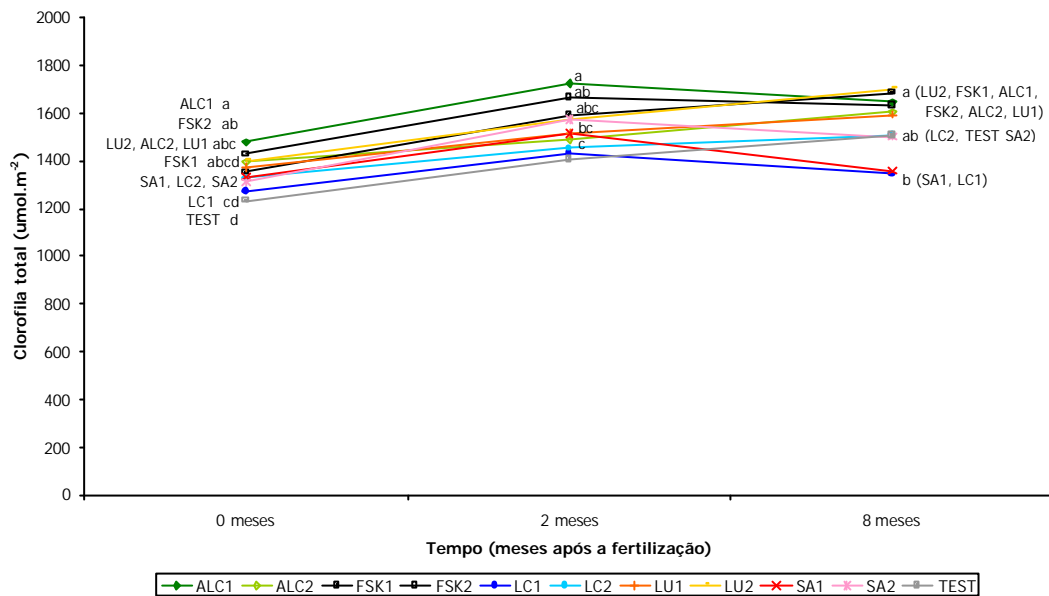


Figura 60. Evolução da concentração média estimada de clorofila total ($\mu\text{mol.m}^{-2}$) nas folhas de citrinos. A análise estatística está apresentada nas três datas de amostragem. Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

II.5.4.4. SPAD e concentração foliar de alguns elementos nutritivos

As correlações dos valores SPAD com as concentrações de alguns elementos nutritivos determinados nas folhas de ramos não frutíferos das árvores de laranja apresentam-se nas Figuras 61, 62, 63, 64, 65 e 66 para os elementos N, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn, respectivamente. Não se observaram correlações significativas entre os valores SPAD e o N, Fe e Zn. No entanto, verificou-se uma proporcionalidade relativa entre os valores SPAD e a concentração foliar de Fe. Obteve-se uma correlação, muito significativa ($p < 0,01$), mas inversamente proporcional, entre os valores SPAD e a concentração foliar de Mg ($R^2 = 0,6455$) e uma correlação, também muito significativa ($p < 0,01$) e directamente proporcional, entre os valores SPAD e a concentração foliar de Cu ($R^2 = 0,7473$). Entre os valores SPAD e a concentração de Mn ($R^2 = 0,5108$) obteve-se uma correlação significativa ($p < 0,05$) e directamente proporcional. Ao contrário do esperado e anteriormente obtido em folhas de algumas espécies hortícolas, não se observou uma correlação significativa ($p > 0,05$) entre os valores SPAD e a concentração foliar de N (Figura 61).

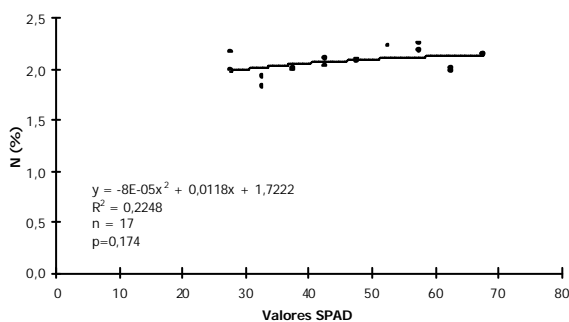


Figura 61. Curva de regressão entre os valores SPAD e a concentração de azoto total (%) em folhas de citrinos

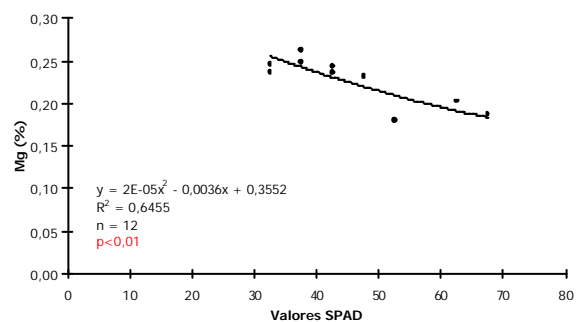


Figura 62. Curva de regressão entre os valores SPAD e a concentração de magnésio (%) em folhas de citrinos

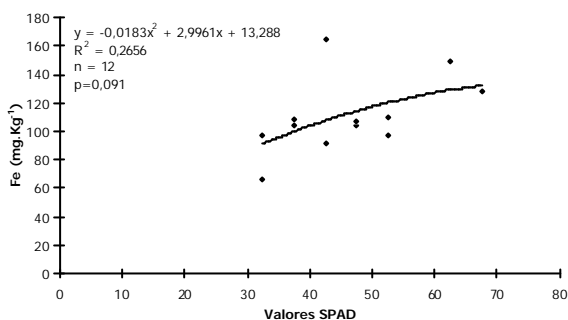


Figura 63. Curva de regressão entre os valores SPAD e a concentração de ferro (mg.kg^{-1}) em folhas de citrinos

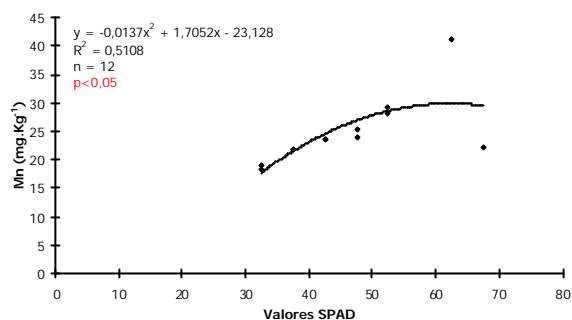


Figura 64. Curva de regressão entre os valores SPAD e a concentração de manganês (mg.kg^{-1}) em folhas de citrinos

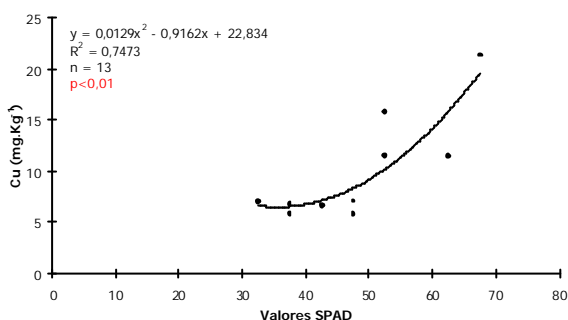


Figura 65. Curva de regressão entre os valores SPAD e a concentração de cobre (mg.kg^{-1}) em folhas de citrinos

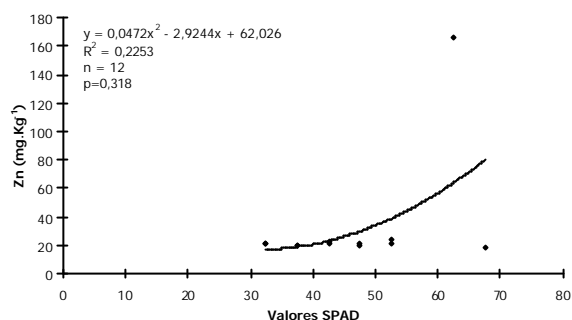


Figura 66. Curva de regressão entre os valores SPAD e a concentração de zinco (mg.kg^{-1}) em folhas de citrinos

II.5.4.5. Análise do solo

As Tabelas 51 e 52 apresentam a análise do solo efectuada em Outubro de 1999 às profundidades de 0 a 30 cm e de 30 a 60 cm, respectivamente. Estatisticamente, verificou-se não terem ocorrido diferenças significativas ($p > 0,05$) em nenhum dos parâmetros analisados.

Relativamente aos resultados obtidos no solo da camada compreendida entre 0 e 30 cm de profundidade (Tabela 51) e comparativamente à análise química realizada numa amostra do solo colhida no início do ensaio, observou-se o seguinte:

- aumento dos valores de pH do solo em quase todas as modalidades à excepção das modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas (LU1 e LU2) e as maiores quantidades de adubos (ALC2 e FSK2);
- aumento da condutividade eléctrica da solução do solo em todas as modalidades;
- os valores médios das concentrações de azoto total e de potássio assimilável, independentemente da fertilização azotada efectuada, mantiveram-se médios e muito altos, respectivamente, em todas as modalidades;
- as concentrações médias de fósforo assimilável passaram de um valor considerado baixo para valores muito altos, em todas as modalidades;
- as concentrações médias de matéria orgânica passaram de uma situação considerada média (início do ensaio) para valores baixos (= 2,0 %) em todas as modalidades.

Da análise estatística dos resultados obtidos nas amostras de solo da camada superficial (0 aos 30 cm), não se verificaram diferenças significativas ($p > 0,05$) nos valores médios de todos os parâmetros analisados, à excepção da concentração média de potássio assimilável (Tabela 51).

Os valores de pH, nos solos das modalidades onde se aplicaram o adubo de libertação controlada (ALC1 e ALC2), a dose mais alta do adubo ternário convencional (FSK2) e as lamas urbanas (LU1 e LU2), apresentaram valores médios inferiores à modalidade TEST (8,0), tendo os valores oscilado entre 7,2 (ALC2) e 8,2 (FSK1 e LC1). A maior quantidade de fertilizante aplicado proporcionou uma

ligeira diminuição nos valores médios do pH, à excepção das modalidades onde se aplicou o Sansão. As modalidades onde se aplicaram as maiores quantidades de adubos (ALC2 e FSK2) apresentaram os maiores decréscimos no valor de pH, comparativamente com o valor determinado na amostra de solo no início do ensaio (7,7).

Relativamente aos valores médios da CE da solução do solo e da concentração de potássio assimilável, o solo da modalidade TEST apresentou os maiores valores médios nestes dois parâmetros, sendo a concentração de potássio muito superior à das restantes modalidades. Contrariamente ao que se verificou com os valores de pH, a CE aumentou com o acréscimo da quantidade aplicada de cada fertilizante, com excepção das modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas e o Sansão.

Tabela 51. Análise do solo (0 a 30 cm) em Outubro de 1999 (ANO 1) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan) (pH, CE, MO e macronutrientes principais)

Modalidade	pH	CE (dS.m ⁻¹)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹)
ALC1	7,81 \pm 0,14	0,27 \pm 0,18	1,77 \pm 0,32	0,18 \pm 0,05	415,00 \pm 63,64	440,38 \pm 116,47 b
ALC2	7,15 \pm 0,59	0,42 \pm 0,07	1,31 \pm 0,15	0,16 \pm 0,02	2407,50 \pm 1270,37	715,24 \pm 310,11 b
FSK1	8,17 \pm 0,06	0,16 \pm 0,05	1,71 \pm 0,13	0,16 \pm 0,02	317,50 \pm 123,74	456,50 \pm 15,33 b
FSK2	7,43 \pm 0,48	0,28 \pm 0,16	1,41 \pm 0,07	0,16 \pm 0,00	1261,50 \pm 666,65	528,50 \pm 91,79 b
LC1	8,17 \pm 0,31	0,16 \pm 0,13	1,71 \pm 0,26	0,16 \pm 0,04	602,50 \pm 152,03	410,85 \pm 74,92 b
LC2	8,10 \pm 0,09	0,13 \pm 0,12	1,80 \pm 0,77	0,15 \pm 0,01	320,00 \pm 56,57	641,46 \pm 356,02 b
LU1	7,65 \pm 0,20	0,25 \pm 0,10	1,74 \pm 0,78	0,15 \pm 0,02	266,00 \pm 102,64	430,22 \pm 24,48 b
LU2	7,62 \pm 0,13	0,31 \pm 0,01	1,94 \pm 0,93	0,18 \pm 0,05	502,50 \pm 321,73	686,54 \pm 236,33 b
SA1	8,15 \pm 0,18	0,16 \pm 0,06	2,00 \pm 0,30	0,18 \pm 0,01	417,50 \pm 60,10	505,29 \pm 130,53 b
SA2	8,16 \pm 0,11	0,12 \pm 0,01	1,50 \pm 0,13	0,14 \pm 0,03	400,00 \pm 70,71	635,97 \pm 138,01 b
TEST	8,01 \pm 0,18	0,72 \pm 0,50	1,73 \pm 0,49	0,15 \pm 0,02	425,00 \pm 247,49	1710,50 \pm 477,04 a

(micronutrientes e metais pesados)

Modalidade	Mn (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)
ALC1	235,05 \pm 37,42	5,65 \pm 0,34	7,19 \pm 1,72	0,29 \pm 0,12	0,13 \pm 0,08	4,98 \pm 0,68	14,05 \pm 2,65
ALC2	225,09 \pm 16,04	5,25 \pm 0,72	5,84 \pm 1,11	0,40 \pm 0,03	0,23 \pm 0,08	4,93 \pm 0,83	12,02 \pm 0,61
FSK1	213,24 \pm 5,81	5,66 \pm 0,49	6,84 \pm 3,81	0,47 \pm 0,00	0,17 \pm 0,09	4,96 \pm 0,66	12,70 \pm 0,09
FSK2	217,66 \pm 14,99	5,59 \pm 0,56	8,24 \pm 0,46	0,47 \pm 0,08	0,28 \pm 0,14	4,86 \pm 0,33	12,78 \pm 0,39
LC1	208,25 \pm 16,11	5,45 \pm 1,37	7,48 \pm 2,20	0,40 \pm 0,14	0,28 \pm 0,02	4,83 \pm 0,23	12,34 \pm 0,58
LC2	223,05 \pm 7,60	5,28 \pm 0,37	10,13 \pm 3,75	0,30 \pm 0,17	0,06 \pm 0,00	3,85 \pm 0,08	10,79 \pm 1,19
LU1	229,43 \pm 0,82	4,84 \pm 0,37	6,61 \pm 1,93	0,37 \pm 0,02	0,17 \pm 0,01	5,13 \pm 1,24	12,08 \pm 1,53
LU2	220,29 \pm 5,44	6,02 \pm 1,85	10,58 \pm 5,50	0,44 \pm 0,06	0,37 \pm 0,01	4,74 \pm 0,58	12,32 \pm 1,18
SA1	218,34 \pm 1,93	5,18 \pm 0,67	7,43 \pm 6,04	0,33 \pm 0,09	0,17 \pm 0,07	4,58 \pm 0,39	11,69 \pm 0,47
SA2	225,40 \pm 11,63	11,71 \pm 9,74	9,48 \pm 4,42	0,20 \pm 0,13	0,13 \pm 0,06	3,57 \pm 0,46	11,22 \pm 1,72
TEST	233,18 \pm 10,04	6,28 \pm 1,28	9,49 \pm 2,10	0,44 \pm 0,11	0,19 \pm 0,13	4,49 \pm 0,72	10,35 \pm 0,97

Relativamente às concentrações médias de Cd e Cr ambas foram inferiores a 1 mg.kg⁻¹ e as de Pb foram inferiores a 15 mg.kg⁻¹. As concentrações médias de Cd oscilaram entre 0,47 nas modalidades FSK1 e FSK2 e 0,20 mg.kg⁻¹ na modalidade SA2. A modalidade onde se aplicou a maior quantidade de lamas urbanas apresentou a maior concentração média de Cr (0,37 mg.kg⁻¹). A concentração de Pb do solo oscilou entre 14,05 na modalidade ALC1 e 10,35 mg.kg⁻¹ da modalidade TEST.

Em relação aos valores obtidos nos diferentes parâmetros físico-químicos do solo à profundidade compreendida entre 30 e 60 cm (Tabela 52) verificou-se, comparativamente à camada superficial, o seguinte:

- os valores médios de pH foram superiores aos determinados entre 0 e 30 cm de profundidade, verificando-se que as modalidades ALC2 e FSK2 (doses mais altas com aplicação de adubos) foram as que apresentaram os valores menores (pH < 8,0);
- os valores médios da condutividade eléctrica, das concentrações de matéria orgânica, do azoto total, do fósforo, do potássio e do zinco assimiláveis foram todos inferiores aos obtidos na camada do solo compreendida entre 0 e 30 cm de profundidade, sendo as concentrações de azoto e de potássio, em todas as modalidades, consideradas médias para o primeiro parâmetro e muito altas para o segundo, respectivamente.

Verificaram-se diminuições nos valores médios do pH do solo, com o aumento da quantidade aplicada dos adubos (modalidades ALC1 e ALC2; e modalidades FSK1 e FSK2); nas restantes modalidades verificaram-se aumentos dos valores médios de pH com o aumento da aplicação dos materiais orgânicos (lamas celulósicas, lamas urbanas e Sansão). As modalidades acima referidas apresentaram valores médios do pH do solo inferiores à modalidade TEST (8,3), à excepção das modalidades LU2 (8,3) e FSK1 (8,4).

Quanto aos valores médios dos outros parâmetros verificaram-se algumas variações pontuais entre algumas modalidades:

- a concentração média de Mn oscilou entre 205,7 mg.kg⁻¹ (FSK2) e 239,1 mg.kg⁻¹ (SA1);
- quanto às concentrações médias de Cu verificaram-se diferenças, não significativas, entre as modalidades TEST, LU2 e FSK1, com 5,7, 5,4 e 5,4 mg.kg⁻¹, respectivamente, e a concentração média obtida na modalidade SA1 (2,9 mg.kg⁻¹);
- a concentração média de Zn oscilou entre 6,7 (SA2) e 1,9 mg.kg⁻¹ (SA1);
- as concentrações médias de Pb nas modalidades FSK1, FSK2, ALC1, LU2 e ALC2 foram de 15,3, 14,2, 13,4, 13,1 e 12,8 mg.kg⁻¹, respectivamente, e de 6,6 mg.kg⁻¹ na modalidade SA1.

Tabela 52. Análise do solo (30 a 60 cm) em Outubro de 1999 (ANO 1) (média ± desvio padrão) (pH, CE, MO e macronutrientes principais)

Modalidade	pH	CE (dS.m ⁻²)	MO (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹)	K ₂ O (mg.kg ⁻¹)
ALC1	8,00 ± 0,11	0,11 ± 0,04	1,27 ± 0,01	0,13 ± 0,01	50,50 ± 38,89	357,10 ± 75,61
ALC2	7,91 ± 0,14	0,26 ± 0,13	0,77 ± 0,06	0,13 ± 0,01	48,00 ± 18,38	384,70 ± 64,96
FSK1	8,37 ± 0,12	0,08 ± 0,01	1,33 ± 0,18	0,13 ± 0,01	28,00 ± 8,49	466,90 ± 156,63
FSK2	7,95 ± 0,16	0,12 ± 0,04	1,09 ± 0,27	0,12 ± 0,00	125,00 ± 48,49	362,50 ± 8,70
LC1	8,17 ± 0,16	0,19 ± 0,12	1,42 ± 0,08	0,11 ± 0,01	40,50 ± 36,06	384,50 ± 40,15
LC2	8,26 ± 0,08	0,17 ± 0,06	1,19 ± 0,42	0,14 ± 0,01	48,00 ± 11,31	429,50 ± 100,73
LU1	8,27 ± 0,06	0,13 ± 0,02	1,37 ± 0,18	0,13 ± 0,01	21,50 ± 10,61	366,70 ± 12,27
LU2	8,32 ± 0,27	0,07 ± 0,01	0,86 ± 0,37	0,13 ± 0,00	28,50 ± 3,54	458,70 ± 39,62
SA1	8,21 ± 0,14	0,12 ± 0,00	0,98 ± 0,33	0,12 ± 0,03	36,00 ± 19,80	425,00 ± 44,30
SA2	8,23 ± 0,22	0,21 ± 0,16	1,13 ± 0,34	0,17 ± 0,02	67,50 ± 53,03	525,40 ± 160,34
TEST	8,30 ± 0,21	0,16 ± 0,11	0,93 ± 0,35	0,13 ± 0,00	22,00 ± 2,82	496,60 ± 225,03

(micronutrientes e metais pesados)

Modalidade	Mn (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)
ALC1	223,03 ± 15,97	4,92 ± 2,17	3,12 ± 1,26	0,37 ± 0,24	0,15 ± 0,12	4,18 ± 1,30	13,42 ± 1,06
ALC2	214,97 ± 4,64	4,64 ± 0,58	3,23 ± 0,47	0,37 ± 0,18	0,10 ± 0,08	4,72 ± 0,69	12,75 ± 2,31
FSK1	217,80 ± 5,73	5,35 ± 0,48	6,18 ± 2,68	0,43 ± 0,03	0,15 ± 0,12	4,76 ± 0,79	15,28 ± 4,24
FSK2	205,74 ± 22,38	5,13 ± 1,28	3,70 ± 1,28	0,46 ± 0,14	0,09 ± 0,04	4,97 ± 0,18	14,17 ± 3,18
LC1	220,97 ± 2,31	4,29 ± 0,83	2,24 ± 0,98	0,32 ± 0,13	0,11 ± 0,04	4,61 ± 0,09	11,47 ± 0,98
LC2	231,20 ± 14,57	3,32 ± 0,15	3,64 ± 1,16	0,22 ± 0,06	0,01 ± 0,01	3,35 ± 1,03	10,30 ± 1,25
LU1	221,97 ± 5,76	4,53 ± 0,57	4,88 ± 2,75	0,40 ± 0,04	0,12 ± 0,06	5,09 ± 1,74	12,19 ± 2,30
LU2	219,61 ± 1,83	5,40 ± 1,23	3,54 ± 0,60	0,44 ± 0,00	0,17 ± 0,13	4,35 ± 0,44	13,12 ± 1,00
SA1	239,13 ± 1,58	2,91 ± 0,07	1,90 ± 3,70	0,18 ± 0,02	0,07 ± 0,00	3,57 ± 0,49	6,56 ± 0,72
SA2	220,76 ± 24,33	5,14 ± 0,36	6,71 ± 0,61	0,37 ± 0,10	0,19 ± 0,14	4,61 ± 0,74	11,72 ± 4,22
TEST	230,05 ± 15,78	5,70 ± 0,93	4,21 ± 0,98	0,42 ± 0,02	0,12 ± 0,11	4,53 ± 0,45	11,69 ± 2,05

CE – condutividade eléctrica; MO – matéria orgânica

II.5.4.6. Análise dos lixiviados

II.5.4.6.1. Evolução da concentração de nitrato

A colheita de amostras de lixiviados só foi possível efectuar, com o auxílio das cápsulas de porcelana, tanto a 30 como a 60 cm de profundidade, após a ocorrência das primeiras precipitações observadas em Outubro de 1999 (Figura 67) e sempre que se verificava a ocorrência daquelas, durante o Outono-Inverno de 1999/2000. De Abril de 1999 até às primeiras precipitações de Outubro (Primavera-Verão de 1999) não se conseguiu efectuar qualquer colheita de lixiviados.

Nas amostras colhidas a 30 cm de profundidade, a concentração de nitrato nas modalidades onde foram aplicados os adubos apresentaram, ao longo do período em questão, concentrações de nitrato elevadas e constantes nas colheitas realizadas entre Outubro e finais de Janeiro, verificando-se

ligeiros decréscimos nas colheitas feitas em Fevereiro e Março de 2000. No nível mais baixo de aplicação destes adubos, a concentração de nitrato nos lixiviados oscilou, no período referido, entre 2315 (26-10-1999) e 1244 mg.L⁻¹ NO₃⁻ (23-03-2000) (modalidade ALC1) e entre 2142 (09-11-1999) e 700 mg.L⁻¹ (26-10-1999) (FSK1); enquanto que nas modalidades ALC2 e FSK2, a concentração de nitrato oscilou entre 3548 (26-10-1999) e 2284 mg.L⁻¹ NO₃⁻ (09-11-1999) e 1300 (09-11-1999) e 379 mg.L⁻¹ (05-02-2000), respectivamente.

As modalidades onde foram aplicados os materiais orgânicos apresentaram, também, concentrações de nitrato mais elevadas nas primeiras amostragens de Outubro de 1999, observando-se decréscimos logo após as amostragens feitas em meados de Novembro de 1999. A concentração de nitrato nos lixiviados das modalidades onde se aplicaram lamas celulósicas oscilaram entre 533 (26-10-1999) e 1 mg.L⁻¹ NO₃⁻ (22-12-1999) (LC1) e entre 373 (09-11-1999) e 4 mg.L⁻¹ (23-03-2000) (LC2). De modo semelhante, as modalidades onde foram aplicadas as lamas urbanas, apresentaram concentrações de 215 (12-10-1999) e 410 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ (09-11-1999) nas modalidades LU1 e LU2, respectivamente, mas depois de Dezembro, a concentração de nitrato nos lixiviados, em ambas as modalidades, foi inferior a 10 mg.L⁻¹. Nas modalidades onde se aplicou o Sansão, verificou-se que a concentração de nitrato nos lixiviados oscilou, na modalidade SA1, entre 1902 (09-11-1999) e 10 mg.L⁻¹ (05-02-2000); e na modalidade SA2 variou entre 84 (26-10-1999) e 0,5 mg.L⁻¹ (22-01-2000). Os lixiviados da modalidade TEST apresentaram concentrações de nitrato de 374 mg.L⁻¹ (09-11-1999), verificando-se, tal como aconteceu com as modalidades onde foram aplicados os materiais orgânicos, decréscimos até 1 mg.L⁻¹ NO₃⁻ em Fevereiro de 2000.

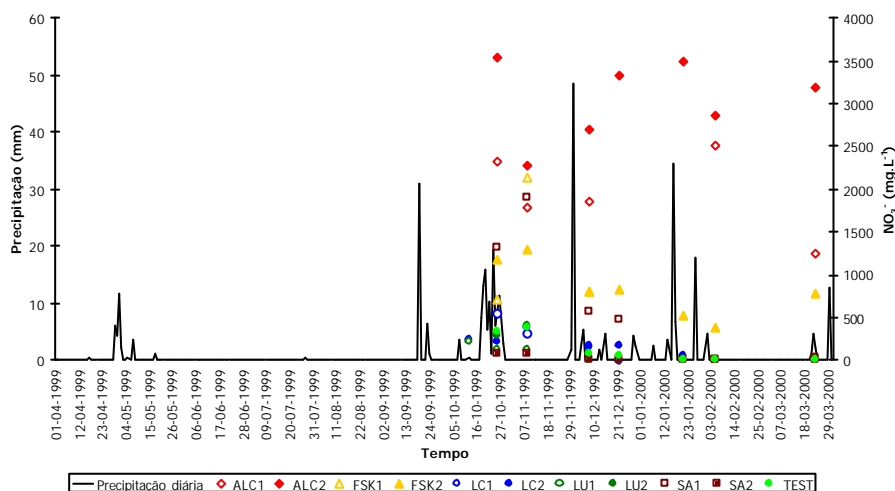


Figura 67. Evolução da precipitação (mm) e da concentração de nitrato (mg.L⁻¹ NO₃⁻) nos lixiviados colhidos com cápsulas de porcelana a 30 cm de profundidade, de Outubro de 1999 a Março de 2000 (ANO 1)

A Figura 68 apresenta a precipitação (mm) ocorrida entre Abril de 1999 e Março de 2000 e a evolução da concentração de nitrato nas amostras da solução de solo colhidas a 60 cm de profundidade. Após as primeiras chuvas de Outubro de 1999, observou-se que as amostras que apresentaram as concentrações de nitrato mais elevadas corresponderam, tal como se verificou nas amostras colhidas a 30 cm, às modalidades onde se aplicaram os adubos (Osmocote e Foskazoto). Foram observados decréscimos da concentração de nitrato, em todas as modalidades, ao longo do período referido. Nos níveis mais baixos de aplicação de adubo azotado, a concentração de nitrato nos lixiviados oscilou entre 1164 (26-10-1999) e 502 mg.L⁻¹ NO₃⁻ (08-12-1999) (ALC1) e entre 141 (26-10-1999) e 3 mg.L⁻¹ (22-12-1999) (FSK1); nas modalidades ALC2 e FSK2, a concentração de nitrato oscilou entre 3635 (29-10-1999) e 1854 mg.L⁻¹ (23-03-2000) e entre 368 (26-10-1999) e 277 mg.L⁻¹ (09-11-1999), respectivamente. As modalidades onde se aplicaram lamas celulósicas apresentaram uma variação da concentração de nitrato nos lixiviados entre 492 (26-10-1999) e 2 mg.L⁻¹ (23-03-2000) (LC1), enquanto que na modalidade LC2 variou entre 390 (12-10-1999) e 2 mg.L⁻¹ (05-02-2000).

Os lixiviados das modalidades onde foram aplicadas lamas urbanas, apresentaram concentrações entre 277 (12-10-1999) e 11 mg.L⁻¹ NO₃⁻ (23-03-2000) (LU1) e entre 147 (09-11-1999) e 9 mg.L⁻¹ (23-03-2000) (LU2). Nas modalidades onde se aplicou o Sansão, verificou-se que a concentração de nitrato nos lixiviados oscilou, na modalidade SA1, entre 315 (09-11-1999) e 83 mg.L⁻¹ (23-03-2000); na modalidade SA2, a concentração de nitrato variou entre 296 (09-11-1999) e 3 mg.L⁻¹ (23-03-2000).

Os lixiviados da modalidade TEST apresentaram concentrações de nitrato compreendidas entre 282 (09-11-1999) e 15 mg.L⁻¹ NO₃⁻ (23-03-2000).

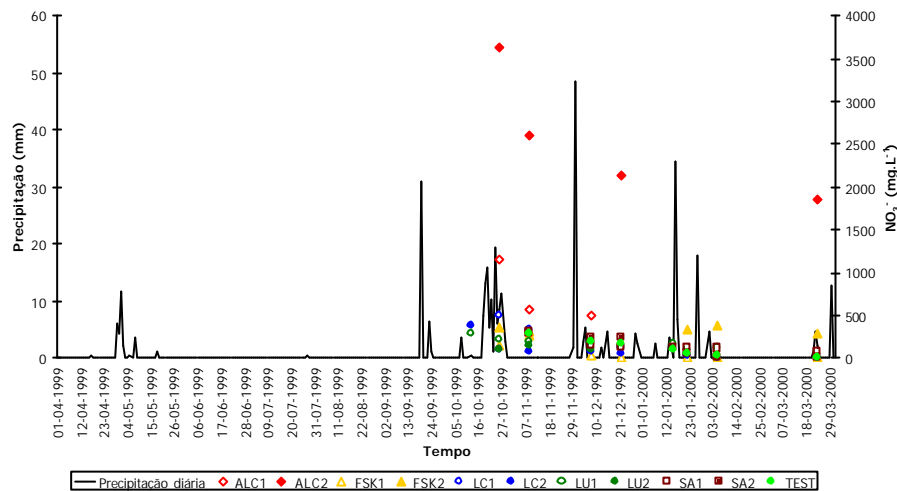


Figura 68. Evolução da precipitação (mm) e da concentração de nitrato (mg.L⁻¹ NO₃⁻) nos lixiviados colhidos com cápsulas de porcelana a 60 cm de profundidade, de Outubro de 1999 a Março de 2000 (ANO 1)

II.5.4.6.2. Valores médios de alguns parâmetros químicos nos lixiviados

ANO 1

A Figura 69 apresenta a concentração média de nitrato e na Tabela 53 apresentam-se os valores médios de pH, da condutividade eléctrica (dS.m⁻¹) e das concentrações de K, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb (mg.L⁻¹) nos lixiviados colhidos com o auxílio de cápsulas de porcelana a 30 cm de profundidade, durante o período compreendido entre Outubro de 1999 e Março de 2000.

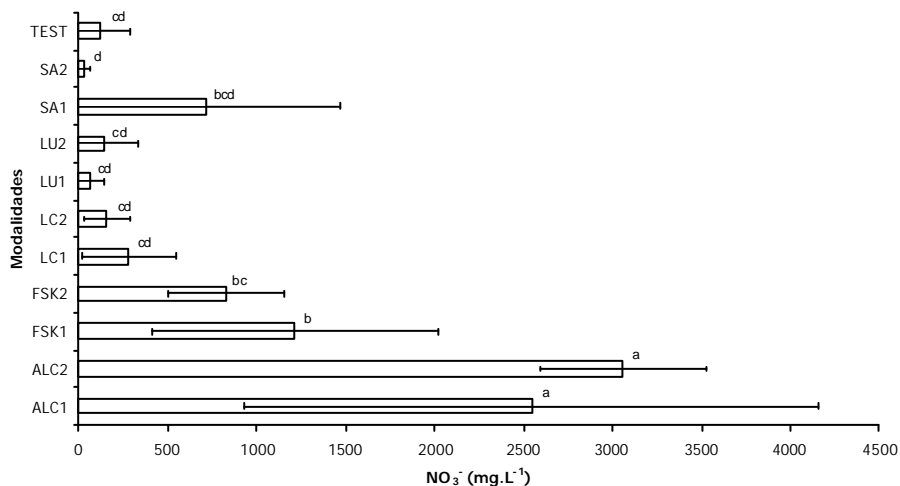


Figura 69. Concentração de nitrato (média ± desvio padrão) nos lixiviados colhidos com cápsulas de porcelana a 30 cm de profundidade, de Outubro de 1999 a Março de 2000 (ANO 1). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Tabela 53. Análise dos lixiviados colhidos nas cápsulas de porcelana colocadas a 30 cm de profundidade (valores relativos ao período compreendido entre Outubro de 1999 e Março de 2000 – ANO 1) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	pH		CE (dS.m ⁻¹)		K (mg.L ⁻¹)		Cu (mg.L ⁻¹)
ALC1	7,31 \pm 0,45	d	5,22 \pm 3,21	a	13,00 \pm 11,37	d	0,000
ALC2	7,27 \pm 0,21	d	5,47 \pm 1,77	a	37,70 \pm 18,26	cd	0,010
FSK1	7,82 \pm 0,23	bc	3,11 \pm 1,30	bcd	27,30 \pm 6,66	cd	0,006
FSK2	7,80 \pm 0,28	bc	3,89 \pm 1,09	abc	20,00 \pm 14,26	cd	0,018
LC1	7,66 \pm 0,13	c	2,30 \pm 1,10	cde	41,00 \pm 24,98	cd	0,009
LC2	8,01 \pm 0,18	abc	1,48 \pm 0,23	de	10,30 \pm 9,11	d	0,002
LU1	8,04 \pm 0,22	ab	1,31 \pm 0,50	de	7,80 \pm 4,28	d	0,001
LU2	8,02 \pm 0,16	ab	1,73 \pm 0,66	de	61,50 \pm 30,79	c	0,008
SA1	7,72 \pm 0,24	bc	4,47 \pm 2,56	ab	166,00 \pm 63,78	a	0,038
SA2	8,20 \pm 0,26	a	0,58 \pm 0,20	e	6,20 \pm 1,51	d	0,000
TEST	8,00 \pm 0,24	abc	2,98 \pm 1,07	bcd	100,80 \pm 25,64	b	0,001

Modalidade	Zn (mg.L ⁻¹)	Cd (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.L ⁻¹)	Ni (mg.L ⁻¹)	Pb (mg.L ⁻¹)
ALC1	0,096 a	0,021	0,002	0,299 a	0,041
ALC2	0,092 a	0,007	0,003	0,164 b	0,006
FSK1	0,010 b	0,001	0,000	0,000 c	0,014
FSK2	0,023 b	0,001	0,002	0,010 c	0,012
LC1	0,005 b	0,001	0,004	0,016 c	0,001
LC2	0,005 b	0,001	0,002	0,016 c	0,010
LU1	0,020 b	0,000	0,004	0,012 c	0,001
LU2	0,005 b	0,002	0,006	0,004 c	0,005
SA1	0,012 b	0,000	0,003	0,021 c	0,002
SA2	0,001 b	0,001	0,006	0,006 c	0,003
TEST	0,006 b	0,001	0,003	0,017 c	0,007

Os valores médios de pH, da CE, das concentrações de nitrato, de potássio, de zinco e de níquel apresentaram diferenças altamente significativas ($p < 0,001$) entre modalidades. Os lixiviados das modalidades onde foi aplicado o adubo de libertação controlada (ALC1 e ALC2) apresentaram valores médios de pH mais baixos e valores de CE e da concentração de nitrato mais elevados. Os valores médios do pH oscilaram entre 7,3 (ALC2) e 8,2 (SA2); os da CE entre 0,58 (SA2) e 5,47 dS.m⁻¹ (ALC2) e os da concentração de nitrato entre 26 (SA2) e 3059 mg.L⁻¹ (ALC2). As concentrações médias de potássio da solução de solo variaram entre 6 (SA2) e 166 mg.L⁻¹ (SA1).

As concentrações médias de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb nos lixiviados de todas as modalidades foram inferiores a 0,04, 0,1, 0,03, 0,01, 0,3 e 0,05 mg.L⁻¹, respectivamente. Estatisticamente, não se verificaram diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os valores médios das concentrações de Cu, Cd, Cr e Pb. Quanto às concentrações médias de Zn, verificaram-se que as modalidades onde se aplicou o ALC1 e ALC2 não foram significativamente diferentes entre si, mas ambas apresentaram concentrações médias de Zn significativamente superiores às das soluções do solo das restantes modalidades. Relativamente aos valores médios da concentração de Ni foram observadas diferenças significativas entre as concentrações médias das modalidades onde se aplicou o adubo de libertação controlada (ALC1 - 0,299 mg.L⁻¹; ALC2 - 0,164 mg.L⁻¹, respectivamente) e entre estas e as restantes modalidades.

A Figura 70 apresenta a concentração média de nitrato e na Tabela 54 apresentam-se os valores médios de pH, da condutividade eléctrica (dS.m⁻¹), das concentrações de K, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb (mg.L⁻¹) nas amostras de lixiviados colhidos com o auxílio de cápsulas de porcelana a 60 cm de profundidade, durante o período compreendido entre Outubro de 1999 e Março de 2000.

Os lixiviados das modalidades onde foi aplicado o adubo de libertação controlada apresentaram os valores médios da concentração de nitrato mais elevados (ALC1, 748; ALC2, 2560 mg.L⁻¹ NO₃⁻). As concentrações médias de nitrato daquelas duas modalidades foram significativamente diferentes entre si e significativamente diferentes das concentrações médias obtidas nos lixiviados das restantes

modalidades. Os valores médios da concentração de nitrato variaram entre 50 (LC2 e LU1) e 2560 mg.L⁻¹ (ALC2).

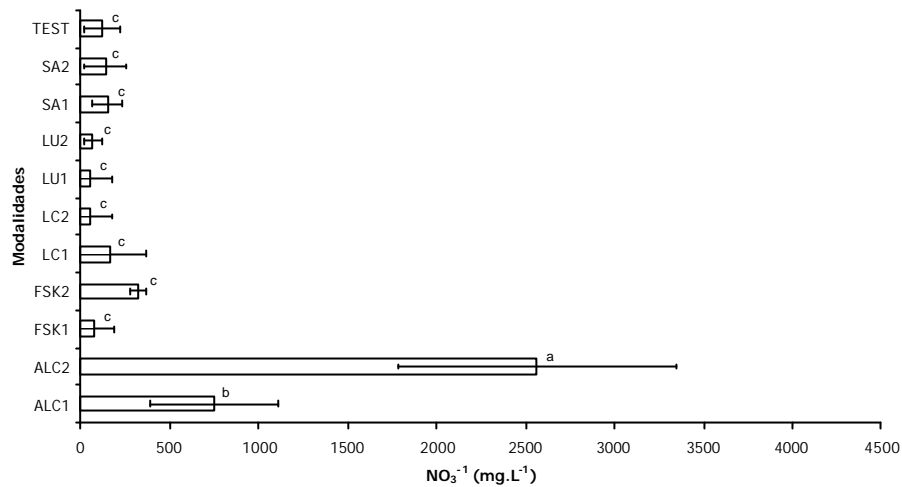


Figura 70. Concentração de nitrato (média ± desvio padrão) nos lixiviados colhidos com cápsulas de porcelana a 60 cm de profundidade, de Outubro de 1999 a Março de 2000 (ANO 1). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Tabela 54. Análise dos lixiviados colhidos nas cápsulas de porcelana colocadas a 60 cm de profundidade (valores relativos ao período compreendido entre Outubro de 1999 e Março de 2000 – ANO 1) (média ± desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

Modalidade	pH		CE (dS.m ⁻¹)		K (mg.L ⁻¹)		Cu (mg.L ⁻¹)			
ALC1	8,00 ± 0,20	ab	1,69 ± 1,02	bcd	24,00 ± 0,00	c	n.d.			
ALC2	6,22 ± 0,43	c	4,54 ± 2,77	a	106,00 ± 45,55	a	0,103	a		
FSK1	8,04 ± 0,26	ab	1,75 ± 0,53	bcd	5,00 ± 2,77	c	0,004	b		
FSK2	7,84 ± 0,18	b	2,16 ± 0,64	bc	8,80 ± 3,03	c	0,000	b		
LC1	8,02 ± 0,30	ab	1,14 ± 0,37	bcd	4,70 ± 1,64	c	0,009	b		
LC2	8,04 ± 0,24	ab	0,87 ± 0,39	d	6,90 ± 3,18	c	0,000	b		
LU1	8,04 ± 0,24	ab	0,87 ± 0,39	d	6,90 ± 3,18	c	0,000	b		
LU2	8,20 ± 0,22	a	0,99 ± 0,11	cd	7,40 ± 2,19	c	0,002	b		
SA1	8,10 ± 0,24	ab	1,10 ± 0,09	bcd	8,80 ± 3,76	c	0,000	b		
SA2	7,93 ± 0,30	ab	1,05 ± 0,12	bcd	5,90 ± 2,73	c	0,000	b		
TEST	7,85 ± 0,22	ab	2,22 ± 0,46	b	76,10 ± 51,13	b	0,001	b		
Modalidade	Zn (mg.L ⁻¹)		Cd (mg.L ⁻¹)		Cr (mg.L ⁻¹)		Ni (mg.L ⁻¹)		Pb (mg.L ⁻¹)	
ALC1	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
ALC2	0,174	a	0,021	a	0,015	0,453	a	0,023		
FSK1	0,004	b	0,000	b	0,003	0,011	b	0,009		
FSK2	0,007	b	0,001	b	0,002	0,042	b	0,011		
LC1	0,006	b	0,000	b	0,003	0,010	b	0,000		
LC2	0,006	b	0,001	b	0,001	0,011	b	0,003		
LU1	0,006	b	0,001	b	0,001	0,011	b	0,003		
LU2	0,011	b	0,001	b	0,001	0,024	b	0,007		
SA1	0,001	b	0,000	b	0,007	0,011	b	0,006		
SA2	0,005	b	0,001	b	0,004	0,012	b	0,001		
TEST	0,009	b	0,000	b	0,002	0,009	b	0,005		

n.d. – não determinado

Os valores médios de todos os parâmetros analisados, à exceção das concentrações médias de Cr e Pb, apresentaram diferenças altamente significativas ($p < 0,001$) entre modalidades. Os valores médios de pH oscilaram entre 6,2 (ALC2) e 8,2 (LU2). Verificaram-se diferenças significativas entre os valores médios de pH dos lixiviados das modalidades ALC2, FSK2 (7,8) e LU2, mas entre os valores médios de pH das modalidades FSK2 e LU2, comparativamente com as restantes, não se observaram diferenças significativas. Os valores médios da CE foram significativamente diferentes entre as modalidades ensaiadas. As modalidades ALC2 (4,54 dS.m⁻¹), TEST (2,22 dS.m⁻¹) e FSK2 (2,16 dS.m⁻¹)

apresentaram valores médios mais elevados, mas a modalidade ALC2 foi estatisticamente diferente daquelas duas e das restantes modalidades.

As concentrações médias de potássio da solução de solo variaram significativamente ($p < 0,001$) entre 4,7 (LC1) e 106,0 mg.L^{-1} (ALC2). Os valores médios da concentração de K das modalidades ALC2 (106 mg.L^{-1}) e TEST (76 mg.L^{-1}) foram diferentes entre si e, ambas, foram estatisticamente diferentes das restantes modalidades.

As concentrações médias de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb dos lixiviados de todas as modalidades foram inferiores a 0,2, 0,2, 0,03, 0,02, 0,5 e 0,03 mg.L^{-1} , respectivamente. Estatisticamente, verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,001$) entre os valores médios da concentração de Cu, Zn, Cd, e Ni da modalidade ALC2 comparativamente à concentração, dos respectivos elementos, das restantes modalidades. Entre os valores médios da concentração daqueles elementos, nos lixiviados das restantes modalidades, não se verificaram diferenças significativas.

ANO 2

A Tabela 55 apresenta os valores médios do pH e da condutividade eléctrica dos lixiviados colhidos a 30 e a 60 cm de profundidade. A 30 cm, verificou-se que os valores médios do pH oscilaram entre os 7,3 (ALC2) e 8,1 (LC1, LU1 e SA2), contudo sem diferenças significativas ($p = 0,260$) entre modalidades. Relativamente aos valores médios de pH dos lixiviados colhidos a 60 cm, verificou-se que aqueles oscilaram entre 7,6 (ALC2) e 8,3 (LC1), também sem diferenças significativas ($p = 0,608$) entre os valores médios determinados.

Tabela 55. Valores de pH e de condutividade eléctrica (dS.m^{-1}) dos lixiviados colhidos com as cápsulas de porcelana colocadas a 30 e a 60 cm de profundidade (valores relativos à única colheita efectuada em Maio de 2000 – ANO 2) (média \pm desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan)

(30 cm)		
Modalidade	pH	CE (dS.m^{-1})
ALC1	7,49 \pm 0,03	3,30 \pm 0,13 ab
ALC2	7,32 \pm 0,42	3,40 \pm 0,85 ab
FSK1	7,90 \pm 0,10	2,21 \pm 0,25 abcde
FSK2	7,81 \pm 0,08	3,67 \pm 0,33 a
LC1	8,12 \pm 0,68	1,46 \pm 1,24 cde
LC2	7,97 \pm 0,05	1,12 \pm 0,24 e
LU1	8,10 \pm 0,23	1,01 \pm 0,05 e
LU2	7,86 \pm 0,02	1,80 \pm 0,31 bcde
SA1	7,85 \pm 0,45	2,84 \pm 1,40 abcd
SA2	8,09 \pm 0,17	1,23 \pm 0,35 de
TEST	7,80 \pm 0,08	2,91 \pm 0,98 abc
(60 cm)		
Modalidade	pH	CE (dS.m^{-1})
ALC1	8,10 \pm 0,07	1,21 \pm 0,15 cd
ALC2	7,60 \pm 0,66	1,92 \pm 0,23 bcd
FSK1	7,80 \pm 0,20	5,18 \pm 1,80 a
FSK2	7,90 \pm 0,04	2,51 \pm 0,22 bc
LC1	8,30 \pm 0,25	1,50 \pm 0,66 bcd
LC2	8,10 \pm 0,23	1,43 \pm 0,66 bcd
LU1	7,80 \pm 0,14	1,03 \pm 0,21 cd
LU2	8,00 \pm 0,12	0,76 \pm 0,25 d
SA1	8,00 \pm 0,28	1,18 \pm 0,01 cd
SA2	8,10 \pm 0,28	0,81 \pm 0,11 d
TEST	8,00 \pm 0,46	2,96 \pm 0,86 b

Os lixiviados colhidos a 30 ($p < 0,05$) como a 60 cm ($p < 0,01$) de profundidade apresentaram valores médios de condutividade eléctrica significativamente diferentes entre as modalidades ensaiadas. A 30 cm, os valores médios oscilaram entre 1,01 (LU1) e 3,67 (FSK2); enquanto que a 60 cm, os valores médios da condutividade eléctrica dos lixiviados oscilaram entre 0,76 (LU2) e 5,18 (FSK1). O valor médio mais elevado da condutividade eléctrica determinado nos lixiviados colhidos a 30 cm (FSK2) não foi significativamente diferente dos valores médios determinados nos lixiviados das modalidades

ALC2, ALC1, TEST, SA1 e FSK1. Nos lixiviados colhidos a 60 cm, o valor médio mais alto (FSK1) foi significativamente diferente dos valores médios da condutividade eléctrica determinada nos lixiviados das restantes modalidades.

Na única colheita de lixiviados efectuada ao longo do ano 2 verificaram-se diferenças altamente significativas ($p < 0,001$) nas concentrações de nitrato das amostras colhidas a 30 cm (Figura 71) e significativas ($p < 0,05$) nas concentrações médias daquele composto nos lixiviados colhidos a 60 cm (Figura 72). Nas amostras colhidas a 30 cm, observou-se que os lixiviados onde foi aplicado o adubo de libertação controlada apresentaram concentrações médias de nitrato mais elevadas do que as restantes modalidades. As concentrações médias de nitrato das modalidades ALC1 e ALC2, com concentrações médias superiores a 1300 mg.L^{-1} de NO_3^- , não foram significativamente diferentes entre si, mas apresentaram concentrações médias daquele composto significativamente diferentes das restantes modalidades (com concentrações médias inferiores a 250 mg.L^{-1} de NO_3^-). A 60 cm, as concentrações médias de nitrato mais elevadas foram determinadas nos lixiviados das modalidades FSK1 (1090 mg.L^{-1} de NO_3^-) e ALC2 (588 mg.L^{-1} de NO_3^-) sem diferenças significativas entre si, mas a primeira apresentou concentração média de nitrato significativamente diferente das restantes modalidades.

Nos lixiviados colhidos a 30 cm, verificou-se que as modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas (LC1 e LC2) e as lamas urbanas (LU1 e LU2) apresentaram as concentrações médias de nitrato mais baixas, oscilando entre 18 (LC1) e 78 (LU2) mg.L^{-1} de NO_3^- (LU2); nos lixiviados colhidos a 60 cm, observou-se que, à excepção das modalidades FSK1, ALC2 e ALC1, as concentrações médias de nitrato oscilaram entre os 4 (LC1) e 85 (SA2) mg.L^{-1} de NO_3^- .

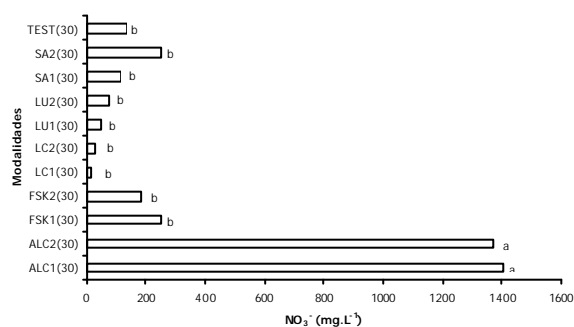


Figura 71. Concentração média de nitrato nos lixiviados colhidos com as cápsulas de porcelana colocadas a **30 cm de profundidade** (valores médios relativos à única colheita efectuada em Maio de 2000). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan) (ANO 2)

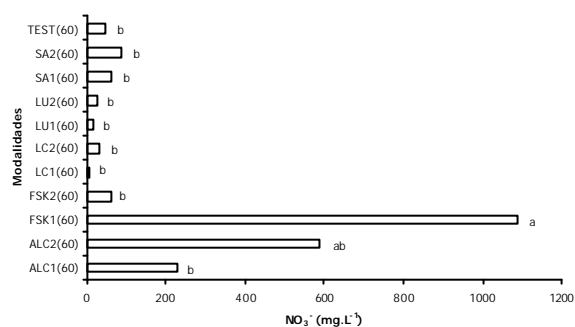


Figura 72. Concentração média de nitrato nos lixiviados colhidos com as cápsulas de porcelana colocadas a **60 cm de profundidade** (valores médios relativos à única colheita efectuada em Maio de 2000). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan) (ANO 2)

A Tabela 56 apresenta os valores médios das concentrações de K, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb (mg.L^{-1}) nos lixiviados colhidos a 30 e a 60 cm de profundidade em Maio de 2000.

Nos lixiviados colhidos a 30 cm de profundidade, a modalidade TEST apresentou uma concentração média de K estatisticamente superior às restantes modalidades, mas entre estas não se verificaram diferenças significativas. As concentrações médias de potássio da solução de solo oscilaram entre 5 (LC2) e 236 (TEST) mg.L^{-1} .

As concentrações médias de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb dos lixiviados colhidos a 30 cm, de todas as modalidades, foram inferiores a $0,04$, $0,03$, $0,001$, $0,02$, $0,3$ e $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Estatisticamente, verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,001$) entre os valores médios da concentração de Ni. Nos valores médios da concentração de Cu ($p = 0,187$), Zn ($p = 0,208$) e Pb ($p = 0,113$) não se verificaram diferenças significativas. Da análise comparativa das determinações analíticas da concentração de Ni dos lixiviados observaram-se que as modalidades onde foi aplicado o

adubo de libertação controlada (ALC1 e ALC2) apresentaram os valores médios mais elevados para aquele parâmetro.

Tabela 56. Valores médios das concentrações de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb nos lixiviados colhidos com as cápsulas de porcelana colocadas a 30 e a 60 cm de profundidade (valores médios relativos à única colheita efectuada em Maio de 2000 – ANO 2)

(30 cm)									
Modalidade	K (mg.L ⁻¹)	Ca (mg.L ⁻¹)	Mg (mg.L ⁻¹)	Cu (mg.L ⁻¹)	Zn (mg.L ⁻¹)	Cd (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.L ⁻¹)	Ni (mg.L ⁻¹)	Pb (mg.L ⁻¹)
ALC1	9 b	nd	nd	0,006	0,019	nd	nd	0,213 a	0,016
ALC2	33 b	nd	nd	0,000	0,025	nd	nd	0,161 b	0,043
FSK1	38 b	nd	nd	0,031	0,023	nd	nd	0,000 h	0,021
FSK2	8 b	574	36	0,021	0,020	0,000	0,012	0,022 cd	0,003
LC1	9 b	nd	nd	0,000	0,016	nd	nd	0,018 d	0,018
LC2	5 b	318	32	0,007	0,008	0,000	0,005	0,000 h	0,014
LU1	8 b	nd	nd	0,020	0,015	nd	nd	0,008 e	0,009
LU2	24 b	378	27	0,002	0,015	0,000	0,007	0,007 e	0,000
SA1	98 b	511	37	0,035	0,019	0,001	0,006	0,024 c	0,020
SA2	11 b	272	26	0,015	0,012	0,000	0,006	0,005 ef	0,016
TEST	236 a	473	36	0,013	0,016	0,001	0,006	0,001 fg	0,011
(60 cm)									
Modalidade	K (mg.L ⁻¹)	Ca (mg.L ⁻¹)	Mg (mg.L ⁻¹)	Cu (mg.L ⁻¹)	Zn (mg.L ⁻¹)	Cd (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.L ⁻¹)	Ni (mg.L ⁻¹)	Pb (mg.L ⁻¹)
ALC1	11	nd	nd	0,018	0,035 a	nd	nd	0,025 b	nd
ALC2	13	nd	nd	0,024	0,028abc	nd	nd	0,147 a	0,000
FSK1	5	451	33	0,014	0,029 ab	0,001	0,010	0,004 cd	0,008
FSK2	7	469	31	0,011	0,014 cd	0,000	0,007	0,005 cd	0,020
LC1	9	317	29	0,019	0,016bcd	0,002	0,005	0,002 d	0,009
LC2	26	284	28	0,006	0,017bcd	0,001	0,004	0,008 cd	0,016
LU1	5	244	25	0,005	0,009 d	0,000	0,000	0,017 bc	0,015
LU2	7	252	24	0,005	0,006 d	0,000	0,002	0,003 cd	0,004
SA1	13	233	25	0,008	0,015 cd	0,000	0,005	0,009 cd	0,035
SA2	7	260	22	0,025	0,025abc	0,003	0,005	0,011bcd	0,010
TEST	27	458	34	0,015	0,011 d	0,005	0,000	0,016bcd	0,015

nd – não determinado

Relativamente aos lixiviados colhidos nas cápsulas de porcelana instaladas a 60 cm, verificaram-se que as concentrações médias de potássio oscilaram, sem diferenças significativas, entre 5 (FSK1) e 27 mg.L⁻¹ K (TEST). As concentrações médias de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb dos lixiviados das diferentes modalidades foram inferiores a 0,03, 0,04, 0,005, 0,02, 0,2 e 0,04 mg.L⁻¹, respectivamente. Estatisticamente, verificaram-se diferenças significativas entre os valores médios da concentração de Zn ($p < 0,01$) e Ni ($p < 0,001$). As concentrações médias de Zn e Ni foram superiores nas modalidades onde foi aplicado o adubo de libertação controlada (ALC1 e ALC2). Quanto às concentrações médias de Ni, verificaram-se que as modalidades ALC2 e ALC1 foram significativamente diferentes entre si e apresentaram, também concentrações médias de Ni significativamente diferentes das restantes modalidades, à excepção entre a modalidade ALC1 e as modalidades LU1, SA2 e TEST.

Da análise dos resultados relativos à CE nos lixiviados colhidos a 30 cm, verificou-se que 55% da variação desta é devido à concentração de nitrato, como se demonstra pelo modelo de correlação proposto na Figura 73 ($R^2 = 0,5520$, $n = 66$), no qual se pode observar uma correlação positiva e altamente significativa ($p < 0,001$).

Nos lixiviados colhidos a 60 cm, também foi observada uma correlação positiva e altamente significativa ($p < 0,001$), entre aqueles dois parâmetros, onde 57% da variação daquele parâmetro é devido à concentração de nitrato ($R^2 = 0,5736$, $n = 67$) (Figura 75). No entanto, ao contrário do que se verificou com os lixiviados colhidos a 30 cm, também foi possível observar que 31% da variação da CE a 60 cm pode ser devido à concentração de potássio, como se demonstra pela correlação, altamente significativa ($p < 0,001$), entre os valores da CE e da concentração daquele ião ($R^2 = 0,3149$, $n = 61$) (Figura 75).

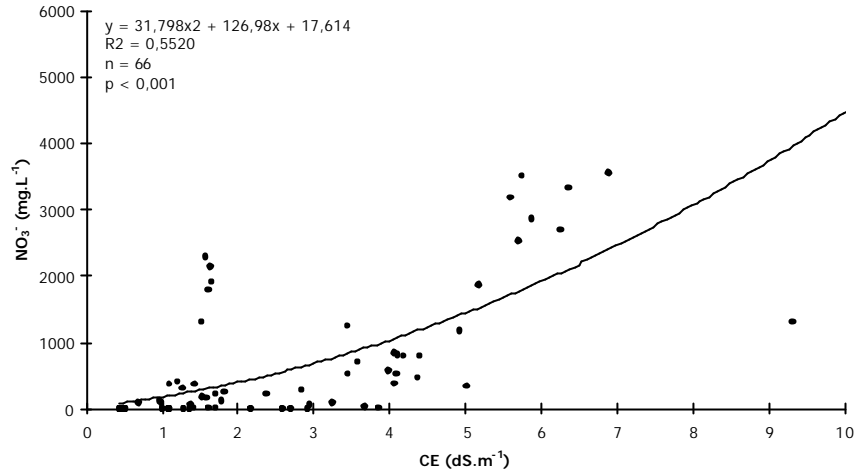


Figura 73. Relação entre os valores da CE (dS.m^{-1}) e da concentração de nitrato (mg.L^{-1}) nos lixiviados colhidos a 30 cm de profundidade com cápsulas de porcelana

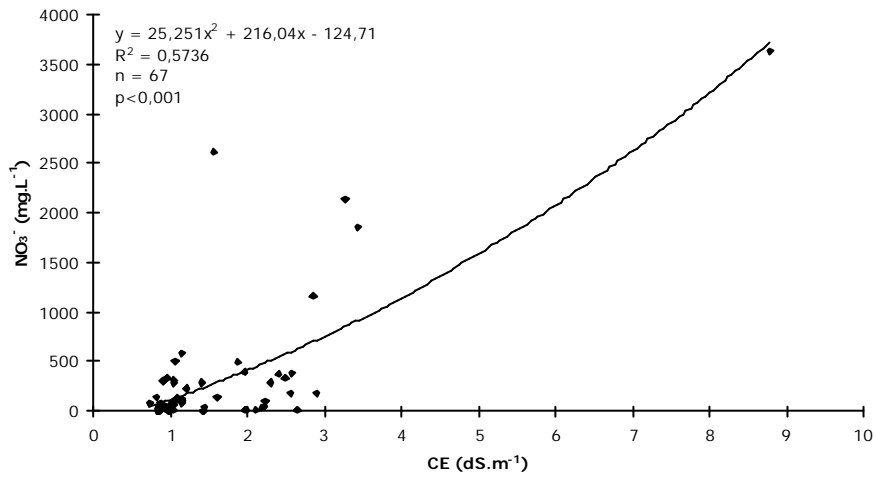


Figura 74. Relação entre os valores da CE (dS.m^{-1}) e da concentração de nitrato (mg.L^{-1}) nos lixiviados colhidos a 60 cm de profundidade com cápsulas de porcelana

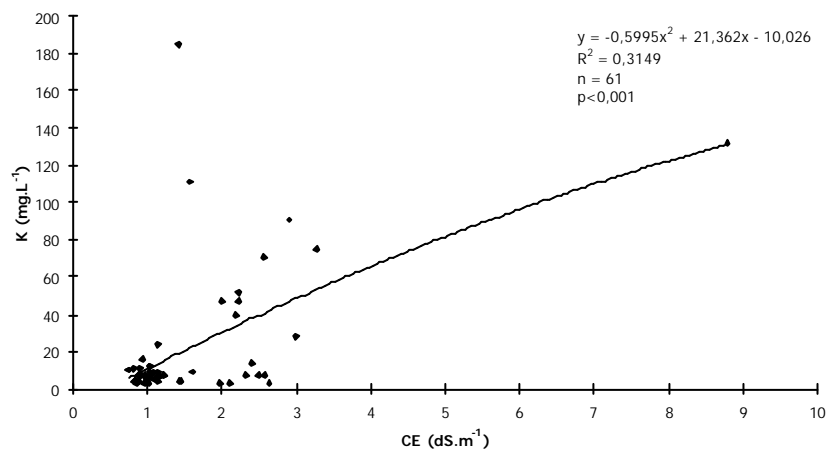


Figura 75. Relação entre os valores da CE (dS.m^{-1}) e da concentração de potássio (mg.L^{-1}) nos lixiviados colhidos a 60 cm de profundidade com cápsulas de porcelana

II.5.4.7. Produção e qualidade dos frutos

O número médio de frutos colhidos e a produção média não apresentaram diferenças significativas entre as modalidades ensaiadas (Figura 76). O número médio de frutos por árvore oscilou entre 3 (LC2) e 13 (SA1) e a produção média oscilou entre 0,9 (LC2) e 3,2 (SA1) kg.árvore⁻¹.

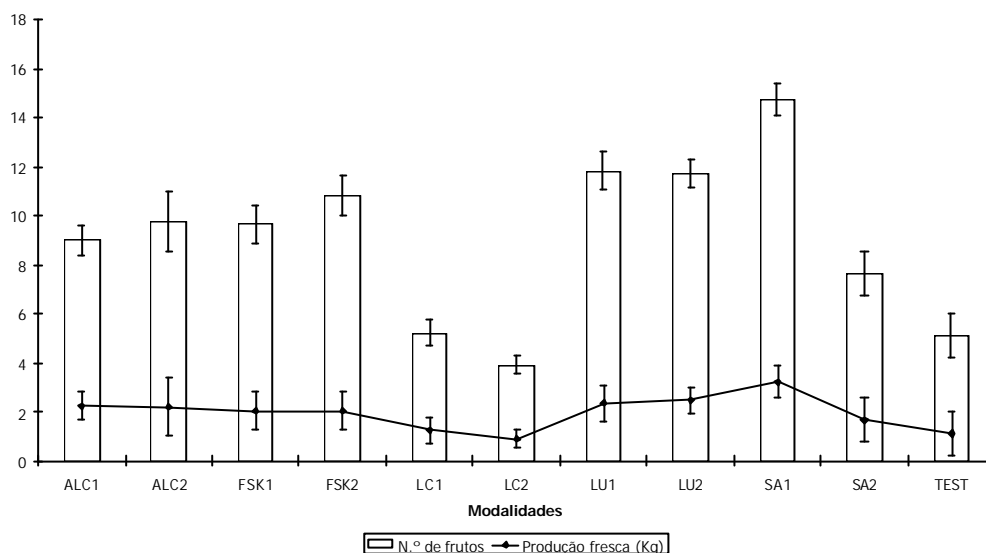


Figura 76. Número de frutos e produção (média ± desvio padrão) por árvore e por modalidade

A Tabela 57 apresenta os valores médios de alguns parâmetros de qualidade determinados nos frutos. O peso fresco médio dos frutos oscilou, sem diferenças significativas, entre 243 (LC1) e 281 g.fruto⁻¹ (FSK1).

Tabela 57. Parâmetros de qualidade dos frutos (média ± desvio padrão). Médias com a mesma letra não apresentam diferenças significativas a 95% (teste de Duncan) (relativos ao fruto)

Modalidade	Peso fresco fruto (g)	Diâmetro long. (mm)	Diâmetro tran. (mm)	DL/DT
ALC1	261,40 ± 39,81	82,00 ± 4,22 abc	78,10 ± 4,35 abc	1,05
ALC2	257,60 ± 49,01	79,40 ± 5,74 c	75,90 ± 3,38 c	1,05
FSK1	280,90 ± 52,38	84,60 ± 6,66 ab	81,10 ± 4,79 a	1,04
FSK2	261,20 ± 39,76	80,90 ± 5,86 abc	78,70 ± 3,82 abc	1,03
LC1	243,40 ± 35,30	80,30 ± 4,61 bc	77,10 ± 3,70 bc	1,04
LC2	269,10 ± 28,90	84,60 ± 3,72 ab	79,40 ± 3,88 ab	1,07
LU1	242,40 ± 30,98	81,00 ± 5,13 abc	76,70 ± 3,82 bc	1,06
LU2	269,50 ± 49,05	84,90 ± 5,09 a	79,40 ± 5,45 ab	1,07
SA1	257,70 ± 39,10	83,90 ± 5,16 ab	77,70 ± 3,65 bc	1,08
SA2	262,80 ± 33,34	82,90 ± 5,37 abc	78,80 ± 3,06 abc	1,05
TEST	246,60 ± 25,07	81,00 ± 5,10 abc	76,80 ± 3,00 bc	1,06

(relativos ao sumo)

Modalidade	Peso sumo (g)	% sumo (m/m)	° BRIX	Ác. Cítrico (%)	IM
ALC1	133,00 ± 22,53	49,20 ± 2,59 bc	10,70	1,15 cde	9,50 abc
ALC2	127,20 ± 22,31	50,40 ± 3,44 ab	10,70	1,24 abc	8,80 bcd
FSK1	139,10 ± 24,66	50,30 ± 2,57 ab	10,20	1,01 f	10,30 a
FSK2	135,70 ± 21,10	48,00 ± 3,13 c	10,90	1,15 cde	9,70 ab
LC1	121,40 ± 20,31	50,20 ± 3,71 ab	10,90	1,27 ab	8,60 cd
LC2	136,70 ± 15,78	49,20 ± 2,48 bc	10,90	1,06 ef	10,30 a
LU1	124,50 ± 19,15	48,70 ± 3,44 bc	10,60	1,18 bcd	9,10 bcd
LU2	131,00 ± 26,32	51,40 ± 2,83 a	10,60	1,10 def	9,70 ab
SA1	129,40 ± 20,60	49,70 ± 3,24 abc	10,50	1,18 bcd	9,10 bcd
SA2	129,10 ± 16,10	50,80 ± 2,60 ab	10,40	1,01 f	10,40 a
TEST	126,10 ± 16,02	48,90 ± 2,95 bc	10,70	1,32 a	8,10 d

Relativamente ao calibre, verificaram-se diferenças significativas entre os diâmetros médios longitudinais ($p < 0,01$) e transversais ($p < 0,05$) dos frutos. Os frutos das modalidades LU2, FSK1 e LC2 apresentaram os maiores calibres médios. A razão calculada entre aqueles dois diâmetros (DL/DT), não apresentou diferenças significativas ($p = 0,074$) entre modalidades. Os valores médios calculados oscilaram entre 1,03 (FSK2) e 1,08 (SA1) – frutos oblongos, uma das características desta cultivar. Os frutos das modalidades FSK1, LC2, FSK2, ALC1 e LU2 forneceram sumos com pesos médios superiores a 130 g.fruto^{-1} , mas sem diferenças significativas com as restantes modalidades ($p = 0,377$). Em termos percentuais, obtiveram-se percentagens médias de sumo por fruto (m/m) entre 48,0 (FSK2) e 51,4% (LU2). Verificaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as modalidades ensaiadas.

Os valores médios da concentração de sólidos solúveis totais das diferentes modalidades não foram estatisticamente diferentes entre si. Os frutos das modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas (LC1 e LC2) e o nível 2 de Fosfazoto (FSK2) apresentaram os valores médios mais elevados da concentração de sólidos solúveis totais ($^{\circ}$ Brix).

Quanto à concentração de ácido cítrico (%), verificaram-se diferenças altamente significativas ($p < 0,001$) entre modalidades. As modalidades com menores concentrações de sólidos solúveis foram as que apresentaram concentrações médias de ácido cítrico inferiores (modalidades SA2 e FSK1). As concentrações de ácido cítrico destas duas modalidades não foram significativamente diferentes entre si, nem significativamente diferentes das modalidades LU2 e LC2. A modalidade onde não se aplicou azoto (TEST) foi a que apresentou a concentração média de ácido cítrico mais elevada e estatisticamente diferente das concentrações médias determinadas nas restantes modalidades, à exceção das modalidades LC1 e ALC2.

O índice de maturação médio também apresentou diferenças altamente significativas ($p < 0,001$) entre as modalidades ensaiadas. Este parâmetro foi superior nas modalidades com menores concentrações médias de ácido cítrico (SA2, FSK1 e LC2). Os índices de maturação médios destas três modalidades não foram significativamente diferentes entre si, nem das modalidades LU2, FSK2 e ALC1. Os frutos com o menor índice de maturação foram os da modalidade TEST, mas não diferindo estatisticamente das modalidades LC1, ALC2, LU1 e SA1.

As concentrações médias de Cd ($p = 0,817$), Cr ($p = 0,590$), Ni ($p = 0,139$) e Pb ($p = 0,797$) nos sumos dos frutos não diferiram estatisticamente entre modalidades (Tabela 58). As concentrações médias de Cd, Cr, Ni e Pb foram inferiores a 0,04, 0,1, 0,2 e 0,2 mg.L^{-1} , respectivamente.

Tabela 58. Concentração média de Cd, Cr, Ni e Pb no sumo dos frutos

Modalidade	Cd (mg.L^{-1})	Cr (mg.L^{-1})	Ni (mg.L^{-1})	Pb (mg.L^{-1})
ALC1	0,033	0,028	0,122 ab	0,168
ALC2	0,030	0,078	0,160 a	0,098
FSK1	0,028	0,060	0,113 ab	0,038
FSK2	0,002	0,040	0,118 ab	0,048
LC1	0,005	0,093	0,068 ab	0,000
LC2	0,000	0,000	0,135 a	0,125
LU1	0,018	0,032	0,058 ab	0,048
LU2	0,005	0,040	0,097 ab	0,022
SA1	0,010	0,047	0,083 ab	0,025
SA2	0,010	0,000	0,000 b	0,105
TEST	0,005	0,000	0,000 b	0,075

II.5.5. Discussão dos resultados

II.5.5.1. Crescimento vegetativo

ANO 1

De acordo com os resultados apresentados, a aplicação do nível 2 do adubo convencional (FSK2), proporcionou acréscimos médios superiores tanto na altura, como no diâmetro das árvores, comparativamente com as restantes modalidades. Verificou-se que o crescimento vegetativo das

plantas, traduzido pelos acréscimos na altura não foi afectado significativamente pelo tipo de materiais fertilizantes utilizados nem pelo nível de adubação azotada efectuada, mas a modalidade FSK2 teve um acréscimo na altura 1,7x maior que os acréscimos das modalidades onde se observaram os acréscimos menores (ALC2 e LC2). Relativamente ao engrossamento dos troncos, a modalidade FSK2 teve um acréscimo de 1,6x maior que os acréscimos das modalidades TEST e LC1. O engrossamento dos troncos das árvores foi afectado pelo nível de adubação azotada, como se observou pelos menores acréscimos da modalidade TEST e pelo nível e tipo de fertilizante, como foi observado pelos menores acréscimos da modalidade LC1. A aplicação das lamas urbanas, no nível 2, também induziu boas respostas em termos de crescimento e engrossamento do tronco das árvores. Estes resultados podem estar associados à razão C/N baixa das lamas urbanas, como já foi referida nos ENSAIOS 2 e 3, sendo elucidativa da existência de compostos orgânicos de fácil degradação e rápida disponibilização dos nutrientes à cultura.

ANO 2

O crescimento vegetativo das plantas, traduzido tanto pelos acréscimos na altura das árvores como pelo engrossamento dos troncos das mesmas, não foi estatisticamente afectado nem pelo tipo de materiais fertilizantes utilizados, nem pelo nível de adubação azotada efectuada. Observou-se, no entanto, que as árvores onde foram aplicadas as lamas celulósicas, tanto no nível 1, como no nível 2, apresentaram, tal como se verificou no ANO 1, os acréscimos médios menores naqueles dois parâmetros. O engrossamento do tronco também foi menor na modalidade TEST, onde não foi feita qualquer aplicação de azoto.

II.5.5.2. Análise foliar

Relativamente à aplicação crescente de azoto verificou-se, estatisticamente, que o tipo de material fertilizante e o nível de adubação não afectaram a concentração deste elemento nas folhas, mas as folhas das árvores da modalidade ALC1, como da modalidade ALC2, foram as que apresentaram valores médios da concentração daquele nutriente mais altos e considerados óptimos, segundo Embleton *et al.* (1978). Também Okada *et al.* (1994) observaram aumentos na absorção de N nas folhas e frutos de citrinos, tangerineira Satsuma (*Citrus unshiu* Marcow), quando compararam a aplicação de um fertilizante de libertação controlada de 70 dias com um fertilizante convencional. Todas as outras modalidades deste ensaio apresentaram valores inferiores ao óptimo. Os restantes parâmetros analisados, nomeadamente as concentrações foliares de Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn, não foram também afectados significativamente nem pelo nível de aplicação de azoto, nem pelos diferentes materiais utilizados, ao contrário do que Velez e Sifre (2001) observaram com a aplicação de diferentes níveis de azoto em tangelo 'Orlando' (*Citrus paradisi* Macf. x *Citrus tangerina* Hort. ex Tan.), onde observaram diferenças significativas na concentração foliar de azoto, cálcio, potássio e fósforo.

II.5.5.3. Clorofila total

ANO 1

Tal como foi verificado para os dois parâmetros de crescimento (acrécimos médios da altura e do diâmetro dos troncos das árvores), a concentração média estimada de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) das folhas de citrinos não foi afectada pelo tipo de materiais fertilizantes utilizados nem pelo nível dos mesmos. No entanto, as folhas das árvores fertilizadas com o adubo de libertação controlada, tanto na modalidade ALC1 como na modalidade ALC2 apresentaram, ao longo do tempo, os valores médios da concentração de clorofila total mais elevados. Do mesmo modo, as árvores da modalidade LC1 foram aquelas que apresentaram os valores médios da concentração estimada deste parâmetro mais baixos. Comparativamente com os resultados relativos aos acréscimos médios dos troncos das árvores, verificou-se que as árvores com menores engrossamentos médios foram também as que apresentaram, nas folhas, as concentrações médias estimadas de clorofila total mais baixas (LC1).

ANO 2

Durante o ANO 2, a concentração média estimada de clorofila total ($\mu\text{moles.m}^{-2}$) das folhas de citrinos parece ter sido afectada pelo tipo de materiais fertilizantes utilizados e não pelo nível de fertilização azotada. As folhas das árvores fertilizadas com o adubo de libertação controlada, com as lamas urbanas e com o adubo ternário convencional apresentaram, nos momentos de amostragem, os maiores valores médios da concentração de clorofila total. As árvores das modalidades onde foram aplicados o Sansão e as lamas celulósicas apresentaram concentrações médias semelhantes às registadas na modalidade TEST (sem qualquer adubação azotada).

II.5.5.4. SPAD e concentração foliar de alguns elementos nutritivos

O principal objectivo desta abordagem não foi atingido: ao contrário do que sucedeu nos ensaios de vaso e em estufa, com culturas hortícolas, não foi possível obter uma boa correlação entre os valores SPAD e a concentração foliar de azoto e assim utilizar o SPAD como um método rápido na determinação do estado nutritivo da planta naquele nutriente. A elevada mobilidade e procura deste elemento para zonas de crescimento meristemático e o facto de se ter efectuado uma única colheita, que ocorreu no mês de Março, logo após o período de menor crescimento e procura de nutrientes pela planta, poderão estar associadas à determinação de correlações não significativas entre os valores SPAD e a concentração foliar de N e de Fe, por exemplo. Relativamente ao Mg, determinou-se uma correlação significativa, mas negativa, entre a concentração foliar daquele nutriente e os valores SPAD. Este resultado é, contudo, algo inesperado uma vez que aquele nutriente entra na composição da clorofila e alguns investigadores observaram concentrações mais elevadas de Mg, como de Ca, em folhas de timótio (*Phleum pratense* L.) (Gaborcik *et al.*, 2002) com valores mais altos de SPAD e, conseqüentemente, com uma coloração verde mais escura. Também Porro *et al.* (2001) referem correlações entre os valores SPAD e o N, Ca, K e Mg em folhas de macieira (*Malus pumila* Mill.), cultivar 'Golden Delicious'. Isaakidis *et al.* (2002) também observaram que folhas mais verdes de árvores de kiwi (*Actinidia chinensis* Planch.), cultivar 'Hayward', tinham concentrações maiores de Ca, Mg, Fe e Mn.

Relativamente ao Mn e ao Cu obtiveram-se correlações positivas, entre os valores SPAD e a concentração foliar daqueles micronutrientes, estando de acordo com o que Heitholt *et al.* (2002), observaram em folhas de soja (*Glycine max* L. Merr.), onde os valores SPAD aumentaram quando se aplicava Cu, Mn e Zn ao solo. Estes resultados deixam em aberto a realização de posteriores pesquisas nesta área, principalmente em solos calcários, onde a monitorização com métodos rápidos, da concentração foliar de Fe, Cu, Mn e Zn, pode ser uma ferramenta útil evitando situações de deficiência nutritiva.

II.5.5.5. Análise do solo

O tipo de material fertilizante e/ou a quantidade de fertilizante aplicada não afectaram o pH do solo, tanto na camada do solo de 0 a 30 cm, como na de 30 a 60 cm. Na camada superficial, observaram-se ligeiros aumentos, em todas as modalidades, à excepção daquelas onde se aplicou o nível 2 de Foskazoto (FSK2) e de Osmocote (ALC2) e das modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas (LU1 e LU2). Os adubos, no nível 2, provocaram descidas do valor de pH, enquanto que nas modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas, a alteração daquele parâmetro foi nula.

Relativamente à camada do solo de 30 a 60 cm, verificou-se que os valores médios de pH foram ligeiramente superiores aos obtidos na camada mais superficial. Estes valores médios superiores de pH parecem demonstrar que, em profundidade, este parâmetro passa a ser menos dependente do material fertilizante aplicado, podendo, contudo, ser influenciado pelas exsudações radiculares. Por outro lado, o aumento do pH do solo pode ter estado associado a um possível arrastamento das bases da camada de 0 a 30 cm para a de 30 a 60 cm.

Em relação aos macronutrientes principais, na camada de 0 a 30 cm, as quantidades aplicadas dos diferentes materiais permitiram manter o teor de azoto total e de potássio assimilável nos níveis

iniciais, que eram, respectivamente, de normal e muito alto. O fósforo assimilável passou de um nível inicial baixo para muito alto, demonstrando que, os materiais aplicados permitiram satisfazer as necessidades em azoto e potássio das árvores, mantendo e aumentando o nível inicial de fertilidade do solo, em N e K, por um lado e de P por outro, respectivamente. No caso das modalidades onde foram aplicados os materiais orgânicos, o aumento e manutenção da fertilidade do solo defende as hipóteses iniciais deste trabalho e estão de acordo com o que Ambus *et al.* (2002) referem quanto à aplicação de resíduos domésticos e de lamas urbanas nos solos: é uma forma de reciclar aqueles resíduos, construindo a fracção orgânica do solo e preservando nutrientes importantes como o N e P, com redução da quantidade a aplicar de fertilizantes. Contudo, os resultados apresentados referem-se a amostras do solo colhidas na 1ª quinzena de Outubro, antes do período de ocorrência de precipitações significativas, que aumentam o risco de perdas do azoto por desnitrificação e/ou, fundamentalmente, por arrastamento através do perfil do solo (Kengni *et al.*, 1994; Misselbrook *et al.*, 1996; Agrawal *et al.*, 1999; Prasad, 1999; Trindade *et al.*, 2001).

Comparativamente, entre as camadas do solo de 0 a 30 e de 30 a 60 cm, verificou-se que os valores médios da concentração de azoto total e de fósforo assimilável foram inferiores na camada subsuperficial. Os valores médios da concentração de potássio assimilável na camada de 30 a 60 cm foram semelhantes aos determinados na camada mais superficial, sugerindo algum arrastamento desse nutriente para essa zona.

O teor de matéria orgânica do solo, na camada de 0 a 30 cm, diminuiu em todas as modalidades, demonstrando que houve uma mineralização e disponibilização de nutrientes, tanto da matéria orgânica aplicada através das lamas e do Sansão, como da existente no solo (tal como se pode observar na modalidade TEST), até ao início da ocorrência de precipitação em Outubro de 1999. Misselbrook *et al.* (1996), Delgado (1998), Recous (2001), Trindade *et al.* (2001), entre outros, referem que a mineralização do azoto, para além de depender do tipo de matéria orgânica e, essencialmente, da razão C/N (Magid *et al.*, 2001), atinge taxas elevadas no Verão e em parte do Outono, quando a temperatura do solo é alta e este tem condições de humidade favoráveis.

As concentrações médias de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb assimiláveis no solo, foram inferiores às estabelecidas pela lei portuguesa (Portaria n.º 176/96), respectivamente para a aplicação de lamas urbanas em solos agrícolas. Tomando como referência aquele diploma, em solos com valores de pH superiores a 7, a aplicação de lamas urbanas é proibida quando as concentrações de Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb, forem superiores a 200, 450, 4, 300, 110 e 450 mg.kg⁻¹ de solo, respectivamente. Como as concentrações médias, no solo, ficaram muito abaixo dos limites acima referidos, a utilização das lamas urbanas, das lamas celulósicas e do Sansão, parece estar muito longe de ser limitada pelo risco de contaminação dos solos, das plantas e das águas subterrâneas pelos metais pesados.

II.5.5.6. Análise dos lixiviados

ANO 1

Misselbrook *et al.* (1996) referem uma série de limitações sobre a utilização das cápsulas de porcelana na determinação da concentração do nitrato e de outros parâmetros químicos. A forma como a cápsula é instalada pode levar a um subsequente movimento preferencial da solução do solo, junto do tubo de PVC, onde o solo foi perturbado; as cápsulas colhem amostras da solução do solo de uma área muito pequena, não considerando a variabilidade espacial da lixiviação dos nutrientes; pode ocorrer uma amostragem preferencial nos solos com poros de maior dimensão. Para além dos inconvenientes referidos, no decurso deste ensaio de campo, observou-se que a amostragem de lixiviados depende, também, do balanço hídrico entre a rega e/ou a precipitação, com a evapotranspiração da cultura, pois só quando ocorreram precipitações significativas é que foi possível efectuar a colheita de lixiviados, tanto a 30 como a 60 cm de profundidade.

Nas primeiras amostragens, realizadas em Outubro, verificou-se que as concentrações de nitrato foram superiores, comparativamente com as amostragens efectuadas durante e após o mês de Dezembro, estando de acordo com o que Trindade *et al.* (1997), Whitehead (2000) e Watson (2001) referem. Recous (2001) refere que, no geral, as condições favoráveis à mineralização da matéria

orgânica e nitrificação do azoto atingem um máximo durante o Verão e, no final deste, se as condições de arrastamento e de desnitrificação forem nulas, a quantidade de azoto acumulado no solo sob a forma de nitrato é elevada. Com a ocorrência das chuvas outonais e a diminuição da temperatura, a mineralização da matéria orgânica e consequente formação de nitrato são mais lentas; a quantidade de N absorvido e metabolizado pelas culturas é menor e o nitrato (como todos os outros nutrientes muito solúveis) fica sujeito ao arrastamento em profundidade e posterior contaminação dos aquíferos.

Durante o período compreendido entre Outubro de 1999 e Março de 2000, observou-se um decréscimo da concentração de nitrato em todas as modalidades, com excepção dos lixiviados colhidos a 30 cm nas modalidades onde se aplicou o adubo de libertação controlada, sugerindo, a ocorrência de arrastamento e remoção daquele ião de 30 para 60 cm e desta zona do solo para zonas mais profundas. Nas modalidades onde foi aplicado o adubo de libertação controlada (ALC1 e ALC2), nomeadamente nas amostras colhidas a 30 cm de profundidade, observou-se uma alternância entre acréscimos e decréscimos da concentração de nitrato, sugerindo que, as situações de diminuição da concentração de nitrato estejam relacionadas com condições de arrastamento e remoção daquele ião em profundidade, após a ocorrência de precipitações significativas, enquanto que as situações de aumento da concentração estejam relacionadas aos períodos com condições favoráveis à libertação do azoto do adubo de libertação controlada, nomeadamente nos períodos de ocorrência de menores precipitações e ligeiros aumentos da temperatura do solo.

Os materiais fertilizantes utilizados mostraram não ter provocado qualquer contaminação da solução do solo por metais pesados.

ANO 2

A avaliação dos resultados físico-químicos das poucas amostras de lixiviados colhidos durante o ANO 2, tanto a 30 como a 60 cm de profundidade, voltou a evidenciar que a CE e a concentração de nitrato foram afectadas pelo tipo de materiais fertilizantes utilizados, pelo nível de utilização dos mesmos e pela profundidade de colheita dos lixiviados.

Comparativamente com os resultados obtidos ao longo do ano 1, verificaram-se que as soluções do solo (lixiviados) das modalidades onde se aplicou o adubo de libertação controlada (ALC1 e ALC2) e, em geral, os lixiviados colhidos a 30 cm apresentaram, em média, os valores médios de CE e da concentração de nitrato mais elevados. Os lixiviados das modalidades onde se aplicou o Osmocote, especialmente no nível mais alto, apresentaram as maiores concentrações médias de nitrato. Nas modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas e as lamas urbanas determinaram-se concentrações médias de nitrato menores, sendo inclusivamente inferiores às determinadas nos lixiviados, tanto colhidos a 30 como a 60 cm, da modalidade TEST. É possível que, entre o momento da fertilização (Março) e o momento da amostragem destes lixiviados (Maio), devido às temperaturas do ar e do solo verificadas nesses dois meses (temperaturas médias inferiores a 20 °C), só uma pequena fracção, tanto das lamas celulósicas como das lamas urbanas, tenha sido mineralizada, disponibilizando pequenas quantidades de azoto para a solução do solo. Adicionalmente, a potencial ocorrência de fenómenos de imobilização do azoto em formas orgânicas poderão ter contribuído para que as lamas celulósicas como as urbanas tenham provocado menores problemas de contaminação das águas subterrâneas pelos compostos solúveis daquele elemento.

Relativamente à contaminação das águas subterrâneas pelos metais pesados e tal como foi observado no ANO 1, a aplicação na agricultura, dos materiais orgânicos utilizados neste ensaio, parece não ser limitativa.

II.5.5.7. Produção e qualidade dos frutos

A falta de significância estatística, relativamente ao número de frutos e à produção, pode ter sido reflexo da pouca idade das árvores (primeira produção) e do elevado número de árvores que não produziram frutos. A produção e o número de frutos produzidos por árvore não parecem ter sido afectados estatisticamente nem pelo nível de azoto aplicado, nem pelo material fertilizante utilizado.

No entanto, as árvores que não foram adubadas com azoto (modalidade TEST) e as que foram fertilizadas com as lamas celulósicas (LC1 e LC2) acabaram por ser as menos produtivas tanto em número como no peso total de frutos.

Em termos qualitativos, as árvores das modalidades FSK1, LC2 e LU2 produziram os frutos de maior calibre médio, contudo é provável que o calibre dos frutos da modalidade LC2 tenha sido consequência do menor número de frutos desenvolvidos nas árvores desta modalidade. No entanto, não se verificaram diferenças significativas relativas ao tipo de material fertilizante utilizado nem ao nível de adubação efectuada.

Quanto às características de qualidade inerentes ao sumo, não se verificaram diferenças significativas entre as percentagens médias de sumo das diferentes modalidades. O tipo de material fertilizante não afectou a percentagem de sumo (m/m). O nível de adubação azotada, na maioria dos materiais utilizados, também não afectou a percentagem de sumo, à excepção nas modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas: LU1 e LU2. Também as concentrações médias de sólidos solúveis totais (° Brix) não foram afectadas pelo tipo de materiais utilizados, nem pelo nível de fertilização azotada. Castellanos e Peraza (1979) referem a ausência de diferenças significativas no peso, diâmetro, na percentagem de sumo, °Brix, acidez, concentração de vitamina C dos frutos e na altura e no perímetro do tronco das árvores de citrinos (*Citrus sinensis* Osbeck), cultivar 'Valencia Late' com a aplicação de azoto repartida em 2, 3 e 4x ao longo do ano, enquanto que Velez e Sifre (2001) referem que a aplicação de diferentes níveis de azoto, fósforo e potássio em tangelo 'Orlando', também não teve efeito na produção média e na qualidade dos frutos em termos de pH, Brix, acidez e índice de maturação (razão Brix/acidez). Já Okada *et al.* (1994), em tangerineira Satsuma, estudando os efeitos do momento de aplicação e da libertação controlada do azoto, com a aplicação de diferentes níveis de N, P e K, observaram que a aplicação de azoto, realizada em Junho aumentou o °Brix, quando comparada com a aplicação feita em Agosto.

Relativamente à acidez do sumo das diferentes modalidades, observou-se que onde foram aplicadas as quantidades menores de Sansão e de lamas celulósicas apresentaram, estatisticamente, concentrações médias de ácido cítrico superiores às determinadas no sumo das modalidades do nível 2. A maior quantidade aplicada de lamas urbanas também induziu um efeito semelhante nas concentrações médias de ácido cítrico, mas sem diferenças estatísticas entre os dois níveis. Comparativamente com a modalidade onde não foi efectuada qualquer adubação azotada, a aplicação de Sansão, lamas celulósicas e lamas urbanas afectou a concentração de ácido cítrico no sumo dos frutos. Nas modalidades onde foram aplicados as quantidades mais elevadas dos adubos (FSK e ALC), apresentaram concentrações médias de ácido cítrico maiores, sendo a concentração de ácido cítrico da modalidade ALC2 estatisticamente superior à da modalidade ALC1.

As modalidades que apresentaram as concentrações médias de ácido cítrico inferiores, nomeadamente as modalidades SA2, FSK1, LC2 e LU2 foram as que, conseqüentemente, apresentaram frutos com maior índice de maturação. No entanto, não foram verificadas diferenças estatísticas entre os índices de maturação médios determinados nestas modalidades e nas modalidades FSK2 e ALC1. O nível de aplicação do Sansão, das lamas urbanas e das lamas celulósicas parece ter afectado o momento da colheita dos frutos, o que em termos económicos, poderá funcionar como uma mais valia para o citricultor.

II.5.6. Algumas considerações

Considerando os resultados obtidos no ENSAIO 4, poder-se-ão tirar as seguintes ilações:

- a utilização de compostos orgânicos, nomeadamente as lamas urbanas, as lamas celulósicas e o Sansão, em citrinos promoveu crescimentos vegetativos similares à utilização da fertilização mineral. As árvores fertilizadas com as lamas urbanas (LU) e com o Sansão (SA) tiveram acréscimos médios da altura das árvores e do diâmetro dos troncos significativamente idênticos ao das árvores fertilizadas com os adubos, independentemente do nível de adubação azotada.

- a utilização do SPAD não permitiu estimar a concentração de azoto em folhas da cultivar em estudo, contudo obtiveram-se algumas correlações interessantes entre os valores de SPAD e das concentrações de Mn e Cu, deixando em aberto futuras investigações nesta matéria.

- no **ANO 1**, a análise dos lixiviados colhidos a 30 cm de profundidade mostrou que as concentrações médias de nitrato foram mais baixas onde foi efectuada a menor aplicação de azoto (TEST) e nas modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas. Como as cargas poluentes são dependentes da quantidade de água que se infiltra através do perfil do solo e da concentração do poluente, quanto menor esta, menor será a poluição provocada. Da análise dos resultados obtidos, verificou-se que os adubos, quer seja o revestido ou o convencional, provocaram concentrações de nitrato elevadas nos lixiviados colhidos a 30 e 60 cm de profundidade, não se aconselhando a aplicação do azoto de uma única vez. Aplicações repartidas, conjuntamente com a rega (fertilirrega), são a melhor metodologia quando se utilizem adubos.

- no **ANO 2**, a análise dos lixiviados colhidos a 30 e a 60 cm de profundidade mostrou que nas modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas e as lamas urbanas, as concentrações médias de nitrato foram as mais baixas. Similarmente ao verificado durante o ano 1, registou-se a ocorrência de elevadas concentrações de nitrato nos lixiviados das modalidades onde se aplicaram o adubo de libertação controlada e o adubo convencional. Os lixiviados das modalidades ALC1 e ALC2 apresentaram concentrações médias de nitrato muito elevadas, não reflectindo a principal premissa daqueles fertilizantes no âmbito da gradual libertação do azoto e, por conseguinte, numa maior protecção ambiental.

- a avaliação dos resultados químicos dos lixiviados colhidos, tanto a 30 como a 60 cm, com o auxílio das cápsulas de porcelana, permitiu concluir que os valores médios de CE e a concentração média de nitrato foram afectados pelo tipo de materiais fertilizantes utilizados, pelo nível de fertilização azotada, pela profundidade a que foram colhidos os lixiviados, pela altura do ano e pela quantidade de precipitação ocorrida. A redução da contaminação do solo e das águas subterrâneas pelo nitrato pode ser obtida com a utilização racional de alguns materiais orgânicos, como é o caso das lamas urbanas, das lamas celulósicas e do próprio Sansão. No entanto, deve referir-se que as características do solo e do clima são dois factores que devem ser considerados na gestão dos fertilizantes na agricultura, nomeadamente dos fertilizantes de libertação controlada e dos materiais orgânicos, já que a libertação/disponibilização e mineralização dos nutrientes, respectivamente é altamente dependente do teor de humidade e da temperatura do solo. Nos materiais orgânicos, contudo há que ter em atenção a razão C/N do material, pois este é indicativo da maior, ou menor, resistência à degradação dos compostos orgânicos. Relativamente à altura do ano, durante o Inverno, quando a precipitação é superior à evapotranspiração, deve ter-se em consideração a quantidade de nutrientes que pode ficar disponível aos fenómenos de perda, típicos daquela estação do ano, nomeadamente a desnitrificação e o arrastamento em profundidade do azoto. Nestas situações, a introdução de culturas de cobertura é aconselhável [Trindade *et al.* (1997); Delgado (1998); Juste *et al.* (1999); Clotuche e Peeters (2000)], principalmente nos pomares jovens, onde as áreas de solo descoberto são maiores.

- quanto à potencial contaminação do solo, da água subterrânea e, especialmente, dos frutos pelos metais pesados, originários da aplicação de lamas, é de salientar que, dos materiais/compostos orgânicos utilizados, não é de se esperar nem concentrações nem quantidades cumulativas elevadas (e preocupantes), baseados numa média de 10 anos, segundo a legislação portuguesa em vigor.

- a avaliação da produção em termos de peso fresco e do número de frutos obtidos por árvore, mesmo tendo em consideração o facto do ano 2 deste ensaio ter coincidido com o primeiro ano de produção do pomar, demonstrou que, para além do melhor resultado em termos de peso fresco da modalidade SA1, as produções por árvore das modalidades onde se aplicaram as lamas urbanas, o adubo de libertação controlada e o adubo ternário convencional foram similares. As modalidades onde se aplicaram as lamas celulósicas e a modalidade sem qualquer adubação azotada, apresentaram resultados de crescimento vegetativo menos bons, produções menores e números médios de frutos por árvore inferiores.

- relativamente aos diferentes parâmetros de qualidade dos frutos e considerando que foi a 1ª produção deste pomar, os resultados obtidos não permitem tirar conclusões claras, mas nas modalidades onde foi aplicado o nível 2 de Sansão, de lamas urbanas e de lamas celulósicas, tiveram uma clara tendência para amadurecerem mais rapidamente, o que poderá ser uma mais valia em termos do preço para o agricultor.

Neste ensaio observou-se que o tipo de fertilizante e as exigências culturais são condições importantes para se poder obter um bom crescimento vegetativo nos citrinos. O adubo de libertação controlada promoveu um melhor estado nutricional, nomeadamente ao nível da concentração foliar de azoto, quando comparado com as restantes modalidades. Considerando a potencial protecção ambiental que os adubos de libertação controlada poderão fornecer a esta cultura e nas condições de cultivo deste ensaio de campo, parece que o uso deste tipo de fertilizantes poderá não ser a melhor opção ambiental, uma vez que a ocorrência de elevadas temperaturas do solo, durante a estação estival, como se pode constatar ao longo do ANO 2 (Figura 52) e que se podem tomar de referência para o ANO 1, facilita a degradação da peletização dos grãos de adubo e a libertação dos diferentes elementos nutritivos a uma taxa mais rápida do que as necessidades da cultura, não sendo economicamente viável, devido ao seu elevado preço de aquisição.

II.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A poluição dos aquíferos pelo nitrato é um problema de lenta resolução. Este trabalho tenta fornecer um pequeno contributo no âmbito da aplicação de estratégias que permitam diminuir as cargas poluentes que (inevitavelmente) poderão atingir os aquíferos. Estas estratégias assentam essencialmente na gestão da fertilização e da rega. Julgamos que a fitorremediação da água contaminada pelo nitrato através da utilização da mesma na rega das culturas, com a contabilização do nitrato que contém, a fitorremediação dos resíduos agro-industriais, como o bagaço de uva, ou as cascas de citrinos e/ou a fitorremediação das lamas de depuração das estações de tratamento de águas residuais possam ser estratégias capazes de contribuir para uma menor utilização de adubos na produção de alimentos.

Ao nível da gestão da fertilização, a utilização das leituras SPAD nas culturas hortícolas tem potencial interesse pois permite monitorizar o estado nutricional das plantas em azoto e responder rapidamente a qualquer sintoma de carência das mesmas. No entanto, é uma metodologia ainda usada exclusivamente na investigação uma vez que o pequeno aparelho é de custo elevado e necessita de ser calibrado para cada espécie e/ou cultivar. A técnica da quantificação da cor verde das folhas com a utilização de cartas de cor é uma alternativa real ao SPAD-502 na gestão da fertilização azotada nos arrozais em algumas zonas da Ásia (Balasubramanian *et al.*, 1999). O Agriexpert PPW-3000 (Ichie *et al.*, 2002), ainda que pouco referenciada na literatura, parece ser outra alternativa ao SPAD-502, essencialmente, na determinação da concentração foliar de azoto.

A aplicação de resíduos orgânicos, agro-industriais, lamas urbanas, resíduos sólidos urbanos, lamas celulósicas ou os produtos resultantes da compostagem daqueles, pode ter efeitos significativamente positivos para a sociedade já que os elementos nutritivos existentes naqueles compostos podem ser utilizados de uma forma sustentável na produção agrícola, resolvendo o problema do seu destino final, permitindo diminuir a quantidade de adubos aplicados na agricultura e, conseqüentemente, contribuir na diminuição da poluição das águas subterrâneas pelo nitrato. No entanto, é sempre bom lembrar que a aplicação excessiva de biosólidos ao solo e/ou o desajuste temporal na incorporação dos mesmos pode também afectar negativamente a qualidade da água subterrânea não só pela lixiviação do azoto nítrico, como também do azoto amoniacal, tal como referem Känkänen *et al.* (1998) e Nikolaidis *et al.* (1999), respectivamente.

A utilização de cápsulas de porcelana a diferentes profundidades, mesmo com as limitações ao nível da instalação e amostragem em condições de grande variabilidade espacial (Misselbrook *et al.*, 1996), permite realizar a colheita de amostras da solução do solo e a quantificação da concentração do nitrato e de outros elementos/compostos ao longo do perfil. Também é uma técnica exclusivamente utilizada na investigação como ferramenta no cálculo das cargas azotadas que potencialmente podem ser perdidas ao longo do solo até aos aquíferos. A utilização destas cápsulas para além da investigação pode ser útil na gestão da fertilização, permitindo monitorizar *in situ* a existência, ou não, de perdas de pesticidas e de nutrientes por lixiviação, em geral, e do azoto, em particular.

Um dos aspectos mais interessantes neste trabalho foi a diferença detectada nas concentrações de nitrato nos lixiviados onde se aplicaram os resíduos orgânicos, nomeadamente as lamas urbanas, comparativamente com as modalidades onde se aplicaram os fertilizantes convencionais e mesmo onde se aplicaram os adubos de libertação controlada. Uma, entre as várias razões, prende-se com a adsorção, aos resíduos orgânicos, do azoto na forma amoniacal, impedindo que este seja transformado em nitrato e, posteriormente, arrastado no perfil do solo. Richards *et al.* (1993) apresentam resultados similares quando compararam a quantidade de nitrato lixiviado numa cultura de milho fertilizada, por um lado com um fertilizante organomineral e, por outro, com nitrato de amónio convencional. Eles referem que a turfa envolvente dos grãos do fertilizante organomineral, terá adsorvido o azoto amoniacal, resultando numa menor perda de azoto, sob a forma de nitrato, resultante da nitrificação do azoto amoniacal.

A utilização de lamas urbanas e, em geral, de resíduos orgânicos, geralmente melhora as propriedades físicas dos solos, aumentando a capacidade de retenção da água e a estabilidade

estrutural daqueles (Labrecque *et al.*, 1998). Mas a aplicação de lamas urbanas pode prejudicar o ambiente e o Homem devido à presença de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos patogénicos. Brito (1986), Labrecque *et al.* (1998), Miyazawa *et al.* (1998), entre outros, referem as lamas urbanas como um potencial fertilizante, capaz de contribuir positivamente na produção de biomassa e de frutos nas culturas. Tal como Bodzek e Janoszka (1999) fazem referência, as lamas provenientes exclusivamente de zonas urbanas têm, geralmente, concentrações pequenas de compostos orgânicos tóxicos e de metais pesados e a sua utilização na agricultura fica condicionada, não pela potencial contaminação pelos metais pesados, mas sim pelo tipo de cultura, por questões de ordem sanitária. Para salvaguardar este potencial de contaminação, as entidades competentes deveriam implementar regulamentação que obrigue a utilização de técnicas tais como a adição de óxido de cálcio (CaO) às lamas, para elevação do pH acima de 12, aniquilando os microrganismos (Brito, 1986; Miyazawa *et al.*, 1998) ou a compostagem, com a consequente elevação da temperatura a valores da ordem dos 60 – 70 °C, capazes de reduzirem o problema da contaminação microbiológica (Miyazawa *et al.*, 1998; Harrison *et al.*, 1999). Esse é um dos objectivos da legislação existente nos Estados Unidos: incentivar o processo de compostagem das lamas urbanas para que não haja qualquer tipo de restrição à sua utilização.

Relativamente aos metais pesados, as concentrações determinadas nos solos, encontraram-se abaixo dos valores limites impostos pela legislação. Esta observação, pode ter sido consequência das baixas concentrações de metais pesados existentes nos materiais orgânicos utilizados e, por outro lado, tal como Miyazawa *et al.* (1998) fazem referência, pode ter sido consequência da baixa solubilidade que os metais pesados têm na água, já que podem formar complexos estáveis com os compostos orgânicos, nomeadamente com os ácidos húmicos e fúlvicos do solo, ou mesmo com a própria lama, ou formar compostos insolúveis com os carbonatos, fosfatos, oxidrilos, entre outros.

Relativamente à lixiviação do azoto ao longo do perfil do solo, no ensaio em campo realizado em citrinos verificou-se que o azoto, no início do Outono, estava em concentrações consideradas médias, tendo-se verificado, aquando da ocorrência de precipitações significativas, em meados de Outubro de 1999, um arrastamento para as camadas mais profundas do solo com a consequente acumulação nas águas subterrâneas. No final do Verão, após um período propício à mineralização do azoto (aminização, amonificação e nitrificação), este acumulou-se no solo sob a forma de nitrato, ficando disponível para ser arrastado com as precipitações outono-invernais, período em que a procura pelo azoto e pelos outros nutrientes também foi menor pela cultura. Observação similar é feita também por Jackson *et al.* (1994), Trindade *et al.* (1997), Whitehead (2000) e Watson (2001). Uma forma de reduzir a quantidade de azoto que potencialmente é lixiviada no Inverno pode passar pela implantação de culturas de cobertura como Trindade *et al.* (1997), Catt *et al.* (1998), Delgado (1998), Goss *et al.* (1998), Juste *et al.* (1999) e Clotuche e Peeters (2000) referem. As culturas de cobertura podem utilizar o azoto potencialmente exposto às precipitações invernais e no final do seu ciclo vegetativo restituir esse mesmo azoto aos citrinos (e outras culturas), na altura em que a árvore (planta) volta novamente a ter necessidades nutritivas maiores. Consequentemente, a necessidade de aplicação de fertilizantes, nomeadamente dos azotados, também vai ser menor.

Ao nível da gestão da rega, é importante que a forma, nomeadamente o tipo de rega, as dotações e a frequência com que é feita sejam tais que o volume de água que se infiltre para camadas mais profundas seja o menor possível. A água de rega deve ser sujeita a análises frequentes, para que o agricultor tenha conhecimento da sua riqueza nos diversos elementos nutritivos, nomeadamente, em azoto, sob a forma de nitrato. A contabilização do azoto (nitrato) que é veiculado pela água de rega é um ganho não só económico, contribuindo num menor consumo em fertilizantes, como ambiental, ao permitir que as culturas sejam o elemento depurador do excesso de nitrato existente na água. Esta é uma ferramenta e um factor de produção que os agricultores têm e devem saber gerir. Contudo, a concentração elevada de nitrato ou de outros iões pode afectar a qualidade da própria água de rega, tornando-a imprópria para certas culturas, nomeadamente, aquelas mais sensíveis aos efeitos da salinidade e cujas produções podem ser facilmente afectadas. A rega de culturas sensíveis aos sais, pode ser uma das razões para a ocorrência de baixas eficiências de utilização da água e do azoto, aumentando a quantidade e a susceptibilidade daquele ser arrastado ao longo do perfil do solo, tal como referem Lea-Cox e Syvertsen (1993).

Em síntese e relembrando mais uma vez, as perdas de azoto através do arrastamento ao longo do perfil do solo podem ser minimizadas através de:

- fertilizações das culturas segundo as suas necessidades, determinadas através das análises do solo, da água de rega e das plantas;
- reduções das dotações de rega, aumentando a sua frequência;
- contabilização do nitrato da água de rega;
- aplicação de resíduos orgânicos ao solo, restabelecendo o conteúdo orgânico do mesmo, com melhorias ao nível da retenção de água, adsorção de nutrientes e disponibilização gradual dos mesmos. Por outro lado, aumentando o teor de matéria orgânica do solo, pode reduzir-se as perdas por lixiviação através de maiores perdas por desnitrificação.

Finalmente, deve salientar-se que o Homem está consciente do problema ambiental resultante da excessiva aplicação de fertilizantes e mesmo de fitofármacos e conceitos como agricultura biológica e, principalmente, agricultura sustentável já se fazem ouvir e a serem práticas agrícolas muito em voga. Nesta perspectiva e tal como Prasad (1999) refere, devem realçar-se estes conceitos e, principalmente no último, temos a obrigação de fazer lembrar que o azoto é claramente reconhecido como sendo um dos principais contaminantes do solo, das plantas e das águas que consumimos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadía, J. e Abadía A. (1993). Iron and Plant Pigments. *Iron Chelation in Plants and Soil Microorganisms*. Ed. Academic Press, Inc. pp. 327-343.

Addiscott, T.M. e Wagenet, R.J. (1985). Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *Journal of Soil Science*, 36: 411-424.

Addiscott, T.M.; Whitmore, A. e Powlson, D.S. (1991). *Farming, Fertilizers and the Nitrate Problem*. CAB International, Wallingford, UK.

Adubos de Portugal (ADP). (<http://www.adp.pt>)

Agrawal, G.D.; Lunkad, S.K. e Malkhed, T. (1999). Diffuse Agricultural Nitrate Pollution of Groundwaters in Índia. *Water Science and Technology*, 39 (3): 67-75.

Aita, C.; Recous, S. e Angers, D. (1997). Short term kinetics of residual wheat straw C and N under field conditions: characterisation by ¹⁵N ¹³C tracing and soil particle size fractionation. *European Journal of Soil Science*, 48: 283-294.

Al-Harbi, A.R.; Al-Omran, A.M.; Shalaby, A.A. e Choudhary, M.L. (1999). Efficacy of a hydrophilic polymer declines with time in greenhouse experiments. *HortScience*, 34 (2): 223-224.

Alva, A.K. e Paramasivam, S. (1998). Nitrogen management for high yield and quality of citrus in sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 62 (5): 1335-1342.

Alva, A.K.; Paramasivam, S. e Graham, W.D. (1998). Impact of nitrogen management practices on nutritional status and yield of Valência orange trees and groundwater nitrate. *Journal of Environmental Quality*, 27 (4): 904-910.

Alva, A.K.; Prakash, O. e Paramasivam, S. (1999). Leaching of nitrogen forms, cations, and metals as influenced by compost amendment to a candler fine sand. *Journal of Environmental Science and Health*, A34 (7): 1473-1483.

Ambus, P; Kure, L.K. e Jensen, E.S. (2002). Gross N transformation rates after application of household compost or domestic sewage sludge to agricultural soil. *Agronomie*, 22: 723-730.

Anjos, A.R.M. e Mattiazzo, M.E. (2001). Leaching of inorganic ions in soils continuously amended with biosolids. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24 (4): 927-938.

Arias, M.; Soto, B. e Barral, M.T. (2002). Copper sorption characteristics on mineral-humic acid substrates. *Agrochimica*, 46 (3-4): 155-164.

Ashworth, J.; Akerboom, H.M. e Cre'pu, J.M. (1980). Inhibition by xanthates of nitrification and urea hydrolysis in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 1247-1249.

Balasubramanian, V.; Morales, A.C.; Cruz, R.T. e Abdulrachman, S. (1999). On-farm adaptation of knowledge-intensive nitrogen management Technologies for rice systems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 53: 59-69.

Ball-Coelho, B.R. e Roy, R.C. (1999). Enhanced ammonium sources to reduce nitrate leaching. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 5: 73-80.

Barber, K.; Maddux, L.; Kissel, D.; Pierzynski, G. e Bock, B. (1992). Corn responses to ammonium- and nitrate-nitrogen fertilization. *Soil Science Society of America Journal*, 56: 1166-1171.

Bates, T.E. e Richards, J.E. (1993). Chapter 8: Available Potassium. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Ed. M.R. Carter. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. U.S.A..

Beckie, H.J.; Moulin, A.P.; Campbell, C.A. e Brandt, S.A. (1994). Testing effectiveness of four simulation models for estimating nitrates and water in two soils. *Canadian Journal of Soil Science*: 135-143.

Beckwith, C.P.; Cooper, J.; Smith, K.A. e Shepherd, M.A. (1998). Nitrate leaching loss following application of organic manures to sandy soils in arable cropping. I. Effects of application time, manure type, over winter crop cover and nitrification inhibition. *Soil Use and Management*, 14: 123-130.

Beeson, P.B. e McDermott, W. (1977). *Tratado de Medicina Interna de Cecil-Loeb*. 2 vol. Ed. Interamericana. Rio de Janeiro.

Behm, D. (1989). III Waters: The fouling of Wisconsin's lakes and streams (Special Report). *The Milwaukee Journal*: 2.

Bellido, L.L. e Garcia, J.E.C. (1984). *Horticultura Mediterranea de Invernadero*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Cordoba, España.

Belser, L.W. e Schimdt, E.L. (1981). Inhibiting effect of nitrapyrin on three genera of ammonia oxidizing nitrifiers. *Applied Environmental Microbiology*, 41: 819-821.

Benoît, M.; Saintot, D. e Gaury, F. (1995). Mesures en parcelles d'agriculteurs des pertes en nitrate. Variabilité sous divers systèmes de culture et modélisation de la qualité de l'eau d'un bassin d'alimentation. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 81: 175-188.

Berner, E. e Berner R. (1987). *The Global Water Cycle*, Prentice Hall, New Jersey.

Binder, D.L.; Dobermann, A.; Sander, D.H. e Cassman, K.G. (2002). Biosolids as nitrogen source for irrigated maize and rainfed sorghum. *Soil Science Society of America Journal*, 66 (2): 531-543.

Bjarnason, S. (1987). Immobilization and remineralization of ammonium and nitrate after addition of different energy sources to soil. *Plant and Soil*, 97: 381-389.

Bocher, L.W. (1995). Tracing the Flow of Chemicals: How to Reduce Nitrate and Pesticide Leaching. *Turf Science*, 64-67.

Bodzek, D. e Janoszka, B. (1999). Comparison of polycyclic aromatic compounds and heavy metals contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized region. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111: 359-369.

Botelho da Costa, J. (1985). *Caracterização e constituição do solo*. 3ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Bremner, J.M. e Mulvaney, C.S. (1982). Chapter 3: Nitrogen – Total. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. A.L. Page, R.H. Miller e D.R. Keeney. Agronomy Monograph n.º 9 (2nd Edition). Madison, Wisconsin. U.S.A..

Brito, J.M.C. (1986). *As lamas pretas como fertilizante (contribuição para o seu estudo)*. Dissertação de tese de doutoramento. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

Brito, J.M.C.; Veliça, A.; Guerrero, C.; Beltrão, J. e Faleiro, M.L. (1997). Reuse of Municipal Sludges and Industrial Wastes as Organic Fertilizers in Tomato. *Acta Horticulturae*, 449: 707-713.

Brito, J.; Ferreira, D.; Guerrero, C.; Machado, A. e Beltrão, J. (1999). Soil pollution by nitrates using sewage sludge and mineral fertilisers. In: *Improved Crop Quality by Nutrient Management*: 223-227. Edited by D. Anaç & P. Martin-Prével. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Bronson, K.R.; Touchton, J.T. e Hauck, R.D. (1989). Decomposition rate of dicyanidiamide and nitrification inhibitor. *Communications of Soil and Plant Analysis*, 20: 2067-2078.

Bruning-Fann, C.S. e Kaneene, J.B. (1993). *The effects of Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds on Humam Health: A review*. Veterinary and Humam Toxicology, vol. 35 (5): 521-538.

Bujoczek, G.; Reiners, R.S. e Olaszkiwicz, J.A. (2001). Abiotic factors affecting inactivation of pathogens in sludge. *Water Science and Technology*, 44 (10): 79-84.

Bullock, D.G. e Anderson, D.S. (1998). Evaluation of the Minolta SPAD-502 Chlorophyll Meter for Nitrogen Management in Corn. *Journal of Plant Nutrition*, 21 (4): 741-755.

Bumb, B.L. (1995). *World nitrogen supply and demand: An overview*. In Nitrogen Fertilization in the Environment, editado por Peter Edward Bacon, 1-40, publicações Marcel Dekker, Inc., New York.

Burkart, M.R. e Kolpin, D.W. (1993). Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers. *Journal of Environmental Quality*, vol. 22 (4): 646-656.

Busscher, W.; Bauer, P.; Edwards, J. e Sadler, J. (1999). Nitrogen leaching in paper-amended soil columns. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 30 (3 & 4): 293-306.

Cabral, F.; Vasconcelos, E.; Goss, M.J. e Cordovil, C.M.d.S. (1998). The value, use, and environmental impacts of pulp-mill sludge additions to forest and agricultural lands in Europe. *Environmental Reviews*, 6 (1): 55-64.

CADMIUM (2000). (<http://www.cadmium.org>).

Candela, L; Rao, S.; Margiotta, M. e Rebouças, A. (1998). Soil and Groundwater Pollution from Agricultural Activities. *Technical Documents in Hydrology*, n.º 19. UNESCO, Paris.

Carranca, C. (2000). *Principais processos do ciclo do azoto numa agricultura sustentável. Avaliação através do marcador ¹⁵N*. Estação Agronómica Nacional de Oeiras.

Castellanos, M. e Peraza, N. (1979). Effect of split applications of nitrogen fertilizer on the behaviour of young Valencia orange trees. *Cultivos Tropicales*: 83-98.

Catt, J.A.; Howse, K.R.; Christian, D.G.; Lane, P.W.; Harris, G.L. e Goss, M.J. (1998). Strategies to decrease nitrate leaching in the Brimstone Farm Experiment, Oxfordshire, UK, 1988-1993: the effects of winter cover crops and unfertilised grass leys. *Plant and Soil*, 203: 57-69.

Centre for Ecological Sciences (2003) - Indian Institute of Science. (<http://ces.iisc.ernet.in>).

Chadwick, D.R.; Sneath, R.W.; Phillips, V.R. e Pain, B.F. (1999). A UK inventory of nitrous oxide emissions from farmed livestock. *Atmospheric Environment*, 33: 3345-3354.

Chatzoudis, G.K.; Rigas, F.P. (1998). Polymeric Conditioners Effects on Leaching of Nitrogen Fertilizers in Soil Columns. *Journal of Environmental Science and Health*, A33 (5): 765-782.

Chromium Information Bureau (2000). (<http://www.chromiuminfo.org>).

Clotuche, P. e Peeters, A. (2000). Nitrogen uptake by Italian ryegrass after destruction of non-fertilized set-aside covers at different times in autumn and winter. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 184: 121-131.

Convertini, G.; Ferri, D.; Losavio, N. e La Cava, P. (1999). Nutrient balances in cropping systems in a soil at risk of salinity. *Improved Crop Quality by Nutrient Management*. Ed. Anaç, D. e Martin-Prével, P.. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.

Cuny, H.; Wery, J. e Gaufres, F. (1998). A simple indicator for diagnosing nitrate leaching risk below the root zone using the Tensionic tensiometers. *Agronomie*, 18: 521-535.

Dasberg, S.; Bar-Akiva, A.; Spazisky, S. e Cohen, A. (1998). Fertigation versus broadcasting in an orange grove. *Fertilization Research*, 15: 147-154.

Davies, D.B. e Sylvester-Bradley, R. (1995). The contribution of fertiliser nitrogen to leachable nitrogen in the U.K.: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 68 (4): 399-406.

Davis, C.D.; Milne, D.B. e Nielsen, F.H. (2000). Changes in dietary zinc and copper affect zinc-status indicators of postmenopausal women, notably, extracellular superoxide dismutase and amyloid precursor proteins. *Am J Clin Nutr* 71:781-8.

Decreto-Lei n.º 446/91. Lamas de estações de tratamento de águas residuais. *Diário da República*, I Série A, 269: 6076-6078. Governo Português.

Decreto-Lei n.º 235/97. Poluição causada por nitratos de origem agrícola. *Diário da República*, I Série A, 203: 4640-4644. Governo Português.

Decreto-Lei n.º 236/98. Lei da qualidade da água. *Diário da República*, I Série A, 176: 3677-3722. Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei n.º 68/99. Poluição causada por nitratos de origem agrícola. *Diário da República*, I Série A, 59: 1372-1373. Ministério do Ambiente.

Deidda, P.; Spano, D.; Arca, B.; Ventura, A. e Duce, P. (1996). Colorimetric analysis for determining leaf water status in Citrus. *Proceedings International Society of Citriculture*, 1065-1068.

Delgado, J.A. (1998). Sequential NLEAP simulations to examine effect of early and late planted winter cover crops on nitrogen dynamics. *Journal of Soil and Water Conservation*, 53 (3): 241-244.

de Varennes, A.; Balsinhas, A. e Carqueja, M.J. (1997). Effects of two Na polyacrylate polymers on the hydrophysical and chemical properties of a sandy soil, and on plant growth and water economy. *Revista de Ciências Agrárias*, vol. XX (4): 13-27.

de Varennes, A. e Torres, M.O. (1999). Remediation of a long-term copper-contaminated soil using a polyacrylate polymer. *Soil Use and Management*, 15: 1-14.

de Varennes, A. e Torres, M.O. (2000). Soil remediation with insoluble polyacrylate polymers: an overview. *Revista de Ciências Agrárias*, vol. XXIII (2): 13-22.

Dias, S. (1992). Nutrient Losses from Agriculture. *Euroagri Workshop on Nutrient Losses from Agriculture*, Report on a Workshop, Hoofddorp, The Netherlands.

Díez, J.A.; Roman, R.; Cartagena, M.C.; Vallejo, A.; Bustos, A. e Caballero, R. (1994). Controlling nitrate pollution of aquifers by using different nitrogenous controlled release fertilizers in maize crop. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 48: 49-56.

Direcção Geral do Ambiente (1999). Relatório do Estado do Ambiente.

Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território – Algarve (DRAOT - Algarve). (<http://www.dra-alg.min-amb.pt>).

Dou, H. e Alva, A.K. (1998). Nitrogen uptake and growth of two citrus rootstock in a sandy soil receiving different controlled-release fertiliser sources. *Biol Fertil Soils*, 26:169-172.

Drost, D.; Koenig, R. e Tindall, T. (2002). Nitrogen use efficiency and onion yield increased with a polymer-coated nitrogen source. *Hortscience*, 37 (2): 338-342.

Duncan, D.B. (1955). Multiple range and multiple F tests. *Biometrika*, 11: 1-42.

EcoPortal (2003). (<http://www.ecoport.net>).

Embleton, T.W.; Jones, W.W. e Platt, R.G. (1978). Leaf Analysis as a guide to citrus fertilization. Soil and Plant – Tissue Testing in California. Ed. Division of Agriculture Sciences, University of California, Berkeley. U.S.A..

Esposti, M.D.D.; de Siqueira, D.L.; Pereira, P.R.G.; Venegas, V.H.A.; Salomão, L.C.C. e Machado, J.A. (2003). Assessment of nitrogenized nutrition of citrus rootstocks using chlorophyll concentrations in the leaf. *Journal of Plant Nutrition*, 26 (6): 1287-1299.

F.A.O., I.S.R.C. e I.S.S.S. (1998). *World Reference Base for Soil Resources*. Ed. Food and Agriculture Organization, International Society of Soil Science e International Soil Reference and Information Centre.

Fetter, C.W. (1994). *Applied Hydrogeology*, 3rd Ed. Prentice Hall Inc.: NJ, p. 4.

Finley, B. (1990). *Well-water Nitrates Endanger N. Colorado*, Denver (Colorado) Post.

Food and Agriculture Organization (1999). Current Trends in the Production, Trade and Consumption of Chemical Fertilizers. Statistical Analysis Service, Statistics Division. (<http://www.fao.org>).

Food and Agriculture Organization (2000), <http://www.fao.org>.

Forman, D.; Al-Dabbagh, S. e Doll, R. (1985). Nitrates, nitrites and cancer gastric in Great Britain. *Nature*, 313, 620-625.

Francis, G.S.; Haynes, R.J.; Speir, T.W. e Williams, P.H. (1995). The effects of a nitrification inhibitor on leaching losses and recovery of mineralized nitrogen by a wheat crop after ploughing-in temporary leguminous pastures. *Fertilizer Research*, 41: 33-39.

Franco, H.O.; Mckelligan, G.A.N.; Lopez, O.A.M.; Espinosa, C.F.; Escamilla, S.E. e Dendooven, L. (2003). Dynamics of carbon, nitrogen and phosphorus in soil amended with irradiated, pasteurized and limed biosolids. *Bioresource Technology*, 87 (1): 93-102.

Frye, W.W.; Graetz, D.A.; Locascio, S.J.; Reeves, D.W. e Touchton, J.T. (1989). Dicyandiamide as a nitrification inhibitor in crop production in the Southeastern U.S.A.. *Communications of Soil Plant and Analyses*, 20: 1969-1999.

Fujita T.; Takahashi, C.; Ohshima, M.; Ushioda, T e Shimizu, H. (1977). *Method of producing coated fertilizers*. United States Patent 4,019,890.

Fujita T.; Takahashi, C.; Yoshida, S. e Shimizu, H. (1983). *Coated granular fertilizer capable of controlling the effects of temperature upon dissolution-out rate*. United States Patent 4,369,055.

Fujita T.; Yamashita, Y.; Yoshida, S. e Yamahira, K. (1989). *Granular fertilizers with a degradative coating*. United States Patent 4,881,963.

Fujita, T. (1989). *Invention and development of polyolefin-coated urea. Ph D thesis. Faculty of Agriculture. Tohoku University. Sendai, Japan.*

Gaborcik, N.; Paulik, E. e Lemaire, G. (2002). Chlorophyll content: an indicator of chemical composition and grass production? *Multi function grasslands: quality forages, animal products and landscapes*. Proceedings of the 19th General Meeting of the European Grassland Federation: 122-123. Ed. Durand, J.L.; Emile, J.C. e Huyghe, C.. La Rochelle, France.

Gardé, A. e Gardé, N. (1988). *Culturas hortícolas*. 6^a Edição. Clássica Editora. Lisboa.

Garret, M.K.; Watson, C.J.; Jordan, C.; Steen, R.W. e Smith, R.V. (1992). The nitrogen economy of grazed grassland. *The International Fertiliser Society*. York. 32 pp..

Gerba, C.P.; Pepper, I.L e Whitehead, L.F. (2002). A risk assessment of emerging pathogens of concern in the land application of biosolids. *Water Science and Technology*, 46 (10): 225-230.

Gill, K.; Jarvis, S.C. e Hatch, D.J. (1995). Mineralization of nitrogen in long-term pasture soils: effects of management. *Plant and Soil*, 172: 153-162.

Glendining, M.J.; Powlson, D.S.; Poulton, P.R.; Bradbury, N.J.; Palazzo, D. e Li, X. (1996). The effects of long-term applications of inorganic nitrogen fertiliser on soil nitrogen in the Broadbalk Wheat Experiment. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, 127 (3):347-363.

Goodchild, R.G. (1998). EU policies for the reduction of nitrogen in water: the example of the Nitrates Directive. *Environmental Pollution*, 102 (S1): 737-740.

Goos, R.J. (1985). *Identification of ammonium thiosulphate as a nitrification inhibitor. Soil Science Society of America Journal*, 49: 232-235.

Goss, M.J.; Howse, W.R.; Christian, D.G.; Catt, J.A. e Pepper, T.J. (1998). Nitrate leaching: modifying the loss from mineralized organic matter. *European Journal of Soil Science*, 49: 649-659.

Gove, L.; C, C.M.; Nicholson, F.A. e Beck, A.J. (2001). Movement of water and heavy metals (Zn, Cu, Pb and Ni) through sand and sandy loam amended with biosolids under steady-state hydrological conditions. *Bioresource Technology*, 78 (2): 171-179.

Gove, L.; Nicholson, F.A.; Cook, H.F. e Beck, A.J. (2002). Comparison of the effect of surface application and subsurface incorporation of enhanced treated biosolids on the leaching of heavy metals and nutrients through sand and sandy loam soils. *Environmental Technology*, 23 (2): 189-198.

Groeneveld, R.; Bouwman, A.F.; Kruitwagen, S. e Van Ierland, E.C. (1998). Nitrate leaching in dairy farming: economics effects of environmental restrictions. *Environmental Pollution*, 102 (S1): 755-761.

Guerrero, C.; Brito, JMC; Lapa, Ne Oliveira, JFS (1995). Reuse of Industrial Orange Wastes as Organic Fertilizers. *Bioresource Technology*, 53: 43-51.

Guerrero, C. (1996). *Estudo sobre o comportamento do azoto na cultura do pimenteiro (Capsicum annuum L.). Aspectos relacionados com a poluição das águas subterrâneas*. Dissertação de tese de mestrado em Nutrição vegetal, Fertilidade dos solos e Fertilização. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa.

Gumtang, R.J.; Pampolino, M.F.; Tuong, T.P. e Bucaco, D. (1999). Groundwater dynamics and quality under intensive cropping systems. *Experimental Agriculture*, 35 (2): 153-166.

Guter, G.A. (1981). *Removal of Nitrate from Contaminated Water Supplies for Public Use*. Environmental Protection Agency, Cincinnati.

- Gustafson, D.I. (1993). *Pesticides in Drinking Water*, Van Nostrand Reinhold, New York, 241.
- Hallberg, G.R. e Keeney, D.R. (1993). *Nitrate*. Ed. Alley, William, A.. Regional Ground-water Quality, Van Nostrand Reinhold. New York: 297-322.
- Haller, L.; McCarthy, P.; O'Brien, T.; Riehle, J. e Stuhldreher, T. (1997). *Nitrate Pollution of Groundwater* (<http://www.alphausystems.com>).
- Hantzsche, N.N. e Finnemore, E.J. (1992). *Predicting groundwater nitrate-nitrogen impacts*. *Ground Water*, 30: 490-499.
- Harrison, E.Z.; McBride, M.B. e Bouldin, D.R. (1999). Land application of sewage sludges: an appraisal of the US regulations. *Int. Journal of Environment and Pollution*, 11 (1): 1-36.
- Hart, P.B.S.; Rayner, J.M. e Jenkinson, D.S. (1986). Influence of pool substitution on the interpretation of fertilizer experiment using ¹⁵N. *Journal of Soil Science*, 37: 389-403.
- Hatch, D.J.; Jarvis, S.C. e Philipps, L. (1990). Field measurement of nitrogen mineralization using soil core incubation and acetylene inhibition of nitrification. *Plant and Soil*, 124: 97-107.
- Hatch, D.J.; Jarvis, S.C. e Reynolds, SE. (1991). An assessment of the contribution of net mineralization to N cycling in grass swards using a field incubation method. *Plant and Soil*, 138: 23-32.
- Hazera Genetics Ltd. (<http://www.hazera.co.il>).
- Heitholt, J.J.; Sloan, J.J. e MacKown, C.T. (2002). Copper, manganese, and zinc fertilization effects on growth of soybean on a calcareous soil. *Journal of Plant Nutrition*, 25 (8): 1727-1740.
- Heitholt, J.J.; Sloan, J.J.; MacKown, C.T. e Cabrera, R.I. (2003). Soybean growth on calcareous soil as affected by three iron sources. *Journal of Plant Nutrition*, 26 (4): 935-948.
- Hendrickson, L.L. e Keeney, D.R. (1979). Effect of some physical and chemical factors on the rate of hydrolysis of nitrapyrin (N-Serve). *Soil Biology and Biochemistry*, 11: 47-50.
- Hepaksoy, S.; Aksoy, U.; Can, H.Z.; Okur, B.; Kihç, C.C.; Anaç, D. e Anaç, S. (1999). Effect of saline conditions on nutritional status and fruit quality of satsuma mandarin cv. 'Owari'. *Improved Crop Quality by Nutrient Management*. Ed. Anaç, D. e Martin-Prével, P.. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- Herlihy, M. e Quirke, W. (1975). The persistence of 2-chloro-(6+ trichloromethyl) pyridine in soil. *Communications of Soil and Plant Analysis*, 6: 513-520.
- Hill, R.D. (2000). Laboratory tests of water-absorbing gel for Vetiver planting. *Vetiver Newsletter*, 22: 17.
- Hillel, D. (1980). *Applications of Soil Physics*. Ed. Academic Press, New York.
- <http://www.enviroscan-inc.com>
- <http://www.haz-map.com>.
- <http://www.mesasystemsco.com>
- <http://www.sentek.com.au>
- <http://www.umm.edu>

- HUD Office of Lead Hazard Control (2000). (<http://www.hud.gov/lead/leadhelp.html>).
- Huyard, A; Ferran, B e Audic, J.M. (2000). The two phase anaerobic digestion process: Sludge stabilization and pathogens reduction. *Water Science and Technology*, 42 (9): 41-47.
- Ichie, T.; Kitahashi, Y.; Matsuki, S.; Maruyama, Y. e Koike, T. (2002). The use of a portable non-destructive type nitrogen meter for leaves of woody plants in field studies. *Photosynthetica*, 40 (2): 289-292.
- Instituto da Água - INAG (2002). *O Estado da Aplicação em Portugal das Directivas Comunitárias Relativas à Água*. Documento elaborado para apresentação no Conselho Nacional da Água. (<http://snirh.inag.pt>).
- Instituto do Ambiente. (<http://www.iambiente.pt>).
- Instituto do Desenvolvimento Rural e Hidráulica – IDRHa (2003). (<http://www.idrha.min-agricultura.pt>).
- Isaakidis, A.; Sotiropoulos, T.E.; Asimakopoulou, A. e Stylianidis, D.C. (2002). Methods to improve reliability of leaf analysis results for iron deficiency in kiwifruit. *Agrochimica*, 46 (3-4): 138-145.
- Jabro, J.D.; Jemison, Jr., J.M.; Lengnick, L.L.; Fox, R.H e Fritton, D.D. (1993). Field validation and comparison of LEACHM and NCSWAP models for predicting nitrate leaching. *American Society of Agricultural Engineers*, 36 (6): 1651-1657.
- Jackson, L.E.; Stivers, L.J.; Warden, B.T. e Tanji, K.K. (1994). Crops nitrogen and soil nitrate loss in a lettuce field. *Fertilizer Research*, 37: 93-105.
- Jarvis, S.C. e Barraclough, D. (1991). Variation in mineral nitrogen under grazed grassland swards. *Plant and Soil*, 138: 177-188.
- Jarvis, S.C.; Scholefield, D. e Pain, B. (1995). Nitrogen cycling in grazing systems. Ed. P.E. Bacon, *Nitrogen Fertilization in the Environment*. p. 381-419. Marcel Dekker. New York.
- Jarvis, S.C.; Wilkins, R.J. e Pain, B.F. (1996). Opportunities for reducing the environmental impact of dairy farming managements: a systems approach. *Grass and Forage Science*, 51: 21-31.
- Jensen, E.S. e Ambus, P. (2000). Prospects for manipulating crop residues to control nitrogen mineralisation-immobilisation in soil. *Kungl.-Skogs-och-Lantbruksakademiens-Tidskrift*, 139 (8): 25-42.
- Jonhson, C.J.; Bonrud, P.A.; Dosh, T.L.; Kilness, A.W.; Senger, K.A.; Busch, D.C. e Meyer, M.R. (1987). Fatal Outcome of Methemoglobinemia in an Infant. *Journal of the American Medical Association*, 257: 2796-2797.
- Juma, N.G. e Paul, E.A. (1983). *Effect of a nitrification inhibitor on N immobilization and release of 15N from non-exchangeable ammonium and microbial biomass*. Canadian Journal of Soil Science, 63: 167-175.
- Juste, E.; Mary, B. e Nicolardot, B. (1999). Comparing the effectiveness of radish cover crop, oilseed rape volunteers and oilseed rape residues incorporation for reducing nitrate leaching. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 55: 207-220.
- Kamrim, M.A. (1987). Health Implications of Groundwater Contaminants. *Rural Groundwater Contamination*: 226-233.

Kendeler, E.; Eder, G. e Sobotik, M. (1994). Microbial biomass, N mineralization, and the activities of various enzymes in relation to nitrate leaching and root distribution in a slurry-amended grassland. *Biol. Fertil. Soils*, 18: 7-12.

Känkänen, H.; Kangas, A.; Mela, T.; Nikunen, U.; Tuuri, H. e Vuorinen, M (1998). Timing incorporation of different green manure crops to minimize the risk of nitrogen leaching. *Agricultural and Food Science in Finland*, 7: 553-567.

Kengni, L.; Vachaud, G.; Thony, J.L.; Laty, R.; Garino, B.; Casabianca, H.; Jame, P. e Viscogliosi, R. (1994). Field measurements of water and nitrogen losses under irrigated maize. *Journal of Hydrology*, 162: 23-46.

Khakural, B.R. e Robert, P.C. (1993). Soil nitrate leaching potential indices: using a simulation model as a screening system. *Journal of Environmental Quality*, 22 (4): 839-845.

Kross, B.C.; Hallberg, G.R.; Bruner, R.; Cherryholmes, K. e Johnson, K.J. (1993). The Nitrate Contamination of Private Well Water in Iowa. *American Journal of Public Health*, vol. 83,270-272.

Kumaran, S.S.; Natarajan, S.; Muthvel, I. e Sathiyamurthy, V.A. (2001a). *Standardisation of hydrophylic polymers on growth and yield of tomato*. Madras Agricultural Journal, 88 (1-3): 103-105.

Kumaran, S.S.; Natarajan, S.; Muthvel, I. e Sathiyamurthy, V.A. (2001b). *Efficacy of graded doses of polymers on processing quality of tomato cv. Co.3*. Madras Agricultural Journal, 88 (4-6): 298-299.

Labrecque, M.; Teodorescu, T.I. e Daigle, S. (1998). Early performance and nutrition of two willow species in short-rotation intensive culture fertilized with wastewater sludge and impact on the soil characteristics. *Canadian Journal Forestry Research*, 28: 1621-1635.

Lafolie, F. (1995). Modélisation des transferts d'azote et possibilité d'application grâce à l'utilisation des données de la lysimétrie. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 81: 101-119.

Lafolie, F.; Bruckler, L.; de Cockborne, A.M. e Laboucarié, C. (1997). Modelling the water transport and nitrogen dynamics in irrigated salad crops. *Irrigation Science*, 17: 95-104.

Lakanen, E. e Erviö, R. (1971). A comparasion of 8 extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agral. Fennica*, 123: 223-232.

Lawrence, G. e Raj, A. (2002). Biofertilizer for rice cultivation. *The Hindu*. (<http://www.hinduonnet.com>)

Lea-Cox, J.D. e Syvertsen, J.P. (1993). Salinity reduces water use and nitrate-N-use efficiency of citrus. *Annals of Botany*, 72: 47-54.

Lee, Y.W.; Dahab, M.F. e Bogardi, I. (1994). Fuzzy decision making in ground water nitrate risk management. *Water Resources Bulletin*, vol. 30, n°1.

Legaz, F. e Primo, E. (1988). *Normas para la Fertilizacion de los Agrios*. Ed. Generalitat Valenciana. Conselleria d'Agricultura I Pesca. Valencia, Espanha.

Lewan, E. (1994). Effects of a catch crop on leaching of nitrogen from a sandy soil: simulations and measurements. *Plant and Soil*, 166: 137-152.

L'Hirondel, J. e L'Hirondel, J.-L. (2002). *Nitrate and Man. Toxic, Harmless or Beneficial?* CAB International, Wallingford, UK.

Lichtenthaler, H.K. (1987). Chlorophylls and carotenoids, the pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology*, 148: 350-382.

Lindim, C.; de Varennes, A.; Torres, M.O. e Mota, A.M. (2001). Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, 32 (9-10): 1567-1574.

Loh, F.C.W.; Grabosky, J.C. e Bassuk, N.L. (2002). Using the SPAD 502 meter to assess chlorophyll and nitrogen content of benjamin fig and cottonwood leaves. *Horttechnology*, 12 (4): 682-686.

Looker, D. (1991). Nitrogen Use Still Too High, Experts Say. *Des Moines (Iowa) Register*.

Lord, E.I. e Mitchell, R.D.J. (1998). Effect of nitrogen inputs to cereals on nitrate leaching from sandy soils. *Soil Use and Management*, 14: 78-83.

Lorenz, O.A. e Maynard, D.N. (1988). *Handbook for vegetable growers*. 3rd Ed.. Wiley-Interscience Publication. Jonh Wiley & Sons, Inc., USA.

Loué, A. (1986). *Los microelementos en agricultura*. Ed. Mundi Prensa. Madrid.

Macyk, T.M. (1999). Land application of mechanical pulp mill sludges in Alberta: research and operational activities. Deinked and non-deinked sludges are beneficial in soil application. *Pulp and Paper Canada*, 100 (6): 34-37.

Madakadze, I.C.; Stewart, K.A.; Madakadze, R.M.; Peterson, P.R.; Coulman, B.E. e Smith, D.L. (1999). Field evaluation of the chlorophyll meter to predict yield and nitrogen concentration of Switchgrass. *Journal of Plant Nutrition*, 22 (6): 1001-1010.

Magalhães, J.R. e Wilcox, G.E. (1984). Ammonium toxicity development in tomato plants relative to nitrogen form and light intensity. *Journal of Plant Nutrition*, 7: 1477-1496.

Magid, J.; Henriksen, O.; Thorup-Kristensen, K. e Mueller, T. (2001). Disproportionately high N mineralization rates from green manures at low temperatures – implications for modelling and management in cool temperate agro-ecosystems. *Plant and Soil*, 228: 73-82.

Mahli, S.S.; Nyborg, M. e Solberg, E.D. (1996). Influence of source, method of placement and simulated rainfall on the recovery of ¹⁵N-labelled fertilisers under zero-tillage. *Canadian Journal of Soil Science*, 76: 93-100.

Manetas, Y.; Grammatikopoulos, G. e Kyparissis, A. (1998). The use of the Portable, Non-Destructive, SPAD-502 (Minolta) Chlorophyll Meter with Leaves of Varying Trichome Density and Anthocyanin Content. *Journal of Plant Physiology*, 153: 513-516.

Maroto, J.V. (1989). *Horticultura. Herbacea Especial*. 3^a Ed.. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España.

Martinez, J. e Guiraud, G. (1990). A lysimeter study of the effects of a ryegrass catch crop, during a winter wheat/maize rotation, on nitrate leaching and on the following crop. *Journal of Soil Science*, 41: 5-16.

Mazzarino, M.J.; Laos, F.; Satti, P. e Moyano, S. (1998). Agronomic and Environmental Aspects of Utilization of Organic Residues in Soils of the Andean-Patagonian Region. *Soil Science and Plant Nutrition*, 44 (1): 105-113.

McCall, P.J. e Swann, R.L. (1978). Nitrapyrin volatility from soil. *Down to Earth*, 34: 21-27.

McCarty, G.W. e Bremner, J.M. (1989). Laboratory evaluation of dicyandiamide as a soil nitrification inhibitor. *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, 20: 2049-2065.

McElhannon, W.S. e Mills, H.A. (1981). Inhibition of denitrification by nitrapyrin with field grown sweet corn. *Journal of America Society Horticultural Science*, 106: 673-677.

McLean, E.O: (1982). Chapter 12: Soil pH and Lime Requirement. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. A.L. Page, R.H. Miller e D.R. Keeney. Agronomy Monograph n.º 9 (2nd Edition). Madison, Wisconsin. U.S.A..

McNeal, B.L.; Stanley, C.D.; Graham, W.D.; Gilreath, P.R.; Downey, D. e Creighton, J.F. (1995). Nutrient-loss trends for vegetable and citrus fields in West-Central Florida: I. Nitrate. *Journal of Environmental Quality*, 24 (1): 95-100.

Meisinger, J.J. e Randall, G.W. (1991). *Estimating nitrogen budgets for soil-crop systems*: 85-124. Managing nitrogen for groundwater quality and farm profitability. Ed. Follet, R.F: *et al.*. SSSA, Madison, W.I..

Mendonça, J.J.L.; Duarte, R.S.; Quina, A.P. e Neves, J.R. (2000). *Glossário de Termos Hidrogeológicos*. Ed. C. Almeida. Centro de Geologia. Instituto da Água. (<http://snirh.inag.pt>).

Metcalf e Eddy, Inc (1991). *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse*. 3rd Edition, McGraw-Hill International Editions. Civil Engineering Series. Singapura.

Mikkelsen, R.L.; Behel, A.D. e Williams, H.M. (1993). Addition of gel-forming hydrophilic polymers to nitrogen fertilizers solutions. *Fertilizer Research*, 36: 55-61.

Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (MADRP) (1997). *Código de boas práticas agrícolas. Para a protecção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola*.

Misselbrook, T.H.; Shepherd, M.A. e Pain, B.F. (1996). Sewage sludge applications to grassland: influence of sludge type, time and method of application on nitrate leaching and herbage yield. *Journal of Agricultural Science*, 126: 343-352.

Misselbrook, T.H.; Van der Weerden, T.J.; Pain, B.F.; Jarvis, S.C.; ; Chambers, B.J.; Smith, K.A.; Philipps, V.R. e Demmers, T.G.M. (2000). Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment*, 34: 871-880.

Miyazawa, M.; Oliveira, E.L.; Parra, M.S. e Yamashita, M. (1998). Absorção de metais pesados do lodo de esgoto pelo feijoeiro. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 41 (1): 115-127.

Moore, J.W. (1991). *Inorganic Contaminants in Surface Water: Research and Monitoring Priorities*, Springer-Verlag, New York City.

Moradi, .F; Alejar, A.A.; Peng, S. e Visperas, R.M. (2002). Residual effects of nitrogen fertilization on foliar chlorophyll and yield of the succeeding rice crop. *Philippine Agricultural Scientist*, 85 (4): 343-349.

Moreno, F.; Cayuela, J.A.; Fernández, J.E.; Fernández-Boy, E.; Murillo, J.M. e Cabrera, F. (1996). Water balance and nitrate leaching in an irrigated maize crop in SW Spain. *Agricultural Water Management*, 32: 71-83.

Moriñigo, M.A., Borrego, J.J. e Romero, P. (1986). Comparative study of different methods for detection and enumeration of *Salmonella* spp in natural waters. *Journal of Applied Bacteriology*, 61: 169-176

Motavalli, P.; Cruz, F.; McConnell, J. e Marutani, M. (1997). *Nitrogen, Agriculture and the Environment Series - Nitrate Leaching and Water Quality*. (<http://uog2.uog.edu/soil>).

Moutonnet, P. e Fardeau, J.C. (1997). Inorganic nitrogen in soil solution collected with Tensionic samplers. *Soil Science Society of America Journal*, 61: 822-825.

National Institute of Standards and Technology – NIST (1995). Chemical and Physical Processes in Combustion. *Proceedings of Fall Technical Meeting*: 253-256. Worcester, MA. (<http://www.nist.gov>).

National Safety Council - NSC (2000). *Lead*. Fact Sheet Library. (<http://www.nsc.org>).

Nielsen, F.H.; Poellot, R.A. e Uthus, E.O. (1995). Manganese deprivation affects response to nickel deprivation. *Journal Trace Elem in Exp. Med.*, 7: 167-185.

Neilsen, G.H.; Hogue, E.J.; Neilsen, D. e Zebarth, B.J. (1997). Evaluation of organic wastes as soil amendments for cultivation of carrot and chard on irrigated sandy soils. *Canadian Journal of Soil Science*: 217-225.

Nielsen, F.H. (1998). Ultratrace elements in nutrition: current knowledge and speculation. *Journal of Trace Elements Expr. Med.*, 11: 251-274.

Nielsen, F.H. (2000). The ultratrace elements. In: *Biochemical and Physiological Aspects of Human Nutrition*. Ed. Stipanuk, M.H.. W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA, pp 825-840.

Nielsen, F.H.; Poellot, R.A. e Uthus, E.O. (2000). Marginal Dietary Pyridoxine and Supplemental Dietary Homocystine and Methionine Affect the Response of the Rat to Nickel Deprivation. In: *Metals Ions in Biology and Medicine*. Eds: Centeno, J.A.; Vemet, C.G.; Finkelman, R.B.; Gibb, H. e Etienne, J.C.. John Libbey Eurotext, Paris, France, pp 524-527.

Neilsen, D. e Neilsen, G.H. (2002). Efficient use of nitrogen and water in high-density apple orchards. *Horttechnology*, 12 (1): 19-25.

Nelson, D.W. e Sommers, L.E. (1982). Chapter 29: Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. A.L. Page, R.H. Miller e D.R. Keeney. Agronomy Monograph n.º 9 (2nd Edition). Madison, Wisconsin. U.S.A..

Nelson, W.E.; Vaughan, V.C.; McKay, R.J. e Behrman, R.E. (1986). *Tratado de Pediatria*. 11^a Edição. Ed. Interamericana. Rio de Janeiro.

Nikolaidis, N.P.; Chheda, P.; Lackovic, J.A.; Guillard, K.; Simpson, B. e Pedersen, T. (1999). Nitrogen Mobility in Biosolid-Amended Glaciated Soil. *Water Environment Research*, 71 (3): 368-376.

Norma Portuguesa 1828 (1982). Microbiologia Alimentar. Colheita de amostras para análise microbiológica.

Norma Portuguesa 1829 (1982). Microbiologia Alimentar. Preparação da amostra para análise microbiológica.

Norma Portuguesa 2262 (1986). Microbiologia Alimentar. Regras gerais para a pesquisa de esporos de clostrídios sulfito reductores. *Diário da República*, III Série, n.º 217.

Norma Portuguesa 2308 (1986). Microbiologia Alimentar. Regras gerais para pesquisa de *Escherichia coli*.

Normand, B.; Recous, S.; Vachaud, G.; Kengni, L. e Garino, B. (1997). ¹⁵N tracers combined with tensio-neutronic methods to estimate the nitrogen balance of irrigated maize. *Soil Science Society of America Journal*, 61: 1508-1518.

North Willamette Research & Extension Center (NWREC) (1999). Universidade de Oregon. (<http://oregonstate.edu/Dept/NWREC>)

NSW Environment Protection Authority – NSW EPA (2002). *Dioxins, Organics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals*. Report of the Ambient Air Quality Research Project (1996-2001). (<http://www.epa.nsw.gov.au>).

Nugent, M.; Kamrim, M.A.; Wolfson, L. e D'Itri, F.M. (1999). *Nitrate – a drinking water concern*. (<http://www.gem.msu.edu>).

Obreza, T.A.; Rouse, R.E. e Sherrod, J.B. (1999). Economics of controlled-release fertilizer use on young citrus trees. *Journal of Production Agriculture*, 12 (1): 69-73.

Onema, O.; Boers, P.C.M.; van Eerdt, M.M.; Fraters, B.; van der Meer, H.G.; Roest, C.W.J.; Schroder, J.J. e Willems, W.J. (1998). Leaching of nitrate from agriculture to groundwater: the effect of policies and measures in the Netherlands. *Environmental Pollution*, 102, (S1): 471-478.

Okada, N; Ooshiro, A. e Ishida, T. (1994). Effect of the level of fertilizer application on the nutrient status of satsuma mandarin trees. *Proceedings of the International Society of Citriculture: Volume 2. Cultural practices, diseases and their control: 7th International Citrus Congress*, 575-579.

Olivier, J.G.J., Bouwman, A.F.; Van der Hoek, K.W. e Berdowski, J.J.M. (1998). Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ e N₂O in 1990. *Environmental Pollution*, 102 (S1): 135-148.

Olsen, S.R. e Sommers, L.E. (1982). Chapter 12: Phosphorus. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. A.L. Page, R.H. Miller e D.R. Keeney. Agronomy Monograph n.º 9 (2nd Edition). Madison, Wisconsin. U.S.A..

Organização Mundial de Saúde (2000). (<http://www.who.org>).

Osiname, O.; Van Ginj, H e Vlek, P.L.G. (1983). Effect of nitrification inhibitors on the fate and efficiency of nitrogenous fertilizers under simulated humid tropical conditions. *Trop. Agric.*, 60: 211-217.

Pan, J. (1994). Comparative Effectiveness of Discharge and Input Control for Reducing Nitrate Pollution. *Environmental Management*, vol. 18 (1): 33-42.

Papini, R.; Piovaneli, C.; Brandi, G. e Miclaus, N. (1998). Tillage effects on seasonal nitrate dynamics, leaching and microbial activity in continuous maize production. *Fresenius Environment Bulletin*, 7: 472-477.

Paramasivam, S. e Alva, A.K. (1998). Sulfate status in soil solution and in surficial groundwater of sandy soils under citriculture. *Journal of Environmental Science and Health*, A33 (4): 599-619.

Paramasivam, S.; Alva, A.K.; Prakash, O. e Cui, L. (1999). Denitrification in the vadose zone and in surficial groundwater of a sandy entisol with citrus production. *Plant and Soil*, 208: 307-319.

Paramasivan, S.; Alva, A.K.; Fares, A. e Sajwan, K.S. (2001). Estimation of nitrate leaching in an entisol under optimum citrus production. *Soil Science Society of America Journal*, 65 (3): 914-921.

Patni, N.K.; Masse, L. e Jui, P.Y. (1998). Groundwater Quality under Conventional and No Tillage: 1. Nitrate, Electrical Conductivity, and pH. *Journal of Environmental Quality*, vol. 27 (4): 869-877.

Payne, M.R. (1993). Farm waste and nitrate pollution. *Agriculture and the Environment*: 63-73.

Pearse, A.J. e Mitchell, M.C. (2000). *Nutrition and Childhood Lead Poisoning*. Ohio State University Extension Fact Sheet. (<http://www.ag.ohio-state.edu>).

Pestana, M. (2000). Caracterização fisiológica e nutritiva da clorose férrica em citrinos. Avaliação dos mecanismos de resistência aos efeitos do HCO_3^- . Dissertação de tese de doutoramento. Unidade de Ciências e Tecnologias Agrárias. Universidade do Algarve.

Pestana, M.; David, M.; de Varennes, A.; Abadía, J.; Faria, E.A. (2001). Responses of "Newhall" orange trees to iron deficiency in hydroponics: Effects on leaf chlorophyll, photosynthetic efficiency, and root ferric chelate reductase activity. *Journal of Plant Nutrition*, 24 (10): 1609-1620.

Pilbeam, C.J. (1996). Effect of climate on the recovery in crop and in soil of ^{15}N -labelled fertiliser applied to wheat. *Fertiliser Research*, 45: 209-215.

Pintar, M.; Knapic, M. (1998). Nitrate leaching in hop production. *Fresenius Environment Bulletin*, 7: 590-595.

Porro, D., Dorigatti, C., Stefanini, M. e Ceschini, A. (2001). Use of SPAD meter in diagnosis of nutritional status in apple and grapevine. *Acta Horticulturae*, 564: 243-252. (<http://www.actahort.org>).

Portaria n.º 1037/97. Poluição causada por nitratos de origem agrícola. *Diário da República*, I Série B, 227: 5380-5380. Governo Português.

Portaria n.º 546/98. Aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde. *Diário da República*, I Série B, 189: 4080-4082. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 622/98. Aquífero quaternário de Aveiro – Programa de Acção. *Diário da República*, I Série B, 198: 4463-4464. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 683/98. Protecção do aquífero da campina de Faro. *Diário da República*, I Série B, 201: 4549-4551. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 704/2001. Área de protecção do aquífero da campina de Faro. *Diário da República*, I Série B, 159: 4183-4186. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 705/2001. Área de protecção do aquífero quaternário – Aveiro. *Diário da República*, I Série B, 159: 4186-4190. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 706/2001. Área de protecção do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde. *Diário da República*, I Série B, 159: 4190-4193. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 258/2003. Poluição causada por nitratos de origem agrícola. *Diário da República*, I Série B, 66: 1866-1868. Ministérios da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente.

Portaria n.º 556/2003. Área de protecção do aquífero livre entre Esposende e Vila do Conde. *Diário da República*, I Série B, 159: 3998-4001. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 557/2003. Área de protecção do aquífero quaternário de Aveiro. *Diário da República*, I Série B, 160: 4004-4007. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 591/2003. Área de protecção do aquífero da campina de Faro. *Diário da República*, I Série B, 164: 4190-4195. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Portaria n.º 617/2003. Área de protecção para a zona vulnerável de Mira. *Diário da República*, I Série B, 167: 4293-4297. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.

Poss, R.; Noble, A.D.; Dunin, F.X. e Reyenga, W. (1995). Evaluation of ceramic cup samplers to measure nitrate leaching in field. *European Journal of Soil Science*, 46: 667-674.

Power, J.F. e Peterson, G.A. (1998). Nitrogen transformations, utilization, and conservation as affected by fallow tillage method. *Soil & Tillage Research*, 49: 37-47.

Powlson, D.S.; Hart, P.B.S.; Poulton, P.R.; Johnston, P.R. e Jenkinson, D.S. (1992). Influence of soil type, crop management and weather on the recovery of N-labelled fertilizer applied to winter wheat in spring. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, 118 (1): 83-100.

Prasad, R. (1999). Sustainable agriculture and fertilizer use. *Current Science*, 77 (1): 38-43.

Prasad, R. e Power, J.F. (1995). Nitrification Inhibitors for Agriculture, Health, and Environment. *Advances in Agronomy*, 54: 233-281.

Rail, C.D. (1989). *Groundwater Contamination: Sources, Control, and Preventive Measures*, Technomic, Lancaster, 139.

Rao, N.S.S. (2002). Biofertilizers for sustainable crop production. *Biotechnology of Biofertilizers*. Ed. Kannaiyan, S.. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Co-publication with Narosa Publishing House, India.

Rasse, D.P. e Smucker, A.J.M. (1999). Tillage effects on soil nitrogen and plant biomass in a corn-alfalfa rotation. *Journal of Environmental Quality*, 28 (3): 873-880.

Recous, S.; Fresneau, C. Faurie, G. e Mary, B. (1988a). The fate of labelled ¹⁵N urea and ammonium nitrate applied to winter wheat crop. I – Nitrogen transformation in the soil. *Plant and Soil*, 112: 205-214.

Recous, S.; Machet, J.M. e Mary, B. (1988b). The fate of labelled ¹⁵N urea and ammonium nitrate applied to winter wheat crop. II – Plant uptake and Nm efficiency. *Plant and Soil*, 112: 215-224.

Recous, S.; Machet, J.M. e Mary, B. (1992). Partitioning of fertiliser-N between soil microflora and crop: comparasion of ammonium and nitrate applications. *Plant and Soil*, 144: 101-111.

Recous, S. e Machet, J.M. (1998). Short-term immobilisation and crop uptake of fertiliser nitrogen applied to winter wheat: effect of date of application in spring. *Plant and Soil*, 206: 137-149.

Recous, S. (2001). Dynamics of soil and fertiliser nitrogen in arable systems. *Symposium of The International Fertiliser Society*, Lisboa.

Reeves, P.G. (2000). Mineral Nutrient Status Affects Cadmium Bioavailability from Sunflower Kernels. *Proc. 22nd Sunflower Res Workshop*. Natl Sunflower Assoc., pp 28-37.

Ressler, D.E.; Horton, R.; Baker, J.L. e Kaspar, T.C. (1997). Testing a Nitrogen Fertilizer Applicator Designed to Reduce Leaching Losses. *Applied Engineering in Agriculture*, 13 (3): 345-350.

Rhoades, J.D. (1982). Chapter 10: Soluble Salts. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. A.L. Page, R.H. Miller e D.R. Keeney. Agronomy Monograph n.º 9 (2nd Edition). Madison, Wisconsin. U.S.A..

Ribeiro, H.; Ribeiro, D.; Vasconcelos, E.; Cabral, F.; Louro, V. e Santos, J.Q. (1999). Evaluation of a sewage sludge compost for the production of container tree seedlings. In: *Improved Crop Quality by Nutrient Management*: 223-227. Edited by D. Anaç & P. Martin-Prével. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Richards, J.E.; Daigle, J.-Y.; Leblanc, P.; Paulin, R. e Ghanem, F. (1993). Nitrogen availability and nitrate leaching from organo-mineral fertilizers. *Canadian Journal of Soil Science*, 73: 197-208.

Riga, P. e Charpentier, S. (1999). Simulation of nitrogen dynamics in an alluvial sandy soil with drip fertigation of apple trees. *Soil Use and Management*, 15: 34-40.

Ritas, J.L. e Melida, J.L. (1990). *El diagnostico de Suelos y Plantas. Metodos de campo y laboratorio*. 4ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid. España.

Ritter, W.F.; Scarborough, R.W. e Chirnside, A.E.M. (1998). Winter cover crops as a best management practice for reducing nitrogen leaching. *Journal of Contaminant Hydrology*, 34: 1-15.

Ronaghi, A.; Soltanpour, P.N. e Mosier, A.R. (1993). Nitrapyrin effect on corn N-15 uptake efficiency, denitrification and nitrate leaching. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 24 (19 & 20): 2629-2639.

Rudolph, D.L.; Barry, D.A.J. e Goss, M.J. (1998). Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its association with agriculture: 2. Results from multilevel monitoring well installations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32: 295-311.

Sallade, Y.E. e Sims, J.T. (1992). Evaluation of thiosulfate as a nitrification inhibitor for manures and fertilizers. *Plant and Soil*, 147: 283-291.

Sanchez, C.A. (2000). Response of lettuce to water and nitrogen on sand and the potential for leaching of nitrate-N. *Hortscience*, 35 (1): 73-77.

Sandoval-Villa, M.; Wood, C.W. e Guertal, E.A. (1999). Ammonium concentration in solution affects chlorophyll meter readings in tomato leaves. *Journal of Plant Nutrition*, 22 (11): 1717-1729.

Santamaría, J. e Toranzos, G.A. (2003). Enteric pathogens and soil: a short review. *International Microbiology*, 6 (1): 5-9.

Santos, J.Q. (1982). *Nutrição Vegetal e Fertilização*. Texto de apoio às aulas teóricas. Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Santos, J.Q. (1983). *Fertilizantes. Fundamentos e aspectos práticos da sua aplicação*. Publicações Europa-América. Coleção Euroagro, n.º 5, Mem Martins.

Santos, J.Q. (1991). *Fertilização. Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. Coleção EuroAgro (30), publicações Europa-América, Mem Martins.

Santos, J.Q. (1995). *Fertilização e Poluição. Reciclagem agro-florestal de resíduos orgânicos*. Editor J. Quelhas dos Santos, Lisboa.

SAPEC (sem data). *Manual de Adubação*. 2ª Edição. Sapec Adubos, AGRO, SA. Setúbal.

Schepers, J.S.; Moravek, M.G.; Alberts, E.E. e Frank, K.D. (1991). Maize production impacts on ground water quality. *Journal of Environment Quality*, 20: 12-16.

Scotts Europe B.V., Holanda. (<http://www.scottscsco.nl>).

Semiring, H.; Raun, W.R. e Johnson, G.V. (1998). Nitrogen accumulation efficiency: Relationship between excess fertilizer and soil-plant biological activity in winter wheat. *Journal of Plant Nutrition*, 21 (6): 1235-1252.

Shaviv, A. e Mikkelsen, R.L. (1993). Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation – A review. *Fertilizer Research*, 35: 1-12.

Sheldrick, B.H. e Wang, C. (1993). Chapter 47: Particle Size Distribution. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Ed. M.R. Carter. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. U.S.A..

Shoji, S. e Kanno, H. (1994). Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emissions. *Fertilizer Research*, 39: 147-152.

Sidhu, J.; Gibbs, R.A.; Ho, G.E. e Unkovich, I (2001). The role of indigenous microorganisms in suppression of *Salmonella* regrowth in composted biosolids. *Water Research*, 35 (4): 913-920.

Simard, R.R. (1993). Chapter 5: Ammonium Acetate Extractable Elements. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Ed. M.R. Carter. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. U.S.A..

Simms, J.T.; Vasilas, B.L.; Gartley, K.L.; Milliken, B. e Green, V. (1995). Evaluation of soil and plant nitrogen tests for maize on manured soils of the atlantic coastal plain. *Agronomy Journal*, 87: 213-222.

Sociedad Iberoamericana de Información Científica - SIIC (2002). Efectos de los bifenilos policlorados sobre el desarrollo infantil. *The Lancet*, 358: 1602-1607. (<http://www.siicsalud.com>).

Sogbedji, J.M.; van Es, H.M.; Yang, C.L.; Geohring, L.D. e Magdoff, F.R. (2000). Nitrate leaching and nitrogen budget as affected by maize nitrogen rate and soil type. *Journal of Environmental Quality*, 29 (6): 1813-1820.

Somma, F.; Hopmans, J.W. e Clausnitzer, V. (1998). Transient three-dimensional modeling of soil water and solute transport with simultaneous root growth, root water and nutrient uptake. *Plant and Soil*, 202: 281-293.

Sommer, S.G.; Friis, E.; Bachn, A. e Schjorring, J.K. (1997). Ammonia volatilisation from pig slurry applied with trail hoses or broadcast to winter wheat: effects of crop development stage, microclimate and leaf ammonia absorption. *Journal of Environmental Quality*, 26: 1153-1160.

Spiegel-Roy, P. e Goldschmidt, E.E. (1996). *Biology of Citrus*. Cambridge University Press.

Sridhar, M.K.C.; Olawuyi, J.F.; Adogame, L.A.; Okekearu, I.R.; Osajie, C.O. e Aborakar, L. (2000). *Lead in the Nigerian Environment: Problems and Prospects*. Division of Environmental Health, College of Medicine, University of Ibadan, Nigeria.

S.R.O.A. (1970). *Carta de Solos de Portugal. Classificação e Caracterização dos Solos de Portugal*. Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário. Secretaria de Estado da Agricultura. Ministério da Economia.

Strong, W.M. (1995). *Nitrogen fertilisation of uplands crops*. In Nitrogen Fertilization in the Environment, editado por Peter Edward Bacon, 129-170, publicações Marcel Dekker, Inc., New York.

Sveda, R; Rechcigl, J.E. e Nkedi-Kizza, P. (1992). Evaluation of various nitrogen sources and rates on nitrogen movement, pensacola bahiagrass production and water quality. *Communications on Soil Science and Plant Analysis*, 23 (17-20): 2451-2478.

Swiader, J.M. e Moore, A. (2002). **SPAD**-chlorophyll response to nitrogen fertilization and evaluation of nitrogen status in dryland and irrigated pumpkins. *Journal of Plant Nutrition*, 25 (5): 1089-1100.

Thomaz-Soccol, S.; Paulino, R.C.; Castro, E.A. e Andreoli, C.V. (1997). Helminth eggs viability in sewage and biosolids sludge in Curitiba, Parana. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, 40 (4): 829-836.

Tittonell, P.A.; Grazia, J. de; Chiesa, A e de Grazia, J (2002). *Hydrophilic polymers added to growing media in pepper transplants production*. Horticultura Brasileira, 20 (4): 641-645.

Trindade, H.; Coutinho, J.; Jarvis, S. e Moreira, N. (2001). Nitrogen mineralization in sandy soils under an intensive double-cropping forage system with dairy-cattle slurry applications. *European Journal of Agronomy*, 15: 281-293.

Trindade, H.; Coutinho, J.; Van Beusichem, M.L.; Scholefield, D. e Moreira, N. (1997). Nitrate leaching from sandy loam soils under a double-cropping forage system estimated from suction-probe measurements. *Plant and Soil*, 195: 247-256.

Trinsoutrot, I.; Recous, S.; Bentz, B.; Linères, M.; Cheneby, D. e Nicolardot, B. (2000). Biochemical quality of crop residues and C and N mineralisation kinetics under non-limiting N conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 64: 918-926.

Tsai, C.Y. e Huber, D.M. (1996). Genetic variation of maize hybrids in grain yield response to potassium and inhibiting nitrification. *Journal of Sci. Food Agric.*, 70: 263-270.

Tumbo, S.D.; Wagner, D.G. e Heinemann, .PH. (2002). On-the-go sensing of chlorophyll status in corn. *Transactions of the ASAE*, 45 (4): 1207-1215.

United States Environmental Protection Agency (1994). *Land application of sewage sludge. A guide for land appliers on the requirements of the Federal standards for the use or disposal of sewage sludge*, 40 CFR Part 503. Office of Enforcement and Compliance Assurance. Washington, DC 20460.

United States Environmental Protection Agency (1996). *Guía del ciudadano: La deshalogenación química* (<http://www.clu-in.org>).

United States Environmental Protection Agency (1999). *Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge. Environmental Regulations and Technology* (<http://www.epa.gov/ORD/NRMRL>).

United States Environmental Protection Agency. *40 CFR Part 503. Standards for the use or disposal of sewage sludge* (<http://www.epa.gov>).

United States Environmental Protection Agency (2000). *Lead in your drinking water*. (<http://www.epa.gov>).

Ure, A.M. (1990). Chapter 4: Methods of analysis for heavy metals in soils. *Heavy Metals in Soils*. Ed. B.J. Alloway. Blackie Academic & Professional. Chapman & Hall. Suffolk, U.K..

Uthus, E.O. e Poellot, R.A. (1997). Dietary nickel and folic acid interact to affect folate and methionine metabolism in the rat. *Biol. Trace Elements Research*, 58: 25-33.

Uthus, E.O. (2000). *Can you imagine life without nickel?* Grand Forks Human Research Center, (<http://www.gfhnrc.ars.usda.gov>).

Varel, V.H. (1997). Use of urease inhibitors to control nitrogen loss from livestock waste. *Bioresource Technology*, 62: 11-17.

Varel, V.H.; Nienaber, J.A. e Freetly (1999). Conservation of nitrogen in cattle feedlot waste with urease inhibitors. *Journal of Animal Science*, 77: 1162-1168.

Vasconcelos, E. (1992). *Adubos de libertação lenta, de acção controlada ou de libertação gradual de nutrientes*. Texto de apoio às aulas do Curso de Mestrado em Nutrição Vegetal, Fertilidade dos Solos e Fertilização, 1ª Edição, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Vasconcelos, E. e Cabral, F. (1993). Use and environmental implications of pulp-mill sludge as an organic fertilizer. *Environmental Pollution*, 80: 159-162.

Vasconcelos, E.; Cabral, F. e Cordovil, C.M.D.S. (1999). Leachability of phosphorous and mineral nitrogen of the soils amended with solid phase from pig slurry. In: *Improved Crop Quality by Nutrient Management*: 223-227. Edited by D. Anaç & P. Martin-Prével. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Velez, A.G. e Sifre, G.R. (2001). Yield, quality and foliar nutrient concentration of 'Orlando' tangelo under different fertilizer regimes. *Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico*, 85 (1-2): 41-47.

Vittozzi, L. (1992). Toxicology of nitrates and nitrites. *Food Additives and Contaminants*, 9 (5): 579-585.

Vivancos, A.D. (1984). *Tratado de Fertilización*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, 1984.

Wadman, W.P.; Neeteson, J.J. e Wijnen, G.J. (1993). Field experiments with slurry and dicyandiamide: response of potatoes and effects on soil mineral nitrogen. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 41: 95-109.

Watson, C.J. (2001). Nitrogen cycling in grasslands systems. *The International Fertiliser Society*. Symposium in Lisbon. 36 pp..

Wang, J.X. e Huang, B.L. (2000). A study on soil water conservation coupling effects of water absorbents and water permeable plastic film mulching. *Journal of Nanjing Forestry University*, 24, (3): 11-16.

Wani, S.P. e Lee, K.K. (2002). *Azospirillum* biofertilizer for rainfed crops. *Biotechnology of Biofertilizers*. Ed. Kannaiyan, S.. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Co-publication with Narosa Publishing House, India.

Weier, K.L.; MacRae, I.C. e Myers, R.J.K. (1993). Denitrification in a clay soil under pasture and annual crop: losses from ¹⁵N-labelled nitrate in the subsoil in the field using C₂H₂ inhibition. *Soil Biology and Biochemistry*, 25 (8): 999-1004.

Whitehead, D.C. (1995). *Grassland Nitrogen*. CAB International, Wallingford, UK.

Whitehead, D.C. (2000). Nitrogen. Ed. Whitehead. *Nutrient Elements in Grassland*. CAB International, Wallingford, UK.

Wong, J.W.C.; Fang, M. e Jiang, R. (2001). Persistency of bacterial indicators in biosolids stabilization with coal fly ash and lime. *Water Environment Research*, 73 (5): 607-611.

Wutscher, H.K. (1996). Groundwater nitrate under Florida citrus groves. *Proceedings of the International Society of Citriculture*, 696-700.

Wutscher, H.K. (1998). Soil characteristics of two similarly-fertilized Florida citrus groves with different groundwater nitrate levels. *Communications of Soil, Science Plant Analysis*, 29 (3&4): 319-326.

Yang, W.H.; Peng, S.B.; Huang, J.L.; Sanico, A.L.; Buresh, R.J. e Witt, C. (2003). Using leaf color charts to estimate leaf nitrogen status of rice. *Agronomy Journal*, 95 (1): 212-217.

Zajic, J.E. (1971). *Water Pollution Disposal and Reuse*. Vol. 1, Ed. Marcel Dekker, New York, U.S.A..

Zar, J.H. (1999). *Biostatistical Analysis*. 3^d Ed.. Prentice-Hall International, Inc., New Jersey, U.S.A..

Zurhake, F. e Wander, M. (1985). High pressure liquid chromatography for exact measurement of nitrate content in plant material. *Gartenbauwissenschaft*, 50 (2): 91-93.