

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

**PREVISÃO DOS FLUXOS DE AZOTO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS
APLICADOS AO SOLO**

Tese de Doutoramento em Ciências Agronómicas e Florestais

Susana Miguel Afonso Mendes Moura

Orientador: Professor Catedrático João Filipe Coutinho Mendes

Co-orientador: Professor Auxiliar David Paulo Fangueiro



Vila Real, 2019

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

**PREVISÃO DOS FLUXOS DE AZOTO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS
APLICADOS AO SOLO**

Tese de Doutoramento em Ciências Agronómicas e Florestais

Susana Miguel Afonso Mendes Moura

Orientador: Professor Catedrático João Filipe Coutinho Mendes

Co-orientador: Professor Auxiliar David Paulo Fangueiro

Composição do júri:

Professora Doutora Ana Maria de Beja Neves Nazaré Pereira

Professor Doutor João Filipe Coutinho Mendes

Doutora Corina Luísa Videira de Abreu Fernandes Carranca

Professor Doutor José Rato Nunes

Professor Doutor João Paulo Carneiro

Professora Doutora Fernanda Maria Miranda Cabral

Professor Doutor Luís Miguel Mesquita de Brito

Professor Doutor Henrique Manuel da Fonseca Trindade

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Educação e Ciência: SFRH/BD/28176/2006



Este trabalho foi expressamente elaborado como Tese original para obtenção do grau de Doutor em Ciências Agrónómicas e Florestais na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, de acordo com o disposto no Decreto-Lei nº 207 de 25 de outubro de 2010, 2ª Série, despacho nº 16079/2010.

Dedico esta tese
aos meus pais,
ao meu filho João e ao meu marido Jorge,
à memória dos meus sogros.

Agradecimentos

Este trabalho de doutoramento não foi isento de dificuldades, obstáculos, percalços, e demais condicionantes, que a vida foi colocando e que fizeram parte de um processo pessoal de superação. Vencer essas dificuldades, só foi possível, pela ajuda persistente daqueles que nunca deixaram de acreditar em mim. A todos quero expressar o meu profundo agradecimento.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (ESA-IPVC), na pessoa da sua Diretora, Professora Ana Paula Vale, pelas condições necessárias à realização dos trabalhos práticos, cedência de equipamentos e instalações e na disponibilidade de horários que me permitiram compatibilizar os trabalhos de doutoramento com a minha atividade letiva.

Ao meu orientador, Professor João Coutinho, antes de mais pela sua amizade, pelo desafio que me lançou, por toda a disponibilidade do seu tempo e do laboratório de solos, pela atenção na programação dos trabalhos para que fossem compatíveis com a minha vida profissional, pelos muitos ensinamentos e paciência com que ouviu as minhas dúvidas e desabafos e, ainda, pela compreensão nos muitos momentos difíceis que a minha vida foi atravessando.

Ao meu co-orientador, Professor David Paulo Fangueiro, que aceitou prontamente co-orientar esta tese. Pela revisão da tese, pelos conhecimentos transmitidos e pela ajuda pronta.

À Professora Fernanda Cabral, por também ter feito parte deste projeto, pelo incentivo, e pela boa disposição com que sempre me recebeu.

À minha amiga Paula Fidalgo que me tem mostrado o verdadeiro sentido da amizade, da disponibilidade, da ajuda e pelo seu exemplo de persistência que me alavancou para a finalização desta tese. Pelas muitas partilhas pessoais, que a distância em nada minimizou e pelas muitas tertúlias “científicas” que animam os nossos dias.

Aos amigos Ricardo Sousa e Alfredo Aires, pelo incentivo, pela ajuda e pelas boas conversas que fomos partilhando.

Aos colegas e amigos da ESA-IPVC, Teresa Madureira, Fernando Nunes, Isabel Valin, Cláudio Paredes, Mamede Alonso, Ana Sofia Rodrigues, Júlio César Lopes, José Carlos Santos, Marinho Cardoso, Isabel Afonso, Ana Ferraz, Ana Cristina Rodrigues e Laura Soares, pelo incentivo e por terem assegurado outras tarefas para me libertarem, sempre que necessitava. Muito especialmente à amiga Ana Paula Vale, que foi a testemunha mais direta de todas as

minhas dificuldades, por me ter respaldado em todas as situações da vida da escola e no projeto que as duas assumimos na direção da mesma; mas muito em particular, a ajuda preciosa que foi para mim, nos muitos momentos difíceis pessoais, quero deixar-lhe aqui expressa a minha gratidão e, como diz uma amiga especial, a gratidão é a memória do coração.

Aos funcionários da ESA-IPVC, em especial ao Virgílio Peixoto pelo apoio na montagem dos ensaios e pela boa disposição com que sempre me dizia...” escusa de ficar descansada” e à Ofélia Brito por toda a ajuda e muita motivação.

A todos os funcionários do Laboratório de Solos e Plantas J. Quelhas dos Santos (UTAD) por toda a ajuda prestada, pela simpatia com que sempre me receberam e pelas palavras de incentivo.

Por último, porque serão sempre os primeiros, ao Jorge e ao João que sabem, como ninguém, o que significa para mim terminar o doutoramento. Ao Jorge, que faz parte intrínseca de toda a minha vida, pelo seu amor, carinho, a sua disponibilidade serena e pelo apoio que nunca falha. Para ti João tenho as palavras mais especiais. É sobretudo em ti que penso agora. Nos muitos momentos em que te disse “agora não posso” e na tristeza que intuía sempre que me perguntavas se faltava muito. Eu sei que entendes porque teve de ser assim, mas não posso deixar de te pedir desculpa pelas minhas ausências.

Aos que, infelizmente, já cá não estão, os meus sogros. Sinto muito não ter sido capaz de vos dar a alegria de ver este momento, mas estareis sempre no meu coração e no meu pensamento.

Aos meus pais que são o meu maior exemplo de vida, de trabalho e de amor incondicional, que entenderam as minhas faltas, mesmo quando tanto precisavam de mim. Aos meus irmãos e aos meus cunhados, cunhadas e sobrinhos (abc’s incluídas), muito obrigada pelo vosso apoio, por assegurarem muitas das tarefas familiares que me competiam, e por me animarem quando esmorecia. Muito em especial à minha irmã Antónia, que me mostra, todos os dias dos últimos anos, o verdadeiro sentido do que é lutar e de quão forte são os laços de uma família.

Utilização prévia de resultados apresentados na tese

Parte dos resultados apresentados nesta tese foram já utilizados para a realização de publicações e comunicações.

Publicações em actas de encontros científicos nacionais e estrangeiros

Mendes, S., Coutinho, J., Cabral, F. e Bessa, D. (2013). Preparação de membranas de troca aniónica “in situ” para previsão da mineralização de resíduos orgânicos aplicados ao solo. Encontro Anual da Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo - Livro de resumos, Oeiras, 65.

Mendes, S., Fangueiro, D., Cabral, F. e Coutinho, J. (2009). Assessment of the potential N mineralization from different pig slurry particle size fractions using a short-time incubation method. 16th Nitrogen Workshop, Turin, Italy.

Mendes, S., Coutinho, J. e Cabral, F. (2008). Previsão do azoto mineralizável do solo: comparação de variantes do método de incubação anaeróbia-extracção (comunicação oral). III Congresso Ibérico das Ciências do solo – Programa e livro de resumos, Évora, 83.

Mendes, S., Cabral, F. e Coutinho, J. (2008). Nitrogen and carbon release from organic residues by extraction with KCl: effect of temperature and acidification. EUROSIL 2008 – Book of abstracts. Vienna, Áustria, p.293-294.

Mendes, S., Cabral, F. e Coutinho, J. (2007). Efeito da acidificação do extractante no método KCl quente aplicado a resíduos orgânicos. Encontro Anual da Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo – Programa e livro de resumos, Vila Real,

Comunicações orais

Mendes, S., Fangueiro, D., Cabral, F. e Coutinho, J. (2009). Previsão do azoto mineralizável e disponível de diferentes fracções de chorume de suínos incorporadas ao solo: método de incubação anaeróbia-extracção. Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Ciência do solo - Livro de resumos, Faro, 74.

Mendes, S., Coutinho, J. e Cabral, F. (2008). Previsão do azoto mineralizável em correctivos orgânicos aplicados ao solo: aplicação do método de incubação anaeróbia-extracção. III Congresso Ibérico das Ciências do solo – Programa e livro de resumos, Évora, 157.

Resumo

A adequada previsão da quantidade de azoto (N), mineralizado pelos resíduos orgânicos, é importante para o desenvolvimento de práticas que maximizem o uso eficiente do N e minimizem os impactos adversos deste nutriente, quer no ambiente, quer na produtividade das culturas. Permitirá, também, potenciar a valorização dos resíduos orgânicos e a sua integração nos princípios de uma bioeconomia sustentável e circular. Desta forma, é necessário estudar, desenvolver ou adaptar métodos simples e rápidos, que permitam quantificar em cada resíduo, a quantidade de N potencialmente mineralizável e consequentemente utilizável pelas culturas.

O presente trabalho teve como objetivo estudar métodos expeditos para a previsão da mineralização de N orgânico (N_{org}) de resíduos, após a sua aplicação ao solo. Para o efeito, foram selecionados vinte e oito resíduos orgânicos, representativos da diversidade de resíduos disponíveis a nível nacional: estrumes tradicionais, resíduos de agropecuária não estabilizados, restolho de culturas, folhadas, material equivalente a diferentes siderações, resíduos de agroindústrias e compostados. Inicialmente, foi efetuada uma caracterização química, incluindo o fracionamento dos compostos de carbono dos resíduos. Procedeu-se também à quantificação do N potencialmente disponível pelo método de extração KCl 2M a frio e a 100°C acidificado.

Para avaliar o N potencialmente mineralizável, realizaram-se três incubações de curta duração: aeróbia, em suspensão aquosa e em suspensão de tampão fosfato. A incubação aeróbia foi conduzida a 35°C durante 14 dias e constituiu o método de referência. Na mesma incubação, colocou-se *in situ*, em cada unidade experimental, uma membrana de troca aniónica para a determinação do N nítrico. A incubação em suspensão aquosa realizou-se em sistema fechado e aberto e a suspensão com tampão fosfato 1/15M em sistema aberto. Nas incubações em sistema aberto, colocou-se, em cada unidade experimental, uma membrana de retenção do N-NH₃ com objetivo de melhorar a coerência e homogeneidade dos resultados. Com base nos resultados independentes da incubação aeróbia de 14 dias com os vinte e oito resíduos em estudo, validou-se uma árvore de decisão parametrizada e proposta por Lashermes et al. (2010).

A caracterização dos resíduos confirmou a sua elevada diversidade, com valores de N_{org} compreendidos entre 5,5 e 86,3 g kg⁻¹ MS. O acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}), pela acidificação e aquecimento a 100°C do KCl 2M, apresentou boa correlação ($r=0,611$, $p<0,01$) com a mineralização líquida aparente (MLA) de N determinada com o método de referência, confirmando que se trata de uma metodologia promissora para a quantificação do azoto potencialmente mineralizável a partir dos resíduos orgânicos.

Na incubação aeróbia, observou-se um efeito significativo do tempo de incubação, com a duração de 14 dias a mostrar-se mais eficaz na amplificação e discriminação do comportamento dos

resíduos. A diversidade dos resíduos considerados permitiu validar este método para situações extremas, tendo-se observado quer elevados potenciais de mineralização, com uma mineralização líquida aparente máxima de 0,60 g g⁻¹ (g N mineral por g N orgânico adicionado), quer elevados potenciais de imobilização, com uma imobilização máxima de -2,39 g g⁻¹. As melhores relações entre a MLA e as características dos resíduos foram obtidas com a razão C_{org}/N_{org} e o N orgânico. No entanto, a razão C_{org}/N_{org} no intervalo de valores 10-30 não se mostrou adequada à previsão da mineralização/imobilização do N dos resíduos. A nitrificação líquida aparente (NLA), avaliada pela colocação *in situ* de membranas de troca aniónica, apresentou correlação elevada com a MLA.

As incubações em suspensão aquosa fechada e em suspensão de tampão fosfato não se apresentaram como métodos fiáveis para a previsão da mineralização do N_{org}, nem mais expeditos que a incubação aeróbia aos 14 dias (método de referência). A membrana de retenção de N-NH₄⁺ não melhorou as correlações, das incubações em sistema aberto, com a MLA da incubação de referência.

A validação da árvore de decisão, realizada com os resíduos em estudo, apresentou uma grande robustez, tratando-se de uma ferramenta eficaz na tipologia/classificação dos resíduos por potencial de mineralização. Apenas em dois resíduos, de todos os estudados, a aplicação da árvore conduziu a previsões não confirmadas pelos resultados experimentais. Os restantes resíduos foram distribuídos por quatro classes de potencial de mineralização do N_{org}. Uma das classes agrupou 89% dos resíduos e os restantes 11% foram distribuídos por outras três classes.

A árvore de decisão, baseada nas características iniciais dos RO, parece ser, das alternativas estudadas, o método mais fiável de previsão do potencial de mineralização. Os parâmetros teor de N_{org} e o fracionamento dos compostos de C, permitiram prever o sentido (imobilização/mineralização) e intensidade da MLA, e deverão ser incluídos em análises de rotina.

Palavras-chave: Incubação aeróbia, incubação em suspensão aquosa, incubação com tampão fosfato, membrana de troca aniónica, árvore de decisão para potencial de mineralização

Abstract

The correct prediction of nitrogen (N) mineralization from organic wastes is fundamental to set adequate practices that maximize the efficient use of N and decreasing the negative impacts of this element on both environment and crop productivity. Furthermore, it will also enable the exploitation of organic wastes within the principles of a sustainable and circular bioeconomy. Thus, it is necessary to study, develop or adapt simple and fast methods that will serve as an indicator of the amount of potential N mineralizable, and by consequence, easily available for crops.

The main objective of the current work was to study feasible methods to be used in the prediction of N organic (N_{org}) mineralization, after wastes been applied to the soil. For this purpose, twenty-eight organic wastes, representative of the diversity of wastes available in the country, were selected, namely: farmyard manure, non-stabilized animal manure, crop residues, leaf litter, green manure, agroindustrial residues and composting. Initially, a chemical characterization was performed, including the fractionation of carbon compounds from wastes, and also a quantification of the potential N available by KCl extraction method at 2M acidified, at cold and 100°C.

To evaluate the potential N available from organic N mineralization, three short-term incubations were performed, as follows: aerobic, waterlogged with water and with phosphate buffer. The aerobic incubation was conducted at 35°C for 14 days and was considered the reference method. In the same incubation, an anion exchange membrane was placed *in situ* in each experimental unit for the determination of nitric N. The incubation in aqueous suspension was done in a closed and open system and the suspension in 1/15M phosphate buffer was made in an open system. In the open system incubations, an N-NH₃ retention membrane, but permeable to other gases, was placed in each experimental unit. Based on the independent results from the 14 days aerobic incubation, a parametrized decision tree was proposed and validated according Lashermes et al. (2010) criteria.

From our work, it was possible to establish important findings and conclusions. The characterization of wastes confirmed their high diversity, with N_{org} values between 5,5 and 86,3 g kg⁻¹ dry weight (DW). The surplus N (ΔN_{hydr}) hydrolyzed by acidification and heating at 100°C, showed a good correlation ($r=0,611$, $p<0,01$) with the net mineralization of N (MLA), that confirm this methodology as promising to quantify the potential mineralization of N directly from wastes.

The results from aerobic incubation showed a significant effect of the incubation time, and the duration of 14 days was more effective in the amplification or discrimination of the behavior of wastes. The diversity of the residues considered allowed to validate this method for extreme situations, with high potential of N mineralization with a maximum apparent liquid mineralization of 0,60 g g⁻¹ and high potential of immobilization with a maximum immobilization of -2,39 g g⁻¹. The best relationships between the MLA and waste characteristics were obtained with the several forms of carbon and

organic/total N. However, the C_{org}/N_{org} ratio in the range of 10-30 was not adequate for the prediction of N mineralization/immobilization. The net nitrification (NLA), evaluated by the *in situ* placement of anion exchange membranes, showed a high correlation with the MLA.

Incubations in closed aqueous suspension and phosphate buffer suspension were not shown to be reliable predictors of N_{org} mineralization nor more expeditious than 14 days aerobic incubation (reference method). The N-NH₃ retention membrane did not improve the correlations from incubations in open systems with the reference incubation MLA.

In the validation of the decision tree, only in two wastes, the classification or not confirmed by experimental results. One potential mineralization classes grouped 89% of the wastes and the other three classes distributed the remaining 11%. The N content and the fractionation of the initial carbon compounds allowed the predicting of the direction (immobilization/mineralization) and intensity of the MLA. The validation of the decision tree presented a great robustness, being an effective tool to typify/classify the wastes by potential of mineralization.

Finally, based in our results we can also conclude that the organic N mineralization is influenced by the quality parameters of the residues and, in addition to the organic N, the fractionation of C composts is important as it brings information about the quality of the RO and should be included in routine analyzes.

Keywords: Aerobic incubation, incubation, aqueous suspension, phosphate buffer, anion exchange membrane, decision tree to potential mineralization classes

Índice geral

Agradecimentos

Utilização prévia de resultados apresentados na tese

Resumo

Abstract

1 - Introdução.....	1
1.1 - Justificação do tema	1
1.2 - Objetivos	3
1.3 - Organização da tese	4
2 - Revisão bibliográfica.....	5
2.1 - Importância do azoto.....	5
2.2 - Aplicação de resíduos orgânicos ao solo	7
2.2.1 - Tipos de resíduos orgânicos aplicados ao solo.....	10
2.2.1.1 - Resíduos de pecuária.....	10
2.2.1.2 - Resíduos vegetais	16
2.2.1.3 - Resíduos agroindustriais	21
2.2.1.4 - Compostados	22
2.2.2 - Impactos da aplicação dos resíduos orgânicos	24
2.2.3 - Boas práticas de aplicação dos resíduos orgânicos	30
2.3 - Decomposição e mineralização do N a partir dos resíduos orgânicos aplicados ao solo	32
2.3.1 - Decomposição de resíduos	32
2.3.2 - Mineralização do N	34
2.3.3 - Mineralização dos resíduos orgânicos.....	39
2.3.3.1 - Resíduos de pecuária.....	40
2.3.3.2 - Resíduos vegetais	43
2.3.3.3 - Resíduos agroindustriais	45
2.3.3.4 - Compostados	46
2.4 - Métodos para a previsão da mineralização de N a partir de resíduos orgânicos.....	47
2.4.1 - Incubações <i>in situ</i>	48
2.4.2 - Ensaio biológicos (de campo e vaso).....	49

2.4.3 - Métodos químicos de extração	50
2.4.4 - Métodos de incubação laboratorial.....	53
2.4.4.1 - Incubações aeróbias.....	53
2.4.4.2 - Incubações anaeróbias com água	57
2.4.4.3 - Incubação anaeróbia com tampão fosfato	59
2.4.5 - Classes de potencial de mineralização do azoto dos resíduos por parâmetros da composição inicial.....	60
3 - Material e métodos	63
3.1 - Solo	63
3.2 - Resíduos orgânicos	65
3.2.1 - Caraterização dos resíduos	67
3.2.2 - Caraterização dos resíduos pelo método de extração com KCl 2M.....	68
3.3 - Métodos expeditos de avaliação do N potencialmente mineralizável a partir de resíduos orgânicos	69
3.3.1 - Incubação aeróbia.....	71
3.3.2 - Incubação aeróbia com membrana de troca aniônica <i>in situ</i>	72
3.3.3 - Incubação em suspensão aquosa fechada	73
3.3.4 - Incubação em suspensão aquosa aberta.....	74
3.3.4.1 - Preparação da membrana de retenção do N-NH ₃	75
3.3.5 - Incubação em suspensão com tampão fosfato	75
3.4 - Tratamento estatístico	76
4 - Resultados e discussão	77
4.1 - Caraterização dos resíduos orgânicos	77
4.1.1 - Teores de azoto.....	78
4.1.2 - Teor de carbono.....	82
4.1.3 - Razão C/N	83
4.1.4 - Fracionamento do carbono	85
4.1.5 - pH e CE	88
4.1.6 - Relação entre os resíduos e as principais variáveis de caraterização	91
4.2 - Caraterização dos resíduos pela extração química com KCl 2M.....	93
4.2.1 - Correlação dos valores de KCl 2M a 100°C e a frio com a caraterização dos resíduos	100
4.3 - Incubação aeróbia	101

4.3.1 - Tratamento controlo	102
4.3.2 - Efeito do tempo no potencial de mineralização do N orgânico dos resíduos.....	103
4.3.2.1 - Estrumes tradicionais	103
4.3.2.2 - Resíduos de agropecuária não estabilizados	105
4.3.2.3 - Resíduos de culturas.....	105
4.3.2.4 - Folhadas	106
4.3.2.5 - Siderações.....	107
4.3.2.6 - Resíduos agroindustriais	109
4.3.2.7 - Compostados	110
4.3.3 - Efeito da natureza dos resíduos no potencial de mineralização do N orgânico aos 14 dias	111
4.3.4 - Efeito do tempo e da natureza dos resíduos na nitrificação do N	116
4.3.5 - Relação entre a composição inicial dos resíduos e potenciais de mineralização e nitrificação obtidos pelo método de incubação aeróbio	117
4.3.6 - Relação entre a mineralização obtida pelo método de incubação aeróbio e a caracterização dos resíduos obtida pelo método do KCl 2M	123
4.4 - Incubação em suspensão aquosa	125
4.4.1 - Tratamento controlo	126
4.4.2 - Potencial de mineralização do N dos resíduos aplicados ao solo.....	127
4.4.3 - Comparação do método em suspensão aquosa fechada com a suspensão aquosa aberta e com a incubação aeróbia.....	129
4.4.4 - Relação entre a incubação em suspensão aquosa fechada com a composição inicial dos resíduos	132
4.5 - Incubação em suspensão de tampão fosfato	133
4.5.1 - Tratamento controlo	134
4.5.2 - Potencial de mineralização do N dos resíduos aplicados ao solo.....	135
4.5.3 - Azoto orgânico solúvel extraível no método de extração-incubação com tampão fosfato	139
4.5.4 - Relação entre os resultados obtidos com os vários métodos considerados	141
4.6 - Validação dos resíduos por classes de potencial de mineralização do azoto	146
5 - Conclusões.....	155
Referências bibliográficas.....	159
Anexos	183

Índice de figuras

Figura 2.1 – Hipóteses sobre o controlo da composição química dos resíduos durante o processo de decomposição de resíduos de vegetais (adaptado de Wickings et al., 2012).	33
Figura 2.2 – Principais vias da utilização do azoto pelos microrganismos do solo a partir dos resíduos orgânicos (adaptado de Geisseler et al., 2010).	36
Figura 2.3 – Processo de aminização, amonificação e nitrificação do azoto.	37
Figura 2.4 – Reator de incubação <i>in situ</i> com membrana de troca iónica para estimar a mineralização e lixiviação potencial do solo (adaptado de Sousa et al., 2016).	49
Figura 2.5 – Árvore de decisão baseada nas características iniciais dos resíduos, atribuindo a cada resíduo uma das seis classes (N_{org} em $g\ kg^{-1}$ matéria seca do resíduo; frações bioquímicas em $g\ kg^{-1}$ de matéria orgânica do resíduo). N_{org} – Azoto orgânico; CEL – fração equivalente à celulose; LEN – fração equivalente à lenhina; SOL – fração equivalente aos conteúdos celulares solúveis (adaptado de Lashermes et al., 2010).	61
Figura 3.1 – Extração dos resíduos com KCl 2M durante 4 horas numa placa de digestão a 100°C.	68
Figura 3.2 – Ensaio de incubação aeróbia; A – preparação da incubação; B - reatores de incubação aeróbia, com arejamento e malha de retenção de humidade.	72
Figura 3.3 – Colocação da membrana de troca aniónica (MTA) nos frascos de polietileno com a mistura solo/resíduo, na incubação aeróbia.	73
Figura 3.4 – Incubação em suspensão aquosa fechada (frasco da esquerda) e aberta com membrana de retenção do $N-NH_3$ (frasco da direita).	74
Figura 4.1 – Valores da relação C_{org}/N_{org} das categorias dos resíduos estudados (Estru_tr. – estrumes tradicionais; Agro_fre. – resíduos de agropecuária não estabilizados; Res_cult. – resíduos de culturas; Folhad. – folhadas; Agroind. – resíduos de agroindústrias; Sidera. – siderações; Compost. – compostados; ECV – estrume de cavalo; * - valor extremo).	84
Figura 4.2 – Projeção das variáveis da caracterização inicial dos resíduos, carbono orgânico (C_{org}), azoto orgânico (N_{org}), razão C_{org}/N_{org} , compostos celulares solúveis (SOL), fração tipo hemicelulose (HEM), fração tipo celulose (CEL) e fração tipo lenhina (LEN), no plano definido pela análise de componentes principais.	92
Figura 4.3 – Projeção das variáveis obtida com a análise de componentes principais da extração com o KCl 2M a partir dos resíduos orgânicos, N amoniacal (NH_4), N solúvel (N_s), N orgânico (N_o), acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}), carbono (C), acréscimo de C (Acresc_C), razão C/N (C_N) e acréscimo da razão C/N (Acresc_C_N). O F representa a extração a frio e o Q representa a extração a 100°C. A coordenada de cada variável representa o coeficiente de correlação com as duas componentes.	95
Figura 4.4 – Teores de N orgânico (N_{org}) extraído a frio e acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}) extraído a quente ($g\ N\ kg^{-1}$ do resíduo) pelo método KCl 2M para: A - estrumes tradicionais, B – resíduos de agropecuária não estabilizados, C – resíduos de culturas, D – folhadas, E – siderações, F – resíduos de agroindústrias e G – compostados. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).	97
Figura 4.5 – Razões C/N obtidas pela extração com KCl 2M a frio, a 100°C e do acréscimo extraível a 100°C de A - estrumes tradicionais, B – resíduos de agropecuária não estabilizados,	

C – resíduos de culturas, D – folhadas, E – siderações, F –resíduos de agroindústrias e G – compostados. As barras verticais representam o erro padrão da média (n=3).	99
Figura 4.6 – Teores líquidos de azoto no tratamento controlo (mg kg ⁻¹) nas formas amoniacal (NH ₄ ⁺) e nítrica (NO ₃ ⁻) aos 7 e 14 dias de incubação aeróbia (média de 10 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre a primeira e a segunda semana de incubação. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	102
Figura 4.7 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os estrumes tradicionais, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	104
Figura 4.8 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os resíduos de agropecuária não estabilizados, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	105
Figura 4.9 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os resíduos de culturas, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	106
Figura 4.10 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para as folhadas, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	107
Figura 4.11 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os resíduos de siderações, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	108
Figura 4.12 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os resíduos agroindustriais, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	109
Figura 4.13 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os compostados, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).	110
Figura 4.14 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g ⁻¹) para os todos os resíduos aos 14 dias da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Valores com letras diferentes apresentam diferenças altamente significativas (p<0,01) de acordo com o teste LSD.	112

Figura 4.15 – Nitrificação líquida aparente ($\text{g NO}_3^- \text{ g N orgânico adicionado}$) dos 28 resíduos aplicados ao solo na incubação aeróbia, aos 7 e 14 dias. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).....	116
Figura 4.16 – Relação entre a razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ dos resíduos e a mineralização líquida aparente aos 14 dias, na incubação aeróbia, expresso como N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}). (a verde estão assinalados os resíduos que mineralizam N e a vermelho os resíduos que imobilizam N). * - outlier. No gráfico estão indicados a equação da reta de regressão e o coeficiente de determinação (R^2).....	120
Figura 4.17 – Mineralização líquida no tratamento controlo (mg kg^{-1}) na forma amoniacal (NH_4^+) e na forma nítrica (NO_3^-) entre a primeira e segunda semana de incubação em suspensão aquosa (média de 10 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre o 7º e o 14º dia. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa ($p<0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p<0,01$).	126
Figura 4.18 – Comparação entre a mineralização líquida aparente na incubação aeróbia aos 14 dias e a incubação em suspensão aquosa fechada aos 7 dias (g g^{-1}). No gráfico estão indicados a equação da reta de regressão e o coeficiente de determinação (R^2).	131
Figura 4.19 – Mineralização líquida no tratamento controlo (mg kg^{-1}), na forma amoniacal (NH_4^+) e na forma nítrica (NO_3^-), no final da primeira e da segunda semana de incubação em suspensão de tampão fosfato (média de 10 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre o 7º e o 14º dia. <i>ns</i> – não significativo; * - diferença significativa ($p<0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p<0,01$).	134
Figura 4.20 – Mineralização líquida aparente, g de N por g N orgânico adicionado, na suspensão com tampão fosfato, para todos os resíduos, na primeira e segunda semana de incubação. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).....	136
Figura 4.21 – Quantidades de N amoniacal (NH_4^+) na membrana da incubação com tampão fosfato, em NH_4^+ retido por N orgânico adicionado, para todos os resíduos, no final da segunda semana de incubação. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).	138
Figura 4.22 – Valores líquidos aparentes de N orgânico solúvel da incubação com tampão fosfato, por N orgânico adicionado (g g^{-1}), para todos os resíduos, na primeira e segunda semana de incubação. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).	140
Figura 4.23 – Comparação entre mineralização líquida aparente da incubação aeróbia aos 14 dias e a incubação em suspensão com tampão fosfato aos 7 dias (g g^{-1}). No gráfico estão indicados a equação da reta de regressão e o coeficiente de determinação (R^2).	142
Figura 4.24 – Árvore de decisão com os resíduos distribuídos pelas classes correspondentes. Em cada classe, os resíduos que imobilizam N estão indicados a vermelho. Os resíduos destacados a cinzento não corresponderam à mineralização da respetiva classe, propostas por Lashermes et al. (2010). N_{org} – N orgânico, CEL – fração equivalente à celulose, SOL – fração equivalente aos conteúdos celulares solúveis, LEN – fração equivalente à lenhina. * - resíduo que ultrapassou o máximo da classe, no entanto, dentro dos limites de variação ($\pm 5 \text{ g kg}^{-1} \text{ MS resíduo}$).	148

Índice de quadros

Quadro 2.1 – Efetivo pecuário e quantidade de estrume ou chorume produzido por bovinos, suínos, ovinos, caprinos, equinos e aves em Portugal no ano de 2017.	11
Quadro 2.2 – Teores de matéria orgânica (MO) e N total (N_{tot}) nos estrumes das principais espécies pecuárias (Thibaudeau, 1997; Santos, 2015; Portaria nº 259, 2012).	12
Quadro 2.3 – Composição das fezes e urina de vários animais. Os valores apresentados são intervalos de valores observados na literatura (Oenema et al., 2008).	13
Quadro 2.4 – Estimativa da produção de resíduos das culturas do centeio, milho e batata em Portugal, no ano de 2017, com base na função para a estimativa da relação produto-resíduo (RPR) de Bentsen et al. (2014).	17
Quadro 2.5 – Valores de azoto total (N_{tot}), carbono total (C_{tot}) e razão carbono/azoto (C/N) de alguns resíduos de origem vegetal.	43
Quadro 2.6 – Valores de carbono orgânico (C_{org}), azoto total (N_{tot}) e razão carbono orgânico/azoto total (C_{org}/N_{tot}) de alguns resíduos orgânicos provenientes da agroindústria (adaptado de Mondini et al., 2010).	45
Quadro 2.7 – Variantes das condições experimentais da incubação aeróbia de longa duração com solos.	55
Quadro 2.8 – Incubações aeróbias de longa duração com diversos tipos de resíduos orgânicos.	56
Quadro 3.1 – Características físico-químicas do solo utilizado nos ensaios laboratoriais.	64
Quadro 3.2 – Origem e identificação dos diferentes resíduos orgânicos estudados.	66
Quadro 3.3 – Resumo das condições experimentais das incubações empregues no presente estudo.	70
Quadro 4.1 – Teores de azoto total (N_{tot}), azoto orgânico (N_{org}) e azoto mineral nas formas de N amoniacal ($N-NH_4^+$) e de N nítrico ($N-NO_3^-$) dos resíduos orgânicos estudados.	79
Quadro 4.2 – Teores de carbono total (C_{tot}), carbono orgânico (C_{org}) e razão carbono orgânico/azoto orgânico (C_{org}/N_{org}) nos resíduos orgânicos.	83
Quadro 4.3 – Teores das frações equivalentes aos conteúdos celulares solúveis (SOL), hemicelulose (HEM), celulose (CEL) e lenhina (LEN), em g por kg de matéria orgânica (MO), nos resíduos orgânicos.	86
Quadro 4.4 – Valores de pH em água e condutividade elétrica (CE) para os resíduos orgânicos estudados.	89
Quadro 4.5 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) os parâmetros da extração química com KCl a frio (N_{org_F} , N_{sol_F}), (ii) KCl a quente (N_{org_Q} , N_{sol_Q}) e (iii) o acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hydr}), com as principais características dos resíduos em estudo. Os valores apresentados são a média de 3 repetições.	100
Quadro 4.6 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre a mineralização líquida aparente na incubação aeróbia, aos 7 e 14 dias, expressa em N mineralizado por N orgânico adicionado, com (i) a composição inicial dos resíduos e (ii) com as razões entre alguns parâmetros da composição.	118

Quadro 4.7 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre a nitrificação líquida aparente na incubação aeróbia aos 7 e 14 dias, expressa como N nítrico por N orgânico adicionado, com a composição inicial das siderações.	122
Quadro 4.8 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) o N mineralizado por N orgânico adicionado ($N_{min_N_{org}}$) e (ii) o N mineralizado por matéria seca adicionada (N_{min_MS}), na incubação aeróbia aos 7 e 14 dias, com os parâmetros da caracterização dos resíduos pelo método do KCl 2M.	124
Quadro 4.9 – Mineralização líquida aparente, expressa como N mineralizado por N orgânico adicionado ($g\ g^{-1}$), para todos os materiais orgânicos ($n=3$), na incubação em suspensão aquosa fechada aos 7 dias (SAF_7) e aos 14 dias (SAF_14).	128
Quadro 4.10 – Correlação de Pearson entre a mineralização líquida aparente obtida na incubação aeróbia (AER) aos 7 e 14 dias, com (i) a mineralização líquida aparente da incubação aquosa fechada (SAF) e (ii) da incubação aquosa aberta (SAA), aos 7 e 14 dias.	129
Quadro 4.11 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre o N mineralizado na incubação em suspensão aquosa fechada (SAF) aos 7 e 14 dias, com a composição inicial dos resíduos.	132
Quadro 4.12 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) a mineralização líquida aparente na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) ou (ii) o teor de N orgânico solúvel (TF_NOS), com a incubação aeróbia aos 14 dias (AER_14).	141
Quadro 4.13 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) o N mineralizado na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) ou (ii) o N orgânico solúvel na suspensão com tampão fosfato (TF_NOS), com a composição inicial dos resíduos.	144
Quadro 4.14 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) a mineralização líquida de N por N orgânico adicionado, na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) ou (ii) o teor de N orgânico solúvel (TF_NOS), aos 7 e 14 dias, com as características dos resíduos da extração com KCl 2M a quente e frio.	145
Quadro 4.15 – Classes de potencial de mineralização de N dos resíduos aplicados ao solo, baseado na mineralização aos 14 dias da incubação aeróbia (N14).	147

Abreviaturas

ACP – Análise de componentes principais
ADF – *Acid detergente fiber*
ADL – *Acid lignin fiber*
AER – Incubação aeróbia
BAE – Bagaço de azeitona extratado
CEL – Celulose
CFSB2 – Compostado de fração sólida de chorume de bovino 1
CFSB2 – Compostado de fração sólida de chorume de bovino 2
CHP – Chorume de porco
C_{org} – Carbono orgânico
CRSU1 – Compostado de RSU 1
CRSU2 – Compostado de RSU 2
C_{tot} – Carbono total
DP – Dejetos de poedeira
EBT – Estrume de bovino tradicional
ECA – Estrume de cabra
ECV – estrume de cavalo
ENV – Engaço de vinha
EOV – Estrume de ovelha
EV – Estrume de vaca
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
FCO – Farinha de carne e osso
FOC – Folhada de castanheiro
FOL – Folhada de laranjeira
FOM – Folhada de macieira
FOO – Folhada de oliveira
FSB – Fração sólida de chorume de bovino
FSP – Fração sólida de chorume de porco
FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*
HEM – Hemicelulose
HOL – Holocelulose
LEN – Lenhina
LSD – *Least Significant Difference*
MLA – Mineralização líquida aparente
MTA – Membrana de troca aniônica
NDF – *Neutral detergent fiber*
NLA – Nitrificação líquida aparente
N_{org} – Azoto orgânico
N_{sol} – Azoto solúvel
N_{tot} – Azoto total
REB – Restolho de batateira
REC – Restolho de centeio
REM – Restolho de milho
SAA – Incubação em suspensão aquosa aberta
SAF – Incubação em suspensão aquosa fechada
SIA – Sideração de azevém
SIC – Sideração de consociação
SIE – Sideração de ervilhaca
SIL – Sideração de luzerna
SIT – Sideração de tremocilha
SOL – Conteúdos celulares solúveis
TF – Incubação em tampão fosfato
TF_NOS – Azoto orgânico solúvel na incubação com tampão fosfato
TF_SUSP_MEMB – incubação de suspensão com tampão fosfato contabilizando a membrana
ΔC/ΔN – Acréscimo de carbono orgânico e azoto hidrolisados a quente
ΔN_{hidr} – Acréscimo de azoto hidrolisado a quente

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Justificação do tema

A preocupação pelo ambiente, que assumiu especial importância a partir do final do século passado, obrigou à tomada de decisões para a utilização dos recursos de uma maneira mais sustentável, traduzindo-se na atual estratégia europeia de bioeconomia (CE, 2018) e economia circular (CE, 2015). Em 2015, a Comissão Europeia (CE, 2015) adotou um conjunto de medidas que incluem propostas legislativas para estimular a transição da Europa para uma economia circular, com os objetivos de impulsionar a competitividade global, fomentar o crescimento económico sustentável e gerar novos empregos. Estas medidas abrangem todo o ciclo de vida e cadeia de valor dos produtos, desde a produção até à gestão dos resíduos e ao mercado de matérias primas secundárias.

Em matéria de resíduos, este plano de ação procura fechar o ciclo de vida dos produtos, através de uma maior reciclagem e reutilização, trazendo mais benefícios tanto para o ambiente, como para a economia. Neste sentido, a aplicação ao solo de resíduos de pecuária, resíduos de vegetais, resíduos de agroindústrias e a fração biodegradável dos resíduos sólidos urbanos, pode ser considerada uma boa prática na área da economia circular e é fundamental na produtividade dos sistemas agrícolas como fonte de nutrientes e/ou de matéria orgânica.

De acordo com os dados do último recenseamento agrícola nacional de 2009 em Portugal (INE, 2011), o destino mais comum dos resíduos de pecuária é a sua utilização como

corretivos ou fertilizantes orgânicos. Das explorações nacionais, que referem qual o destino destes resíduos, cerca de 95% utilizam-nos no solo. No que se refere aos subprodutos e detritos vegetais, provenientes das atividades agrícolas, também o destino mais corrente é a sua incorporação ao solo, uma vez que podem contribuir para a manutenção ou melhoria do teor de matéria orgânica. Segundo o INE (2011), cerca de 73% das explorações incorpora os restos de culturas hortícolas, 74% procede, de igual modo, com os restolhos e em 62% das explorações, as palhas produzidas têm como principal destino as camas ou a alimentação animal. A venda destes subprodutos e detritos, quer para aproveitamento energético, quer para outros fins, não tem expressão como destino final. Os resíduos sólidos produzidos nas agroindústrias são, na sua maioria, biodegradáveis e, muitas vezes, podem ser considerados subprodutos suscetíveis de aproveitamento. Pertencem a esta categoria, os resíduos das indústrias do vinho e do azeite, dominantes nas regiões do sul da Europa e com importância económica crescente a nível nacional. Portugal apresentou, no ano de 2017, uma produção de azeite de 1,47 milhões de hectolitros e de 6,6 milhões de hectolitros de vinho (INE, 2018; OIV, 2017). Relativamente aos resíduos urbanos biodegradáveis, a Diretiva 1999/31/CE do Conselho, de 26 de abril, veio obrigar os Estados-membros a desviar estes resíduos de aterro, de forma a reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente, resultantes da sua deposição. O cumprimento das metas propostas, conjugado com a obrigatoriedade da recolha seletiva de bio resíduos a partir de 2023, fará com que nos próximos anos aumente a produção de compostados destes materiais.

Para a valorização agrícola dos resíduos orgânicos é especialmente importante contabilizar o azoto (N) mineral proveniente da mineralização do N orgânico, de modo a evitar os efeitos adversos da aplicação em excesso deste nutriente e a melhorar a sincronização entre a sua disponibilidade e as necessidades das plantas. Entre outros efeitos adversos, destacam-se: o aumento das perdas de N por volatilização, particularmente quando são aplicados à superfície do solo resíduos ricos em N mineral ou N orgânico facilmente mineralizável; o aumento do potencial de desnitrificação, uma vez que são uma fonte de carbono disponível; o aumento das emissões de N_2O e NO_x devido principalmente à retenção de humidade do solo (Kool et al., 2011); e o aumento da lixiviação de nitratos, a partir de resíduos orgânicos com um potencial elevado de mineralização, especialmente em zonas de regime mais húmidos. A Diretiva dos Nitratos (Diretiva 91/676/CEE) estabeleceu para as zonas vulneráveis, uma aplicação limite de $170 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para os estrumes animais, mas a utilização de outros resíduos orgânicos na agricultura não está claramente regulada por esta diretiva.

Apesar de todas estas limitações e da necessidade de uma utilização mais eficiente destes recursos, não existe uma metodologia generalizada e precisa para a previsão do azoto mineral obtido pela mineralização dos resíduos orgânicos. Os métodos químicos, capazes de caraterizar os resíduos e de quantificar frações de N que se correlacionem com o N mineralizado (Safarzadeh et al., 2010) e os métodos de incubação de curta duração, em condições de aerobiose ou anaerobiose, têm sido muito utilizados, uma vez que demonstraram potencial de correlação com os estudos de campo, estufa e outras incubações de longa duração (Bordoloi et al., 2013). Uma vez que os processos de mineralização – imobilização de N são, sobretudo, influenciados pela composição química inicial dos materiais orgânicos, é fundamental conhecer quais as caraterísticas mais determinantes, que poderão ser usadas na previsão daqueles processos. Também a mineralização ocorrida nas incubações de curta duração, por assentarem na dinâmica das frações mais lábeis, poderão ser um bom indicador da mineralização de curto/médio prazo, que deverá ser contabilizada nos processos de fertilização. As frações mais estáveis não serão tão afetadas pela aplicação dos resíduos, contando sobretudo para uma fração mais estrutural da matéria orgânica do solo (Stumpe et al., 2012). Estes métodos têm sido utilizados, quer como indicadores da disponibilidade de azoto para as plantas, quer como métodos de referência para métodos químicos, tendo como principais vantagens o facto de serem mais simples, rápidos e com menores custos associados.

1.2 - Objetivos

Tendo em consideração os aspetos referidos anteriormente, partiu-se da hipótese de trabalho que os parâmetros da composição química inicial dos resíduos aplicados ao solo, não isoladamente, mas em conjunto, afetam o potencial de mineralização do N orgânico. Para isso, utilizaram-se vinte e oito resíduos orgânicos, exemplificativos da diversidade de resíduos a nível nacional, e desenvolveu-se o trabalho experimental com os seguintes objetivos específicos:

- comparar a mineralização líquida aparente produzida, em incubações de curta duração, com as caraterísticas iniciais dos resíduos, desenvolvendo um método simples e rápido que sirva como indicador do potencial de mineralização do N orgânico dos resíduos;
- avaliar se o método de extração química com KCl 2M aplicado diretamente aos resíduos orgânicos, extrai frações minerais e orgânicas com significado biológico e indicativas do processo de mineralização;

-
- avaliar se a utilização de uma membrana fixadora de N-NH_3 pode melhorar a coerência e a homogeneidade dos resultados das incubações em sistemas aberto face ao sistema fechado;
 - agrupar os resíduos por classes de potencial de mineralização, tendo em conta a sua composição química inicial e a mineralização em incubações de referência de curta duração;
 - testar uma árvore de decisão, como ferramenta de suporte à decisão, para a aplicação dos resíduos ao solo e consequente saldo de mineralização de azoto.

1.3 - Organização da tese

O trabalho escrito está estruturado em 5 capítulos, correspondendo este capítulo 1 à introdução com a justificação do tema, a hipótese de trabalho, os objetivos e a organização da tese. A revisão bibliográfica, desenvolvida ao longo do capítulo 2, está dividida em quatro secções, com o estado do conhecimento da área em que o estudo se situa. Na primeira secção faz-se uma breve referência à importância do azoto e nas duas seguintes aborda-se o tipo de resíduos orgânicos, os principais impactos quando aplicados ao solo e os processos de decomposição e mineralização de N a partir destes. Na última secção é dado maior destaque aos métodos de previsão da mineralização do N orgânico a partir dos resíduos. No capítulo 3 são apresentados os materiais e as metodologias empregues na parte experimental deste trabalho, onde se incluem as metodologias utilizadas na caracterização dos resíduos e ainda a descrição das incubações e as condições em que decorreram.

O capítulo 4, de resultados e discussão, está subdividido em seis secções. Na primeira secção, apresentam-se e discutem-se os resultados da caracterização inicial de todos os resíduos. Na segunda secção, faz-se a caracterização dos resíduos pelo método de $\text{KCl } 2M$ diretamente nos resíduos orgânicos. Nas três secções seguintes são discutidos os resultados das incubações de curta duração, aeróbio, em suspensão aquosa e em suspensão com tampão fosfato, e são estudadas as relações destes métodos com os parâmetros químicos obtidos nas duas primeiras secções. Na última secção, efetuou-se a validação de uma árvore de decisão, parametrizada por Lashermes et al. (2010), onde se efetuou um agrupamento dos resíduos com base no seu potencial de mineralização de N orgânico. Finalmente, o último capítulo respeita às conclusões gerais decorrentes dos resultados obtidos.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Importância do azoto

Durante o século XX, as atividades humanas geraram um enorme impacto no ciclo global do azoto (N), principalmente pela produção de espécies de N reativas através do desenvolvimento do processo Haber-Bosch (redução do N_2 a NH_4^+), para a produção de fertilizantes e matéria prima para a indústria, bem como pela utilização de combustíveis fósseis e pela fixação biológica de N pelas culturas (Ciais et al., 2013; Stein e Klotz, 2016). Em 2008, estas fontes antropogénicas contribuíram com o dobro da taxa natural de fixação de N terrestre e forneceram cerca de 45% do total de azoto reativo produzido anualmente na Terra (Galloway et al., 2008). As questões mais relevantes sobre os impactos globais da perturbação antropogénica do ciclo do azoto são as interações com o ciclo de carbono e os efeitos no sequestro de carbono, os efeitos do aumento das formas reativas de N no efeito estufa, nos seres humanos e nos ecossistemas (saúde, biodiversidade, eutrofização, etc.) (Sutton et al., 2011).

O azoto é um nutriente essencial para todos os organismos e, como componente crítico das proteínas, é fundamental para as estruturas e processos bioquímicos que definem a vida (Canfield et al., 2010). Apesar de ser quarto elemento mais abundante na biomassa celular e o elemento mais abundante na atmosfera, onde o N_2 representa cerca de 79% da totalidade dos gases presentes, é o elemento mais limitante no desenvolvimento das plantas, quer em ecossistemas naturais quer em solos agrícolas, não só pelas grandes quantidades que as plantas

necessitam, como também pela elevada mobilidade do anião nitrato (NO_3^-) (Stein e Klotz, 2016).

Por ser normalmente limitante, o N é um elemento chave na nutrição mineral das plantas e, por isso, o elemento aplicado em maiores quantidades como fertilizante. O facto de a aplicação de azoto ter um efeito marcado no desenvolvimento vegetativo e na produção das culturas, faz com que haja alguma tendência para a aplicação excessiva deste elemento, o que não é apenas economicamente dispendioso, mas também inicia uma cascata de impactos ambientais em grande escala (Galloway et al., 2008).

O azoto no solo é caracterizado por diversas transformações que envolvem as formas inorgânicas e as formas orgânicas. No solo, as formas orgânicas de N representam 95 a 98% do N total em que predominam os aminoácidos, as proteínas, açúcares e compostos húmicos que não são absorvidas pelas plantas, com exceção de moléculas solúveis (Santos, 2015). O azoto inorgânico no solo representa cerca de 2 a 5% do N total, sendo normalmente absorvido pelas plantas e pelos microrganismos na forma de ião nitrato e ião amónio (Rigby et al., 2016). Em solos ácidos, alagados e a reduzidas temperaturas, o ião amónio prevalece sobre o ião nitrato, devido há maior lentidão da nitrificação nestas condições, uma vez que os microrganismos nitrificantes são mais sensíveis a estas condições ambientais do que os amonificantes (Carneiro, 2010; Varennes, 2006). Ao longo do ciclo cultural, as concentrações do ião nitrato no solo diminuem, pois é absorvido pelas plantas e perdido por lixiviação; já o ião amónio forma-se, gradualmente, através da mineralização dos compostos orgânicos. Assim, em solos ácidos, frios ou fases mais avançadas do ciclo cultural, as plantas ficam diretamente dependentes da disponibilidade do ião amónio (Varennes, 2006).

Uma das formas mais correta da gestão da fertilização azotada e de compensar as perdas de matéria orgânica por mineralização, é o recurso à aplicação de resíduos orgânicos (Cabral et al., 1998). A utilização de resíduos orgânicos, como principal fonte de nutrientes para as plantas, está ligada à Agricultura desde o seu início. Até à adoção do modelo de produção, decorrente da revolução verde, nos anos cinquenta do século passado, a aplicação de resíduos orgânicos era considerada como a base da fertilização. Mais recentemente, o crescimento da agricultura biológica incentivou a procura por novos fertilizantes orgânicos como alternativa à aplicação de fertilizantes de síntese.

2.2 - Aplicação de resíduos orgânicos ao solo

Os resíduos orgânicos (RO) com maior interesse para aplicar ao solo, pelas elevadas quantidades produzidas e pela sua composição, são os provenientes da agricultura e pecuária (estrumes, chorumes e resíduos vegetais), da indústria agroalimentar e das residências (resíduos sólidos urbanos) (Gonçalves, 2005; Westerman e Bicudo, 2005).

A valorização agrícola dos resíduos orgânicos é, quer do ponto de vista ambiental quer económico, a melhor técnica disponível para a deposição destes resíduos, uma vez que qualquer outro destino não aproveita os seus constituintes: estes resíduos apresentam um valor fertilizante elevado, a matéria orgânica presente nestes resíduos pode melhorar as propriedades do solo e ainda porque estes fertilizantes orgânicos têm condições para serem mais baratos que os adubos minerais normalmente utilizados. Estes aspetos tornam a valorização agrícola uma prioridade, em termos da gestão de resíduos. Comparativamente a outros destinos finais, apresenta impactos ambientais negativos menores, desde que os resíduos a aplicar cumpram as limitações legais, nomeadamente, as impostas pela Portaria nº631/2009 de 9 de junho, sobre a gestão dos efluentes pecuários, e a Portaria nº259/2012 de 28 de agosto com o programa de ação para as zonas vulneráveis de Portugal.

A aplicação aos solos destes RO tem um efeito positivo nas suas propriedades físicas, nomeadamente na agregação, na retenção de humidade e na densidade, no aumento do N, na reciclagem de nutrientes e nas propriedades biológicas, tais como as atividades microbiana e enzimática (Belo et al., 2012). Para além devolver ao solo os nutrientes essenciais para as culturas, a aplicação de resíduos orgânicos também contribui para o armazenamento de carbono na forma orgânica e devolve aos solos matéria orgânica, aspeto que é de extrema importância, particularmente nas áreas agrícolas mediterrânicas, onde o declínio da matéria orgânica tem sido acompanhado de uma redução da fertilidade do solo (Alvarenga et al., 2017). A depleção da matéria orgânica do solo, associada à intensificação das práticas agrícolas, é atualmente considerada uma das maiores ameaças ambientais na União Europeia (UE), uma vez que a degradação dos solos tem fortes impactos noutros domínios, tais como a água, saúde humana, alterações climáticas, proteção da biodiversidade e segurança alimentar (Cayuela et al., 2009; Triberti et al., 2016).

No caso de Portugal, como nos restantes países do Mediterrâneo, um clima caracterizado por verões quentes e invernos suaves, sempre que a humidade do solo não seja limitante, oferece condições favoráveis para a mineralização da matéria orgânica do solo,

levando ao empobrecimento da maioria dos solos nacionais. Para este depauperamento têm contribuído, também, algumas práticas agrícolas, como a ausência sistemática da incorporação no solo de corretivos orgânicos, a monocultura em detrimento das rotações (Montemurro et al., 2015), a redução das áreas arborizadas, a excessiva mobilização do solo e a retirada dos resíduos das culturas, quer para venda (palhas) quer utilização energética (Gonçalves, 2005).

Apesar da utilização de resíduos orgânicos na agricultura ter inúmeros benefícios, ainda existem alguns fatores que limitam significativamente a otimização da sua valorização agrícola. Essas limitações incluem: desequilíbrios regionais de nutrientes (por exemplo, terras insuficientes na exploração para aplicar nutrientes produzidos pelos animais da exploração); desequilíbrio de nutrientes em comparação com as necessidades da cultura; a concentração de nutrientes relativamente baixa em comparação com fertilizantes de síntese; a variabilidade no teor de nutrientes; dificuldade em determinar o teor de nutrientes e prever a sua disponibilidade para as plantas de forma expedita; o volume dos resíduos orgânicos, tornando o seu transporte e distribuição mais difícil; possível transferência de sementes de infestantes; cumprimento dos regulamentos ambientais sobre as quantidades e métodos de aplicação (Westerman e Bicudo, 2005).

Na gestão dos resíduos orgânicos, um dos problemas atuais deriva da sua produção em grandes quantidades em locais nem sempre adequados à sua aplicação e com grande heterogeneidade na sua composição (Macías et al., 2011). A separação entre agricultura e pecuária, bem como a sua intensificação e concentração em determinadas áreas, coloca problemas de falta de áreas agrícolas capazes de absorver os resíduos orgânicos produzidos. Por outro lado, nas áreas de agricultura intensiva, onde se tem verificado uma diminuição da aplicação de corretivos orgânicos, existe um *deficit* de matéria orgânica que é necessário colmatar (Báscones et al., 2016; Pereira, 2005; Petersen et al., 2007). Em consonância com os princípios da economia circular, a transformação destes resíduos em novas matérias primas com valor e a utilização racional do seu potencial fertilizante para os solos, poderá contribuir para a redução da poluição das águas superficiais e subterrâneas, para a redução das emissões de gases com efeito estufa e para a economia de fertilizantes inorgânicos (Schoumans et al., 2015; Velthof et al., 2014).

A variabilidade na composição, tal como a complexidade da transformação do N orgânico destes resíduos, torna difícil prever a libertação de N mineral e a sincronização desta com as necessidades das culturas. Esta previsão da quantidade de N mineralizado é essencial

para o desenvolvimento de práticas que maximizem o uso eficiente do N e minimizem os impactos adversos deste elemento no ambiente, conduzindo ao uso racional de cada resíduo (Westerman e Bicudo, 2005). Acresce que a previsão expedita da mineralização do N poderá promover o pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduos, como forma de consolidar a valorização dos resíduos, com vantagens para os vários agentes económicos, bem como estimular o aproveitamento de resíduos específicos com elevado potencial de valorização.

Depois de aplicados ao solo, a dinâmica do N dos resíduos é complexa. O N orgânico, presente em diversas formas, precisa ser mineralizado pelos microrganismos para dar origem às formas de N absorvidas pelas plantas (N-NH_4^+ e N-NO_3^-). Contudo, a taxa de mineralização e de nitrificação do N varia de um resíduo para outro, devido às diferentes formas de N encontradas no resíduo, à dependência da sua composição química e, ainda, à interação do material orgânico com o solo. Estas formas podem ser relativamente lábeis, de transformação rápida, ou moléculas bastante complexas e recalcitrantes, de transformação lenta, havendo um contínuo gradiente entre estes dois extremos. Ao mesmo tempo que parte do N orgânico é mineralizado, outra parte pode passar por transformações que aumentam a sua estabilidade no solo, por proteção física das moléculas na fração argila ou sofrendo imobilização por microrganismos para formar tecido microbiano. Desta forma, a velocidade de mineralização das diferentes formas do N, contidas nos RO, pode variar de dias a anos.

Se se entender por qualidade de um corretivo orgânico, a capacidade que esse corretivo apresenta em fornecer húmus ao solo, então um corretivo orgânico será tanto melhor quanto mais compostos humificados (e menos resíduos frescos ou ainda em decomposição) apresentar (Coutinho, 2007). Exemplos de corretivos orgânicos com uma elevada percentagem de constituintes frescos são as siderações, os dejetos de animais sem qualquer tratamento e o chorume. Pelo contrário, o estrume maturado e os compostados são exemplos de corretivos orgânicos com uma significativa quantidade de compostos humificados. Estas diferenças devem-se ao facto de que, durante o processo de maturação e de compostagem, os resíduos frescos, inicialmente presentes, são alterados pela atividade microbiana e transformados em compostos humificados (Coutinho, 2007).

Nos RO, o azoto pode estar presente nas formas de N-NH_4^+ , N-NO_3^- e N-ureico, comumente referidos como N mineral, e na forma de N orgânico, constituído por proteínas, quitinas, açúcares aminados e ácidos nucleicos. São os chorumes e os estrumes de aviário que apresentam maiores teores de N mineral (35-70% do N total na forma de NH_4^+)

comparativamente aos estrumes (10-25% do N total) (Menzi et al., 2002). Quando as condições de armazenamento dos resíduos são aeróbias, podem originar-se nitratos, por ação das bactérias nitrificantes, podendo a presença de nitratos servir como um indicador das condições e do tempo de armazenamento dos resíduos.

Como N disponível para as culturas consideram-se o N mineral e o N orgânico facilmente mineralizável, descontando a imobilização e as perdas de N (NH_3 , N_2O , NO e NO_3^- lixiviado e arrastado) após a aplicação dos resíduos ao solo, que dependem da técnica de aplicação, momento da aplicação, condições climáticas e tipo de solo (Webb et al., 2012).

2.2.1 - Tipos de resíduos orgânicos aplicados ao solo

Sem pretender fazer uma enumeração exaustiva, os RO podem agrupar-se em categorias, consoante a sua origem e/ou tratamento, por: resíduos vegetais, resíduos de pecuária, resíduos de agroindústrias e compostados de diversos tipos de resíduos (Báscones et al., 2016). Todavia, existe um grande número de resíduos orgânicos que são aplicados ao solo com características físicas, composição química e bioquímica com variabilidade muito acentuada, em que a categorização por origem pode não refletir características e comportamentos semelhantes.

2.2.1.1 - Resíduos de pecuária

Os sistemas de gestão de resíduos de pecuária podem alterar substancialmente a sua produção e composição, quer devido à diluição dos excrementos com maiores ou menores quantidades de água de lavagem, quer devido à incorporação de palhas, restos da alimentação e solo. Por isso, no presente estudo entendeu-se separar os resíduos provenientes da pecuária em estrumes tradicionais e resíduos de agropecuária não estabilizados, como é o caso do chorume, dejetos e fração sólida de chorumes.

A produção intensiva de suínos, bovinos e de aves, resulta na produção de grandes volumes de resíduos normalmente em modos de produção sem solo suficiente para a aplicação destes resíduos. Nos países industrializados, os sistemas de produção animal, devido à globalização dos mercados agrícolas e ao aumento da competitividade, sofreram especialização e aumento da dimensão das explorações (Sørensen et al., 2006). Em Portugal, a tendência dos últimos anos tem sido de progressiva especialização das explorações, uma constante diferenciação na sua orientação produtiva e a prevalência da estabulação.

No ano de 2017 em Portugal, o efetivo bovino e suíno era de cerca de 4 milhões de cabeças (INE, 2018) (quadro 2.1). A maior parte das explorações de ovinos e caprinos são à base da utilização de zonas de pastoreio, em regime extensivo, pelo que grande parte das dejeções se integram nessas mesmas zonas de pastoreio (Báscones et al., 2016). No quadro 2.1 apresentam-se, em detalhe, o efetivo pecuário de Portugal no ano de 2017, o tipo de efluente pecuário e as quantidades de estrumes ou chorumes produzidos, calculados com base na quantidade de efluente produzido por animal, consoante a informação constante no anexo V da Portaria nº259/2012 de 28 de agosto.

Quadro 2.1 – Efetivo pecuário e quantidade de estrume ou chorume produzido por bovinos, suínos, ovinos, caprinos, equinos e aves em Portugal no ano de 2017.

Espécie pecuária /tipo de animal		Efetivo pecuário ⁽¹⁾ (1000 cabeças)	Efluente pecuário	Quantidade de estrumes e de chorumes produzidos ⁽²⁾ (t/animal ou m ³)	Quantidade de estrume ou chorume produzido (Mt/ano)
Bovinos	< 1 ano	515	Estrume	2,2	1133
	1 a 2 anos	255	Estrume	7,0	1785
			Chorume	8,0	2040
	+ de 2 anos	662	Estrume	14,0	9268
			Chorume	15,5	10261
	Vacas leiteiras	239	Estrume	21,0	5019
Suínos	Porcos de engorda	1180	Chorume	23,0	5497
			Estrume	1,2	1416
	Porcas reprodutoras	242	Estrume	1,6	1888
			Chorume	3,4	823
	Leitões	743	Estrume	6,0	1452
			Chorume	0,5	372
Ovinos	Ovinos de carne	2225	Chorume	0,8	594
Caprinos	Caprinos de carne	340	Estrume	1,7	3783
Equinos	> 24 meses		Estrume	1,7	578
			fresco	12,0	
Aves	Poedeiras	5297	Estrume	8,0	
			curtido		
	Frangos carne	195329	Excrementos	0,027	143
			Estrume	0,008	1563

⁽¹⁾ Fonte: INE (2018); ⁽²⁾ Fonte: Portaria nº 259, 2012.

Estrumes tradicionais

Os estrumes de animais foram historicamente considerados benéficos para o solo, uma vez que são fertilizantes eficazes e uma fonte de matéria orgânica que melhora as características físicas do solo e o seu enriquecimento em húmus (Báscones et al., 2016).

Os estrumes tradicionais são o produto da fermentação de um material orgânico, geralmente palhas e os restos da alimentação, usado na cama dos animais, com os seus

excrementos (Báscones et al., 2016; Christensen e Sommer, 2013). A sua composição vai depender da natureza da cama e do animal e do tempo e tipo de fermentação do resíduo durante o armazenamento. Assim, a composição mineral dos estrumes tradicionais é caracterizada por ser muito heterogênea, uma vez que se trata de uma mistura de materiais ricos em matéria orgânica e com baixo teor de elementos minerais (quadro 2.2). Nas explorações pecuárias, entre 5 e 45% do N proveniente das proteínas das plantas é transformado em proteína animal, dependendo do animal e do sistema de exploração. Os restantes 55 – 95% do N são excretados em formas orgânicas (Jensen e Sommer, 2013).

Quadro 2.2 – Teores de matéria orgânica (MO) e N total (N_{tot}) nos estrumes das principais espécies pecuárias (Thibaut, 1997; Santos, 2015; Portaria nº 259, 2012).

Espécies pecuárias	MO (g kg ⁻¹)	N_{tot} (g kg ⁻¹)
Bovino de leite	175	5,3
Bovino de carne	155	5,4
Ovinos/Caprinos	200	8,0
Equinos	300	4,4

A nível mundial, a maior parte dos estrumes são aplicados ao solo (Goss et al., 2013), sendo que do total de estrumes produzidos, cerca de 66% é produzido em explorações mistas e intensivas, 20% em sistema de pastoreio e cerca de 14% termina fora do sistema agrícola (estrume não usado ou usado como combustível ou material de construção) (Beusen et al., 2008). Nas explorações mistas e sem terra, cerca de 62% do estrume é recolhido em sistemas de armazenamento e 38% é excretado nos pastos. No sistema de pastoreio, cerca de 94% do total dos dejetos fica nas pastagens (Beusen et al., 2008).

De acordo com um inquérito efetuado em vários países europeus sobre a produção de estrumes (Menzi et al., 2002), não existe um consenso sobre a tendência na produção deste tipo de resíduo. No Reino Unido (para os suínos), Suíça, Alemanha, Noruega e Áustria (para os bovinos) prevê-se uma importância crescente dos estrumes face aos chorumes, por questões relacionadas com a pressão dos consumidores e com o bem-estar animal. Em Itália, apontam-se vantagens dos estrumes em relação aos chorumes, devido ao manuseamento e ao armazenamento serem mais fáceis e a regulamentação menos exigente. No entanto, em países como a Holanda, Suécia, Finlândia e Áustria (para os suínos), a tendência apontada é decrescente, porque atribuem menos problemas ambientais ao correto espalhamento dos chorumes. O mesmo estudo refere que outro dos motivos para a diminuição na produção de

estrumes se deve à tendência de desaparecimento dos pequenos produtores onde, tradicionalmente, este tipo de resíduo é predominante.

Como referido anteriormente, uma das principais características dos estrumes tradicionais é a variabilidade em termos de características que dependem de muitos fatores (espécie animal, fase de produção, gestão da exploração, etc.), o que torna difícil estimar o valor fertilizante destes resíduos com precisão. Para uma aplicação sustentável destes resíduos, o objetivo passará por ajustar a dose a aplicar ao solo, em função das características e disponibilização de nutrientes. O problema surge quando os métodos tradicionais de laboratório são morosos e dispendiosos na obtenção de resultados, pelo que é fundamental dispor-se de métodos mais rápidos e simples capazes de serem um suporte efetivo à decisão.

Resíduos de agropecuária não estabilizados

Dejetos

As dejeções sólidas são formadas por frações não digeridas de alimentos, juntamente com constituintes de origem interna, como sucos digestivos, células epiteliais, microrganismos e os produtos da sua atividade. As frações não digeridas de alimentos são formadas por tecidos lenhificados, epiderme incrustadas de cutina, se o animal consome palhas, ou por fragmentos de parênquima, se consome alimentos menos fibrosos. Contem ainda glúcidos como a lenhina, celulose, lenhinho-celulose e hemicelulose, juntamente com aminoácidos e polipeptídeos não digeridos (Báscones et al., 2016). No caso da urina, imediatamente após a sua excreção, a enzima urease dá início ao processo de mineralização, cujos produtos principais são NH_4^+ , HCO_3^- e OH^- . Os dois últimos iões aumentam o pH, o que altera o balanço entre NH_4^+ e NH_3 na solução, podendo levar à libertação de NH_3 para a atmosfera. No quadro 2.3 apresenta-se a composição das fezes e urina de várias espécies pecuárias.

Quadro 2.3 – Composição das fezes e urina de vários animais. Os valores apresentados são intervalos de valores observados na literatura (Oenema et al., 2008).

Espécies pecuárias	MS (g kg ⁻¹)	N total (g kg ⁻¹) MF	Ureia (%N _{total})	Ácido úrico (% N _{total})	Proteína-N (% N _{total})	NH ₄ ⁺ (%N _{total})
Vacas leiteiras						
Fezes	100-175	10-17	0	0	90-95	1-4
Urina	30-40	4-10	60-95	0-2	0	1
Porcos de engorda						
Fezes	200-300	7-15	0		90-95	1-7
Urina	10-50	2-10	30-90		10-20	5-65
Galinhas poedeiras	200-300	10-20	5-8	35-50	30-50	6-8

MS – matéria seca; MF – matéria fresca

No caso dos aviários, os dejetos são diluídos com material das camas no caso das explorações de engorda; nas explorações de produção de ovos, os resíduos são apenas constituídos por excrementos, algumas penas, ovos partidos e restos de rações. Acresce que, a dieta dos animais de explorações de produção de ovos é enriquecida em cálcio, sob a forma de carbonatos e fosfatos de cálcio, aumentando bastante o teor em fósforo destes materiais (Santos, 2015).

As elevadas quantidades de macronutrientes principais destes resíduos conferem-lhe interesse fertilizante. O N total nos dejetos de aves é muito superior ao dos dejetos das restantes espécies pecuárias. É de destacar a importância do N orgânico (principalmente na forma de ácido úrico) (quadro 2.3), que constitui uma reserva de N mineralizável a curto prazo. No entanto, em consequência da elevada riqueza de azoto na forma de ureia, juntamente com os elevados valores de pH dos resíduos, deverá ser dada atenção à forma e épocas de aplicação, para que não ocorra emissão de NH_3 para a atmosfera.

Chorumes

Os chorumes são fezes e urina produzidas nos estábulos dos animais, normalmente misturadas com o material empregue na cama (se existente), restos de rações e água de limpeza, com um teor de matéria seca entre 1 e 10% (Pain e Menzi, 2003). O chorume é essencialmente constituído por uma mistura de dejetos sólidos e líquidos com restos de rações que, ao ser adicionado ao solo, se separa em duas fases: uma fase líquida que penetra facilmente no solo e se desloca em profundidade e uma fase sólida, que permanece na superfície do solo. Cada uma destas fases tem determinadas características, das quais vai depender o seu comportamento fertilizante. A fase líquida, rica em N solúvel, contém a maior parte do N inorgânico, sendo a responsável pelo valor fertilizante do chorume a curto prazo. A fase sólida concentra a maior parte do N e do fósforo (P) orgânicos de mineralização lenta, sendo a responsável pela libertação de N a médio e longo prazo (Fangueiro et al., 2012).

Com o objetivo de aumentar a capacidade de armazenamento e melhorar o manuseamento dos chorumes de bovinos e suínos, recorre-se frequentemente à separação sólidos-líquidos, da qual resulta uma fração sólida, rica em nutrientes e matéria orgânica, e uma fração líquida, com 1% a 6% de matéria seca, rica em azoto solúvel (Fangueiro et al., 2012; Hjorth et al., 2011). O fracionamento dos chorumes em partículas de diferentes dimensões, por crivagem, sedimentação ou centrifugação, resulta em partículas com diferente composição orgânica e taxa de mineralização. Como referido anteriormente, as partículas finas contêm

compostos orgânicos com baixa razão C/N, rapidamente decompostos no solo, enquanto as partículas de maiores dimensões têm maior razão C/N e são mais lentamente decompostas no solo (Fangueiro et al., 2014).

Na maioria das explorações, o chorume é armazenado em fossas de retenção por um período que não ultrapassa os 4 a 6 meses e é, posteriormente, aplicado sem tratamento aos solos agrícolas (Pereira, 2005). Nos períodos de armazenamento dos chorumes, a deposição dos materiais em suspensão pode resultar em estratos de composições diferente: (i) na base, sedimentos ricos em matéria seca, matéria orgânica, azoto e fósforo orgânico; (ii) na fração intermédia, líquida, que ocupa o maior volume, elementos minerais solúveis, como a N amoniacal e o potássio; (iii) a camada superficial formada por fibra da alimentação, não digerida que sofre um processo de dessecação. Quando esta estratificação ocorre em condições de anaerobiose, a matéria orgânica converte-se em compostos de carbono de baixo peso molecular, maioritariamente ácidos orgânicos, liberta-se CH_4 e a degradação das proteínas pode resultar na formação de H_2S . A formação de ácidos gordos voláteis, uma fonte de carbono facilmente disponível para os microrganismos, leva a uma redução no pH.

O chorume, por se tratar de um produto de reação alcalina, em que a maior parte do N está na forma NH_4^+ , pode originar perdas de N por formação do NH_3 . Dada a sua composição e valor de pH seria de esperar que estes resíduos contribuíssem para o aumento do pH do solo. Porém, a rapidez de libertação do N da fração sólida de chorume e consequente aumento da nitrificação, contrariam este efeito, tendo uma reação menos alcalinizante que outros resíduos aplicados ao solo (Santos, 2015). Para além do NH_4^+ , também a salinidade do chorume constituirá um fator determinante da quantidade a aplicar.

Fração sólida de chorumes

A separação de sólidos-líquidos, faz parte dos denominados processos de pré-tratamento dos resíduos e, tal como já referido para os chorumes, é uma operação que consiste na remoção de matéria orgânica e inorgânica contida nos chorumes (Pereira, 2005). Desta separação, resulta uma fração sólida, com teor mais elevado de matéria seca, rica em fósforo e matéria orgânica que pode ser utilizada como fertilizante ou corretivo orgânico dos solos (Fangueiro et al., 2012), quer diretamente, quer após compostagem.

Uma das vantagens da separação sólido-líquido é a diminuição do volume da fração sólida obtida, em relação ao resíduo sem tratar, facilitando a sua gestão posterior, quer para a

aplicação, quer para o transporte para outras explorações que necessitem de corretivos orgânicos (Báscones et al., 2016; Møller et al., 2000).

Relativamente aos teores de N, aproximadamente 70% do N total no chorume está dissolvido, principalmente na forma de amónio e, por esse motivo, a separação de fases não elimina o N amoniacal. No chorume de bovino, do N que não está dissolvido, mais de 80% encontra-se nas frações com dimensão inferior a 125 µm (Meyer et al., 2007), enquanto que no chorume de suínos, mais de 70% do N não dissolvido encontra-se nas frações de 0,45 – 250 µm (Masse et al., 2005).

2.2.1.2 - Resíduos vegetais

Resíduos de culturas

No sentido estritamente produtivo, como resíduo de cultura pode considerar-se a fração de material vegetal não incluída na colheita, quer sejam as partes habitualmente não aproveitadas no sentido comercial, quer sejam aquelas que não alcançam a qualidade exigida por motivos intrínsecos ou extrínsecos (doenças, carências nutricionais, etc.) (Garcia et al., 2014). Nesta categoria de resíduos, incluem-se os caules, raízes, folhas e frutos não aproveitados, bem como palhas de leguminosas e cereais, que podem ter como destino a incorporação ao solo, a utilização no setor da pecuária ou o aproveitamento energético, preferencialmente depois de serem submetidas a diversos tratamentos de valorização (Bentsen et al., 2014).

Segundo os dados da FAOSTAT, sobre os rendimentos e produção total anual de resíduos de 12 das principais culturas da União Europeia, estima-se que entre 2002-2011, cerca de um terço (122 Mton/ano) tenha sido incorporado no solo; o restante material foi utilizado na alimentação e cama dos animais, produção de cogumelos e várias utilizações em horticultura (Searle e Malins, 2013).

A partir dos dados da produção das diferentes culturas, pode-se calcular a quantidade de resíduos vegetais gerados, tendo em atenção os valores da relação produto-resíduo (RPR) recomendados na bibliografia (Bentsen et al., 2014; Garcia et al., 2014; Ronzon e Piotrowski, 2017). No quadro 2.4 é possível observar a estimativa de produção dos resíduos das culturas do centeio (*Secale cereale* L.), milho (*Zea mays* L.) e batateira (*Solanum tuberosum* L.), em Portugal, no ano agrícola de 2017 (INE, 2018).

Quadro 2.4 – Estimativa da produção de resíduos das culturas do centeio, milho e batata em Portugal, no ano de 2017, com base na função para a estimativa da relação produto-resíduo (RPR) de Bentsen et al. (2014).

Cultura	Função para a estimativa da RPR (x =produção em t/ha)	Produção (t)*	Superfície (ha)*	Estimativa da produção de resíduos (t)
Ano de 2017				
Centeio	$1,880 \cdot \exp(-0,120 \cdot x)$	14 439	16 249	27 460
Milho para grão	$2,656 \cdot \exp(-0,103 \cdot x)$	745 123	86 520	94 648
Batata	$1,916 \cdot \exp(-0,108 \cdot x)$	515 030	23 735	4 365

*Fonte: INE, 2018

O principal resíduo dos cereais de inverno (trigo, cevada, centeio e aveia) é a palha, com as quantidades a variar segundo as diferentes espécies, variedades, tipo de cultura e nível de fertilização. A maioria dos componentes da palha de cereais estão associados com a parede vegetal, com um valor médio de 72% de fibra em detergente neutro, distribuída em 38% de celulose, 25% de hemicelulose, 8% de lenhina e 0,2% de cutina e um baixo teor em proteína bruta (3,4%) (Garcia et al., 2014).

A cultura do milho produz uma grande quantidade de biomassa, da qual apenas 50% se utiliza em forma de grão. A restante biomassa corresponde a diversas estruturas da planta tais como o caule, folhas, raízes, maçaroca entre outros, que podem ou não ser considerados resíduos, conforme seja milho para grão ou milho para silagem. Tradicionalmente, os restos da cultura são incorporados ao solo como fonte de matéria orgânica e nutrientes e, como alternativa, a sua incorporação nas dietas dos animais, diretamente ou através da silagem.

A nível mundial, a área dedicada à cultura da batata é muito extensa, existindo numerosas variedades que se adaptam às diferentes condições climáticas (Rodrigues, 2018). Para facilitar a colheita, a folhagem da planta é eliminada entre três a cinco semanas antes da colheita dos tubérculos, quer por via mecânica, térmica ou química. A proporção de cada parte da batateira é de 50% de tubérculos e 50% de raízes e parte aérea (peso fresco). A quantidade de parte aérea e raízes que se eliminam durante a cultura da batateira varia entre 8-10 toneladas por hectare em matéria seca ou 30-40 toneladas em matéria fresca. As raízes têm um baixo teor de proteína, gordura e fibra e alto teor em hidratos de carbono, enquanto a parte aérea tem menor teor de hidratos de carbono, mas maior teor de proteína e fibras (Garcia et al., 2014).

A composição bioquímica ou parâmetros de qualidade, como a concentração total de N, lenhina, polifenóis, relação C/N, relação lenhina/azoto, polifenóis/azoto, são considerados indicadores úteis que controlam a decomposição e mineralização do N dos resíduos adicionados

(Abera et al., 2012; Nakhone e Tabatabai, 2008; Vahdat et al., 2011). No entanto, não foi ainda claramente estabelecido quais dessas variáveis se correlacionam melhor com a mineralização do N dos resíduos vegetais (Nakhone e Tabatabai, 2008), nem encontrado um método expedito para a previsão da mineralização, que permita atingir os máximos benefícios em termos de taxa, tempo e quantidade de N disponibilizado para as culturas (Abbasi et al., 2015).

Folhadas

As folhadas estudadas neste trabalho, de macieira (*Malus domestica* L.), de laranjeira (*Citrus sinensis* L.), de castanheiro (*Castanea sativa* Miller) e de oliveira (*Olea europaea* L.), representam algumas das mais importantes culturas permanentes em Portugal (INE, 2018). Em 2017, a área plantada de macieira era de cerca de 15 mil hectares, de laranjeira 17 mil hectares, de castanheiros 37 mil hectares e o conjunto da produção de azeitona de mesa e de azeitona para azeite atingiu os 36 mil hectares (INE, 2017).

Nos sistemas florestais mediterrânicos as folhadas contribuem para a ciclagem de nutrientes, em particular o N, o que assume uma importância acrescida, tendo em conta a degradação da vegetação arbustiva e dos solos por frequentes fogos, por cultivo intensivo e por excesso de pastoreio (Martins et al., 2009; Neto et al., 2007).

Nos pomares de caducifólias (por exemplo, pereiras e macieiras) e nos pomares de espécies perenes (por exemplo, os citrinos e olival) todos os anos, retornam ao solo, pela senescência das folhas, frações significativas de N que, juntamente com a remobilização interna de reservas, será uma fonte importante de N para o abrolhamento na primavera seguinte (Carranca et al., 2018). Esta restituição de nutrientes é particularmente importante na fruticultura em modo de produção biológica, onde existe uma racionalização na utilização de fertilizantes minerais (Tagliavini et al., 2007). Segundo Neto et al. (2007), num trabalho sobre a decomposição *in situ* das folhas senescentes de pereira (*Pyrus communis* L.) da variedade ‘Rocha’, a mineralização do N das folhas levou à sua disponibilização no início do abrolhamento e a partir de junho, não tendo sido observada lixiviação do N. Martins et al. (2010) registaram, num intervalo de 3 anos, uma produção de folhada e ouriço de castanheiro entre 3170 a 6130 kg ha⁻¹ de matéria seca.

A quantidade de folhada produzida e a taxa de libertação de nutrientes, no decurso do processo de decomposição, condicionam em grande parte o fluxo de nutrientes para o solo. Este último processo está muito dependente da atividade biológica, a qual se encontra condicionada,

entre outros fatores, pelas condições climáticas, pela composição química e estrutural da folhada e pela disponibilidade de nutrientes no meio (Martins et al., 2009).

A decomposição das folhadas é controlada pela sua qualidade bioquímica, relação C/N, componentes solúveis em água, celulose e lenhina, e por fatores externos (Tagliavini et al., 2007). Martins et al. (2009) referem que um teor elevado em lenhina e um baixo teor em N conduz geralmente a taxa de decomposição mais lenta e a maior imobilização de N, do que folhadas com baixo teor em lenhina e elevado teor em N. Tagliavini et al. (2007) apontam a gestão da cobertura do solo como um dos fatores que pode influenciar o processo de decomposição das folhadas. Uma vez que, na maioria dos pomares, a gestão da cobertura não incluiu a mobilização do solo, a decomposição das folhadas ocorre essencialmente à superfície do solo.

Siderações

As siderações consistem no aproveitamento da vegetação espontânea ou semeada de culturas de crescimento rápido, que se cortam e enterram no local de crescimento, antes ou durante a floração, para melhoria da fertilidade do solo (Perdigão et al., 2017). Por se tratar de resíduos que se cortam antes da senescência, apresentam teor elevado de humidade e geralmente têm elevada degradabilidade (Garcia et al., 2014).

Nas culturas para sideração podem diferenciar-se a adubação verde, constituída por culturas que fixam o N atmosférico e o disponibilizam ao solo, aumentando desta forma os níveis de N no solo (Ambrosano et al., 2013), e as culturas que retêm o N do solo durante o seu ciclo vegetativo (*catch crops*) e que depois o repõem no solo, minimizando desta forma as perdas de N por lixiviação durante o período de chuvas (Askegaard e Eriksen, 2007). Apesar de se poder utilizar um número considerável de espécies para siderar, as três famílias mais utilizadas para este fim são as leguminosas, as crucíferas e as gramíneas. As leguminosas, pertencentes à família das *Fabaceae*, são das mais utilizadas dada a sua capacidade de fixar N atmosférico, favorecendo assim as culturas seguintes. As gramíneas, da família das *Poaceae*, utilizam-se na maioria das vezes, em consociação com as leguminosas, resultando numa melhor ocupação do solo e, conseqüentemente, numa incorporação de maior biomassa vegetal (Moreno, 2001).

São vários os estudos que indicam que, do ponto de vista ecológico, as misturas de leguminosas/não leguminosas são mais vantajosas, quando comparadas com as alternativas estremes, por apresentarem uma relação C/N mais equilibrada (Sainju et al., 2006; Kramberger et al., 2013) e ainda porque as leguminosas têm capacidade de fornecer N adicional à cultura

principal, enquanto as plantas não leguminosas podem reduzir os riscos de perdas de N por lixiviação (Dabney et al., 2001).

O desenvolvimento da agricultura biológica, associado ao aumento dos custos dos adubos azotados de síntese e o aumento das preocupações ambientais, têm levado à procura de estratégias para melhorar a eficiência da fertilização azotada (Kramberger et al., 2009). A utilização de siderações, em agricultura biológica, é uma técnica importante na gestão do N pois, através das suas capacidades de fixação biológica ou retenção de N, é considerada a principal fonte deste nutriente (Fowler et al., 2004). Os benefícios da realização de siderações incluem, igualmente, o incremento do teor de matéria orgânica, a melhoria das propriedades microbiológicas e físicas do solo e o teor e disponibilidade dos nutrientes para as plantas. Em condições mediterrânicas, a sideração de trevo-comum (*Trifolium pratense* L.), prévia a uma cultura de milho, aumentou a concentração de proteína no grão em 44,6%, o número de grãos por espiga em 6,3% e o rendimento da cultura em 22,1% (Tejada et al., 2008). A espécie de leguminosa utilizada é responsável, também, por diferenças no efeito das siderações: em condições mediterrânicas, um solo após o cultivo de ervilhaca (*Vicia sativa* L.) apresentou maior teor de N residual e de mineralização potencial (120 mg N kg⁻¹ de solo), maior emissão de C-CO₂ e menor imobilização N, comparativamente à fava (*Vicia faba* L.) e ao grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.) (Dalias, 2015).

Carranca et al. (2015), num trabalho de 2 anos, em condições de sequeiro, em três localidades de Portugal, com as culturas de tremocilha (*Lupinus luteus* L.), tremoceiro (*Lupinus albus* L.) e pastagem melhorada com trevo-subterrâneo (*Trifolium subterraneum* L.), registaram um total de N fixado de 31 a 39 kg N por tonelada de matéria seca, sendo que as estruturas enterradas (raízes visíveis e nódulos) foram as responsáveis por 7 a 11% do total de N₂ fixado. Para além da importância destas culturas, na melhoria da fertilidade do solo, este trabalho demonstrou igualmente a importância de contabilizar o N fixado pelas estruturas subterrâneas.

Nos últimos anos em Portugal, tem-se desenvolvido alguns trabalhos com siderações, nomeadamente no fornecimento de N para as culturas principais, na mineralização do N em incubações *in-situ* e laboratoriais de longa duração com leguminosas (Perdigão et al., 2017; Pinto et al., 2017). No entanto, ainda não há um método expedito para a previsão da mineralização, quer a partir das leguminosas estromes ou das consociações entre leguminosas e não leguminosas incorporadas ao solo.

2.2.1.3 - Resíduos agroindustriais

A indústria agroalimentar, um dos principais setores da União Europeia, gera grandes quantidades de um amplo espectro de resíduos ao longo das etapas de processamento e transformação das matérias primas no produto final. Devido à grande importância deste setor, a correta gestão e tratamento dos seus resíduos e subprodutos é de elevada importância, tanto em termos ambientais como económicos (García-Morales et al., 2015). Atualmente, as indústrias de quase todos os países tentam adaptar-se a esta realidade, modificando os seus processos, de modo a que os seus resíduos possam ser utilizados como uma matéria-prima para outras atividades. A União Europeia tem adotado políticas com o objetivo de melhorar a eficiência da utilização dos recursos e garantir que os resíduos sejam reconhecidos como recursos. Este reconhecimento, visa reduzir a dependência da União da importação de matérias-primas, facilitando a transição para uma gestão dos materiais mais sustentável e para um modelo de economia circular (Diretiva UE 2018/851 de 30 de maio de 2018).

A farinha de carne e ossos, obtida a partir do processamento dos resíduos de operações de abate e na indústria de carnes, atualmente, um dos corretivos orgânicos mais usados na Europa (Tammeorg et al., 2014), foi utilizada durante muitos anos como fonte de proteínas e minerais para a alimentação do efetivo pecuário. No entanto, o aparecimento da encefalopatia espongiforme bovina (BSE) na década de 1990, associado à alimentação dos ruminantes com farinhas contaminadas, alterou a sua forma de reutilização. Como consequência, a utilização de farinha de carne e ossos para a produção animal foi proibida no ano 2000 na União Europeia (UE, 2000) e, posteriormente, foi regulamentada a sua utilização pelo Regulamento (UE) N° 142/2011 relativas a subprodutos animais e produtos derivados não destinados ao consumo humano. A situação jurídica criou um problema de eliminação para este tipo de resíduos que passaram a ter, como principais destinos, a incineração ou a deposição em aterro. No entanto, uma vez que a farinha de carne e ossos tem um elevado teor de matéria orgânica (aproximadamente 50% C) e de nutrientes como o N (8%), o P (5%) e o Ca (10%), a sua aplicação aos solos agrícolas tornou-se uma estratégia sustentável na reciclagem destes resíduos (Chaves et al. 2014; Mondini et al, 2008). Quando aplicada ao solo, e devido à reduzida relação C/N, apresenta uma mineralização mais rápida do que muitos outros corretivos orgânicos, maior atividade microbiana (Mondini et al., 2008) e efeito positivo na produtividade das culturas (Chen et al., 2011).

As indústrias do vinho e do azeite são atividades agroindustriais dominantes nas regiões do sul da Europa. Os países mediterrânicos produzem cerca de 98% do azeite mundial, cujo total, no ano de 2011-2012, foi estimado em 3,4 milhões de toneladas (IOOC, 2012). No que respeita à produção de vinho, a produção mundial atingiu cerca de 267 milhões de hectolitros em 2016, sendo Portugal responsável por cerca de 6 milhões (OIV, 2017). A indústria vinícola produz diversos resíduos com pH baixo e alto conteúdo em compostos fenólicos resistentes à degradação biológica, destacando-se as lamas das adegas, o engaço, o bagaço e as películas (Bustamante et al., 2008a). Vários trabalhos têm procurado alternativas para minimizar o impacto ambiental e reciclar estes resíduos, constituindo a sua aplicação como corretivos orgânicos uma alternativa de utilização (Bustamante et al., 2008a; Bustamante et al., 2008b). Contudo, os efeitos negativos no solo, associados a uma imobilização líquida inicial de N, têm impedido que estes resíduos tenham uma aplicação mais ampla.

Associada à produção do azeite está a geração de grandes quantidades de resíduos originados durante o seu fabrico, nomeadamente o bagaço de azeitona e as águas ruças, que apresentam uma composição potencialmente tóxica e com efeitos nefastos para os ecossistemas quando descarregados indevidamente para o ambiente, potenciando assim graves problemas ecológicos nos países produtores deste óleo (Amaral et al., 2008). O bagaço de azeitona é um resíduo moderadamente ácido, formado por pedaços de caroço, polpa da azeitona e água de vegetação (Martins, 2016). Este contém uma quantidade de azeite residual que, não sendo possível extrair por meios físicos, é extraído por meios químicos, dando origem ao bagaço de azeitona extratado. O bagaço de azeitona é um resíduo rico em lenhina, celulose, compostos fenólicos e ácidos orgânicos (Bertran et al., 2004; Roig et al., 2005).

A valorização agronómica dos resíduos agroalimentares pode incluir a sua utilização direta, nomeadamente a alimentação animal, valorização energética e tratamentos de valorização, tais como os tratamentos biológicos onde se incluem a compostagem e a digestão anaeróbia (García-Morales et al., 2015).

2.2.1.4 - Compostados

A compostagem é um processo considerado como promotor da economia circular, pela estabilização dos resíduos orgânicos, melhorando as suas características de armazenamento, manuseamento e aplicação, e pela produção de um fertilizante que pode ser usado como corretivo do solo (Cáceres et al., 2018). Cunha-Queda (1999) refere que o processo de compostagem pode apresentar diversas vantagens: redução do volume, da massa e do teor de

humidade dos resíduos tratados, estabilização química e biológica dos materiais putrescíveis e, ainda, a obtenção de produtos com a qualidade necessária quando o seu destino é a agricultura.

Os compostos são considerados corretivos orgânicos pela elevada concentração de matéria orgânica estabilizada e uma concentração relativamente baixa de nutrientes disponíveis a curto prazo. No entanto, a sua capacidade de fornecer nutrientes a médio e longo prazo, deve ser considerada. Na Europa, o principal destino dos compostados é a agricultura, embora também se possa aplicar na jardinagem e na silvicultura (Barral, 2011), em especial os que não cumprem as exigências estabelecidas para a aplicação na produção de alimentos.

A compostagem é uma tecnologia adequada ao tratamento, à reciclagem e à valorização de materiais orgânicos de diversas proveniências como, por exemplo, a fração orgânica dos RSU, resíduos orgânicos de origem agropecuária, agroindustrial e florestal, assumindo cada vez mais importância num quadro de aumento da produção de resíduos, em especial, os RSU. A produção total de resíduos sólidos urbanos (RSU) em Portugal continental foi, no ano de 2017, de aproximadamente 5,0 milhões de toneladas, dos quais 50,5% correspondem a resíduos urbanos biodegradáveis (RUB). Da totalidade de resíduos, apenas 2% tiveram valorização orgânica, tendo sido depositados cerca de 1,2 milhões de toneladas de RUB em aterro (APA, 2018).

A deposição de resíduos urbanos biodegradáveis em aterro é uma fonte substancial de impactos ambientais. Nesse sentido, foram definidas metas europeias e nacionais para limitar o encaminhamento deste tipo de resíduos para aterro. A proposta do PERSU 2020 (Portaria nº 187-A/2014 de 17 de setembro) estabelece as metas a implementar no quadro da gestão de resíduos urbanos no período de 2014 a 2020. Assim, em 2020, Portugal deverá assegurar que os resíduos urbanos biodegradáveis destinados a aterro sejam reduzidos para 35 % da massa total dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995. A compostagem é um contributo indispensável para o cumprimento das metas estabelecidas, ao promover a higienização e a estabilização dos resíduos e a produção de compostados, cuja aplicação aos solos proporciona uma melhoria da sua qualidade, embora não isenta de riscos (ver secção 2.2.2.).

A fração sólida de chorume, após separação mecânica referida na secção 2.2.1.1, constitui outra matéria prima para compostagem (Brito et al, 2008, 2009).

2.2.2 - Impactos da aplicação dos resíduos orgânicos

A incorporação de resíduos orgânicos nos solos agrícolas pode contribuir para o aumento do teor de matéria orgânica, melhorar as propriedades físicas do solo (melhorando a estrutura do solo), aumentar a biodiversidade e atividade da população microbiana no solo (Chèneby et al., 2010; Turmel et al., 2015; Varennes, 2006) e aumentar a disponibilidade de nutrientes, dependendo da quantidade de N mineralizada ou imobilizada durante a decomposição (Hadas et al., 2004; Cayuela et al., 2009). Pode ainda aumentar o armazenamento de carbono orgânico em solos agrícolas e mitigar os aumentos nas concentrações de CO₂ atmosférico (Lal, 2004). No entanto, quando não são sujeitos a uma gestão rigorosa e valorização agronómica, a aplicação de RO pode apresentar um elevado potencial poluente devido à libertação de odores, volatilização de amoníaco, emissão de gases com elevado efeito de estufa e capacidade de destruição do ozono (nomeadamente pela emissão de N₂O e CH₄), aplicação de antibióticos e um desequilíbrio nutricional entre as quantidades de N e de P (Goulas et al., 2016).

Dinâmica do carbono orgânico

A dinâmica da matéria orgânica do solo tem importância significativa para o ciclo global do carbono (Dignac et al., 2017; Tokarski et al., 2018) e é reconhecida como o parâmetro chave para a sustentabilidade dos ecossistemas (Kleber e Lehmann, 2015). Num trabalho de longa duração desenvolvido no Reino Unido, Johnston et al. (2009) estudaram a dinâmica da matéria orgânica e os seus efeitos nas propriedades do solo e concluíram que o teor de C orgânico no solo era função da incorporação de RO, da sua taxa de decomposição, da taxa de decomposição da matéria orgânica do próprio solo, da textura do solo e do clima. A aplicação de RO melhora a qualidade do solo e a disponibilidade de nutrientes para as plantas, levando a um aumento de produtividade (Körschens et al., 2013). O rendimento das culturas tende a refletir o teor de matéria orgânica do solo, em parte pela maior mineralização anual de N e pela maior disponibilidade de P, quando os teores de matéria orgânica aumentam. Num trabalho em que compararam 20 estudos de longa duração realizados na primeira década do século XXI na Europa, Körschens et al. (2013) verificaram que as fertilizações minerais e orgânicas combinadas resultaram num acréscimo de 3% no rendimento do trigo e 9% no rendimento da batateira. Nos tratamentos sem qualquer fertilização, o C orgânico solúvel diminuiu entre 0,36% e 2,06%.

Um aumento da matéria orgânica do solo está associado a uma maior capacidade de troca catiónica (Bulluck et al., 2002) e maior estabilidade dos agregados do solo (Edmeades, 2003) que, por seu lado, melhoram a taxa de infiltração da água e diminuem a escorrência superficial. Adicionalmente, a incorporação de resíduos orgânicos aumenta a capacidade de retenção de água e a porosidade, diminuindo a densidade aparente do solo (Wesseling et al., 2009). A permeabilidade do solo também aumenta pela maior macroporosidade à profundidade a que são aplicados os RO (Munyankusi et al., 1994). Hernandez et al. (2017) reportaram um aumento dos macroagregados e diminuição dos microagregados com a aplicação de RO (compostados de RSU, estrumes e resíduos vegetais). Segundo estes autores, o aumento dos macroagregados deve-se à junção de microagregados pela ação das raízes, das hifas fúngicas e dos polissacarídeos produzidos pelos microrganismos, resultantes da aplicação dos RO.

No entanto, a aplicação de grandes quantidades de matéria orgânica pouco estabilizada, geralmente procedente da atividade pecuária, pode provocar condições de anóxia no solo devido à sua rápida degradação. Nestas condições anaeróbias, produz-se metano, ácidos orgânicos, a desnitrificação dos nitratos é favorecida, com a formação de óxidos de N, e outras propriedades do solo como a respiração e a atividade enzimática ficam comprometidas (Báscones et al., 2016). A aplicação ao solo de compostados pouco estabilizados demonstrou elevadas emissões de CO₂ devido ao ataque microbiano às frações orgânicas facilmente degradáveis ainda presentes. García-Gómez et al. (2003) registaram, após 70 dias de incubação, 24,7 % da mineralização do C orgânico total num resíduo pouco estabilizado, valores muito superiores aos 5,4% verificados no mesmo composto estabilizado.

A contribuição da aplicação de resíduos orgânicos ao solo na mitigação das alterações climáticas pelo aumento do carbono orgânico do solo, dependerá essencialmente do tipo de resíduos, da forma de aplicação e do destino alternativo que esses resíduos teriam, caso não fossem aplicados ao solo (Powlson et al., 2011a). Por exemplo, a incorporação de palha produz um incremento no carbono orgânico do solo, apesar de ser um processo lento e a magnitude deste aumento depender da quantidade de palha incorporada e do tipo de solo e clima (Powlson et al., 2011b). Freibauer et al. (2004) estimaram que a incorporação de palha de cereais ao solo representou um armazenamento de C entre 0,21 a 0,69 t ha⁻¹ ano⁻¹ e a incorporação de 10 t ha⁻¹ de um estrume (matéria fresca) representou até 1,5 t C ha⁻¹ ano⁻¹. Lugato et al. (2006) consideraram a taxa de armazenamento de C pela incorporação de resíduos de culturas, em comparação com a remoção, em 0,17 t ha⁻¹ de C por ano, demorando cerca de 20 anos até se

atingir um equilíbrio do C orgânico do solo. Porém, se o destino da palha for a queima no campo, então a referida alternativa da sua aplicação ao solo representa sempre uma retenção adicional de C. Nos climas temperados, aproximadamente um terço do C adicionado será estabilizado no solo (Hernández et al., 1988; Powlson et al., 2011a). Muita da palha removida do local de produção é utilizada nas camas dos animais. Segundo Copeland e Turley (2008), no Reino Unido cerca de 50% da palha produzida tem esse destino, passando a fazer parte dos estrumes ou dos compostados, voltando mais tarde para o solo numa forma mais estável de C. No entanto, parte do C da palha sofre decomposição durante o processo de compostagem, sendo emitido para a atmosfera na forma de CO₂. Consequentemente, menos carbono fica no solo do que se a palha tivesse sido incorporada diretamente. A incorporação direta apresenta um maior contributo para o carbono orgânico do solo por unidade de massa da palha original, em comparação com o seu uso na cama dos animais e, subsequentemente, como estrume e compostado (Powlson et al., 2011a).

A aplicação de resíduos, em conjunto com fertilizantes inorgânicos, vai ter impacto na acumulação e distribuição do C orgânico total e N total ao longo do perfil do solo. Mi et al. (2016) registaram um aumento de 16,0 a 29,5% na acumulação de C orgânico na camada 0-5 cm, em relação à aplicação de um fertilizante inorgânico de NPK, e de 18,3 a 28,9% na camada 5-10 cm, não observando diferenças significativas abaixo dessa profundidade. Em relação à acumulação de N, a aplicação de fertilizante inorgânico com estrume fresco aumentou o teor de N total em cerca de 19,1% na camada 0-5 cm e de 12,7% na camada 5-10 cm. Aumentos menores foram observados para os tratamentos de aplicação de palhas ou sideração.

Emissão de C

As práticas da aplicação dos RO podem contribuir para a perda de C e de N para a atmosfera. Powlson et al. (2011a) referem que se os estrumes forem depositados na superfície do solo, muito do C orgânico decompõe-se e perde-se na forma de CO₂, ficando pouco C retido, em virtude da falta de contacto entre o resíduo e o solo. Num solo franco-arenoso, Albiach et al. (2001) encontraram aumentos significativos no C orgânico após a aplicação de estrume de ovinos numa quantidade de 24 Mg ha⁻¹. No entanto, Ren et al. (2014) não observaram incremento do carbono orgânico do solo com a adição de grandes quantidades de RO com baixa relação C/N. Em incubações laboratoriais, para o estrume de suínos e de aves, com altas proporções de C solúvel em água e compostos orgânicos facilmente biodegradáveis, aproximadamente 45-62% do C aplicado é perdido como CO₂ no prazo de 30 dias.

Yazdanpanah et al. (2016) reportaram que, após dois anos de aplicação de compostados de RSU, o solo apresentou menor teor de C orgânico solúvel que o solo onde tinha sido aplicado resíduos de luzerna, devido às elevadas emissões de CO₂ do solo tratado com os compostados de RSU. O efeito da aplicação de RO vai depender não só da relação C/N, mas também do teor de matéria seca do resíduo, sendo de esperar um efeito residual com a aplicação de chorumes, como os provenientes de suiniculturas (Peacock et al., 2001). Plaza et al. (2005), num trabalho sobre os efeitos da aplicação anual de chorume de porco em condições semiáridas nas propriedades do solo, num período de 4 anos, concluíram que o chorume potenciou a mineralização parcial do C orgânico do solo (efeito *priming*) dado o elevado aumento da atividade microbiana.

O efeito *priming*, aumento da mineralização da matéria orgânica nativa do solo, atribui-se, geralmente, ao aumento da atividade microbiana quando são adicionados ao solo substratos facilmente decomponíveis. Bol et al. (2003) observaram efeito *priming* com a aplicação de chorume e Fangueiro et al. (2007) também registaram efeito *priming* com a aplicação de seis frações de chorume de diferentes dimensões. No entanto, alguns trabalhos não registaram efeito *priming* no C orgânico do solo quando adicionaram compostos como a glucose a frutose e, outros trabalhos, observaram o efeito *priming* quando adicionaram compostos polimerizados, como as folhadas e a celulose (Dalenberg e Jager, 1989; Wu et al., 1993). Jagadamma et al. (2014) observaram que substratos complexos, como o ácido cinâmico e esteárico, com taxas de respiração iniciais inferiores às observadas com a adição de substratos mais simples, causaram um efeito *priming* na fase mais tardia de uma incubação, concomitante com o aumento da abundância de fungos.

O efeito *priming* é maior nos solos de texturas mais pesadas que nos solos de texturas mais ligeiras (Kuziyakov, 2002; Rinkes et al., 2014). Kuziyakov (2002) registou, em ensaios de longa duração, o efeito *priming* 30 a 100 vezes superior em solos francos com 47 g kg⁻¹ de C, do que num solo arenoso, com 4 g kg⁻¹ de C. Também Rinkes et al. (2014), em ensaios de duas semanas de duração, registaram o mesmo efeito 15 vezes superior em solo franco com 41 g kg⁻¹ de C que num solo arenoso com 4 g kg⁻¹ de C. O efeito *priming* foi também observado à escala da rizosfera. Liljeroth et al. (1994), demonstraram que, em condições de laboratório e sem adição de nutrientes minerais, a rizodeposição do trigo e do milho duplicou a taxa de mineralização do C na rizosfera.

A compostagem também apresenta algumas desvantagens, como a perda de N e C durante o processo (Eghball et al., 2002; Hargreaves et al., 2008). Num trabalho com composto de estrume de bovinos de carne, Eghball et al. (1999) referem uma perda de 20 a 40% do N total, 46 a 62% de perdas de C total e perdas também significativas de K e Na totais (> 6,5%) por lixiviação. Também os fenómenos de volatilização de amoníaco podem assumir grande importância no processo de compostagem (Brito et al., 2009; Santos, 2015). Jensen e Sommer (2013) referem que o aumento de temperatura na fase termófila da compostagem potencia as emissões de NH_3 . A decomposição da matéria orgânica resulta na rápida mineralização do N orgânico e o aumento do pH, pela diminuição dos ácidos orgânicos, juntamente com as temperaturas elevadas, levam ao aumento de concentração do NH_3 e a rápidas e elevadas emissões. Kirchmann e Lundvall (1993) concluíram que a compostagem aeróbia não deveria ser utilizada para tratar resíduos com teores elevados de N-NH_4^+ , uma vez que resulta numa perda elevada de NH_3 por volatilização. Numa compostagem de estrume de aves, Kirchmann e Witter (1989) referem perdas de N que podem estar compreendidas entre 10 e 80%, embora de acordo com estes autores, uma parte das perdas seja devida a processos de lixiviação. Referem também que, em condições de reação alcalina, as perdas por volatilização estão compreendidas entre 9 e 44%.

Para os resíduos de pecuária, as principais fontes de emissões de NH_3 são os alojamentos dos animais, o armazenamento e a aplicação ao solo (Jensen e Sommer, 2013). O tipo de animal também condiciona as emissões de amoníaco, já que a concentração de N amoniacal no estrume ou no chorume depende da dieta, da fisiologia do animal e do estado fisiológico do mesmo. As emissões de NH_3 por N excretado são superiores nos suínos que nos bovinos, devido à maior concentração de N amoniacal no chorume de porco e às temperaturas mais elevadas nas pocilgas. Feilberg e Sommer (2013) registaram emissões compreendidas entre de 17 e 29% do N total excretado, respetivamente em leitões e em porcos de engorda.

O material da cama é uma fonte de carbono que, dependendo da relação C/N, pode aumentar a perda de N por nitrificação e desnitrificação. O arejamento deste material da cama dos animais foi responsável por uma perda de 47% do N excretado (Jensen e Sommer, 2013). No entanto, também uma fração significativa do N amoniacal pode ser adsorvida através de processos de troca de catiónica pela palha e imobilizado em N orgânico pelos microrganismos.

Biomassa microbiana

Tem sido reportado, frequentemente, um aumento significativo da biomassa e da diversidade microbiana do solo com a aplicação de RO (Chaudhry et al., 2012; Peacock et al., 2001; Zhen et al., 2014). A própria estrutura da comunidade microbiana também é afetada, uma vez que a incorporação de RO ao solo favorece a comunidade de fungos e bactérias gram-negativas, em detrimento dos actinomicetas e das bactérias gram-positivas que, pelo contrário, revelam um aumento com a aplicação de fertilizantes minerais (Peacock et al., 2001; Zhang et al., 2012). Os fungos e as bactérias gram-negativas respondem rapidamente à incorporação de C orgânico, dominando sobre os outros grupos de microrganismos e apresentam maior capacidade antagônica para os agentes patogênicos, em comparação com as bactérias gram-positivas (Bonanomi et al., 2010).

O aumento da quantidade e da atividade da população microbiana no solo foi relatada com a aplicação de resíduos de culturas. Chèneby et al. (2010) observaram que a aplicação de resíduos de culturas produz alterações de longo prazo, quer na atividade quer na dimensão da comunidade microbiana envolvida no ciclo do N, sem diferenças assinaláveis entre resíduos. Também Cayuela et al. (2009) verificaram que a aplicação de resíduos de palhas de trigo e de algodão produziram um aumento da biomassa microbiana, o qual se manteve durante os 28 dias de incubação; em contraste os resíduos de origem animal (farinha de ossos e farinha de sangue) apresentaram um acréscimo de biomassa microbiana entre o segundo e o nono dia, diminuindo substancialmente após esse período.

As mudanças na comunidade microbiana, que ocorrem com a aplicação de RO, podem ter ainda outros efeitos, nomeadamente na supressão ou mitigação da incidência de algumas doenças. A lista de RO estudados para a supressão de doenças é longa e inclui estrumes, siderações, resíduos de culturas, compostados, quitina, biosólidos de pasta de papel e resíduos urbanos (Goss et al., 2013). No entanto, o efeito supressivo dos RO nas doenças das plantas tem demonstrado algumas inconsistências, uma vez que muitos estudos referem um aumento da incidência e da severidade das doenças após a aplicação de resíduos (Bonanomi et al., 2010). Segundo Bonanomi et al. (2010, 2018), não há uma variável que isoladamente consiga prever o efeito supressivo dos RO, uma vez que os mecanismos de supressão são diferentes entre doenças.

No entanto, os RO provenientes da atividade pecuária, contêm a flora bacteriana típica do tracto digestivo dos animais, agentes patogênicos e parasitários em diferentes estados

infecciosos, para além de esporos e vírus (Báscones et al., 2016). Muitos dos organismos presentes nos resíduos de pecuária também estão presentes nos resíduos procedentes do tratamento de águas residuais e de RSU (Goss et al., 2013). Um dos fatores que controlam a sobrevivência dos microrganismos e o risco de dispersão, é o método de aplicação dos RO ao solo, fator abordado na secção seguinte.

Presença de contaminantes e outros impactos

Os resíduos orgânicos podem conter contaminantes, podendo destacar-se agentes patogénicos, antibióticos, contaminantes orgânicos ou metais pesados, contaminantes que se podem acumular no solo ou serem transferidos para as plantas e para a água. Os antibióticos, administrados aos humanos e aos animais para o tratamento de doenças bacterianas, incluem várias famílias de substâncias, caso das fluoroquinolonas, encontradas nos efluentes de tratamento de águas residuais e efluentes de pecuária (Goulas et al., 2016). Desta família de substâncias, Zhao et al. (2010) reportaram valores de 47 mg kg^{-1} na matéria seca de estrumes e McClellan e Halden (2010) registaram 11 mg kg^{-1} na matéria seca em lamas do tratamento de águas residuais. Após a aplicação ao solo, os teores destas substâncias variam de $0,37 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo com aplicação de estrume (Martínez-Carballo et al., 2007) até $9,8 \text{ mg kg}^{-1}$ num solo analisado perto de uma exploração pecuária (Morales-Muñoz et al., 2004). Uma concentração de $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$ de ciprofloxacina foi reportada na camada superficial de um solo, oito meses após a aplicação de lamas de tratamento de águas residuais (Golet et al., 2002).

Outros impactos negativos devem também ser considerados, tais como a diminuição do pH ou uma excessiva aplicação de nutrientes, nomeadamente N e P, o que pode tornar difícil uma fertilização equilibrada (Obriot et al., 2016). Se a aplicação de resíduos for feita com base nos teores de N, a baixa relação N/P da maioria dos RO pode levar a uma acumulação de P no solo, aumentando os riscos de perda deste nutriente para as águas (Edmeades, 2003). Se o N veiculado pelos RO não for utilizado de forma eficaz pelas plantas, o ião nitrato (NO_3^-) pode contaminar as águas subterrâneas e superficiais, aumentando a eutrofização e reduzindo a qualidade da água (Báscones et al., 2016; Obriot et al., 2016).

2.2.3 - Boas práticas de aplicação dos resíduos orgânicos

Não obstante o facto de serem uma fonte valiosa de nutrientes para o crescimento das plantas, a aplicação de resíduos orgânicos apresenta alguns desafios, nomeadamente na dificuldade de controlar as transformações necessárias para converter as formas orgânicas de

N, e de outros elementos, em formas minerais disponíveis para as culturas. Como referido anteriormente, a aplicação excessiva e não controlada de RO pode resultar na lixiviação de nitratos, elevados teores de fósforo e de metais pesados nos solos, emissão de gases de efeito de estufa e dispersão de agentes patogénicos, antibióticos e hormonas (Goss et al., 2013; Hernández et al., 2007). Existe, portanto, a necessidade de uma gestão adequada da aplicação destes produtos, para que estes efeitos negativos para o ambiente não se façam sentir, ou, pelo menos, sejam mitigados (Hernández et al., 2007).

As quantidades a aplicar, bem como as épocas de aplicação, devem ser respeitadas, com base na legislação Europeia e nacional nesta matéria e, mais precisamente, com base nas regras definidas pela legislação aplicada às zonas vulneráveis existentes em Portugal (Portaria nº 164/2010 de 16 de março), onde as quantidades a aplicar são mais restritas. Segundo a Portaria nº 259/2012 de 28 de agosto, que estabelece o programa de ação para as zonas vulneráveis de Portugal continental, a quantidade de matérias fertilizantes de natureza orgânica a aplicar, por hectare de superfície agrícola útil e ano, não pode veicular mais de 250 kg de N total, o qual não deve conter mais de 170 kg de N total de efluentes pecuários, incluindo as excreções dos animais em pastoreio.

As técnicas de aplicação e tempos de exposição dos resíduos nos terrenos agrícolas vão ter implicações importantes nos impactos que estes resíduos têm no ambiente e na saúde humana. A potencial exposição aos contaminantes presentes nos RO incluem o seu transporte através da água e do ar, neste último caso pela formação de bio aerossóis. A escorrência e a lixiviação resultam na contaminação dos recursos hídricos que, juntamente com a ingestão direta de frutas e legumes cultivados em solos onde se aplicaram RO, são as principais fontes de contaminação para os humanos (Goss et al., 2013).

No caso da aplicação de chorumes, a sua injeção no solo é o método mais recomendado para minimizar as emissões de NH_3 (Cameira et al., 2019; Fangueiro et al., 2015a; Fangueiro et al., 2018). No entanto, nem sempre é possível implementar a injeção de chorumes, como é o caso de solos pedregosos, parcelas de reduzida área e, particularmente, devido ao elevado investimento necessário. Nestes casos a acidificação e/ou a separação das frações sólido-líquido do chorume, seguida de uma aplicação em banda, surgem como alternativas (Fangueiro et al., 2015a; Fangueiro et al., 2018). A acidificação tem sido uma metodologia aplicada para a redução das emissões de NH_3 e de CH_4 (Fangueiro et al., 2016; Petersen et al., 2013). Petersen et al. (2013) verificaram a redução da emissão de CH_4 , entre 67 e 87%, com a acidificação de

chorume de bovinicultura. O armazenamento e a aplicação ao solo de chorumes acidificados originam menores perdas de C, pela diminuição da respiração do solo, menores valores de biomassa microbiana e o atraso na nitrificação, o que pode indiretamente diminuir a lixiviação do NO_3^- (Fangueiro et al., 2010; Fangueiro et al., 2013; Fangueiro et al., 2015b).

2.3 - Decomposição e mineralização do N a partir dos resíduos orgânicos aplicados ao solo

A decomposição da fração orgânica é um importante processo do solo, uma vez que à escala local, afeta a disponibilidade de nutrientes, e à escala global, afeta a qualidade do ambiente, através da emissão de carbono (Franzluebbers, 2005). Porém, se a decomposição não ocorresse, os ecossistemas acumulariam rapidamente grandes quantidades de detritos, que conduziria a um sequestro de nutrientes em formas indisponíveis para as plantas e a um empobrecimento atmosférico de CO_2 . Deste modo, o esgotamento de recursos, pela acumulação de resíduos orgânicos por decompor, colocaria muitos processos biológicos num impasse (Chapin et al., 2002).

2.3.1 - Decomposição de resíduos

A decomposição dos RO aplicados ao solo é um processo complexo, mediado pelos microrganismos do solo, que vai depender da dimensão física, da composição química e do grau de pré-decomposição dos resíduos (Whalen, 2014). A decomposição é uma consequência da interação de processos físicos e químicos, que ocorrem dentro e fora dos organismos vivos, e resulta de três processos com diferentes características:

- (i) a lixiviação, na qual a perda de massa e a libertação de nutrientes, principalmente das frações solúveis, estão associados à ação física do movimento da água no solo. Estes materiais solúveis ou são absorvidos pelos organismos, ou interagem com a fase mineral do solo ou são perdidos a partir da solução do solo. Estas perdas iniciais de nutrientes são mais intensas nos materiais com elevados teores de elementos solúveis (ex: estrumes de aviário e os chorumes).
- (ii) a fragmentação, que consiste na redução de dimensão das partículas pela ingestão e digestão dos animais decompositores e vai criar novas superfícies acessíveis para a colonização microbiana. Os fatores abióticos como os ciclos de congelamento-descongelamento e humedecimento-secagem podem também promover a redução de dimensão sem alteração da composição química.

- (iii) a alteração química dos materiais orgânicos complexos em compostos mais simples, principalmente como consequência da atividade de bactérias e fungos, embora algumas reações químicas também possam ocorrer espontaneamente no solo sem mediação microbiana (Chapin et al., 2002).

São múltiplos os fatores que parecem conduzir o processo químico de decomposição dos materiais vegetais. Wickings et al. (2012) agruparam os principais fatores responsáveis pelas transformações químicas destes materiais, em três hipóteses: a da convergência química, a da qualidade inicial dos resíduos e a do controlo pela comunidade dos decompositores (figura 2.1).

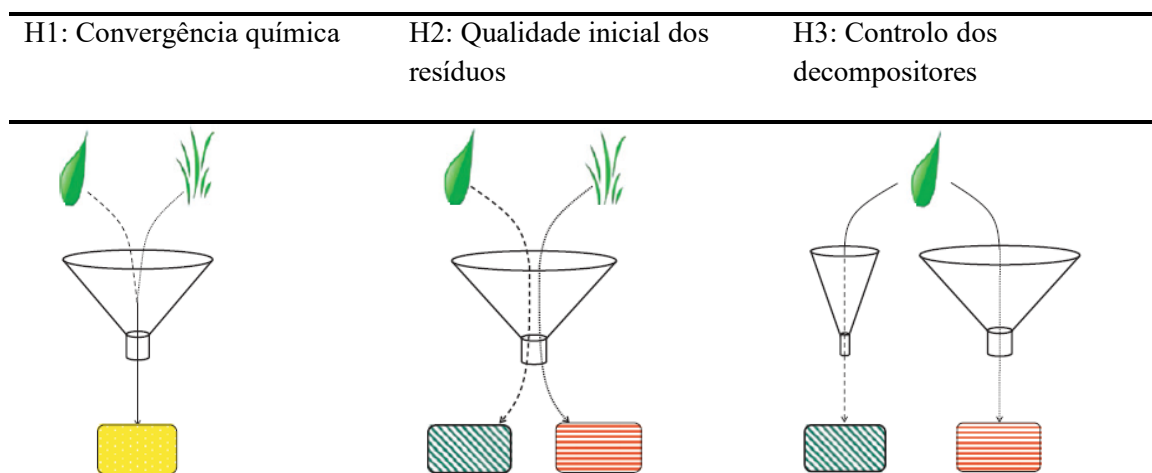


Figura 2.1 – Hipóteses sobre o controlo da composição química dos resíduos durante o processo de decomposição de resíduos de vegetais (adaptado de Wickings et al., 2012).

A hipótese da convergência química sugere que, independentemente das diferenças no substrato inicial e da diversidade microbiana, todos os compostos de C são decompostos por um número limitado de vias bioquímicas e capacidades fisiológicas comuns a todos os decompositores, as quais limitam o processo químico. Nesta hipótese, materiais com diferentes composições, quando passam pela ação dos decompositores, resultam em compostos quimicamente semelhantes, em que a única diferença se prende com degradação dos compostos mais lábeis (açúcares simples e aminoácidos) e a persistência de compostos menos lábeis (lenhina e celulose). No entanto, alguns estudos identificaram biopolímeros simples de origem vegetal e microbiana na matéria orgânica do solo, o que indica que a hipótese da convergência química nem sempre domina (Jagadamma et al., 2014).

A segunda hipótese indica que a qualidade inicial dos resíduos tem efeitos persistentes durante o processo de decomposição e as diferenças na composição química inicial se mantêm, independentemente da estrutura da comunidade dos decompositores.

A hipótese do controlo dos decompositores sugere que as diferenças nas comunidades de decompositores é o factor que determina a decomposição dos substratos, independentemente das diferenças da composição química inicial e da fase de decomposição. De acordo com esta hipótese, a magnitude das alterações no carbono orgânico do solo depende da abundância e tipo funcional da comunidade microbiana, isto é, dos decompositores da matéria fresca e decompositores do carbono orgânico do solo.

Wickings et al. (2012) analisaram estas três hipóteses num trabalho de longa duração sobre a decomposição química de resíduos de culturas e encontrou evidências da interação das hipóteses da qualidade inicial dos resíduos com a do controlo da comunidade de decompositores. Os mesmos autores verificaram, também, que diferentes sistemas de gestão dos resíduos induzem diferenças na comunidade de decompositores, as quais alteram os processos químicos da decomposição a longo prazo.

Os métodos mais comuns para determinar a decomposição são a perda de massa ou a mineralização dos compostos orgânicos em produtos inorgânicos. Neste processo, o carbono recircula para a atmosfera nas formas de CO_2 ou CH_4 , o azoto fica disponível como NH_4^+ ou NO_3^- e outros elementos como fósforo, enxofre e micronutrientes ficam disponíveis para as plantas. Na avaliação da decomposição pelas perdas de massa de N e de C, Sousa et al. (2010) verificaram ficar a dever-se ao tipo de material e ao tempo de incubação de diversos materiais orgânicos. Assim, as perdas de massa, de C e de N são mais elevadas na fase inicial devido à presença de compostos ou frações mais lábeis, diminuindo ao longo do período de incubação, como resultado do aumento da concentração de compostos de natureza recalcitrantes. O mesmo autor, em materiais como farinha de carne de porco, tremocilha e fezes de suíno, registou perdas de massa superiores a 74% da massa inicial. Noutros materiais, como lama de ETAR, compostado de RSU e bagaço de azeitona, as perdas de massa foram limitadas, não ultrapassando, em média, cerca de 23% da massa inicial.

2.3.2 - Mineralização do N

A compreensão da mineralização do azoto e do carbono a partir dos resíduos orgânicos é de extrema importância na manutenção da qualidade e fertilidade do solo, nomeadamente no

sentido de fornecer informação relevante para a nutrição azotada das culturas e na minimização da utilização de fertilizantes minerais (Hassan, 2013; Raiesi, 2006). Contrariamente ao que acontece com os fertilizantes minerais, a dinâmica de libertação de nutrientes para as plantas, a partir de resíduos orgânicos, caracteriza-se por ser muito variável e de difícil previsão, o que tem desfavorecido a implementação de um uso eficiente destes materiais (Vanlauwe et al., 2005).

A mineralização do N é um processo conduzido por microrganismos do solo, pelo que todos os parâmetros que afetam a sua atividade influenciarão o resultado desta transformação. Acresce que a velocidade a que vai decorrer o processo de mineralização vai depender ainda de um conjunto de interações complexas entre fatores químicos, físicos e biológicos do solo e dos resíduos aplicados, com os fatores ambientais.

Durante a fase inicial da colonização dos resíduos orgânicos, a comunidade microbiana consiste, maioritariamente, em microrganismos que degradam os compostos lábeis de C de baixo peso molecular (açúcares, fenóis, ácidos orgânicos e aminoácidos). Estes microrganismos, que prosperam à base dos compostos do carbono solúvel, produzem e exsudam, também, enzimas extracelulares que degradam os substratos de maior peso molecular. Os metabolitos libertados, durante o processo de degradação destes compostos, estimulam a atividade dos microrganismos de crescimento mais lento, resultando num incremento da produção enzimática e consequente *turnover* da matéria orgânica do solo (Rinkes et al., 2014). Assim, a adição de resíduos orgânicos não estabilizados pode acelerar a mineralização da matéria orgânica nativa do solo por co-metabolismo dos microrganismos de crescimento mais lento, levando ao efeito *priming*, já abordado na secção 2.2.2 (Kuzakov, 2002).

Dos microrganismos que prosperam à base dos compostos de carbono solúveis, as bactérias têm sido consideradas as responsáveis pela utilização dos substratos de C lábeis imediatamente após a sua adição ao solo, sendo os fungos normalmente associados aos microrganismos de crescimento mais lento, que utilizam, como substrato, os compostos de C menos lábeis. Existem, no entanto, algumas exceções, como as *Acidobacteria* e bactérias *gram-negativas*, que exibem atributos de microrganismos responsáveis pela decomposição de compostos mais complexos de C (Fierer et al., 2007, Nottingham et al., 2009). Jagadamma et al. (2014) observaram um aumento na relação fungos/bactérias, devido ao aumento do número de fungos, quatro dias após a adição de glucose, o que indica que também alguns fungos respondem rapidamente após a adição de um substrato facilmente decomponível.

Todas estas transformações e processos são mediados por sistemas enzimáticos que requerem C, N e energia para a sua expressão e síntese. Nos solos em que o C e o N estão frequentemente pouco disponíveis, é crucial que a biomassa microbiana regule a síntese e a atividade dos diferentes sistemas enzimáticos, de acordo com as suas necessidades e disponibilidade de substrato. De facto, quando o NH_4^+ no solo se encontra disponível em grande concentração, a transcrição dos genes que codificam as enzimas necessárias para a utilização de fontes alternativas de N, como o NO_3^- ou moléculas orgânicas, é reprimida (Geisseler et al., 2010).

Os microrganismos do solo podem utilizar uma grande diversidade de compostos de N, que incluem os compostos inorgânicos, como o NH_4^+ e o NO_3^- , e moléculas orgânicas como os aminoácidos e pequenos peptídeos. Segundo Geisseler et al. (2010), há duas vias possíveis de assimilação do N pelos microrganismos do solo: (i) a via direta, na qual moléculas orgânicas simples são desaminadas, no citoplasma das células microbianas, e o excesso de N é libertado para o solo na forma de NH_4^+ ; (ii) a via da mineralização-imobilização, em que o N é desaminado no ambiente extracelular, mineralizando-se antes da sua assimilação (figura 2.2).

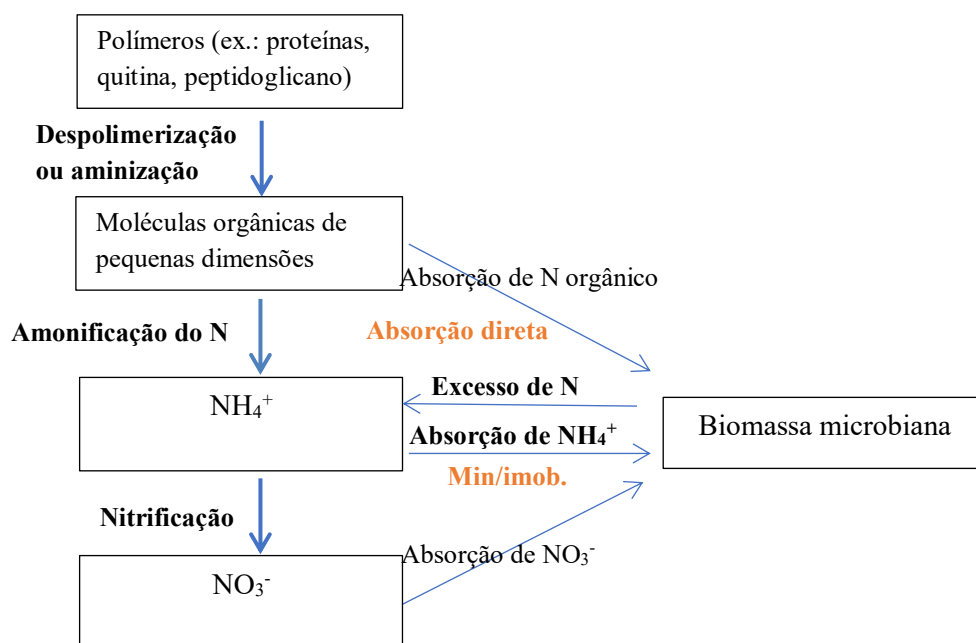


Figura 2.2 – Principais vias da utilização do azoto pelos microrganismos do solo a partir dos resíduos orgânicos (adaptado de Geisseler et al., 2010).

Grande parte do N adicionado ao solo através dos resíduos está na forma de polímeros orgânicos complexos, proteínas, quitina e peptidoglicano, que são hidrolisados, pelas despolimerases extracelulares, em moléculas orgânicas solúveis de baixo peso molecular, num

processo conhecido como aminização (figura 2.3). Estas moléculas orgânicas, de pequenas dimensões, podem ser absorvidas diretamente pelos microrganismos e pelas plantas, ou sofrer um processo de amonificação (Näsholm et al., 2009).

Nesta etapa, os aminoácidos obtidos durante a despolimerização sofrem um processo de desaminação, com libertação do grupo N-NH₂ que, por meio de rotas metabólicas envolvendo a desaminação direta, desaminação oxidativa ou descarboxilação, resultam na produção de CO₂ e NH₃/NH₄⁺, estes últimos num equilíbrio químico dependente do pH do solo. O ião amónio, obtido durante a amonificação, é depois convertido em ião nitrito (NO₂⁻) e em ião nitrato (NO₃⁻), através de um processo aeróbio de nitrificação mediado por organismos autotróficos pertencentes, entre outros, aos géneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* (Schmidt, 1982; Mengel e Kirkby, 2001; Santos, 2015).

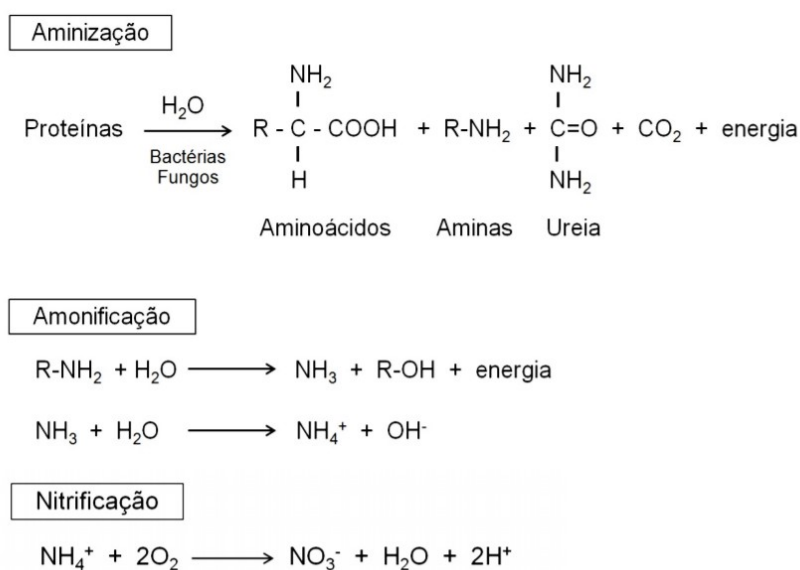


Figura 2.3 – Processo de aminização, amonificação e nitrificação do azoto.

A preferência dos microrganismos pela absorção direta do N orgânico ou pela sua mineralização, durante o processo de decomposição dos resíduos orgânicos, parece ser regulado por três fatores:

- (i) a forma em que o N se encontra disponível;
- (ii) a fonte de C;
- (iii) a disponibilidade de N relativamente ao C.

Como referido anteriormente, a elevada disponibilidade de NH₄⁺ inibe o sistema enzimático responsável pela utilização de fontes alternativas de N, e a imobilização é a via de

absorção de N. Pelo contrário, quando a disponibilidade de NH_4^+ é baixa, o sistema enzimático responsável pela hidrólise das moléculas orgânicas é ativado e a obtenção de N pela via direta a partir das moléculas orgânicas é possível (Geisseler et al., 2009).

Quando a razão entre o C e o N dos resíduos orgânicos é elevada, o N torna-se limitante relativamente à disponibilidade de C, ocorrendo a imobilização de N, a qual resulta numa depleção do N mineral do solo. Nesta situação, o sistema enzimático para a obtenção de N pela via direta é ativado e a degradação de moléculas orgânicas é favorecida, enquanto o N for limitante em relação ao C. Quando o C se torna limitante em relação ao N, as moléculas orgânicas que contém N vão ser usadas como fonte de C e o N excedente é libertado como NH_4^+ (Geisseler et al., 2010). Se o C disponível estiver em moléculas que também contenham N, tais como os aminoácidos, glucosaminas, galactose aminas e quitina, a absorção direta pode-se manter importante, mesmo na presença de grande concentração de NH_4^+ , porque os microrganismos necessitam de suprimir as suas necessidades de C. Pelo contrário, quando as fontes de C são formas facilmente disponíveis, como hidratos de carbono, o C das moléculas orgânicas nas formas mais recalcitrantes, não é necessário e o consumo de NH_4^+ torna-se preferencial ao N nas moléculas orgânicas, favorecendo a desaminização extracelular.

Nos resíduos de plantas, uma grande proporção do C está na forma de hidratos de carbono, o que reduz a necessidade de degradar moléculas orgânicas que contenham N. Assim, a via da imobilização será dominante quando os resíduos de plantas são o substrato orgânico principal, desde que a razão C/N dos resíduos não seja tão alta que resulte na depleção do NH_4^+ . Quando se trata de resíduos de origem microbiana, em que o C se encontra em moléculas que também contém N a via direta será a preferencial (Geisseler et al., 2010).

Às necessidades de energia para manutenção da biomassa microbiana, acrescem as necessidades de reposição desse mesmo tecido microbiano. Aquelas necessidades incluem componentes celulares azotados, como aminoácidos, enzimas e polinucleótidos, pelo que os microrganismos têm de (re)assimilar o azoto necessário á sua síntese. Quando os organismos do solo utilizam o N inorgânico (NH_4^+ ou NO_3^-) formado durante o processo de mineralização em vez do N das moléculas orgânicas, ocorre um processo de imobilização microbiana de N mineral.

No processo de imobilização do N mineral, têm sido dada pouca relevância à imobilização do NO_3^- , porque é geralmente considerada a preferência dos microrganismos pela imobilização do NH_4^+ para o seu crescimento (Zhang et al., 2013). No entanto, Cheng et al.

(2017) referem que a imobilização de NO_3^- aumenta quando ocorre adição de compostos complexos de C, caso dos estrumes com relações $\text{C/N} > 18$, dos resíduos de plantas lenhificados e mesmo da adição de compostos de C simples em quantidades superiores a 500 mg C kg^{-1} .

O balanço entre mineralização e imobilização determina as quantidades de N inorgânico disponível para as plantas, pelo que optaremos, a partir de agora, pela expressão balanço de mineralização-imobilização (Geisseler et al., 2010).

2.3.3 - Mineralização dos resíduos orgânicos

De acordo com o referido, os principais fatores que controlam a mineralização do N a partir dos resíduos orgânicos são as características e tratamento dos resíduos orgânicos, a composição da comunidade microbiana, as propriedades do solo, a disponibilidade de nutrientes, a temperatura, a humidade, os ciclos de humedecimento e secagem do solo e outras características do próprio solo (Cabrera et al., 2005; Chen et al., 2003).

Depois de superadas as barreiras físicas à decomposição, pela redução de dimensão das partículas, a próxima barreira são as propriedades químicas dos polímeros que constituem os resíduos (Whalen, 2014). A composição química dos resíduos influencia a dinâmica do C, a sua evolução para matéria orgânica nativa do solo, a biomassa microbiana e a estrutura da comunidade dos decompositores (Chivenge et al., 2011). Assim, as alterações às propriedades químicas dos resíduos aplicados ao solo têm o potencial de alterar significativamente múltiplas características do ecossistema, incluindo interações organo-minerais, a dinâmica de estabilização do C e as emissões de CO_2 para a atmosfera (Wickings et al., 2012).

Das propriedades químicas que influenciam a mineralização dos resíduos, destacam-se o teor de N, a relação C/N dos materiais e a qualidade dos materiais orgânicos como fonte de energia e de carbono. Mafongoya et al. (1997) referem que a quantidade de energia disponível para os microrganismos é maior na componente metabólica do que na estrutural. A componente metabólica é constituída por compostos simples, pertencentes à fração lábil e muito lábil. Na componente estrutural, a disponibilidade de energia é reduzida, devido ao elevado grau de estabilidade e proteção do C nos compostos que a constituem. O método de fracionamento bioquímico, baseado na análise por extrações sucessivas (Goering e Van Soest, 1970; Van Soest e Wine, 1967), foi inicialmente proposto para estimar a digestibilidade das forragens no rúmen dos animais. Porém tem sido igualmente utilizado em materiais orgânicos aplicados ao solo, para a caracterização da estabilidade biológica do carbono na componente estrutural (Henriksen

et al., 2007; Jensen et al, 2005; Morvan et al., 2006; Parnaudeau et al., 2004; Quemada e Cabrera, 1995). Através desta metodologia, é possível ter uma análise aproximada da qualidade do C em termos energéticos, que dependerá dos compostos celulares de hemicelulose, celulose e lenhina, e que podem afetar a dinâmica dos processos de decomposição e mineralização dos materiais orgânicos.

A concentração de C e N nos resíduos tem sido amplamente utilizada como parâmetro com potencial para medir a qualidade dos resíduos e tem sido frequentemente usada para explicar a decomposição dos mesmos. Os RO com teores elevados de N e reduzida relação C/N, mineralizam suficiente N para assegurar o crescimento das plantas (Cordovil et al., 2005), ao passo que os resíduos com baixos teores de N e elevada relação C/N, podem imobilizar N (Manojlović et al., 2010).

A influência que o parâmetro C/N tem na mineralização líquida permite encontrar níveis críticos para a razão C/N. Vários trabalhos, referidos por Cabrera et al. (2005), apontam o ponto de equilíbrio da relação C/N entre os valores de 15 e 40. No entanto, Santos (2015) refere que nos RO com uma relação C/N entre 20 e 30, não será de prever imobilização. Outros autores (Quemada e Cabrera, 1995; Trinsoutrot et al., 2000) apontam o nível crítico da razão C/N entre 15 e 33 e Vigil e Kissel (1991) apontaram o nível crítico de 40 para a razão C/N de resíduos de plantas.

A existência de um intervalo de valores de equilíbrio para a razão C/N, ficará a dever-se à variação da razão C/N da biomassa microbiana, assim como à existência de compostos orgânicos com diferentes suscetibilidades à decomposição. Este parâmetro foi originalmente desenvolvido para medir a cinética de decomposição da matéria orgânica nativa do solo (Taylor et al., 1989) e o seu uso como índice de qualidade tem sido bastante criticado, uma vez que a relação C/N se refere à quantidade total de C orgânico nos RO, independente da sua qualidade bioquímica, que pode variar de açúcares simples a materiais altamente aromáticos e recalcitrantes à decomposição, tais como a lenhina (Bonanomi et al., 2018).

2.3.3.1 - Resíduos de pecuária

A mineralização do C e do N a partir de diferentes tipos de resíduos animais é muito variável, uma vez que depende do tipo de animal e da dieta, da presença de materiais como as palhas nas camas dos animais e do tratamento/armazenamento que os resíduos possam sofrer. Esta variabilidade afeta a relação entre as frações orgânicas/inorgânicas e a distribuição do N

orgânico nas diferentes frações (Chadwick et al., 2000; Eghball et al., 2002; Morvan e Nicolardot, 2009).

Na dieta dos animais, os teores de proteína e fibra afetam a composição dos resíduos. Segundo Morvan et al. (2006), o aumento no teor proteico da alimentação de suínos (12, 16 e 20%) conduziu a um aumento no teor de N e a uma diminuição da fibra no chorume produzido, com um efeito determinante na mineralização dos resíduos no solo. Os estrumes provenientes dos monogástricos e dos ruminantes contêm ácidos orgânicos voláteis de cadeias curtas, ácidos gordos de cadeias longas, lípidos orgânicos, proteínas, hidratos de carbono e lenhina. Nos ruminantes e nos estrumes de suínos, o N é excretado como proteínas e ureia, enquanto que, nas excreções de aves, o N está na forma de proteínas e ácido úrico (Jensen e Sommer, 2013).

O tipo de tratamento e armazenamento são outras importantes fontes de variabilidade. A presença de camas ou a adição de materiais ricos em carbono (ex: serrim) estimulam a degradação aeróbica da matéria orgânica durante o processo de compostagem ou de armazenamento. No mesmo tipo de resíduos pode ocorrer uma grande heterogeneidade na distribuição do N. Por exemplo, no caso dos estrumes pode-se produzir NO_3^- nas camadas superficiais, onde também ocorrem preferencialmente as perdas de N-NH_3 , contribuindo para uma grande heterogeneidade na distribuição e concentração do N mineral nestes resíduos (Goss et al., 2013).

Os chorumes são uma matriz anaeróbia na qual as transformações de C orgânico são relativamente lentas. Jensen e Sommer (2013) estimam em 10% a redução de matéria seca de chorumes armazenados dentro da exploração e de 5% dos chorumes armazenados em tanques e lagoas fora da exploração. Nos sistemas mais tradicionais, em que há mistura das fezes e urina com outros materiais, os mesmos autores, citando Poulsen et al. (2001), estimam a perda de matéria seca na exploração em cerca de 30%.

A importância do N presente nos resíduos de origem animal prende-se, sobretudo, com os teores de N inorgânico (maioritariamente NH_4^+), que rapidamente ficam disponível para as plantas e pelos teores de N orgânico, que constituem a maioria do N total nos resíduos sólidos, e que será progressivamente mineralizado (Morvan et al., 2006). Chescheir et al. (1986) dividem o N presente nos chorumes em 4 frações: N inorgânico, N orgânico rapidamente mineralizável, N orgânico mineralizável a curto prazo e N orgânico de mineralização muito lenta. Segundo estes autores, as três primeiras frações constituem o N potencialmente disponível para as culturas durante a época de crescimento. O N inorgânico, que está

normalmente na forma de N-NH_4^+ , pode ser utilizado pelas culturas, rapidamente transformado em nitrato ou perdido por volatilização. O N orgânico rapidamente mineralizável é essencialmente ureia ou ácido úrico, que se converte em N-NH_4^+ . O N orgânico mineralizável a curto prazo deriva dos compostos que serão mineralizados, em campo, no prazo de alguns meses. O N de mineralização muito lenta é constituinte de compostos resistentes à decomposição microbiana e que poderão demorar vários anos a ser mineralizados.

Mesmo sob condições ambientais do solo uniformes, como no caso das incubações aeróbias de curta e longa duração, que abordaremos na secção 2.4.4.1, resíduos provenientes de animais da mesma espécie podem exibir uma ampla gama de taxas de mineralização de N. Apesar de alguns autores assumirem que cerca de 10-20% (Chadwick et al., 2000) ou 35-50% (Klausner et al., 1994) do N orgânico presente nos estrumes se mineraliza durante a estação de crescimento a seguir à sua aplicação, muitos outros autores referem mineralizações aproximadamente nulas, com alguns estrumes a apresentar imobilização de parte do N mineral (Eghball, 2000; Griffin et al., 2000; Griffin et al., 2005; Paul e Beauchamp, 1993; Van Kessel e Reeves, 2002). De 107 amostras de estrumes provenientes de diferentes explorações leiteiras, Van Kessel e Reeves (2002) concluíram que a mineralização líquida do N orgânico variou de -29,2% a 54,9%. Morvan et al. (2006), numa incubação de 224 dias, verificaram, em 70% de 47 resíduos animais de diferentes proveniências, a ocorrência de mineralização líquida de N no final do período de incubação, com valores que variaram entre os 3 e os 51% do N orgânico adicionado. Nos restantes resíduos registaram imobilização, com valores entre 1 e 31% do N orgânico adicionado.

Ling-Ling et al. (2014) estudaram a mineralização e as modificações das frações orgânicas de N em nove resíduos (3 estrumes de aves, 3 estrumes de suínos e 3 estrumes de bovinos) numa incubação de 161 dias. Em média, 21%, 19% e 13% do N orgânico adicionado respetivamente pelos estrumes de aves, suínos e bovinos, foi mineralizado até ao final da incubação. Os teores de aminoácidos e de N amoniacal foram as frações de N orgânico que mais contribuíram para a mineralização dos estrumes, explicando 97% e 96% da variabilidade dos resultados do N mineralizado a partir dos estrumes. Azeez e Averbek (2010) estudaram a mineralização do N em estrume de aves, bovinos e caprinos em incubação de 120 dias. Estes autores verificaram a imobilização de N no início da incubação e uma grande concentração de nitratos no final dos 120 dias. Segundo os mesmos autores, a elevada mineralização no final da incubação, após a imobilização inicial de N, foram explicadas pela remineralização de N após

a senescência de grande parte da população microbiana. Num trabalho semelhante de incubação com estrumes de bovinos, ovinos e aves, Abbasi et al. (2007) verificaram que as maiores taxas de mineralização líquidas ocorreram aos 20 dias de incubação. Após 120 dias, aqueles autores obtiveram valores negativos para os estrumes de bovinos e ovelha, indicando possível imobilização de N nestes tratamentos, situação diferente da registada com o estrume de aves, que mostraram mineralização líquida até ao fim da incubação. Numa incubação aeróbia de 112 dias de duração, Eckardt et al. (2016) avaliaram a mineralização do N em estrume de bovino. Os autores obtiveram mineralização líquida durante todo o período de incubação, em que a forma predominante de N mineral foi $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, resultando numa fração de mineralização de cerca de 23% do N aplicado.

2.3.3.2 - Resíduos vegetais

A importância da composição bioquímica na determinação da taxa de decomposição e mineralização dos resíduos vegetais é reconhecida (Nicolardot et al., 2001; Bending et al., 1998). No quadro 2.5 apresentam-se os valores de N total, C total e relação C/N para vários resíduos de origem vegetal, consultados na bibliografia.

Quadro 2.5 – Valores de azoto total (N_{tot}), carbono total (C_{tot}) e razão carbono/azoto (C/N) de alguns resíduos de origem vegetal.

Resíduo	N_{tot} (g kg ⁻¹)	C_{tot} (g kg ⁻¹)	C/N	Referência
Tabaco	27,0	306	11,3	Hadas et al. (2004)
Nabo	33,0	417	12,6	Hadas et al. (2004)
Milho	6,35-13,0	421-446	32,4-70	Chen et al. (2003); Hadas et al. (2004)
Casca de arroz	5	382	76,4	Hadas et al. (2004)
Trigo	3-6	440-473	79,3-136	Kumar e Goh (2003); Hadas et al. (2004); Adair et al. (2008)
Arroz	6,15-6,87	382	62,0	Chen et al. (2003); Hassan (2013)
Luzerna	14,9	448	30,0	Chen et al. (2003)
Sideração (amendoim)	27,5		17,0	Hassan (2013)
Trevo branco	22,0		18,3	Kumar e Goh (2003)
Ervilha	15,0		27,8	Kumar e Goh (2003)
Azevém	7		52,5	
Cevada	15,0		29,9	Kumar e Goh (2003)
Aveia	17,0		21,9	Kumar e Goh (2003)

Embora muitos estudos tenham sido realizados para identificar quais os componentes de qualidade que controlam a mineralização do N, tem havido pouco acordo entre eles, e uma ampla gama de fatores de qualidade têm sido encontrados que se correlacionam com a mineralização do N. Estes incluem a relação C/N (Trinsoutrot et al., 2000), o teor em N, o teor

de lenhina, a relação lenhina/N e o teor de polifenóis. Bending et al. (1998) atribuem esta diversidade de resultados ao facto de, em cada estudo, serem normalmente utilizados materiais de origem semelhante e, mesmo quando os materiais têm diversas proveniências, normalmente não incluírem as raízes.

Como abordado no início desta secção, para além da dificuldade de se encontrar um valor da razão C/N que expresse, de forma satisfatória, o potencial de mineralização do N a partir dos resíduos orgânicos, tem-se verificado que este parâmetro não é suficiente para explicar toda a variabilidade observada na mineralização do azoto em resíduos vegetais, dada a variabilidade nas formas em que o C se encontra (mais lábeis ou recalcitrantes) e a diferente disponibilidade do C e do N (Bonanomi et al., 2018).

A variação na biodisponibilidade do C pode proporcionar diferentes velocidades/cinéticas de mineralização para resíduos com valores de razão C/N idênticos. Martins et al. (2009) referem que a degradação da celulose e da lenhina é mais rápida. em materiais com elevado teor em C facilmente degradável e elevada concentração em N, devido ao elevado metabolismo e rápido crescimento da população microbiana que essas condições proporcionam. Com efeito, os teores em N, em lenhina, em cutina, em polifenóis (Kumar e Goh, 2003), em substâncias solúveis em água, a dureza, as razões C/N, C/P, lenhina/N (Kumar e Goh, 2003; Vigil e Kissel, 1991) e a holocelulose/lenhina, têm sido considerados como índices de qualidade das folhadas e indicadores da sua suscetibilidade à decomposição. Segundo Hassan (2013), resíduos de adubações verdes com baixa razão C/N e baixos teores de compostos de lenhina, celulose e hemicelulose, apresentaram maiores emissões de CO₂, rápida mineralização e menor potencial de matéria orgânica no solo, com o aumento de temperatura. Masunga et al. (2016), numa incubação aeróbia de 97 dias, verificaram que, no final da incubação, a mineralização nos solos com incorporação de trevo branco foi 54% mais elevada que os solos onde tinham sido aplicados compostados ou estrume de bovino fresco (4%-9%). Pelo contrário, resíduos de palha de arroz, com maior razão C/N e teores elevados de compostos de lenhina, celulose e hemicelulose, mostraram ser resistentes à decomposição com o aumento de temperatura, com mineralização mais lenta e menores emissões de CO₂.

Segundo Nicolardot et al. (2001), os modelos de mineralização do N dos resíduos de culturas falham na previsão da decomposição/mineralização do N por duas razões: a primeira razão relaciona-se com o desconhecimento do teor exato de N das diferentes frações, que podem variar e afetar a taxa de decomposição; a segunda razão relaciona-se com o facto de os resíduos

vegetais não serem uma justaposição de polímeros decompostos independentes da flora microbiana; a própria morfologia e estrutura dos tecidos vegetais são fatores importantes que influenciam a colonização dos tecidos por parte dos microrganismos e, conseqüentemente, a decomposição dos resíduos.

O estado fenológico das plantas também influencia a decomposição/mineralização dos resíduos, uma vez que afeta a sua composição. A razão C/N e os teores de lenhina e celulose aumentam sistematicamente com a idade da planta, enquanto o teor de compostos solúveis diminui. Conseqüentemente, os materiais mais jovens decompõem-se mais rápido que os materiais mais maduros (Nicolardot et al., 2001). Geisseler et al. (2009) propuseram ainda que, para os resíduos numa fase mais avançada do ciclo e com menor disponibilidade de N, a mineralização bruta subestima a quantidade de N disponibilizado pelos resíduos. Estes autores sugerem que a via preferencial de absorção do N dos resíduos é a via direta, em que os microrganismos absorvem diretamente as moléculas simples de N orgânico.

2.3.3.3 - Resíduos agroindustriais

A mineralização do C e do N dos resíduos provenientes das agroindústrias varia muito com as características do material que, de forma muito abreviada, se podem separar em resíduos de origem animal e de origem vegetal (quadro 2.6).

Quadro 2.6 – Valores de carbono orgânico (C_{org}), azoto total (N_{tot}) e razão carbono orgânico/azoto total (C_{org}/N_{tot}) de alguns resíduos orgânicos provenientes da agroindústria (adaptado de Mondini et al., 2010).

Resíduo	C_{org} (%)	N_{tot}	C_{org}/N_{tot}
Farinha de carne e ossos	46,0	11,1	4,2
Farinha de sangue	52,6	16,4	3,2
Farinha de cornos e cascos	51,3	17,0	3,0
Pele hidrolisada	42,0	13,2	3,2
Algodão	45,2	1,5	30,5
Bagaços de azeitona	55,1	1,1	48,7

Segundo Mondini et al. (2010), a mineralização do carbono, a partir dos resíduos de origem animal, reflete o tipo predominante de proteínas presentes (globular, colagénio e queratina). Estes autores indicam que a respiração, a partir da adição de resíduos animais, maioritariamente constituídos por proteínas, foi superior (16-24% do C adicionado) à respiração registada com a aplicação dos resíduos vegetais (9-12% do C adicionado), maioritariamente constituídos por materiais lenhino-celulósicos. Segundo os mesmos autores,

os produtos de origem animal causaram um aumento significativo no teor de NH_4^+ , em relação ao controlo, entre 13 a 33% do N adicionado nos resíduos, indicando um aumento no N disponível para as plantas, mas também um aumento do risco de lixiviação de nitratos.

Jeng e Vagstadt (2009) verificaram que, na fase inicial após a aplicação ao solo de farinha de carne e de ossos, a concentração de N amoniacal nos lixiviados era maior que a concentração de nitratos. Isto poderá ser indicativo que o processo de transformação do N orgânico em N mineral, teve início ainda durante o armazenamento e processamento do próprio resíduo. A obtenção deste resíduo implica o aquecimento, desidratação e pulverização do material, tratamentos que poderão desencadear o processo de mineralização do N.

2.3.3.4 - Compostados

Os resíduos orgânicos compostados têm uma menor disponibilidade imediata de N, reflexo da perda de compostos azotados facilmente degradáveis durante o processo de compostagem e a presença de formas de N mais estáveis e resistentes à degradação (Giannakis et al., 2014).

A concentração de N no compostado de RSU aumenta com o tempo de compostagem, dado que mais compostos de C são utilizados pelos microrganismos, sendo de esperar que os compostados não maturados causem imobilização de N (Hargreaves et al., 2008). A disponibilidade de N a partir de compostados de RSU é geralmente baixa, durante a primeira fase de incorporação ao solo (Hargreaves et al., 2008). Carneiro et al. (2007) registaram que a aplicação ao solo de compostado de RSU, em doses equivalentes a 80 e 160 kg N ha⁻¹, só no final de 150 a 180 dias é que possibilitou um aumento de N mineral de 26% do N total aplicado, tendo chegado a originar, durante o primeiro mês, imobilizações equivalentes a 20-25% do N total aplicado.

Por ocorrer mineralização de N durante o processo de compostagem, a mineralização do N orgânico nos compostados é inferior à dos mesmos resíduos não compostados. Eghball (2000) mediu, com resinas *in situ*, durante o período de crescimento do milho no Nebraska após uma aplicação no outono, uma taxa de mineralização de um compostado de estrume de bovino de 11%, valor inferior aos cerca de 21% do mesmo resíduo não compostado.

No solo, os compostados de diversas origens normalmente apresentam efeitos muito variáveis sobre a disponibilidade de N, causando desde a imobilização até à mineralização líquida de N após a sua aplicação (Hargreaves et al., 2008). Num trabalho com compostado da

fração sólida de chorume, Brito (2007) verificou que a mineralização do azoto orgânico foi muito variável, havendo riscos de imobilização de N nas primeiras semanas após a sua incorporação ao solo, caso os compostados sejam não estabilizados, imobilização que não ocorreu em compostados bem maturados. Estes compostados não prejudicaram significativamente a germinação das sementes das culturas hortícolas, nem as taxas de emergência, ensaiadas em condições de laboratório e de estufa.

2.4 - Métodos para a previsão da mineralização de N a partir de resíduos orgânicos

A utilização crescente na agricultura de materiais orgânicos com várias proveniências, tem apresentado renovado interesse, tanto por motivações económicas como ambientais. O azoto presente nestes materiais está predominantemente em formas orgânicas, e, quando os resíduos são aplicados ao solo, este azoto orgânico sofre um processo de mineralização que, como referido anteriormente, vai depender de um conjunto de interações complexas entre fatores do próprio solo e fatores inerentes aos próprios resíduos. O conhecimento do N que ficará disponível, após a aplicação de resíduos orgânicos ao solo, pode permitir um uso mais eficiente destes resíduos pela aplicação de quantidades adequadas, que terá reflexos em termos económicos e ambientais, nomeadamente na redução de perdas de N para a atmosfera e para as águas.

Muitos autores têm proposto índices químicos capazes de refletir o N orgânico potencialmente mineralizável (NPM) a partir do solo, mas ainda nenhum reuniu um consenso alargado (Griffin, 2008; Sharifi et al., 2007; Stanford, 1982). De referir que, muitos dos índices propostos para avaliar o NPM, a partir de resíduos orgânicos, são baseados em métodos desenvolvidos para determinar o NPM a partir do N nativo do solo (Gianello e Bremner, 1988; Gianello et al., 2000; Keeney e Bremner, 1966; Kokkonen et al., 2006).

Os métodos mais usados para a previsão da mineralização do N orgânico podem dividir-se em cinco grupos (Cordovil, 2003; Gianello e Bremner, 1986a; Lober e Reeder, 1993; Serna e Pomares, 1992):

- (i) os métodos de incubações *in situ*;
- (ii) os métodos em que se mede a absorção efetiva de N pelas plantas em ensaios de campo e de vaso;
- (iii) métodos de extrações químicas para obtenção de índices de N potencialmente disponível;

-
- (iv) incubações aeróbias ou anaeróbias para avaliar o N potencialmente mineralizável;
 - (v) classificação por classes de potencial de mineralização a partir de dados de composição inicial dos resíduos.

2.4.1 - Incubações *in situ*

Muitos dos métodos usados para estimar a mineralização de resíduos aplicados ao solo são métodos desenvolvidos em laboratório, com temperatura e humidade controlada, decorrendo, assim, em condições otimizadas para a mineralização. Para integrar a flutuação e interação dos fatores associados ao clima, ao solo e a determinadas práticas culturais, surgem as incubações *in situ*, que pretendem obter valores mais próximos da mineralização líquida real (Sousa et al., 2016).

O primeiro método de incubação *in situ* a ser desenvolvido foi proposto por Eno (1960). Este método consistia na incubação de solos em sacos de polietileno fechados e enterrados, de forma a integrar o efeito das flutuações diárias de temperatura. O polietileno permite a ocorrência das trocas gasosas (O_2 e CO_2), evita as perdas de água e a difusão do ião nitrato. Na ausência de absorção radicular e lixiviação, a variação de azoto inorgânico no tempo fornece uma medida direta da mineralização ou imobilização líquida (Rodrigues, 2000).

Segundo Hanselman et al. (2004), os três métodos *in situ* mais utilizados são o saco enterrado, o cilindro fechado no topo e aberto na base e a utilização de membranas de troca iónica contidas em sacos ou cilindros. Khanna e Raison (2012) referem que os métodos de mineralização *in situ*, devido aos custos elevados, são mais usados como técnicas de investigação, do que como métodos de rotina. Referem, também, que a utilização destes métodos (i) além de contribuir para uma melhor compreensão do ciclo do N e de como ele se relaciona com o funcionamento de ecossistemas naturais e cultivados; (ii) permite calibrar e testar índices mais simples de determinação de taxas de conversão de N e (iii) desenvolver modelos para estimar a dinâmica do N no solo. Clivot et al. (2017) referem que as incubações *in situ* providenciam uma estimativa mais realista da mineralização do N às condições ambientais, tendo em consideração os efeitos da estrutura do solo.

Sousa et al. (2010, 2016) desenvolveram um sistema com reator aberto, com resinas de troca iónica na extremidade basal, para avaliar a evolução dos teores de N mineral do solo e do N perdido por lixiviação e apontam para a possibilidade de utilização deste reator como um

microcosmo, em estudos sobre mineralização de N a partir de materiais orgânicos aplicados ao solo (figura 2.4).

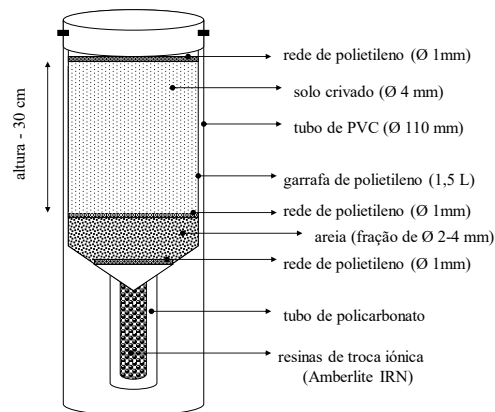


Figura 2.4 – Reator de incubação *in situ* com membrana de troca iônica para estimar a mineralização e lixiviação potencial do solo (adaptado de Sousa et al., 2016).

As membranas de troca aniônica (MTA), cujo funcionamento mimetiza a absorção radicular de nutrientes, são polímeros orgânicos sólidos com carga eletrostática positiva que são neutralizadas, por saturação, com íons de carga oposta, como os íons HCO_3^- e Cl^- (Qian e Schoenau, 2005; Skogley e Dobermann, 1996).

Quando expostas à solução do solo, as MTA rapidamente adsorvem os íons em solução, que são transportados até à membrana por processos de fluxo de massa e/ou difusão. As membranas de troca estão preparadas para funcionar como um sorvedouro de íons, acumulando-os enquanto estes estiverem disponíveis na solução do solo. No entanto, quando as membranas ficam saturadas, deixam de atuar como um sorvedouro e passam a atuar como um elemento dinâmico de troca (Qian e Schoenau, 2002). Os íons adsorvidos podem ser eluídos por um contra-íon com uma grande afinidade com a membrana ou por fenômenos de fluxo de massa. Os íons eluídos podem servir como um índice do potencial de mineralização do solo (Drohan et al., 2005; Qian e Schoenau, 2002). As MTA permitem monitorizar como o íon nitrato surge no solo e se torna disponível para as plantas, na sequência da mineralização da matéria orgânica do solo ou dos corretivos/fertilizantes aplicados (Pereira et al., 2009; Rodrigues et al., 2006).

2.4.2 - Ensaios biológicos (de campo e vaso)

Os ensaios que estimam a mineralização do N pela absorção das plantas, quer à escala de campo quer em vaso, são genericamente considerados os mais fiáveis, mas também os mais

dispendiosos, morosos e exigentes em termos de trabalho e os seus resultados dependem das condições experimentais (Keeney, 1982; Ros et al., 2011).

As plantas em vaso ou no campo absorvem o N sem discriminar o que provém do N nativo inicialmente presente no solo ou o N disponibilizado pela decomposição do material orgânico adicionado ao solo. Nas condições de campo, as plantas podem ainda absorver quantidades significativas de N de camadas mais profundas do solo, enquanto os índices de disponibilidade são normalmente determinados a partir das camadas mais superficiais, onde há maiores teores de matéria orgânica.

Para ultrapassar aqueles aspetos, a utilização da diluição isotópica com ^{15}N têm sido um dos métodos para investigar o destino do N dos RO, rastreando o ^{15}N no solo e na biomassa. Snider et al. (2017) utilizaram a técnica de marcação com o isótopo ^{15}N para determinar as emissões de N_2O e para identificar os processos responsáveis pela rápida transformação do N, após a aplicação ao solo de chorume de bovinos leiteiros. Aproximadamente 56% do N-NH_4^+ aplicado na primavera foi perdido por volatilização de amoníaco e imobilizado pela assimilação microbiana. Do N-NH_4^+ remanescente, cerca de 95%, foi convertido, em 3 semanas, para NO_3^- e N_2O , por nitrificação e desnitrificação.

2.4.3 - Métodos químicos de extração

Enquanto os métodos biológicos envolvem a incubação dos solos em condições controladas durante períodos de tempo variáveis, os químicos baseiam-se em processos de extração com recurso a reagentes de natureza e concentração variada.

Um índice laboratorial da disponibilidade de N seria muito importante para maximizar o uso eficiente de N a partir de resíduos orgânicos aplicados ao solo, mas ainda nenhum método foi amplamente aceite para esse fim. Muitos métodos químicos têm sido utilizados para estimar a disponibilidade de azoto no solo, ou no solo após aplicação de resíduos, utilizando soluções ácidas, alcalinas e salinas diluídas, com alta, média ou baixa intensidade de extração (Bordoloi et al., 2013; Gianello et al., 2000; Stanford, 1982). A utilização destes métodos, pelos laboratórios que analisam um grande número de amostras, pode ser importante, uma vez que são mais rápidos e menos suscetíveis às alterações produzidas pelo manuseamento das amostras que os métodos biológicos (Gianello et al., 2000).

No entanto, apesar da numerosa produção científica sob esta temática, os resultados são frequentemente contraditórios, salientando a necessidade de uma maior compreensão dos

mecanismos que afetam quer o N orgânico extraído, quer o potencial do solo ou dos resíduos para disponibilizar N às culturas (Griffin, 2008; Keeney, 1982). Segundo Bundy e Meisinger (1994) citados por Ros (2011), poderá mesmo levantar-se a questão se os métodos de extração química serão capazes de extrair frações biodisponíveis a partir da matéria orgânica do solo.

Os métodos químicos medem os teores de NO_3^- , NH_4^+ ou N orgânico em extratantes tais como água e soluções salinas hidrolisantes, no pressuposto que extraem frações do N que são correlacionadas com o N potencialmente mineralizável, determinado por métodos biológicos ou em ensaios com plantas (Schoumberg et al., 2009; Sharifi et al., 2007). As quantidades de N orgânico podem variar de 5% a 50% do N total, dependendo do tipo de eletrólito, a molaridade da solução, a razão solo/solução e a duração e temperatura do método de extração (Ros, 2011). Wood et al. (2010) testaram sete métodos como potenciais métodos de previsão do N disponível em vários resíduos. Para todos os métodos testados, as correlações entre a previsão dos métodos químicos e os resultados da incubação foram baixas. O azoto extraído pelos métodos químicos foi muito superior ao mineralizado durante as incubações. Esta disparidade pode dever-se a perdas de N por imobilização, durante o processo de incubação, que podem não ocorrer nos métodos químicos. Outro facto apontado pelos mesmos autores relaciona-se com a aparente agressividade dos métodos químicos testados, uma vez que todos os métodos extraem quantidades de N numa ordem de grandeza de uma a duas vezes superiores às obtidas durante a incubação. Assim, os procedimentos menos agressivos serão os mais promissores, uma vez que parecem ser mais seletivos nas frações de azoto que extraem, sendo estas, em princípio, as frações biologicamente mais ativas. Os métodos mais agressivos removem, eventualmente, frações de azoto que não serão suscetíveis de mineralização (Rodrigues, 2000).

De entre os métodos químicos, os que utilizam soluções salinas são considerados métodos de extração de intensidade média ou baixa e avaliam os fatores intensidade e capacidade de libertação do azoto mineralizado (Gianello et al., 2000). Murphy et al. (2000) referem que as soluções salinas parecem alterar o equilíbrio de adsorção à superfície das partículas do solo e conseguem extrair azoto orgânico que não estava dissolvido na solução do solo.

Dois extratantes têm-se destacado na bibliografia: (i) solução de KCl 2M com aquecimento a 100°C por 4 horas (Gianello e Bremner, 1986a) e (ii) solução tampão fosfato-borato a pH 11,2 (Gianello e Bremner, 1988). A utilização destes métodos em solos, para a determinação da disponibilidade de N nativo, tem sido apoiada por correlações significativas

com o N mineralizado ou absorvido por plantas (Gianello et al., 2000; Gianello e Bremner, 1986b; Jalil et al., 1996; McTaggart e Smith, 1993).

Gianello e Bremner (1986a) propuseram, como método para obter o N orgânico potencialmente disponível a partir do solo, uma digestão a 100°C durante 4 horas com uma solução de KCl 2M. A esse valor subtraíram o NH_4^+ extraído num procedimento de referência, que consiste no mesmo tratamento das amostras com KCl 2M à temperatura ambiente. Os mesmos autores (Gianello e Bremner, 1986b) compararam, ainda, a capacidade de 12 métodos químicos, em 30 solos diferentes, para estimar o N orgânico potencialmente disponível. Dos métodos testados, a extração com KCl 2M a 100°C durante 4 horas foi o que apresentou a melhor correlação com incubações aeróbias. Também Sembiring et al. (1998) testaram várias opções e concluíram que o método de KCl a 100°C durante 4 horas era o que se apresentava como mais promissor para obter, de forma expedita, uma previsão do potencial de mineralização do N. Neste trabalho, os autores utilizaram duas relações solo/solução extratante (9/20 e 3/20) e concluíram que a melhor relação era 3/20, uma vez que aumentando a relação solo/solução, extratante o KCl perde eficácia na extração do N-NH_4^+ e do N-NO_3^- . Concluíram, igualmente, que a extração/aquecimento deve ter uma duração mínima de 3 horas e que parte do N-NH_4^+ obtido pela extração a quente não tem origem na solução do solo nem no complexo de troca.

Após os trabalhos referidos, muitos têm sido os métodos que utilizam o KCl como solução para prever o azoto potencialmente mineralizável. Diversos autores têm usado variações nas condições da extração, alterando a temperatura, o tempo e a concentração da solução extratante (Gianello et al, 2000; Smith e Li, 1993; Whitehead, 1981). No entanto, poucos têm sido os trabalhos com métodos químicos que tentam obter a fração do azoto potencialmente mineralizável diretamente a partir de resíduos orgânicos ou de resíduos orgânicos aplicados ao solo. Chadwick et al. (2000) utilizaram a fervura de KCl 2M durante 4 horas para extrair a fração de N mineral, que corresponderá ao N orgânico facilmente mineralizável, de 50 resíduos orgânicos diferentes (chorumes e estrumes de vaca e de porco e estrumes de aves). Desse trabalho, os autores concluíram que a fração de N orgânico facilmente mineralizada, extraível com KCl a quente, variou entre os tipos de resíduos, sendo que em alguns resíduos, como os chorumes de porco/vaca e os estrumes de bovino com camas, o N orgânico parece não ser facilmente hidrolisável. Cordovil (2003), num trabalho em que comparou o desempenho de 12 métodos químicos na previsão do azoto potencialmente

mineralizável a partir de resíduos orgânicos aplicados ao solo, concluiu serem os métodos KCl a 100 °C durante 4 horas e o método CaCl₂ os que melhor se adaptam à previsão do azoto potencialmente disponível.

O método de extração com tampão fosfato foi inicialmente proposto por Higuchi (1981), observando que o tampão fosfato a pH 7,0 conseguia extrair o N orgânico do solo de forma mais eficiente que a mesma solução a outros valores de pH (5,9, 8,1 e 10,6). Uma vez que as soluções de tampão fosfato são normalmente utilizadas para extrair proteínas, Higuchi (1982) usou uma solução 1/15M para extrair N orgânico, com o pressuposto que o N orgânico, extraído desta forma, consistisse em compostos de N proteico. Gianello e Bremner (1986b) propuseram a utilização de uma solução tampão de fosfato-borato pH 11,2 para determinar N amoniacal produzido por destilação, tendo apresentado uma correlação elevada com os métodos biológicos.

2.4.4 - Métodos de incubação laboratorial

A mineralização que decorre durante o período da incubação é um processo que envolve os microrganismos do solo, assemelhando-se mais ao processo de mineralização que ocorre nas condições de campo (Haney et al., 2001; Smith e Li, 1993). Para avaliar a capacidade de mineralização do N orgânico, são realizadas incubações com solo, ou misturas de resíduos com solo, em condições controladas de temperatura, humidade e disponibilidade de nutrientes.

Nestes métodos, estima-se a mineralização do azoto pelo aumento bruto ou líquido do N inorgânico durante o período da incubação, a partir de potenciais reservatórios, ou taxas de mineralização a partir de incubações de longa duração (Ros, 2011). As taxas de mineralização observadas, nestas condições ambientais controladas, são geralmente superiores às encontradas em ensaios *in situ*, o que leva a supor que a informação será a do azoto potencialmente mineralizável (NPM) e não o azoto potencialmente disponível (Ros et al., 2011; Cordovil, 2003).

2.4.4.1 - Incubações aeróbias

Nos ensaios de incubação aeróbia, os fatores que mais contribuem para a variabilidade de protocolos são a temperatura e a duração da incubação. Quanto à duração, podem distinguir-se as incubações de curta duração (7 e 14 dias) e as de longa duração (até 60 semanas); relativamente à temperatura, os valores utilizados variam de 10°C a 40°C. As temperaturas mais baixas, entre 15°C e 20°C, servem para simular a temperatura ambiente; as temperaturas mais

altas, entre 35°C e 40°C, servem para potenciar e acelerar o processo de mineralização. Guntiñas et al. (2012), numa incubação de 42 dias com solos agrícolas e florestais, em que testaram o efeito de temperaturas dos 10 aos 35°C com humidades de 40 a 100 % da capacidade de campo, concluíram que, nos solos agrícolas, a humidade tem um efeito menor na mineralização líquida do N que a temperatura.

Outra das variantes possíveis das incubações aeróbias é a sua condução em sistema aberto. Estes sistemas abertos de incubação com percolação, consistem na remoção periódica do N mineralizado e são uma tentativa de simular a absorção pelas plantas. Segundo Gil et al. (2011), a mineralização nos solos incubados sem percolação é preferencial aos métodos com percolação, porque estes últimos podem subestimar a mineralização de N, pelas perdas de N solúvel potencialmente mineralizável nos lixiviados, e diminuir o potencial de imobilização do N pela remoção de C solúvel do sistema (Wang et al., 2003).

Com o objetivo de estudar a capacidade de mineralização de 39 solos dos Estados Unidos e do Canadá, Stanford e Smith (1972) propuseram uma incubação aeróbia de longa duração, durante 30 semanas a uma temperatura de 35°C e tensão de humidade de 80 kPa, em que se procedia a uma lixiviação periódica do solo com uma solução 0,01M de CaCl₂. Estes autores estabeleceram o conceito de N potencialmente mineralizável (NPM), como um reservatório de N do solo quantificável. Sugeriram que o NPM e a constante de mineralização (*k*) poderiam ser estimados, medindo o N mineralizado (*N_{min}*) e o tempo de incubação (*t*), e com recurso a uma equação exponencial de primeira ordem (equação 1).

$$N_{min} = NPM(1 - e^{-kt}) \quad \text{Equação 1}$$

Para Stanford e Smith (1972), o potencial de mineralização, que define a fração lábil do N orgânico do solo, seria uma característica intrínseca do solo, podendo entrar nos sistemas de recomendação de fertilização durante muitos anos. No entanto, os mesmos autores considerariam mais tarde (Stanford e Smith, 1976) que as modificações culturais podem alterar o potencial de mineralização em 1 a 2 anos, admitindo a reduzida validade temporal dos resultados deste tipo de incubações, restringindo a sua utilidade à calibração de métodos mais expeditos (incubações de curta duração e métodos de extração química). Desde então, muitos trabalhos têm apresentando variantes do método, das quais se destacam: a) pré-tratamento do solo; b) temperatura e humidade durante a incubação; c) duração e intervalos de lixiviação; d) relação solo/areia; e) tipo de colunas de lixiviação (quadro 2.7). A duração da incubação é talvez dos tópicos que apresenta maior variabilidade, podendo ir de 6 a 12 semanas (Beauchamp et

al., 1986; Bronson et al., 2001; Gianello and Bremner 1986a), até mais de 60 semanas (Dendooven et al., 1995). Ellert (1990) sugere que a incubação tenha uma duração mínima de 24 semanas, de modo a se obterem valores estáveis de NPM e de k ; outros autores sugerem que a incubação continue até que a taxa de acumulação de N mineralizado pare, provavelmente ultrapassando as 30 semanas (Benbi e Richter, 2002; Robertson et al., 1988).

Quadro 2.7 – Variantes das condições experimentais da incubação aeróbia de longa duração com solos.

Duração (dias)	Temperatura (°C)	Lixiviação	Humidade	Referência
210	35		80 kPa de tensão	Stanford e Smith (1972)
168	35	Cada 2 semanas até à semana 8 e cada 4 semanas até ao final	À capacidade de campo	Campbell et al. (1993); Campbell et al. (1997); Curtin e Wen (1999)
140	10 ou 20	Extração de solo às 0, 2, 4, 8, 12, 16 e 20 semanas	50 e 75% da capacidade de campo	Whalen et al. (2001)
168	25	Cada 2 sem. até à semana 12 e cada 4 semanas até ao final		Sharifi et al. (2007)
287	35	Sem lixiviação		Schomberg et al. (2009)
42	10, 15, 20, 25, 30 e 35		40, 60, 80 e 100% da capacidade de campo	Gutiérrez et al. (2012)
224	35	Cada 2 semanas até à semana 12 e cada 4 semanas até ao final		Mariano et al. (2013)

Wang et al. (2003) propõem que, para se obter um valor de NPM indicativo da capacidade de mineralização do solo, a incubação deve ser conduzida a uma temperatura normalizada de 35°C e com uma humidade entre 55 a 65% da capacidade de retenção de água (o que equivalerá a -30 a -10 kPa de tensão de humidade). Devido à elevada temperatura de incubação proposta por Stanford e Smith (1972), para determinar o NPM, os primeiros autores sugerem que será preferível conduzir a incubação com um teor de humidade mais baixo para minimizar as perdas de N por desnitrificação.

Muitos trabalhos têm utilizado o método de incubação aeróbia de longa duração para estimar a mineralização do N a partir da matéria orgânica no solo (Gianello & Bremner, 1986a; Schomberg et al., 2009; Sharifi et al., 2007), a partir de resíduos orgânicos adicionados ao solo (Abbasi et al., 2015; Azeez e Averbek, 2010; Carneiro et al., 2007; Griffin et al., 2005; Kumar e Goh, 2003; Ling-Ling et al., 2014; Masunga et al., 2016; Nicolardot et al., 2001; Stumpe et al., 2012; Van Kessel e Reeves, 2002) (quadro 2.8) e como método de calibração de outros

métodos de incubação mais curtos (Bordoloi et al., 2013; Chescheir et al., 1986; Jalil et al., 1996).

Quadro 2.8 – Incubações aeróbias de longa duração com diversos tipos de resíduos orgânicos.

Duração (dias)	Temperatura (°C)	Resíduos	Referência
180	15 a 28	48 resíduos de culturas (incluindo milho e centeio)	Nicolardot et al. (2001)
56	25	107 estrumes de explorações leiteiras	Van Kessel e Reeves (2002)
110	25	Resíduos de azevém	Kumar e Goh (2003)
176	25	Estrumes de explorações leiteiras	Griffin et al. (2005)
443	25	Compostado de RSU, chorume de bovinos	Carneiro et al. (2007)
120	23	Estrumes de bovino, suíno e aves	Azeez e Averbek (2010)
171	25	Chorume de suínos (acidificado e não acidificado)	Fangueiro et al. (2010)
58	25	Chorumes de explorações leiteiras com diferentes teores de matéria seca	Fangueiro et al. (2013)
120	25	Resíduos de leguminosas e não leguminosas	Abbasi et al. (2015)
161	25	Estrumes de suíno, bovino e aves (sem compostar)	Ling-Ling et al. (2014)
97	20	Estrume fresco de bovinos de leite	Masunga et al. (2016)

Os métodos de incubação de solo de curta duração são utilizados como índices de disponibilidade de N para as plantas e como padrões de referência para métodos químicos (Bushong et al., 2007; Gianello e Bremner, 1986a; Keeney e Bremner, 1967). Têm as vantagens de serem mais simples, rápidos e com menores custos que os de longa duração. Porém, apesar da incubação aeróbia de longa duração ser amplamente reconhecida como a metodologia de referência, é também considerada uma metodologia morosa, dispendiosa e pouco prática para uso em rotina (Curtin e Campbell, 2007; Sharifi et al., 2007).

Keeney e Bremner (1967) desenvolveram uma incubação aeróbia, de curta duração, durante 14 dias a 35°C com solo misturado com areia inerte, numa proporção de 3:1, de modo a promover o arejamento e acelerar a mineralização. Gianello e Bremner (1986a, b, 1988) utilizaram a incubação aeróbia de curta duração para encontrar correlações entre o N mineralizado nestas incubações e o N extraído por diversos métodos de extração química. Bordoloi et al. (2013) e Wang et al. (2001a, b) realizaram incubações aeróbias e anaeróbias durante 14 dias a 30°C com 20 amostras de solo para determinar a mineralização líquida de N e correlacionaram vários índices químicos de disponibilidade de N com os resultados de incubações aeróbias e anaeróbias de curta duração.

Stumpe et al. (2012), para estudar a dinâmica do carbono a partir da aplicação ao solo de chorumes, utilizaram a incubação aeróbia de curta duração (14 dias), uma vez que a maior parte das emissões de CH_4 ocorrem nos primeiros dias após a aplicação (Fangueiro et al., 2007).

A utilização de membranas de troca também se estendeu às incubações de curta e longa duração, com a finalidade de avaliar o potencial de mineralização da matéria orgânica do solo e dos resíduos orgânicos aplicados. Para estudar a mineralização da matéria orgânica do solo, Qian e Schoenau (2005) utilizaram membranas de troca aniônica em incubações aeróbias de duas semanas para determinar o NO_3^- e membranas de troca catiônica em incubações anaeróbias de uma semana para o determinar o NH_4^+ . Os autores concluíram que os dois sistemas se correlacionavam bem com as extrações pelas plantas, nos vários tipos de solos estudados.

2.4.4.2 - Incubações anaeróbias com água

As condições que prevalecem num ambiente alagado conduzem a uma considerável modificação do processo de amonificação e, em princípio, à completa supressão da nitrificação nas zonas onde o oxigénio não está presente. Deste modo, em condições de alagamento, a transformação do N não deveria prosseguir para além da formação do amónio. Porém, verifica-se que a nitrificação, embora limitada, poderá ocorrer, utilizando o O_2 dissolvido na fase líquida, nomeadamente na interface com a atmosfera. Deste modo, o NH_4^+ formado pode acumular-se na solução, ou ficar adsorvido nos coloides do solo ou sofrer nitrificação nas zonas de aerobiose (Bushong et al., 2007; Campos e Stolpe, 2015; Waring e Bremner, 1964). Por este motivo, será mais correto a denominação de *incubação em suspensão aquosa* do que *incubação anaeróbia*. De modo a ultrapassar esta questão, alguns métodos de incubação em suspensão tentam simular, de facto, situações de anaerobiose, ao conduzir as incubações em atmosfera de N_2 (Bushong et al., 2007; Kokkonen et al., 2006). Por outro lado, o NO_3^- inicialmente presente no solo e nos resíduos, bem como o produzido durante a incubação, pode ser perdido por desnitrificação. White et al. (2018) numa incubação em suspensão aquosa de solo com a aplicação da fração orgânica de RSU, também determinam os teores de NH_4^+ e de NO_3^- e verificaram perdas de N por desnitrificação e por imobilização.

As condições anaeróbias diferem das aeróbias essencialmente pela velocidade das reações e pelo tipo de produto final a que dão origem. Os microrganismos aeróbios decompõem os substratos e proliferam muito mais rapidamente que em condições anaeróbias, tendo, por isso, também um maior consumo do N disponível, o que levará a um elevado balanço mineralização-imobilização (Patrick, 1982; Tusneem e Patrick, 1971). Deste modo, o processo

de decomposição dos substratos orgânicos e a síntese de biomassa microbiana é mais lenta em situações de anaerobiose e, conseqüentemente, menos N mineral é assimilado na biomassa microbiana e mais NH_4^+ se mantém nessa forma comparativamente às situações de aerobiose. Em anaerobiose, a decomposição dos substratos orgânicos ocorre de forma mais lenta, porque este fluxo é exercido por um grupo menor e menos eficiente de bactérias. Os microrganismos anaeróbios facultativos possuem, como recetor final de eletrões um composto oxidado do solo, o que faz com que possuam menor eficiência energética e menor capacidade de decomposição da matéria orgânica. Os principais compostos oxidados utilizados pelos microrganismos anaeróbios são o nitrato, óxidos de manganês, óxidos de ferro e sulfatos entre outros, que são reduzidos a azoto molecular livre (N_2), Mn^{2+} , Fe^{2+} e sulfetos (Bartlett e James, 1993).

Se nas incubações aeróbias os microrganismos proliferam e decompõe mais rapidamente os substratos, exigindo um maior consumo de N disponível, em condições de anaerobiose os microrganismos assimilam menos N mineral, possibilitando a sua maior acumulação. Wang et al. (2001b) encontraram uma relação linear entre o N mineral produzido em condições de aerobiose e anaerobiose.

No processo de degradação dos compostos mais resistentes, nomeadamente do complexo lenhina-celulose, também são apontadas diferenças entre o meio aeróbio e anaeróbio. Segundo Malherbe e Cloete (2002), os fungos e bactérias aeróbios possuem sistemas não complexados de celulase, o que implica a secreção de enzimas para o meio. Já as bactérias e fungos anaeróbios contem sistemas complexados de celulase, em que as enzimas que hidrolisam a celulose estão contidas por uma membrana/barreira. Assim, estes últimos apresentam uma maior eficiência na hidrólise, uma vez que existe uma maior coordenação entre as diferentes enzimas e menores perdas de compostos intermédios da hidrólise.

Um dos métodos de incubação em condições de alagamento mais utilizado foi originalmente proposto por Waring e Bremner (1964), e consiste na incubação do solo com excesso de água durante 14 dias a 30°C, eliminando o efeito da variação do teor de humidade e arejamento do solo. Keeney e Bremner (1966) propuseram uma alteração ao método para 7 dias a 40°C e verificaram um aumento do NH_4^+ produzido. Apesar das condições de pseudo anaerobiose referidas anteriormente, Keeney (1982), Dahnke e Johnson (1990) e Bundy e Meisinger (1994) recomendam este método por ser necessário apenas medir o NH_4^+ , ser de curta duração, dispensar o arejamento e a temperatura elevada estimular mais a mineralização

do que nas incubações aeróbias. Segundo os autores, o facto de não ocorrer produção de NO_3^- faz com a temperatura de 40 °C não seja um problema.

No método de incubação anaeróbia, vários autores recomendam subtrair, das quantidades de N-NH_4^+ mineralizadas, o N-NH_4^+ inicial do solo. No entanto, num trabalho para avaliar a mineralização potencial e líquida a partir de 22 solos, Yagi et al. (2009), concluíram que o método de incubação anaeróbia de curta duração (7 dias) pode ser utilizado para o cálculo do NPM e a subtração do N-NH_4^+ inicial do solo não contribuiu para melhorar a estimativa da mineralização e da disponibilidade de N, o que torna este método mais simples e viável.

Em solos derivados de rocha calcária com adição de compostado de RSU e estrume de ovelha, Safarzadeh et al. (2010) encontraram correlações significativas entre os resultados da incubação anaeróbia de curta duração (7 dias), com vários índices químicos (libertação de N mineral com $\text{KCl } 2M$, extração de NH_4^+ com ácido sulfúrico $1N$, extração de NH_4^+ com KMnO_4 e libertação de NH_4^+ pela oxidação da matéria orgânica com KMnO_4 acidificado). Para os mesmos resíduos, os autores verificaram, ainda, que a mineralização do N variou com o tipo de solo, tendo sido maior no solo de textura argilosa que no solo com textura franco-arenosa.

2.4.4.3 - Incubação anaeróbia com tampão fosfato

Em 2006, Kokkonen et al. propuseram um método de incubação com uma solução de tampão fosfato $1/15M$, para determinação do azoto nativo mineralizável do solo. Este método utiliza soluções fosfatadas para acelerar os processos enzimáticos de aminização e amonificação. Para isso, é adicionado um tampão fosfato seguida de agitação durante uma hora, após a qual cada suspensão é incubada a 37°C durante 10 dias, em frascos equipados com uma membrana que absorve o ião amoníaco, mas permeável a outros gases. No final do ensaio, é quantificado o acréscimo de azoto amoniacal na amostra filtrada e na membrana.

No método referido, durante o período em que decorre a incubação, decorre, também uma hidrólise enzimática, em condições otimizadas, da matéria orgânica de fácil mineralização, apresentando este método valores de mineralização mais elevados do que na suspensão de água e solo. Além disso, a acumulação de amoníaco, amónio e outros gases, podem afetar a reação e taxa de equilíbrio da reação final no frasco de incubação fechado e o pH elevado do meio pode favorecer a volatilização do N-NH_3 . Para evitar estes efeitos, pode ser importante a colocação de membranas de fixação de amoníaco, mas permeáveis a outros gases.

A principal fonte de N inorgânico durante os processos de incubação são os compostos de N orgânico hidrolisáveis, essencialmente aminoácidos na forma de proteínas, as glucosaminas e galactoseaminas. O N orgânico extraído pelo tampão fosfato mostrou uma correlação elevada com o N mineralizável determinado pelos métodos de incubação biológica (Matsumoto et al., 2000) e com a extração pelas plantas (Nayyar et al., 2006). Segundo Matsumoto et al. (2000), o N orgânico, extraído pelo tampão fosfato, consiste em moléculas de 8000 a 9000 Da derivadas das paredes celulares dos microrganismos. No entanto, outros trabalhos sugerem que o N orgânico extraído pelo tampão fosfato tem uma composição heterogênea (Miyazawa e Murayama, 2007) e que pode conter substâncias húmicas (Aoyama, 2010). Mori e Okada (2010), num trabalho com 13 solos, detetaram, por eletroforese uma única banda que corresponderia a um peso molecular entre 5800-7800 Da, similar aos resultados de Matsumoto et al. (2000), mas não conseguiram identificar o peptidoglicano, componente maioritário das paredes celulares bacterianas, como o principal constituinte do N orgânico extraído pelo tampão fosfato.

2.4.5 - Classes de potencial de mineralização do azoto dos resíduos por parâmetros da composição inicial

A dinâmica da mineralização do N orgânico é complexa, com períodos de mineralização e imobilização, de duração e intensidade variáveis, consoante o tipo de resíduos (Morvan et al., 2001, 2006). Vários estudos, desenvolvidos para prever a mineralização do N a partir de materiais orgânicos, utilizaram a composição química e bioquímica inicial (Chalhoub et al., 2013; Gabrielle et al., 2004; Kaboré et al., 2011; Morvan et al., 2006; Morvan e Nicolardot, 2009; Pansu et al., 2003) conseguindo relacioná-la com modelos simples de decomposição (Kaboré et al., 2011; Pansu et al., 2003).

A caracterização dos resíduos por critérios de composição, com o objetivo de prever a disponibilidade de N a partir dos resíduos em modelos dinâmicos, representa um desafio interessante na implementação de ferramentas de suporte à decisão ou em normas de gestão dos resíduos (por exemplo, quantidades a aplicar, épocas de aplicação, frequência de aplicação).

A utilização de ferramentas estatísticas, como a análise multifatorial, tem sido aplicada em algumas situações, nomeadamente para a classificação do potencial de mineralização de resíduos de pecuária (Morvan et al., 2006) para combinação de substratos para a digestão anaeróbia e a compostagem (El Achkar et al., 2017; Gil et al., 2018) e para determinar a mineralização a partir de lamas de tratamento de águas (Parnaudeau et al., 2004). O

desenvolvimento de árvores de decisão e da consequente classificação dos resíduos por classes de potencial de mineralização, tem tido uma aplicação mais restrita. A aplicação da árvore de decisão surge como uma alternativa para a aplicação prática dos dados gerados, já que se trata de uma ferramenta simples, que permite uma fácil interpretação dos resultados, que são apresentados graficamente como uma estrutura hierárquica. O processo de construção de uma árvore de decisão segue uma estratégia descendente, iniciando com um conjunto de dados que constituem a *raiz* e, usando critérios de separação baseados em atributos explicativos, gera *ramos* para atributos diferentes, até chegar às *folhas* que representam classes.

São exemplos da aplicação de árvores de decisão, na gestão de resíduos de culturas, os trabalhos desenvolvidos por Palm et al. (2001) e por Vanlauwe et al. (2005). No entanto, para a previsão da mineralização de N orgânico, a partir de resíduos de diversas origens, incluindo resíduos de culturas, resíduos de pecuária, compostados, lamas e resíduos de digestão anaeróbia apenas se destaca o trabalho desenvolvido por Lashermes et al. (2010). Com base em ensaios realizados com 273 materiais orgânicos, Lashermes et al. (2010) parametrizaram uma árvore de decisão para classificar uma grande diversidade de resíduos orgânicos e definiram um total de seis classes diferentes, resultando numa árvore de decisão que se encontra apresentada na figura 2.5.

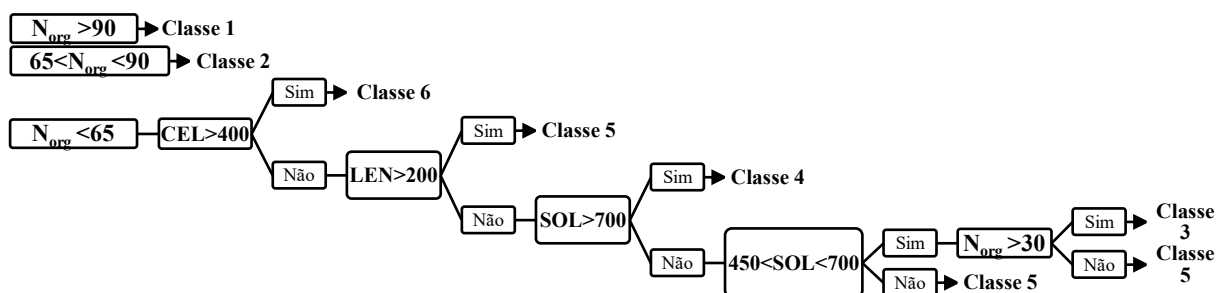


Figura 2.5 – Árvore de decisão baseada nas características iniciais dos resíduos, atribuindo a cada resíduo uma das seis classes (N_{org} em $g\ kg^{-1}$ matéria seca do resíduo; frações bioquímicas em $g\ kg^{-1}$ de matéria orgânica do resíduo). N_{org} – Azoto orgânico; CEL – fração equivalente à celulose; LEN – fração equivalente à lenhina; SOL – fração equivalente aos conteúdos celulares solúveis (adaptado de Lashermes et al., 2010).

As classes foram definidas por gradientes de diferente disponibilidade de N mineralizado, com base em resultados de incubações aeróbias laboratoriais de 14 e 91 dias. As

classes, propostas por Lashermes et al. (2010), resultaram da análise fatorial e hierárquica do conjunto de dados relativos aos 273 resíduos, considerando inicialmente os seguintes parâmetros de composição inicial: teor N orgânico, teor de C orgânico, razão C_{org}/N_{org} e o resultado do fracionamento dos compostos de carbono: fração equivalente ao teor de conteúdos celulares solúveis (SOL), ao teor de hemicelulose (HEM), ao teor de celulose (CEL) e ao teor de lenhina (LEN). Para a obtenção da árvore de decisão, os autores efetuaram uma primeira abordagem fatorial e hierárquica, de onde resultaram sete clusters, três dos quais discriminados pelos teores de N orgânico e celulose; tendo os restantes quatro apresentado muitas sobreposições. Nesses quatro clusters, efetuaram uma segunda análise fatorial e hierárquica, resultando três classes diferenciadas pelos teores iniciais de N orgânico, lenhina (LEN) e conteúdos celulares solúveis (SOL). Às classes definidas pela composição inicial, corresponderam classes de potencial de mineralização/imobilização de N observadas nas referidas incubações aeróbias.

Pelo exposto anteriormente, mantêm-se atual a incapacidade de se conseguir determinar de forma expedita o N potencialmente mineralizável (NPM) de uma grande diversidade de resíduos orgânicos aplicados ao solo. Num cenário em que a sustentabilidade dos ecossistemas nos leva a uma valorização e gestão integrada dos resíduos produzidos, é reforçada a necessidade de se dispor de indicadores exequíveis e fiáveis para a previsão do NPM a partir de resíduos, quer através de métodos de incubação expeditos ou através de novas abordagens químicas, quer aplicando ferramentas de suporte à decisão. Com esta finalidade definiram-se, para o presente trabalho, os objetivos já apresentados no capítulo 1.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

Seguindo os objetivos apresentados em 1.2, descrevem-se, agora, os materiais e metodologias utilizadas para determinação do potencial de mineralização do N de resíduos orgânicos provenientes de pecuária, de resíduos vegetais, de agroindústrias e compostados de RSU (resíduos sólidos urbanos) e de fração sólida de bovinos.

3.1 - Solo

Para a realização dos vários ensaios de incubação foi utilizado um solo agrícola da região de Trás-os-Montes, classificado, segundo a FAO, como um Cambissolo dístrico derivado de granito. O solo foi colhido até aos 20 cm de profundidade e foi inicialmente seco ao ar, em condições de sombra, com temperatura entre os 20-25°C, até estabilizarem os valores de humidade, de modo a facilitar o seu manuseamento e crivagem. Após a secagem, o solo foi submetido a uma crivagem através de malha com diâmetro efetivo de 2 mm, de modo a obter a fração de terra fina.

A caracterização do solo consistiu nos parâmetros de granulometria, classe de textura, carbono orgânico (C_{org}), pH em água e em KCl, condutividade elétrica (CE), azoto mineral (NH_4^+ e NO_3^-), azoto total (N_{tot}), fósforo e potássio extraíveis pelo método de Égner-Riehm, bases de troca (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) e ácidos de troca, cujo resultado se apresenta no quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Características físico-químicas do solo utilizado nos ensaios laboratoriais.

Parâmetros	Resultados
Classe de textura	Franco-arenoso
Areia grossa (g kg^{-1}) (200-2000 μm)	525
Areia fina (g kg^{-1}) (20-200 μm)	309
Limo (g kg^{-1}) (2-20 μm)	90
Argila (g kg^{-1}) (<2 μm)	75
pH (H_2O)	5,2
pH (KCl)	4,9
Condutividade elétrica 1:5 (dS m^{-1})	0,48
Carbono orgânico (g kg^{-1})	12,6
Azoto total (g kg^{-1})	1,6
Azoto amoniacal (N-NH_4^+) (mg kg^{-1})	18,5
Azoto nítrico (N-NO_3^-) (mg kg^{-1})	8,0
Fósforo extraível (P_2O_5) (mg kg^{-1}) (Égner-Riehm)	77
Potássio extraível (K_2O) (mg kg^{-1}) (Égner-Riehm)	89
Cálcio de troca ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	3,89
Magnésio de troca ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	0,75
Potássio de troca ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	0,25
Sódio de troca ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	0,22
Acidez de troca ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	0,10
Soma das bases de troca ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	5,11

A análise granulométrica do solo efetuou-se pelo método do hidrómetro descrito por van Reeuwijk (2002). O pH em H_2O e em KCl 1M do solo foi determinado por potenciometria em soluções obtidas a partir de suspensões do solo numa razão massa/volume de 1/2,5. O potenciômetro utilizado foi previamente calibrado com soluções tampão de referência a pH 4,0 e pH 7,0 à temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). A condutividade elétrica foi determinada numa suspensão aquosa razão massa/volume 1/5, após agitação durante 1 hora e posterior filtração. O condutivímetro foi calibrado com uma solução padrão de KCl 0,01M.

Relativamente aos teores de P e K extraíveis, utilizou-se o método de Egnér-Riehm, por reação de 2 g de solo com solução de acetato-lactato de amónio durante 2 horas (D.G.S.A., 1977) sendo doseados, respetivamente, por espectofotometria de absorção molecular em autoanalisador de fluxo segmentado a 880 nm e espectofotometria de emissão de chama. O N mineral e o N total do solo foram determinados num espectrofotómetro de absorção molecular em analisador automático de fluxo segmentado (SanPlus, Skalar®). Após a extração com uma solução KCl 2M 1/5 à temperatura ambiente num agitador rotativo durante 1 hora (Kalra e Maynard, 1991), a determinação do N-NH_4^+ é baseada na reação de Berthelot e a determinação do N-NO_3^- pelo método da

sulfanilamida após redução em coluna de cádmio. O N total do solo foi determinado após digestão por via húmida com H_2SO_4 , igualmente pela reação de Berthelot.

A CTC efetiva foi determinada pelo método da tiureia-nitrato de prata descrito por Van Reeuwijk (2002), que se baseia no princípio dos iões de Ag^+ serem adsorvidos aos coloides do solo e, conseqüentemente, deslocarem os catiões de troca para a solução. A acidez de troca foi determinada por titulação após extração com KCl 1M.

Para determinar o carbono total utilizou-se um analisador elementar de carbono (Primacs SC analyser, Skalar[®]) após a combustão a 1050°C de uma amostra seca e o CO_2 formado foi determinado por um detetor de infravermelhos próximos (NIRD). Dado o solo não apresentar carbono inorgânico, os teores de carbono total são equivalentes aos teores de carbono orgânico.

3.2 - Resíduos orgânicos

Neste trabalho utilizaram-se 28 resíduos orgânicos de diversas proveniências, cuja identificação e codificação se apresenta no quadro 3.2. Os resíduos orgânicos utilizados nos diferentes ensaios, subdividiram-se em função da sua origem e tratamento, como resíduos de pecuária, resíduos vegetais, resíduos agroindustriais e os compostados, que incluíram compostos de resíduos sólidos urbanos e da fração sólida de bovino.

A seleção dos resíduos foi efetuada tendo em consideração que o objetivo principal deste estudo foi a previsão do N potencialmente mineralizável de resíduos orgânicos, para a sua valorização agronómica. Assim, seleccionaram-se os resíduos orgânicos tendo em conta as questões de representatividade do que é produzido a nível nacional, a origem, os diferentes graus de estabilização e diferentes teores de C e N disponibilizados. Pela necessidade de ordenar os materiais, dividiram-se pela sua categoria de origem e pelo tratamento, no caso dos compostados.

Nos resíduos de agropecuária, separaram-se os estrumes tradicionais, que correspondem aos dejetos dos animais com as respetivas camas após um período de estabilização, dos resíduos de agropecuária não estabilizados (dejetos e chorume), precisamente para se obterem diversos graus de estabilidade da fração orgânica, com constituintes menos estabilizados e compostos mais humificados.

Quadro 3.2 – Origem e identificação dos diferentes resíduos orgânicos estudados.

Categoria do resíduo	Resíduo orgânico	Identificação
Estrumes tradicionais	Estrume de bovino	EV
	Estrume de bovino tradicional	EBT
	Estrume de caprino	ECA
	Estrume de ovino	EOV
	Estrume de equino	ECV
Resíduos de agropecuária não estabilizados	Dejetos de galinhas poedeiras	DP
	Fração sólida de suíno	FSP
	Fração sólida de bovino	FSB
	Chorume de suíno	CHP
Resíduos de culturas	Restolho de centeio (<i>Secale cereale</i> L.)	REC
	Restolho de milho (<i>Zea mays</i> L.)	REM
	Restolho de batateira (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	REB
Folhadas	Folhada de macieira (<i>Malus domestica</i> L.)	FOM
	Folhada de laranjeira (<i>Citrus sinensis</i> L.)	FOL
	Folhada de castanheiro (<i>Castanea sativa</i> Miller)	FOC
	Folhas de oliveira (<i>Olea europaea</i> L.)	FOO
Siderações	Luzerna (<i>Medicago sativa</i>)	SIL
	Tremocilha (<i>Lupinus luteus</i> L.)	SIT
	Consociação (<i>Vicia sativa</i> L. x <i>Avena sativa</i> L.)	SIC
	Azevém (<i>Lolium perenne</i> L.)	SIA
	Ervilhaca (<i>Vicia sativa</i> L.)	SIE
Agroindustriais	Farinha de carne de porco com osso	FCO
	Engaço de vinha	ENV
	Bagaço de azeitona extratado	BAE
Compostados	Compostado de RSU	CRSU1
	Compostado de RSU	CRSU2
	Compostado da fração sólida de bovino	CFSB1
	Compostado da fração sólida de bovino	CFSB2

Nos resíduos de origem vegetal, os restolhos de batateira, centeio e milho, foram colhidos no final do ciclo cultural. Os resíduos de culturas incluem as folhas, os caules e as raízes, tal como quando são incorporados ao solo após as respetivas culturas. As folhadas foram colhidas durante o período de senescência, em material à superfície do solo sem sinais de decomposição. Nos tratamentos equivalentes às siderações, incluíram-se plantas de leguminosas, de gramíneas e consociação, por representarem uma importante fonte de N na agricultura biológica. Neste caso, foi colhida a totalidade da

planta, incluindo as raízes visíveis tal como sugerido por Carranca et al. (2015), na fase da floração, correspondente ao período que antecederia o seu enterramento no solo.

Os resíduos depois de colhidos foram liofilizados e moídos por um crivo de 10 mm. A liofilização é um processo de secagem pelo qual a água contida no produto é removida por sublimação. Uma das principais vantagens de liofilizar os resíduos orgânicos é que a composição química não sofre alterações (Nireesha et al., 2013). Depois de liofilizados e moídos, os resíduos foram acondicionados em frascos com fecho hermético e guardados a 20°C no escuro até à sua utilização.

3.2.1 - Caraterização dos resíduos

A caraterização química inicial dos resíduos consistiu nos seguintes parâmetros: azoto mineral (NH_4^+ e NO_3^-), azoto total (N_{tot}), azoto orgânico (N_{org}), carbono total (C_{tot}) e carbono orgânico (C_{org}), pH e condutividade elétrica (CE). O pH em H_2O dos resíduos foi determinado por potenciometria numa suspensão de resíduo/água na proporção de 1/10. A condutividade elétrica determinou-se em suspensão aquosa 1/10.

O N mineral ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$) nos materiais orgânicos foi determinado após a extração com uma solução de KCl 2M (1/100), à temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) num agitador rotativo durante 1 hora. Os extratos foram obtidos após a passagem por filtro Whatman® 40 e as concentrações de N-NH_4^+ e N-NO_3^- determinadas com base no procedimento anteriormente descrito para o solo (ver secção 3.1.1). O N total foi determinado por digestão por via húmida com H_2SO_4 e determinado em analisador automático de fluxo segmentado, por reação de Berthelot. O N orgânico foi calculado pela diferença entre o N total e o N mineral. O teor de matéria seca dos resíduos determinou-se por secagem da amostra numa estufa com circulação forçada de ar, a 105°C até massa constante (EN 13040:1999). O carbono total e o carbono orgânico foram determinados como descrito anteriormente para o solo (ver secção 3.1). No caso dos resíduos orgânicos com carbonatos, após a destruição dos carbonatos com HCl, o carbono inorgânico foi obtido pela diferença.

As concentrações aproximadas das frações equivalentes à hemicelulose, celulose e lenhina foram determinadas por gravimetria, com base na solubilidade sequencial em detergente de meio neutro para meio ácido forte, proposta por Van Soest e Wine (1967) e Goering e Van Soest (1970). Tal como referido na secção 2.3.3, o método de digestão química fracionada, no trabalho abreviadamente designado por fracionamento *Van Soest*,

tem sido utilizada para a caracterização da composição dos resíduos de culturas (Quemada e Cabrera, 1995; Trinsoutrot et al., 2000), para determinar a dimensão dos reservatórios decomponíveis do material vegetal, necessária para a aplicação de alguns modelos (Hadas et al., 2004; Henriksen et al., 2007; Lashermes et al., 2009; Lashermes et al., 2010) e também para a caracterização de resíduos de origem animal (Kyvsgaard et al., 2000; Morvan, 1999; Morvan et al., 2006; Lashermes et al., 2009; Lashermes et al., 2010). Foram determinadas as frações NDF (*neutral detergent fiber*), ADF (*acid detergent fiber*), ADL (*acid lignin fiber*) e os teores de cinzas não solúveis após combustão a 600°C durante 4 horas. A fração equivalente à hemicelulose foi calculada pela diferença entre as frações NDF e ADF, a fração equivalente à celulose pela diferença entre as frações ADF e ADL, a fração equivalente à lenhina pela diferença entre a fração ADL e os teores de cinzas não solúveis e os conteúdos celulares solúveis foram obtidos pela subtração do NDF à amostra inicial. Os resultados das frações equivalentes aos conteúdos celulares solúveis (SOL), à celulose (CEL), à hemicelulose (HEM) e à lenhina (LEN) foram expressos por massa matéria orgânica do resíduo e discutem-se no capítulo 4 (quadro 4.3).

3.2.2 - Caracterização dos resíduos pelo método de extração com KCl 2M

A caracterização dos resíduos pelo método de extração com KCl 2M foi adaptada do método originalmente proposto por Gianello e Bremner (1986a), neste caso aplicado diretamente aos resíduos orgânicos. A extração foi efetuada a partir de 0,5g de resíduo com 10 ml de solução KCl 2M acidificado à temperatura de 100°C durante 4 horas numa placa de digestão, em tubos de vidro obturados com uma esfera de vidro (figura 3.1).



Figura 3.1 – Extração dos resíduos com KCl 2M durante 4 horas numa placa de digestão a 100°C.

A extração a 100°C em meio não tamponizado coloca a questão do risco de volatilização de N-NH_4^+ a partir de resíduos muito ricos neste ião, em especial se apresentarem uma reação neutra a alcalina, como é o caso dos chorumes. Deste modo, e na sequência de trabalhos preliminares, a solução de KCl foi acidificada com HCl (0,05M), com o objetivo de prevenir as perdas de N-NH_4^+ durante a etapa de aquecimento, se bem que esta acidificação possa conduzir a um reforço na hidrólise de compostos, nomeadamente azotados. Durante o período de aquecimento, agitaram-se manualmente os tubos de modo a uniformizar a extração de todo o material. No final da extração, os tubos arrefeceram até à temperatura ambiente, corrigiu-se o peso com água.

As quantidades de C e N extraídas dos resíduos orgânicos foram calculadas por diferença entre os valores obtidos com KCl a quente e uma extração de 1 hora com agitação, mas à temperatura ambiente ($\pm 22^\circ\text{C}$). Os extratos obtidos foram filtrados por Whatman® 40, previamente lavado com KCl 2M, e congelados até análises posteriores.

3.3 - Métodos expeditos de avaliação do N potencialmente mineralizável a partir de resíduos orgânicos

Para avaliar o N potencialmente mineralizável (NPM) a partir dos resíduos orgânicos, realizaram-se incubações de curta duração, aeróbias, em suspensão aquosa e em suspensão de tampão fosfato. A metodologia empregue nas diferentes incubações é descrita detalhadamente nos pontos seguintes e apresenta-se, no quadro 3.3, um resumo das condições experimentais.

Para todas as incubações, o solo utilizado ($< 2\text{mm}$) foi previamente neutralizado, com 2,5 g de um corretivo alcalinizante por kg de solo, e pré-incubado com um teor de humidade de 40% da capacidade de retenção máxima de água, durante 2 semanas antes da instalação do ensaio. Nas incubações, quando se utiliza solo que foi submetido a um processo de secagem, existe sempre o risco de ocorrer, no início da incubação, um pico de mineralização de N que se pode ultrapassar pré-incubando o solo. A pH ácido, a mineralização é mais lenta, em resultado da diminuição na atividade dos microrganismos do solo. Assim, a correção do pH do solo, pela adição de corretivo alcalinizante, permite que o pH não seja limitante no processo de mineralização do N orgânico dos resíduos adicionados.

Quadro 3.3 – Resumo das condições experimentais das incubações empregues no presente estudo.

Designação da incubação	Solução	Duração (dias)	Temperatura (°C)	Outras condições experimentais
Aeróbia	Água	7 e 14	35	50 g mistura de solo/areia; 60% capacidade máxima para a água
Aeróbia com membrana de troca aniónica <i>in situ</i>	Água	7 e 14	35	50 g mistura de solo/areia; 60% capacidade máxima para a água; membrana de troca aniónica
Suspensão aquosa fechada	Água	7 e 14	40	5 g de solo com 50 ml de água
Suspensão aquosa aberta	Água	7 e 14	40	5 g de solo com 50 ml de água; membrana de retenção do NH ₃
Suspensão com tampão fosfato	Tampão fosfato 1/15M	7 e 14	40	5 g de solo com 50 ml de tampão fosfato; membrana de retenção do NH ₃

Nas diferentes incubações incluiu-se sempre um tratamento controlo, que não recebeu qualquer resíduo, e nos restantes tratamentos, as quantidades de resíduos a aplicar ao solo foram calculadas tendo como referência a sua relação C/N. Assim, para resíduos com relação C/N>30, a quantidade de resíduo aplicado foi equivalente a 3000 mg C orgânico kg⁻¹; para os resíduos com relação C/N<30, a quantidade aplicada foi equivalente a 85 mg N total por kg de solo. A quantidade de 85 mg N kg⁻¹ corresponde, aproximadamente, a 170 kg de N num hectare a 20 cm de espessura, que é o limite máximo de N que se pode aplicar em certas zonas protegidas ambientalmente (secção 2.2.3). No entanto, para materiais com elevada relação C/N, a aplicação de 85 mg N kg⁻¹ conduziria a quantidades de materiais (e de C orgânico) irrealisticamente elevadas. Por isso, nesses casos, optou-se pela aplicação limite de 3000 mg C kg⁻¹.

Para os diferentes ensaios de incubação, foram preparados um número suficiente de frascos, de modo que para cada tempo de recolha, as amostras em triplicado fossem retiradas e destruídas para análise.

Nas diferentes incubações, determinou-se a evolução dos teores de N-NO₃ e de N-NH₄⁺ com a finalidade de calcular a mineralização líquida aparente de N (MLA), por diferença entre o N mineral final e o N inicial em cada tempo de amostragem (t), conforme a equação 2:

$$MLA = \frac{([Nmin_t - Nmin_{(t=0)}]_{tratamento} - [Nmin_t - Nmin_{(t=0)}]_{solo})}{N_{orgânico\ aplicado}} \quad (\text{Equação 2})$$

3.3.1 - Incubação aeróbia

Os ensaios de incubação aeróbia consistiram na manutenção de um volume de solo durante um período de tempo previamente definido, em condições consideradas ótimas para o desenvolvimento de microrganismos e para a ocorrência de mineralização.

O procedimento seguido para a incubação aeróbia de curta duração foi modificado do descrito por Keeney e Bremner (1967). Para garantir o arejamento do solo foi necessário preparar areia que viria posteriormente a ser adicionada ao solo. A areia foi passada por um crivo de malha 2mm, sendo aproveitada a parte que passou pelo crivo para nova crivagem num crivo de 1mm, sendo aproveitada a fração mais grosseira. A areia foi lavada e colocada na estufa para lhe retirar a humidade. Depois de seca foi submetida a uma temperatura de 900°C, na mufla, durante 4 h, com o objetivo de destruir a matéria orgânica e carbonatos. Após esta operação, a areia foi lavada e posteriormente seca na estufa a 100°C e guardada para utilização posterior.

A mistura de solo e areia preparou-se de modo a que se obtivesse 50 g de peso seco para cada frasco de polietileno (37,5 g de solo + 12,5 g de areia) e adicionou-se água equivalente a cerca de 60% da capacidade de campo. Preparou-se uma mistura de solo/areia sem resíduo, que serviu como controlo; para os restantes tratamentos, misturaram-se os resíduos numa dose equivalente à aplicação máxima de 85 mg N kg⁻¹, de acordo com o referido anteriormente, com 3 repetições para cada tratamento.

Considerando que o solo tem cerca de 2,2% de matéria orgânica, aplicou-se à mistura solo/areia, uma ligeira pressão para uma massa volúmica aparente de aproximadamente 1,3 g cm⁻³ (figura 3.2 A) (o volume ocupado deve ser 38,5 cm³ para um valor de massa volúmica real de 2,6 g cm⁻³).

O solo com a areia e os resíduos foram colocados em frascos de polietileno e distribuídos de forma casualizada em reatores com aberturas laterais para permitir as trocas gasosas (figura 3.2 B). Nos reatores foi colocada uma cama de algodão humedecido com água e por cima dos frascos com a mistura, colocou-se espuma humedecida com água desionizada de maneira a manter o teor de humidade e não permitir a perda de água pela mistura. Os reatores foram colocados na estufa a 35° C durante 7 e 14 dias. Aos 7

dias efetuou-se o arejamento e a correção da humidade nos reatores que permaneceram até aos 14 dias.

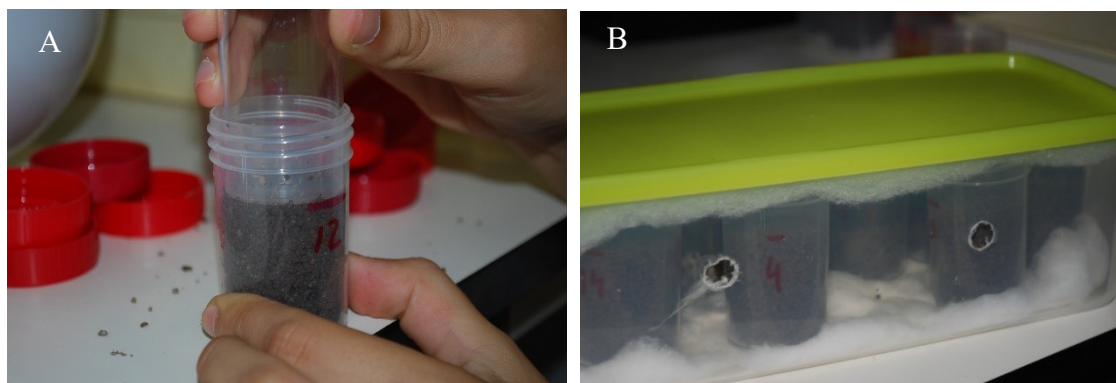


Figura 3.2 – Ensaio de incubação aeróbia; A – preparação da incubação; B - reatores de incubação aeróbia, com arejamento e malha de retenção de humidade.

Após os dois períodos de incubação, pesaram-se 10 g da mistura solo/areia à qual se adicionaram 50 mL de uma solução KCl 2M e agitou-se durante uma hora. A opção pela utilização das amostras de solo frescas para análise, teve a ver com a facilidade e rapidez de processamento, mas também para evitar a volatilização do amoníaco durante o processo de secagem e contaminações cruzadas de amostras que secassem perto umas das outras (Rochester et al., 1991). O extrato obtido foi filtrado e congelado para posterior determinação do N mineral por espectrofotometria de absorção molecular em analisador automático segmentado, já referido em 3.1.

3.3.2 - Incubação aeróbia com membrana de troca aniónica *in situ*

Para a determinação da nitrificação sofrida pelos resíduos, efetuou-se uma incubação com membranas de troca aniónica (MTA), em que se modificou a metodologia inicialmente proposta por Qian e Schoenau (1995). Assim, por uma questão de uniformidade das condições de incubação, utilizaram-se as mesmas quantidades de solo, areia, resíduos e temperatura de incubação que na incubação aeróbia de referência, descrita anteriormente (secção 3.3.1).

As membranas de troca aniónica foram colocadas *in situ* para determinar a nitrificação líquida aparente na mistura de solo/areia com a aplicação dos resíduos orgânicos estudados, aos 7 e 14 dias de incubação. Imediatamente antes da incubação, as MTA foram cortadas em tiras de 2×3 cm e foram colocadas a regenerar em agitação com uma solução de KCl 2M durante 3 horas, de forma a assegurar que todas as cargas

positivas das membranas fossem saturadas com o íon Cl^- , para troca posterior com o íon NO_3^- produzido durante a incubação.

As MTA foram inseridas na vertical, diretamente em contato com o solo onde previamente tinham sido adicionados os resíduos orgânicos (figura 3.3) e a sua posição foi marcada lateralmente no frasco para facilitar a sua posterior recuperação. No final de cada período de incubação, as MTA foram retiradas, lavadas com água desionizada para remoção das partículas de solo aderentes e eluídas, com agitação, durante uma hora, com 20 ml de KCl 2M para quantificação do teor de NO_3^- . A concentração de NO_3^- foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular em analisador automático de fluxo segmentado (SanPlus, Skalar®) pelo método da sulfanilamida após redução em coluna de cádmio.



Figura 3.3 – Colocação da membrana de troca aniônica (MTA) nos frascos de polietileno com a mistura solo/resíduo, na incubação aeróbia.

A nitrificação líquida aparente (NLA) foi obtida pela diferença entre o N nítrico (NO_3^-) na membrana e no solo, da mistura solo com resíduos, aos 7 e 14 dias, com o N nítrico (NO_3^-) na membrana e no solo, da mistura solo com resíduos, após uma hora de contacto da membrana com o solo (equação 3).

$$\text{NLA} = \frac{([NO_3^-]_t - [NO_3^-]_{(t=1h)})_{\text{tratamento}} - ([NO_3^-]_t - [NO_3^-]_{(t=1h)})_{\text{solo}}}{N_{\text{orgânico aplicado}}} \quad (\text{Equação 3})$$

3.3.3 - Incubação em suspensão aquosa fechada

A incubação em suspensão aquosa foi, neste trabalho, uma variante da incubação anaeróbia de referência proposta por Keeney e Bremner (1966), modificada por Kokkonen et al. (2006). Relativamente aos resíduos, nesta incubação foram utilizados os mesmos resíduos da incubação aeróbia, com exceção do compostado da fração sólida de

bovino 2 (CFSB2). Foram utilizados 5 g de solo ou mistura solo/resíduo, em suspensão com 50 mL água em frascos fechados (figura 3.4), mas com espaço vazio no interior. Optou-se pela designação de incubação em suspensão aquosa, e não da incubação anaeróbia, uma vez que, de acordo com o referido na secção 2.4.4.2, o oxigénio dissolvido na fase líquida, bem como o espaço deixado no frasco de incubação, não nos garante condições rigorosas de anaerobiose. Após a adição da água, procedeu-se a uma agitação durante uma hora. Após esta operação, os frascos foram colocados em incubação de forma casualizada com três repetições, numa incubadora a 40°C durante 7 e 14 dias em vez dos 2, 5 e 10 dias propostos por Kokkonen et al. (2006), para corresponder aos períodos de incubação aeróbia e anaeróbia tidos como referências.



Figura 3.4 – Incubação em suspensão aquosa fechada (frasco da esquerda) e aberta com membrana de retenção do N-NH_3 (frasco da direita).

No final de cada período de incubação, foram adicionados à mistura 50 mL de KCl 4M, que conjuntamente com os 50 mL de água da incubação faz com que a concentração final do KCl seja de 2M. Os frascos foram agitados durante uma hora e o extrato obtido foi congelado para posterior determinação do N mineral e do N orgânico solúvel. O controlo consistiu na extração do N mineral em todos os tratamentos no tempo zero.

3.3.4 - Incubação em suspensão aquosa aberta

A incubação em suspensão aquosa aberta com membrana corresponde à mesma incubação descrita anteriormente, só que os frascos foram fechados com uma membrana que retinha o NH_3 e era permeável aos outros gases, desenvolvida por Kokkonen et al. (2006). O NH_3 , ao atravessar os microporos da membrana, embebida com uma solução

ácida, reage com os prótons livres (H^+) transformando-se em íão amónio não volátil (NH_4^+).

Nesta incubação, em suspensão aquosa aberta, uma vez que a temperatura de incubação era elevada ($40^\circ C$), foi necessário repor as perdas por evaporação no final dos períodos de incubação. Para isso, os frascos foram pesados antes e durante a incubação e a massa em falta foi repostada com água.

3.3.4.1 - Preparação da membrana de retenção do $N-NH_3$

A membrana de retenção do NH_3 foi preparada a partir de discos de filtro Whatman® 40, de 42,5 mm de diâmetro, que se adaptaram ao bucal dos frascos Schott® (figura 3.4). Os filtros foram lavados com água ultrapura e colocados num excicador onde foram humedecidos com 50µl de 20% de ácido oxálico em metanol. Após a secagem, os filtros foram guardados num saco plástico selado até a sua utilização. A solução de ácido oxálico em metanol foi preparada no mesmo dia da preparação das membranas.

Para recuperação do $N-NH_4^+$ fixado na membrana durante a incubação, as membranas foram eluídas com 8 ml de uma solução H_2SO_4 0,2M com agitação durante 30 minutos. O extrato obtido foi congelado para posterior determinação do N amoniacal, determinado num espectrofotómetro de absorção molecular em analisador automático de fluxo segmentado (SanPlus, Skalar®), após reação de Berthelot.

3.3.5 - Incubação em suspensão com tampão fosfato

A incubação com tampão fosfato consiste numa incubação em suspensão com tampão fosfato 1/15M seguida de extração, desenvolvida por Kokkonen et al. (2006). À semelhança da incubação em suspensão aquosa, descrita em 3.3.3, também nesta incubação foram utilizados 5 g da mistura solo/resíduo com 50 mL da solução tampão fosfato em sistema aberto (com membrana de retenção do NH_3). A solução de tampão fosfato a pH 7,0 foi obtida pela mistura de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (14,6 g L^{-1}) com KH_2PO_4 (3,5 g L^{-1}).

Após a mistura do solo/resíduo com o tampão fosfato, a mistura foi agitada durante uma hora. Após esta operação, os frascos foram pesados para registo do peso inicial e colocada uma membrana de retenção do NH_3 , preparada como descrito no capítulo 3.3.4.1. Os frascos, em triplicado, foram colocados de forma completamente casualizada, numa incubadora a $40^\circ C$ durante 7 e 14 dias. No final de cada tempo de

amostragem, pela diferença com o peso inicial, repôs-se o volume de água perdida por evaporação. O extrato final foi obtido pela adição de 50 ml de KCl 4M aos 50 ml da incubação, para uma concentração final de 2M, com agitação durante uma hora. O extrato obtido foi filtrado e congelado para posterior determinação do N mineral e N orgânico solúvel. O N solúvel foi determinado por quimioluminescência em analisador elementar (Formac, ScanPlus Skalar, Breda). O N orgânico solúvel foi determinado pela diferença entre o N solúvel e o N mineral.

3.4 - Tratamento estatístico

Nas diferentes incubações, para determinar as diferenças entre datas e entre resíduos, independentemente, fez-se uma análise de variância (*One-Way* ANOVA) para determinar a significância da diferença entre as médias. A diferença estatisticamente significativa entre as médias foi determinada pelo teste de *least significant difference* (LSD) para um nível de probabilidade de 5% ($p < 0,05$) e 1% ($p < 0,01$), usando o programa SPSS® V.22.0. A avaliação da utilização dos parâmetros de composição inicial dos resíduos, na previsão da mineralização a partir dos resíduos orgânicos, foi baseada na magnitude dos coeficientes de correlação linear de Pearson, entre os parâmetros e a mineralização e nitrificação líquida aparente obtida pelas diferentes incubações. Para o agrupamento dos resíduos com base na sua composição inicial, efetuou-se uma análise de componentes principais (ACP).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização inicial dos resíduos (secção 4.1) e da caracterização com o método KCl 2M (secção 4.2); seguidamente, serão apresentados os resultados da mineralização dos materiais orgânicos nas diferentes incubações, aeróbia (secção 4.3), em suspensão aquosa (secção 4.4) e em suspensão de tampão fosfato (secção 4.5); por último, na secção 4.6, proceder-se-á a validação de um modelo de previsão do potencial de mineralização de N e será efetuada uma classificação dos resíduos em classes de potencial de mineralização de N.

As categorias provisórias em que foram agrupados os diferentes materiais orgânicos, utilizados neste trabalho, tiveram em atenção os critérios já apresentados na secção 3.2 do capítulo *Material e Métodos*. Nessa primeira classificação, foram apenas considerados critérios como a origem dos materiais e/ou seu tratamento (compostados), não tendo sido considerados outros critérios, tais como a composição inicial dos resíduos ou a mineralização de N quando aplicados ao solo.

4.1 - Caracterização dos resíduos orgânicos

Os resultados das principais características químicas iniciais dos 28 resíduos orgânicos estudados serão apresentados nos quadros 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. É de salientar a grande heterogeneidade entre os materiais utilizados neste estudo, que resultam numa grande variação de resultados entre materiais para a mesma característica. Tal como já foi referido anteriormente, os resíduos foram agrupados em categorias, o que não significa que as suas características e mineralização, dentro de cada categoria, sejam semelhantes.

A diversidade de proveniências dos resíduos orgânicos estudados, a sua estabilidade, processos de separação, entre outros fatores, está refletida nos parâmetros da sua caracterização e vão de encontro ao relatado na bibliografia referente a resíduos idênticos.

4.1.1 - Teores de azoto

Os resíduos estudados são geralmente utilizados como fonte de nutrientes para as culturas, nomeadamente de azoto. Uma primeira fração do azoto contido nos resíduos pode estar numa forma imediatamente disponível para as plantas, o azoto mineral, sendo que a segunda fração de N, o azoto orgânico, necessita ser mineralizada antes de poder ser utilizada pelas plantas. Este último processo, a mineralização do N orgânico, é o tema central deste trabalho e depende, entre outros fatores, da própria composição inicial em azoto do resíduo. Nesta secção será analisada a concentração total de azoto existente em cada resíduo considerado e, seguidamente, com maior detalhe serão analisadas as frações de N orgânico e N mineral, mais especificamente o teor de azoto amoniacal e azoto nítrico (quadro 4.1).

Azoto total e azoto orgânico

No quadro 4.1 é possível observar os teores de N total, N orgânico e N mineral, nos diferentes materiais orgânicos alvo deste trabalho. Relativamente aos teores de N total (N_{tot}), a farinha de carne e osso (FCO) apresenta os teores mais elevados ($86,3 \text{ g kg}^{-1}$), seguida do material correspondente às siderações de tremocilha ($34,0 \text{ g kg}^{-1}$) e de luzerna ($33,3 \text{ g kg}^{-1}$). Os materiais orgânicos com menores teores de N total foram dois resíduos de culturas, o restolho de centeio (REC) com $6,02 \text{ g kg}^{-1}$ e o restolho de milho (REM) com $6,08 \text{ g kg}^{-1}$.

Na categoria dos estrumes tradicionais, o estrume de bovino tradicional (EBT) apresenta o maior valor de N_{org} , com $26,3 \text{ g kg}^{-1}$, e o estrume de cavalo (ECV) tem o menor valor, com $10,4 \text{ g kg}^{-1}$. Nos resíduos de agropecuária não estabilizados, a média de N_{org} é de $21,7 \text{ g kg}^{-1}$, sendo o chorume de porco o que apresenta os valores mais elevados ($28,2 \text{ g kg}^{-1}$). Na categoria dos resíduos provenientes de agroindústrias, a farinha de carne e osso (FCO), tal como referido, tem o valor mais elevado de N_{org} de todos os resíduos estudados, $86,3 \text{ g kg}^{-1}$. O engaço de vinha (ENV) e o bagaço de azeitona extratado (BAE) revelam teores muito inferiores, $12,8 \text{ g kg}^{-1}$ e $10,61 \text{ g kg}^{-1}$. Os compostados de RSU (CRSU1 e CRSU2) apresentam teores de N_{org} superiores aos dos compostados da fração sólida de bovino (CFSB1 e CFSB2).

Quadro 4.1 – Teores de azoto total (N_{tot}), azoto orgânico (N_{org}) e azoto mineral nas formas de N amoniacal ($N\text{-NH}_4^+$) e de N nítrico ($N\text{-NO}_3^-$) dos resíduos orgânicos estudados.

Resíduos	N_{tot} g kg ⁻¹ MS	N_{org} g kg ⁻¹ MS	$N\text{-NH}_4^+$ mg kg ⁻¹	$N\text{-NO}_3^-$ mg kg ⁻¹	Resíduos	N_{tot} g kg ⁻¹ MS	N_{org} g kg ⁻¹ MS	$N\text{-NH}_4^+$ mg kg ⁻¹	$N\text{-NO}_3^-$ mg kg ⁻¹
<u>Estrumes tradicionais</u>					<u>Siderações</u>				
Estrume de vaca (EV)	17,8	17,2	559	9,73	Sideração de luzerna (SIL)	33,3	31,9	1356	0,88
Estrume de bovino tradicional (EBT)	29,6	26,3	582	2704	Sideração de tremocilha (SIT)	34,0	33,2	820	22,6
Estrume de cabra (ECA)	17,1	16,7	460	<0,01	Sideração de consociação (SIC)	23,5	22,6	754	75,4
Estrume de ovelha (EOV)	20,8	19,9	609	306	Sideração de azevém (SIA)	9,91	9,7	185	14,2
Estrume de cavalo (ECV)	11,8	10,4	1102	310	Sideração de ervilhaca (SIE)	18,7	18,1	336	191
<u>Agropecuária não estabilizados</u>					<u>Agroindustriais</u>				
Dejetos de poedeira (DP)	27,7	23,9	3774	<0,01	Farinha de carne e osso (FCO)	86,3	86,1	220	4,97
Fração sólida de porco (FSP)	25,2	23,3	1882	14,6	Engaço de vinha (ENV)	12,9	12,8	23,6	8,42
Fração sólida de bovino (FSB)	12,0	11,4	541	8,11	Bagaço de azeitona extratado (BAE)	11,0	10,6	271	88,2
Chorume de porco (CHP)	39,8	28,2	11591	6,23	<u>Compostados</u>				
<u>Resíduos de culturas</u>					Compostado de RSU (CRSU1)	15,8	15,6	153	5,50
Restolho de centeio (REC)	6,02	5,51	261	253	Compostado de RSU (CRSU2)	22,9	22,4	478	7,98
Restolho de milho (REM)	6,08	5,86	149	68,6	Compostado da fração sólida de bovino (CFSB1)	12,7	11,4	44,4	1256
Restolho de batateira (REB)	20,8	17,5	331	2930	Compostado da fração sólida de bovino (CFSB2)	12,5	12,5	26,6	1,76
<u>Folhadas</u>									
Folhada de macieira (FOM)	9,02	8,90	115	6,53					
Folhada de laranjeira (FOL)	16,8	16,3	538	25,7					
Folhada de castanheiro (FOC)	7,46	7,33	118	8,11					
Folhada de oliveira (FOO)	21,8	21,8	6,12	5,52					

Os valores de N_{org} dos resíduos de pecuária são comparáveis aos reportados por Morvan e Nicolardot (2009), que registaram valores de N_{org} entre 15 a 32 g kg⁻¹. No entanto, no caso do estrume de cavalo (ECV) e da fração sólida de bovino (FSB), os valores aqui obtidos de 10,4 e 11,4 g kg⁻¹ respetivamente, são inferiores aos reportados pelos mesmos autores. Os resíduos não estabilizados de agropecuária, com menor grau de estabilização que os restantes resíduos de pecuária, possuem maiores teores de N orgânico e de N mineral. A dieta dos suínos e das aves, mais rica em proteína, leva a um incremento do teor de N e a uma diminuição do teor de fibra, com consequências na mineralização do N. Nos dejetos de poedeira, é de destacar que o N orgânico estará presente principalmente na forma de ácido úrico, que constituirá uma reserva mineral a curto prazo, ficando rapidamente disponível para as plantas após a aplicação ao solo. Segundo Báscones et al. (2016) a fração hidrolisável destes resíduos representará entre 94 e 98% do N orgânico, tratando-se de compostos lábeis ou muito lábeis. Acresce que este resíduo apresenta também uma quantidade relevante de N na forma amoniacal (3,77 g kg⁻¹), sendo de esperar elevada volatilização de N a partir deste material.

A composição química dos resíduos de pecuária depende de uma série de fatores que, por sua vez, dependem de toda a cadeia de produção (Jensen, 2013). Esta cadeia de produção vai desde a dieta (mais rica em proteína ou em fibra), tipo de animal (ruminantes ou monogástricos), o tipo de dejetos (fezes, urina, estrumes), até ao armazenamento ou outros tratamentos como a separação mecânica. Assim, é de esperar grande diversidade na composição destes resíduos (Chadwick et al., 2000). Para a FCO, a sua riqueza em N_{org} fica a dever-se sobretudo à grande riqueza em proteínas deste resíduo (Mondini et al., 2008; Mondini et al., 2010).

As duas folhadas com valores superiores de N_{org} , folhada de laranjeira (FOL) e folhada de oliveira (FOO), correspondem a folhas de espécies perenes que, segundo Palm et al (2001a), são folhadas mais ricas em N, podendo apresentar valores compreendidos entre 10 g kg⁻¹ e 55 g kg⁻¹. O menor teor de N orgânico na folhada de macieira (FOM) e na folhada de castanheiro (FOC) estão de acordo com o facto de, em árvores caducas, a ciclagem dos nutrientes abranger uma retirada intensa de N das folhas, durante a senescência, que pode atingir os 50% do N da folha e correspondente translocação para órgãos perenes da árvore, onde é armazenado (Carranca et al., 2018).

Nos tratamentos equivalentes às siderações é possível observar a diferença na riqueza de N_{org} entre as leguminosas (SIC, SIT, SIL; SIE) e as gramíneas (SIA). Nas

primeiras, o teor de N_{org} varia entre 18,1 e 33,2 g kg⁻¹ e na SIA é de 9,72 g kg⁻¹. Estes valores estão de acordo com os relatados por Palm et al (2001a), autores que referem a maior riqueza de N nos resíduos de leguminosas, em relação às não leguminosas, com valores a variar entre 25 g kg⁻¹ e 4,5 g kg⁻¹.

O N_{org} representa 70,9% do N total no chorume de porco (CHP), 84,3% no restolho de batateira (REB), 86,4% no dejetos de poedeira (DP), 88,0% no estrume de cavalo (ECV), 88,9% no estrume de bovino tradicional (EBT) e 89,8% no compostado da fração sólida de bovino (CFSB1). Para os restantes resíduos, o N_{org} representa mais de 90% do N_{tot} . Para o CHP, Morvan e Nicolardot (2009) encontraram valores semelhantes, com 76,0% de N_{tot} na forma orgânica. No entanto, num trabalho realizado em Espanha, Báscones et al. (2016) relata valores médios de 24,8% de N_{tot} na forma orgânica. Estas diferenças podem ser explicadas pela grande heterogeneidade destes resíduos, provocada pela mistura de materiais, o tipo de exploração e a dieta dos animais, determinantes na sua composição. Estes dados indicam, ainda, a necessidade da mineralização de N dos resíduos para disponibilizar este nutriente para as culturas.

Azoto mineral

O ião amónio (NH_4^+) é a forma dominante de N mineral nos resíduos, com valores máximos em dois resíduos não estabilizados provenientes de agropecuária, com exceção do REB, EBT e CFSB1, onde os teores de NO_3^- superam os de NH_4^+ com 2,93 g kg⁻¹, 2,7 g kg⁻¹ e 1,26 g kg⁻¹, respetivamente. O teor de nitrato (NO_3^-) na categoria dos compostados da fração sólida de bovino é diferente, variando de 1,26 g kg⁻¹ para o CFSB1 a valores de <0,01 g kg⁻¹ para o CFSB2. Os maiores valores de N mineral nos resíduos observam-se no CHP (11,6 g kg⁻¹) e no DP (3,77 g kg⁻¹). Em relação ao N total, a fração de N mineral da maioria dos resíduos é residual, com um valor médio de cerca de 6,1%, à exceção do CHP, tal como descrito anteriormente, no qual o N mineral é proporcionalmente mais elevado, atingindo um valor de 29,1% do N total

A decomposição e a mineralização dos resíduos, durante o seu armazenamento, aumentam a proporção de NH_4^+ , tendo sido estimado que 30-40% do N_{org} nas fezes e 90% do N na urina sofrem mineralização durante um período de 6 a 9 meses de armazenamento (Jensen, 2013). A presença de NO_3^- no EBT comprova que a presença de cama dos animais potencia um melhor arejamento do resíduo e, conseqüentemente, a nitrificação do NH_4^+ . O teor elevado de NO_3^- no CFSB1 pode estar relacionado com o avançado

estado de estabilização do composto, tendo ocorrido a conversão de NH_4^+ em NO_3^- (Alvarenga et al., 2017).

Também Higashikawa et al. (2010) referem que os resíduos com avançado grau de maturidade têm teores mais elevados de N nítrico do que N amoniacal. Bernal et al. (1998) estabeleceram como indicador da maturidade de um composto, uma razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ inferior a 0,16, verificada apenas pelo CFSB1, com uma razão de 0,04, mas superior para os restantes compostados. A concentração de NH_4^+ tem sido também utilizada para classificar a estabilização dos compostados, sendo considerado um teor de NH_4^+ inferior a 400 mg kg^{-1} como indicador de uma boa estabilização (Brito et al., 2013; Zucconi e Bertoldi, 1987). No presente trabalho, este valor só é ultrapassado no CRSU2 (478 mg kg^{-1}).

4.1.2 - Teor de carbono

De acordo com o que foi apresentado na secção 2.3.2, o teor de carbono dos resíduos é um dos principais parâmetros com impacto na mineralização do azoto dos resíduos. Além da quantidade de carbono, a qualidade de carbono, tem ainda um papel fundamental. No quadro 4.2 é possível observar os teores de C total (C_{tot}), C orgânico (C_{org}) e a razão ($C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$) dos 28 resíduos estudados. A razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ será analisada com maior detalhe na secção seguinte (4.1.3). O conteúdo de C_{org} nos resíduos variou entre um mínimo de 128 g kg^{-1} para o CFSB1, na categoria dos compostados, até 603 g kg^{-1} para o ENV, no grupo de resíduos de agroindústrias. A categoria dos compostados é a que apresenta o menor valor médio de C_{org} , com cerca de 211 g kg^{-1} . Tal como referido em 2.2.2, a compostagem envolve a mineralização parcial dos substratos orgânicos, levando a uma perda de carbono durante o processo, que dependerá do resíduo compostado (Bernal et al., 2009; Morvan e Nicolardot, 2009). O C_{org} é, normalmente, a forma de C exclusiva nos resíduos, à exceção dos DP e dos compostados de RSU. No caso dos DP, a presença de carbonatos estará relacionada com as suplementações com casca de ostra e cálcio granulado efetuadas neste sistema de produção. Em relação aos compostados de RSU prender-se-á com a proveniência dos materiais e com a época do ano, uma vez que estes fatores vão ter influência no tipo de materiais que compõe os RSU (Ferrer et al., 2014).

Quadro 4.2 – Teores de carbono total (C_{tot}), carbono orgânico (C_{org}) e razão carbono orgânico/azoto orgânico (C_{org}/N_{org}) nos resíduos orgânicos.

Resíduos	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{org}	Resíduos	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{org}
	g kg ⁻¹ MS				g kg ⁻¹ MS		
<u>Estrumes tradicionais</u>				<u>Siderações</u>			
Estrume de vaca (EV)	471	471	27,4	Sideração de luzerna (SIL)	415	415	13,0
Estrume de bovino tradicional (EBT)	429	429	16,3	Sideração de tremocilha (SIT)	430	430	13,0
Estrume de cabra (ECA)	394	394	23,6	Sideração de consociação (SIC)	364	364	16,1
Estrume de ovelha (EOV)	431	431	21,7	Sideração de azevém (SIA)	394	394	40,6
Estrume de cavalo (ECV)	468	468	45,1	Sideração de ervilhaca (SIE)	460	460	25,4
<u>Agropecuária não estabilizados</u>				<u>Agroindustriais</u>			
Dejetos de poedeira (DP)	320	292	12,2	Farinha de carne e osso (FCO)	498	498	5,78
Fração sólida de porco (FSP)	410	410	17,6	Engaço devinha (ENV)	603	603	47,0
Fração sólida de bovino (FSB)	460	460	40,2	Bagaço de azeitona extratado (BAE)	497	497	46,8
Chorume de porco (CHP)	429	429	15,2	<u>Compostados</u>			
<u>Resíduos de culturas</u>				Compostado de RSU de Setúbal (CRSU1)	188	167	10,7
Restolho de centeio (REC)	296	296	53,8	Compostado de RSU de Trajouce (CRSU2)	334	315	14,1
Restolho de milho (REM)	446	446	76,1	Compostado da fração sólida de bovino (CFSB1)	128	128	18,6
Restolho de batateira (REB)	320	320	18,2	Compostado da fração sólida de bovino de Ponte de Lima (CFSB2)	232	232	11,2
<u>Folhadas</u>							
Folhada de macieira (FOM)	470	470	52,8				
Folhada de laranjeira (FOL)	370	370	22,7				
Folhada de castanheiro (FOC)	497	497	67,9				
Folhada de oliveira (FOO)	456	456	21,0				

4.1.3 - Razão C/N

A forte relação entre a mineralização de N e a razão C/N dos resíduos orgânicos é amplamente relatada na literatura (Cheng et al., 2017; Parnaudeau et al., 2004; Serna e Pomares, 1992). Esta relação é particularmente importante para a razão C_{org}/N_{org} , uma vez que a incorporação de materiais orgânicos ao solo aumenta o fluxo de carbono orgânico no sistema, o qual será utilizado como energia pelos microrganismos

heterotróficos para decompor as substâncias orgânicas. Apresenta-se, na figura 4.1, as categorias de resíduos distribuídas pela razão C_{org}/N_{org} .

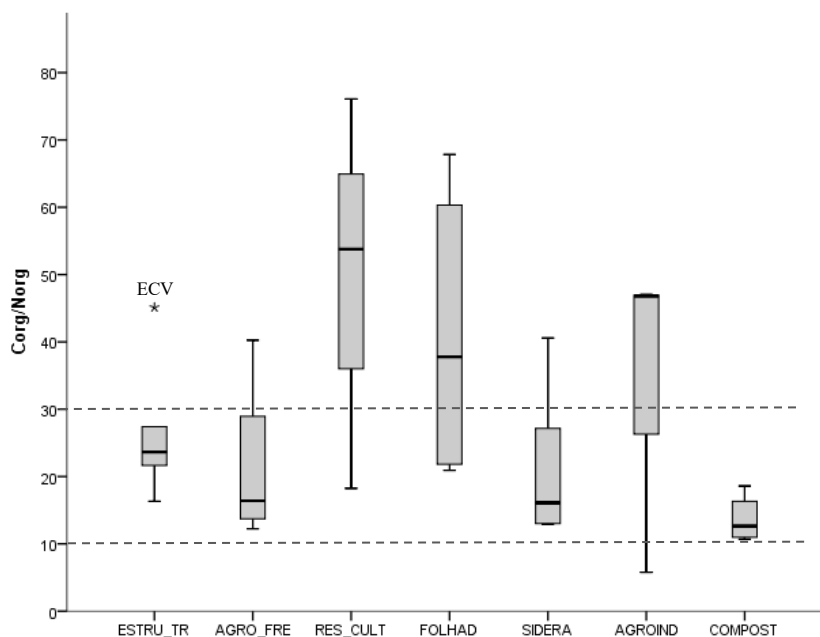


Figura 4.1 – Valores da relação C_{org}/N_{org} das categorias dos resíduos estudados (Estru_tr. – estrumes tradicionais; Agro_fre. – resíduos de agropecuária não estabilizados; Res_cult. – resíduos de culturas; Folhad. – folhadas; Agroind. – resíduos de agroindústrias; Sidera. – siderações; Compost. – compostados; ECV – estrume de cavalo; * - valor extremo).

As categorias das folhadas e dos resíduos de culturas são as que apresentam os maiores valores médios da razão C_{org}/N_{org} , com 49,4 e 41,1, respetivamente, seguida da categoria de resíduos agroindustriais, com valores de cerca de 33,2 (ver quadro 4.2). Aliás, esta categoria é a que apresenta maior assimetria na distribuição da razão C_{org}/N_{org} dos materiais, em que a mediana se confunde com o 3º quartil. Esta categoria apresenta também o menor valor absoluto, correspondente ao resíduo FCO, com uma razão C_{org}/N_{org} de 5,8. A categoria dos compostados é a que tem o menor valor médio de razão C_{org}/N_{org} (cerca de 13,7), seguida dos grupos de resíduos de agropecuária não estabilizados (21,3), das siderações (21,6) e dos estrumes tradicionais (26,9). Uma exceção é o estrume de cavalo (ECV), com uma razão C_{org}/N_{org} de 45,1.

As linhas a tracejado na figura 4.1, indicam o intervalo de valores entre 10 e 30, de forma a realçar a distribuição das diferentes categorias de resíduos pela razão C_{org}/N_{org} . Tal como abordado no capítulo 2, Santos (2015) refere que quando a razão C/N é superior a 30 é de esperar que ocorra imobilização das formas minerais de N e, quando a razão C/N se situa entre 20 e 30, não ocorrerá nem imobilização nem mineralização

significativas. No entanto, Parnaudeau et al. (2006) observaram imobilização de N com a aplicação de lamas de ETAR com razão C_{org}/N_{org} de 11 e Trinsoutrot et al. (2000) referem que, para os resíduos vegetais, ocorrerá a imobilização de N em resíduos com razão C_{org}/N_{org} superior a 25. Alguns resíduos, mesmo com razões C/N superiores a 20, podem não conduzir à imobilização do N mineral. Esse é o caso de resíduos com compostos de C recalcitrantes, que não são facilmente utilizados pelos microrganismos (Santos, 2015). Jensen (2013) refere que, independentemente da relação C/ N_{org} dos resíduos de pecuária não estabilizados ou armazenados, a imobilização de N inorgânico do solo ocorre temporariamente após a incorporação do estrume no solo, atingindo um máximo no final da primeira uma semana.

Pela diversidade de valores da razão C_{org}/N_{org} , será de esperar uma elevada diversidade nos potenciais de mineralização de N dos materiais em estudo. Segundo Bhogal et al. (2016), apesar das muitas críticas apontadas a utilização da razão C/N como indicador da mineralização, é amplamente reconhecido que os materiais orgânicos com baixa razão C/N tendem a apresentar maiores taxas de mineralização que os resíduos com razões mais elevadas, prevendo-se, assim, que alguns dos resíduos, com as menores relações C_{org}/N_{org} , possam ter um elevado potencial de mineralização de N.

4.1.4 - Fracionamento do carbono

O fracionamento dos compostos de C dos resíduos orgânicos, pode fornecer uma explicação mais completa dos processos de mineralização do C e do N (Gabrielle et al., 2004; Nicolardot et al., 2010). Em muitos casos, o fracionamento foi usado para a calibração de modelos que descrevem as dinâmicas do C e do N após a adição de resíduos orgânicos ao solo. A composição química inicial dos resíduos apresenta muita importância no processo de decomposição dos mesmos, independentemente da sua origem (Trinsoutrot et al., 2000; Kumar e Goh, 2003; Morvan et al., 2006). No quadro 4.3 é possível observar os resultados da composição em frações equivalentes a conteúdos celulares solúveis (SOL), celulose (CEL), hemicelulose (HEM) e lenhina (LEN). Os conteúdos celulares são constituídos por hidratos de carbono simples, ácidos nucleicos, aminoácidos e proteínas, representando compostos metabólicos, enquanto que os componentes da parede celular (celulose, hemicelulose e lenhina) representam compostos estruturais. Nalguns modelos, a lenhina é considerada isoladamente, devido à sua resistência à degradação e pela sua ligação aos polissacáridos da parede celular (Henriksen e Breland, 1999).

Quadro 4.3 – Teores das frações equivalentes aos conteúdos celulares solúveis (SOL), hemicelulose (HEM), celulose (CEL) e lenhina (LEN), em g por kg de matéria orgânica (MO), nos resíduos orgânicos.

Resíduos	SOL	HEM	CEL	LEN	Resíduos	SOL	HEM	CEL	LEN
g kg ⁻¹ MO					g kg ⁻¹ MO				
<u>Estrumes tradicionais</u>					<u>Siderações</u>				
Estrume de vaca (EV)	20,3	410	440	129	Sideração de luzerna (SIL)	498	189	243	70,1
Estrume de bovino tradicional (EBT)	382	159	138	321	Sideração de tremocilha (SIT)	423	193	294	92,3
Estrume de cabra (ECA)	323	303	245	130	Sideração de consociação (SIC)	421	233	289	57,0
Estrume de ovelha (EOV)	390	187	176	248	Sideração de azevém (SIA)	464	229	265	42,3
Estrume de cavalo (ECV)	184	188	302	326	Sideração de ervilhaca (SIE)	488	146	286	79,9
<u>Agropecuária não estabilizados</u>					<u>Agroindustriais</u>				
Dejetos de poedeira (DP)	374	378	190	58,2	Farinha de carne e osso (FCO)	241	723	14,1	21,6
Fração sólida de porco (FSP)	81,0	338	240	341	Engaço de vinha (ENV)	77,8	83,3	324	515
Fração sólida de bovino (FSB)	115	25,3	701	158	Bagaço de azeitona extratado (BAE)	258	122	218	402
Chorume de porco (CHP)	384	321	179	117					
<u>Resíduos de culturas</u>					<u>Compostados</u>				
Restolho de centeio (REC)	321	311	280	88,3	Compostado de RSU (CRSU1)	234	456	nd*	310
Restolho de milho (REM)	147	282	316	255	Compostado de RSU (CRSU2)	506	201	165	128
Restolho de batateira (REB)	389	126	350	135	Compostado da fração sólida de bovino (CFSB1)	540	86,5	50,1	324
					Compostado da fração sólida de bovino (CFSB2)	585	92,0	112	211
<u>Folhadas</u>									
Folhada de macieira (FOM)	553	209	131	107					
Folhada de laranjeira (FOL)	619	165	133	83,0					
Folhada de castanheiro (FOC)	487	151	219	144					
Folhada de oliveira (FOO)	500	107	90	303					

* nd – não detetada

No caso dos conteúdos celulares, os teores mais baixos registaram-se no EV (20,3 g kg⁻¹ MO) e os valores mais elevados foram registados na FOL (619 g kg⁻¹ MO). A exposição às condições climáticas e as alterações que os estrumes e dejetos sofrem no decorrer do seu armazenamento nas explorações, podem ser responsáveis pela perda de

alguns dos compostos de C mais solúveis. Morvan e Nicolardot (2009) referem que nos estrumes, os baixos teores de conteúdos celulares solúveis podem estar relacionados com a presença da cama dos animais, aumentando as restantes frações. No entanto, para os outros estrumes tradicionais, os valores mais elevados da fração equivalente aos conteúdos celulares solúveis, podem dever-se ao contributo de conteúdos solúveis do próprio material fibroso utilizado na cama dos animais e, nesta situação, a degradabilidade da fração não é a mesma (Trinsoutrot et al., 2000). Morvan e Nicolardot (2003) observaram que a fração solúvel de um chorume de porco, obtida com o fracionamento *Van Soest*, era mais facilmente degradada que a mesma fração de um estrume tradicional.

Das frações estruturais, os teores de hemicelulose variaram entre 25,3 g kg⁻¹ MO para a FSB e 723 g kg⁻¹ MO para a FCO; os teores de celulose atingiram valores de 701 g kg⁻¹ MO para a FSB, constatando-se a sua ausência no CRSU1; os teores de lenhina variaram entre 21,6 g kg⁻¹ MO para a FCO até um máximo de 515 g kg⁻¹ MO para o ENV. No caso em particular da FCO, não é coerente que este material orgânico apresente teores de celulose, hemicelulose ou lenhina. Porém, poder-se-á tratar de um conjunto de compostos de C que operacionalmente se comportam como estas frações.

Dos resíduos de origem vegetal, o REC apresenta o menor teor de lenhina, com 43,6 g kg⁻¹, valor comparável ao relatado por Bending et al. (1988), que referem valores de 46 g kg⁻¹ de lenhina para a parte aérea do centeio e 79 g kg⁻¹ para as raízes. Trinsoutrot et al. (2000) observaram, em 47 resíduos de culturas, teores de lenhina até 200 g kg⁻¹, comparáveis aos valores de resíduos de origem vegetal selecionados para este trabalho (incluindo resíduos de culturas, siderações e folhadas). Aqueles autores referem teores de hemicelulose entre 71-327 g kg⁻¹, comparáveis a estes mesmos resíduos de origem vegetal. Nos casos da celulose e dos conteúdos celulares, os valores máximos são inferiores aos encontrados pelos mesmos autores.

A presença nos estrumes tradicionais de materiais fibrosos usados nas camas dos animais faz com que a média das três frações HEM+CEL+LEN seja cerca de 643 g kg⁻¹, superior ao valor de 519 g kg⁻¹ dos dejetos de agropecuária sem qualquer tratamento. A composição bioquímica dos compostados de origem animal (CFSB1 e CFSB2) apresenta uma redução muito significativa no valor das frações da holocelulose (celulose+hemicelulose). Tal como referido anteriormente, esta diminuição está de acordo com o registado por outros autores (Bernal et al., 2009; Morvan et al., 2006;

Morvan e Nicolardot, 2009), que indicam o processo de compostagem como o responsável pela diminuição dos teores de holocelulose.

4.1.5 - pH e CE

Os valores de pH e de condutividade elétrica (CE) dos resíduos estudados são apresentados no quadro 4.4. Observaram-se valores de pH que variam de 4,1 para a FOC, na categoria de folhadas, até 8,5 para o CFSB2, no grupo dos compostados. As categorias de estrumes tradicionais, estrumes de agropecuária não estabilizados e os compostados apresentaram valores de pH superiores ao valor médio global, de cerca de 6,4. Os compostados de RSU e os resíduos de origem animal registam valores de pH superiores a 7,0, com a exceção do CHP (6,4). Os resíduos de origem vegetal apresentam valores inferiores a 7,0, incluindo resíduos com reação muito ácida, como são os casos da FOC (4,1), do REM (4,7) e da FOO (4,7).

O valor de pH dos resíduos é um parâmetro importante, uma vez que condiciona o equilíbrio da razão NH_3/NH_4 , e, de forma indireta, o processo de mineralização. Nos resíduos com pH elevado, a protólise do amoníaco diminuiu, potenciando a perda de NH_3 por volatilização, resultando numa perda significativa de N. Também a nitrificação é sensível ao pH, diminuindo a sua intensidade a pH inferior a 6,0 e superior a 8,0 (Nieder e Benbi, 2008). Fangueiro et al. (2013) indicam que a nitrificação é maximizada a pH entre 7,5 e 8,0 no caso da aplicação de chorumes ao solo. Uma vez que as bactérias *Nitrobacter* são mais sensíveis a elevados valores de pH, comparativamente às bactérias *Nitrosomonas*, a conversão de NO_2^- a NO_3^- é inibida a valores superiores a 8,0, podendo ocorrer acumulação do ião nitrito.

Para os resíduos de origem animal, a degradação dos ácidos orgânicos pode ter contribuído para os valores de pH elevados neste tipo de resíduos. Estes valores estão de acordo com os encontrados por outros autores para resíduos equivalentes (Pereira, 2005; Sousa, 2011). No chorume, o pH de 6,4 aqui observado é inferior ao relatado por Santos (2015), não sendo de esperar perdas significativas de NH_4^+ por volatilização.

O processo de liofilização, a que foram submetidos os resíduos na sua preparação prévia, poderá ter sido responsável pela perda do NH_4^+ e NH_3 , embora essa ocorrência não tenha importância no presente estudo, já que o foco principal é a mineralização do N orgânico.

Quadro 4.4 – Valores de pH em água e condutividade elétrica (CE) para os resíduos orgânicos estudados.

Resíduos	pH (H₂O)	CE mS.cm⁻¹	Resíduos	pH (H₂O)	CE mS.cm⁻¹
<u>Estrumes tradicionais</u>			<u>Siderações</u>		
Estrume de vaca (EV)	7,66	3,69	Sideração de luzerna (SIL)	5,44	5,41
Estrume de bovino tradicional (EBT)	7,41	9,21	Sideração de tremocilha (SIT)	5,35	5,09
Estrume de cabra (ECA)	7,67	7,69	Sideração de consociação (SIC)	5,36	6,00
Estrume de ovelha (EOV)	8,21	7,37	Sideração de azevém (SIA)	5,51	4,00
Estrume de cavalo (ECV)	7,33	4,59	Sideração de ervilhaca (SIE)	5,64	4,85
<u>Agropecuária não estabilizados</u>			<u>Agroindustriais</u>		
Dejetos de poedeira (DP)	7,35	6,74	Farinha de carne e osso (FCO)	5,61	3,54
Fração sólida de porco (FSP)	7,32	3,63	Engaço devinha (ENV)	6,34	1,68
Fração sólida de bovino (FSB)	7,63	2,64	Bagaço de azeitona extratado (BAE)	4,38	6,40
Chorume de porco (CHP)	6,40	10,3			
<u>Resíduos de culturas</u>			<u>Compostados</u>		
Restolho de centeio (REC)	6,10	1,64	Compostado de RSU (CRSU1)	7,88	3,31
Restolho de milho (REM)	4,66	1,97	Compostado de RSU (CRSU2)	7,61	4,26
Restolho de batateira (REB)	6,74	5,71	Compostado da fração sólida de bovino (CFSB1)	6,64	1,66
			Compostado da fração sólida de bovino (CFSB2)	8,48	2,34
<u>Folhadas</u>					
Folhada de macieira (FOM)	5,14	2,84			
Folhada de laranjeira (FOL)	5,66	5,05			
Folhada de castanheiro (FOC)	4,13	1,38			
Folhada de oliveira (FOO)	4,70	2,23			

A aplicação ao solo de materiais orgânicos com pH baixos, como já foi referido, pode ter um forte impacto nos processos de nitrificação e de mineralização do N (Fangueiro et al., 2013). Fangueiro et al. (2010, 2013) registaram um atraso no processo de nitrificação em solos com a aplicação de chorume acidificado, relativamente à aplicação de chorume não acidificado, atraso que durou aproximadamente 20 dias após a aplicação, o qual foi semelhante ao observado em chorume tratado com inibidores de nitrificação. Este efeito poderá ser benéfico em materiais muito ricos em NH_4^+ , como o caso dos chorumes, na medida em que diminuindo a nitrificação, diminuem os riscos de perdas de NO_3^- por lixiviação. Alguns autores consideram que a aplicação de resíduos de origem animal ao solo poderá ser corretora da acidez e diminuir a toxicidade provocada

pelo alumínio (Eghball, 1999; Mokolobate e Haynes 2002). No entanto, outros autores defendem que, a longo prazo, a sua aplicação pode resultar na acidificação do solo, em consequência da oxidação do N amoniacal a N nítrico (Báscones et al., 2016).

Em relação aos resíduos vegetais de leguminosas, equivalente aos tratamentos com SIT, SIC, SIL e SIE, vários autores defendem que estes resíduos aumentam o pH do solo (Butterly et al. 2013; Mao et al. 2010; Xiao et al., 2014). Este aumento de pH ficará a dever-se à complexação dos protões H^+ na matéria orgânica adicionada, à descarboxilação dos aniões orgânicos (malato, citrato e oxalato) que se acumularam na planta durante o seu crescimento e à amonificação dos resíduos (Yan et al., 1996). Xiao et al. (2014) verificaram um aumento do pH do solo e diminuição do alumínio de troca, com a aplicação de um resíduo de ervilhaca. Este efeito mostrou-se dependente da quantidade de resíduo aplicado e a sua persistência dependeu do pH inicial do solo. No entanto, a adição de palha de trigo produziu um decréscimo do pH do solo, devido à produção de ácidos decorrentes da degradação da celulose (Hazarika et al., 2009). Também Sousa (2011), entre vários materiais orgânicos estudados, a palha de trigo foi o que induziu maiores decréscimos dos valores de pH, o qual foi atribuído ao carácter ácido inicial do resíduo e aos seus reduzidos teores de Ca e Mg.

À semelhança do pH, também a condutividade elétrica (CE) dos materiais orgânicos é um parâmetro importante na avaliação da adequação e segurança destes materiais tendo em vista a sua valorização agronómica, uma vez que, elevadas concentrações salinas, podem causar problemas de fitotoxicidade na germinação de sementes e na emergência de plântulas (Brito et al., 2012). A condutividade elétrica variou entre $1,38 \text{ mS cm}^{-1}$ para a FOC, na categoria de folhadas, até $10,3 \text{ mS cm}^{-1}$ no caso do CHP, na categoria de resíduos de agropecuária não estabilizados. Em média, os resíduos de origem animal têm valores de CE superiores ($6,20 \text{ mS cm}^{-1}$) aos dos resíduos de agroindústrias, de origem vegetal e aos compostados ($3,87 \text{ mS cm}^{-1}$, $3,85 \text{ mS cm}^{-1}$ e $2,90 \text{ mS cm}^{-1}$, respetivamente). No grupo dos estrumes tradicionais, assinala-se o EBT, com $9,21 \text{ mS cm}^{-1}$, e na categoria dos resíduos de agropecuária não estabilizados destacou-se o já referido CHP, com $10,3 \text{ mS cm}^{-1}$. Ambos os compostados de RSU têm CE superior a três, e os compostados da FSB apresentam valores inferiores a três. A variação da CE é justificada, em 33%, pelo teor de NH_4^+ dos resíduos, com o qual apresenta uma correlação altamente significativa ($p < 0,01$), $r = 0,578$ (quadro A.1).

Em resíduos de origem animal, Higashikawa et al. (2010) reportaram valores de CE elevados. No entanto, estes autores destacam os maiores valores de CE para os estrumes de aves, o que não ocorre com os resíduos aqui em estudo. No caso dos compostados, uma vez que durante o processo de compostagem ocorre um efeito de concentração de sais, será de esperar valores superiores de CE. Soumaré et al. (2002) apontam o valor final ideal de CE nos compostados, inferior a 3 mS cm^{-1} . Alvarenga et al. (2017) registaram, para compostados de RSU, valores de CE de $5,12 \text{ mS cm}^{-1}$, muito superior à média observada no CRSU1 e CRSU2 de ($3,79 \text{ mS cm}^{-1}$). Dentro desta categoria verifica-se, ainda, uma diferença entre os compostados de RSU e os de FSB. Aliás, as diferenças entre os valores de CE, dentro de cada grupo de resíduos, são transversais a todas as categorias, o que leva a concluir que este parâmetro não será indicado para caraterizar os resíduos da mesma categoria.

4.1.6 - Relação entre os resíduos e as principais variáveis de caraterização

Com o objetivo de relacionar os resíduos com as principais características da composição inicial, foi necessário agrupar as variáveis analíticas utilizando métodos e procedimentos estatísticos. Entre as técnicas de processamento de dados disponíveis, a análise de componentes principais (ACP) é uma ferramenta de análise rápida e simplificada, amplamente utilizada para reduzir a dimensão de um grupo de variáveis inter-relacionadas, mantendo o máximo de informação possível (Marôco, 2018). O objetivo desta técnica é explicar o máximo de variância com o menor número de componentes principais, sem erro significativo (Bastianonia et al., 2008) e comparar as relações entre as variáveis consideradas.

Como referido na seção 2.4.5, esta técnica foi previamente aplicada em estudos de digestão anaeróbia, para correlacionar variáveis relevantes como biodegradabilidade ou produção de metano (Gil et al., 2018) e na mistura dos substratos para a digestão anaeróbia e para a compostagem (Bayard et al., 2015; El Achkar et al., 2017; Liu et al., 2015). A ACP também foi utilizada no processo de compostagem, para reduzir o número de variáveis físico-químicas a serem analisadas (Toledo et al., 2018) ou mesmo de águas residuais provenientes da indústria alimentar (Parnaudeau et al. 2006).

Das variáveis apresentadas nos quadros 4.1 a 4.4 selecionaram-se as variáveis N orgânico (N_{org}), C orgânico (C_{org}), razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ e os compostos de C obtidos pelo método do fracionamento bioquímico *Van Soest*: frações equivalentes aos conteúdos

celulares solúveis (SOL), à hemicelulose (HEM), à celulose (CEL) e à lenhina (LEN). Vários autores (Morvan et al., 2006; Thuriès et al., 2002) utilizaram as mesmas variáveis para definir tipologias de resíduos orgânicos a partir da composição inicial. Na figura 4.2 é possível observar o posicionamento de cada material orgânico no gráfico bidimensional, definido pelas duas componentes principais, e a sua posição relativa às variáveis analíticas selecionadas.

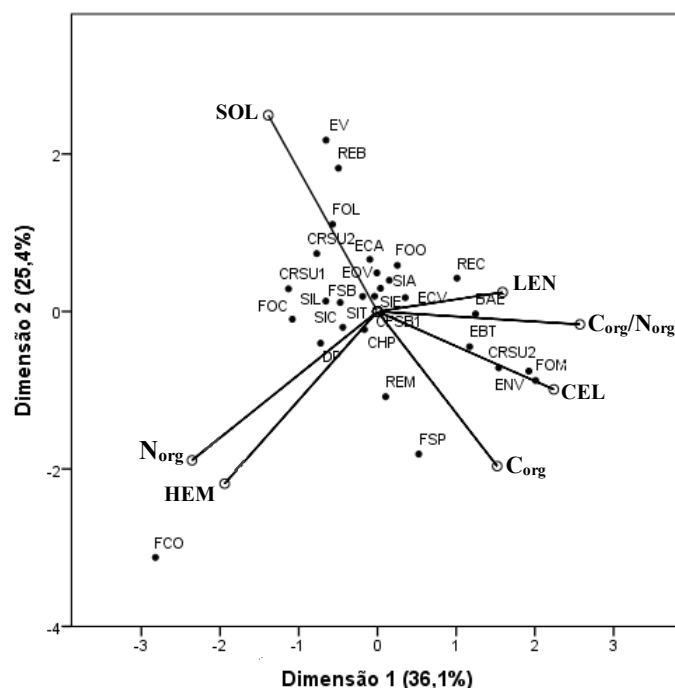


Figura 4.2 – Projeção das variáveis da caracterização inicial dos resíduos, carbono orgânico (C_{org}), azoto orgânico (N_{org}), razão C_{org}/N_{org} , compostos celulares solúveis (SOL), fração tipo hemicelulose (HEM), fração tipo celulose (CEL) e fração tipo lenhina (LEN), no plano definido pela análise de componentes principais.

As duas componentes principais, em conjunto, explicam 62% da variância total. As variáveis C_{org}/N_{org} e CEL têm um peso elevado na componente 1 (0,777 e 0,677) e a SOL tem um peso elevado na componente 2 (0,753). O N_{org} e a HEM são as variáveis com pesos mais elevados em ambas as componentes, -0,712 e -0,571 para o N_{org} e -0,586 e -0,660 para a HEM. A distribuição dos resíduos, no gráfico bidimensional, obedece à associação entre os resíduos e as variáveis. Assim, destaca-se a FCO associada às variáveis N_{org} e HEM, os resíduos ENV, FOM, CRSU2 e EBT associados à variável CEL e os resíduos FOL e ECA associados à variável SOL.

As componentes C_{org}/N_{org} e CEL e as componentes N_{org} e HEM, com pesos elevados nas componentes 1 e 2, se utilizadas em conjunto para criar agrupamentos de resíduos em função das suas características, poderão originar grupos sobrepostos e não auxiliar na discriminação dos mesmos (Lashermes et al., 2010). Thuriès et al. (2002) referem que a hemicelulose representa um grupo heterogéneo de polissacarídeos lineares ou ramificados, com grau de polimerização de 100-200, enquanto a celulose representa principalmente um homopolímero de β 1-4D-glicose, com grau de polimerização de cerca de 14000, sendo esta última mais discriminante. Por outro lado, a fração tipo SOL parece importante pelo elevado peso que tem na componente 2 e a diversidade de resíduos com os quais tem correlação. O C_{org} não será indicado para discriminar os resíduos e, apesar dos teores da fração tipo LEN representarem uma pequena proporção do C e do N dos resíduos, poderá ser suficiente para discriminar grupos de resíduos (Parnaudeau et al., 2006).

A partir destes resultados, o conteúdo dos compartimentos muito lábeis, resistentes e estáveis pode ser substituído por: (i) compostos solúveis e azotados; (ii) celulose; (iii) fração lenhosa. Lashermes et al. (2010) utilizaram as mesmas variáveis N_{org} , SOL, CEL e LEN como componentes de caracterização inicial, para parametrizar uma árvore de decisão para a classificação de resíduos orgânicos, de várias proveniências, e classificá-los em classes de potencial de mineralização de N orgânico.

4.2 - Caracterização dos resíduos pela extração química com KCl 2M

O método de extração química com KCl 2M teve por base o método de Gianello e Bremner (1986a), que propuseram uma digestão a 100°C durante 4 horas com uma solução de KCl 2M como método para quantificar a fração potencialmente disponível do N orgânico nativo do solo. No presente trabalho, adaptou-se esse método de extração, aplicando-o diretamente aos resíduos orgânicos, e acidificou-se o extratante com HCl numa concentração final de 0,05M. A adição de HCl 0,05M, além de potenciar a hidrólise, por acidificar o meio, evita, também, perdas por volatilização de NH_3 que poderiam ser potenciadas pelo aquecimento, em especial nos resíduos com pH e teores de NH_4^+ elevados.

O objetivo principal da aplicação deste método diretamente aos resíduos foi a solubilização e hidrólise de compostos azotados e consequente determinação dos teores de N e C extraídos pelo KCl a frio e a 100°C, evitando o efeito da matriz do solo,

nomeadamente da matéria orgânica nativa. Na secção 4.3.6 serão analisadas as correlações entre os parâmetros determinados com o método de KCl e a mineralização de N a partir dos resíduos adicionados ao solo, obtida na incubação aeróbia de referência.

A extração química de KCl 2M a frio permitiu obter 3 frações de azoto: o N amoniacal (NH_4^+), o N solúvel e o N orgânico. Na extração a 100°C foi possível determinar as 3 frações anteriores, bem como, por diferença, o acréscimo de N hidrolisado pelo efeito da temperatura. Foi ainda possível determinar 3 frações de carbono: uma fração de C a frio, uma fração de C a 100°C e o acréscimo de C extraído a 100°C. Calcularam-se as razões C/N e o acréscimo da razão C/N obtida pela extração a 100°C. Os valores de N e C, obtidos em cada uma das frações acima referidas, encontram-se no quadro A.2.

Para todas as determinações, o aquecimento retira sempre quantidades superiores de C e de N. Os valores de NH_4^+ extraídos a quente variaram de um mínimo de 0,12 g kg⁻¹ para a sideração de azevém (SIL) até um máximo de 14,9 g kg⁻¹ para o chorume de porco (CHP). Os resíduos em que se registaram os maiores acréscimos de N amoniacal com o aquecimento foram a fração sólida de porco (FSP) (2,35 g kg⁻¹), seguida dos dejetos de poedeira (DP) (2,27 g kg⁻¹). Chadwick et al. (2000) também obtiveram um acréscimo de N mineral, com o aquecimento do KCl, nos estrumes de suínos e de aves, mas não para os estrumes de bovinos.

O N solúvel extraído a frio representou 13,8% do N total e o N solúvel a quente representou 26,0% do N total dos resíduos. Estes valores são muito superiores aos reportados por Gregorich et al. (2003), para solos com aplicação de estrumes, em que a fração de N solúvel, extraída com água a frio e a 80°C durante 16 horas, variou entre 4-7% do N total. Esta diferença poderá ser explicada pelo facto de, nos trabalhos referidos, a matriz do solo ter uma quantidade de N proporcionalmente mais elevada e mais recalcitrante, que poderá ter diluído o efeito da presença do estrume.

A solução KCl a 100°C hidrolisa um acréscimo de N solúvel, equivalente a 8,43% do N total nos estrumes tradicionais, 15,2% nos resíduos de agropecuária não estabilizados, 19,3% nos resíduos de culturas, 16,4% nas folhadas, 6,2% nas siderações, 14,8% nos resíduos de agroindústria e 10,1% nos compostados. As menores quantidades de N orgânico hidrolisado nos estrumes tradicionais, nas siderações e nos compostados poderá indicar que, nestes resíduos, o N orgânico estará em formas menos disponíveis.

Os acréscimos registados dever-se-ão à hidrólise e solubilização dos compostos azotados, que deveriam corresponder a N potencialmente mineralizável.

A fração de N-NH_4^+ hidrolisável é, de todas as frações do N orgânico, a que apresenta menor dificuldade de decomposição, e por isso, representará o reservatório de N mais rapidamente disponível para as plantas e para os microrganismos, sendo predominantemente originada na decomposição de compostos orgânicos lábeis (Adame, 2018). Na fração de N orgânico teremos os reservatórios lábeis, constituídos por açúcares aminados e aminoácidos, e os reservatórios não-lábeis constituído por compostos não hidrolisáveis, vestígios de ácidos nucleicos e outros compostos azotados, e a fração de N-insolúvel em ácido, que corresponde ao N orgânico resistente à hidrólise ácida e de natureza não proteica (Lü et al., 2013; Qiu et al., 2012)

A análise de componentes principais (ACP) de todos os parâmetros determinados com a extração química de KCl 2M, encontram-se resumidos na figura 4.3.

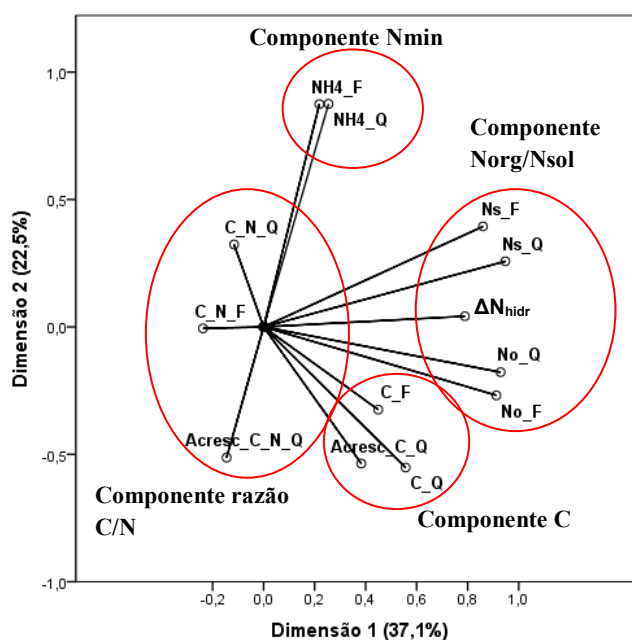


Figura 4.3 – Projeção das variáveis obtida com a análise de componentes principais da extração com o KCl 2M a partir dos resíduos orgânicos, N amoniacal (NH_4), N solúvel (N_s), N orgânico (N_o), acréscimo de N hidrolisado ($\Delta\text{N}_{\text{hidr}}$), carbono (C), acréscimo de C (Acresc-C), razão C/N (C-N) e acréscimo da razão C/N (Acresc-C-N). O F representa a extração a frio e o Q representa a extração a 100°C. A coordenada de cada variável representa o coeficiente de correlação com as duas componentes.

O acréscimo de N hidrolisado ($\Delta\text{N}_{\text{hidr}}$) será a fração que melhor poderá representar o N potencialmente mineralizável a partir dos resíduos, uma vez que deverá resultar da hidrólise e solubilização de formas de N orgânico lábeis. Gregorich et al. (2003), Gianello

e Bremner (1986a) e Whitehead (1981) observaram que a utilização do KCl a quente origina boas estimativas de N orgânico lábil (potencialmente mineralizável) a partir da matéria orgânica nativa do solo.

O ΔN_{hid} não apresenta correlação com o N amoniacal extraídos a frio ($r=0,039$) e a quente ($r=0,086$), mas apresenta correlação altamente significativa com as frações de N orgânico a quente ($r=0,895$, $p<0,01$) e N solúvel a quente ($r=0,859$, $p<0,01$) (quadro A.3). Os resultados evidenciam, tal como esperado, que a hidrólise será essencialmente das frações orgânicas lábeis e que para a previsão da mineralização a partir dos resíduos o N mineral não será um bom indicador.

Com as frações de C, o ΔN_{hid} não tem correlações significativas. No entanto, Curtin et al. (2008) encontraram uma correlação significativa entre o N orgânico e o C em extrações aquosas à temperatura ambiente. Apesar de não se ter encontrado uma correlação significativa entre o N hidrolisado a quente e o C dos resíduos, não deverá ser descartada a hipótese de existir correlação com alguma das frações de carbono determinadas pelo método do fracionamento de *Van Soest*. Para tal, na secção 4.2.1 vão-se correlacionar os resultados obtidos com o KCl a frio e a 100°C com a composição inicial dos resíduos.

Na figura 4.4 é possível observar o N orgânico extraído dos resíduos com o KCl a frio e o acréscimo de N solubilizado a 100°C. O acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}), indica o N orgânico e o N mineral que é retirado pelo efeito da temperatura e da acidificação e que poderá constituir, em conjunto com o N mineral extraído a frio, o total de N potencialmente disponibilizado para as plantas.

Relativamente aos valores absolutos de N orgânico (N_{org}) e N solúvel (N_{sol}) extraídos a 100°C e a frio, variam muito entre os diferentes resíduos. Os resíduos em que ocorreu a maior extração de N_{org} a frio foram a FCO, que se destaca dos restantes resíduos com 13,22 g N kg⁻¹, seguido das siderações SIL (7,27 g N kg⁻¹) e SIT (7,25 g N kg⁻¹) e da FOL (5,05 g N kg⁻¹). No entanto, relativamente à percentagem de N total extraído, foram os resíduos FOL, SIL e SIC os que apresentaram os valores mais elevados, com 28,4%, 21,9% e 21,5% respetivamente.

Dos resíduos que apresentaram menor extração de N orgânico a frio, destacam-se o ENV (0,05 g N kg⁻¹) e o REB (0,06 g N kg⁻¹).

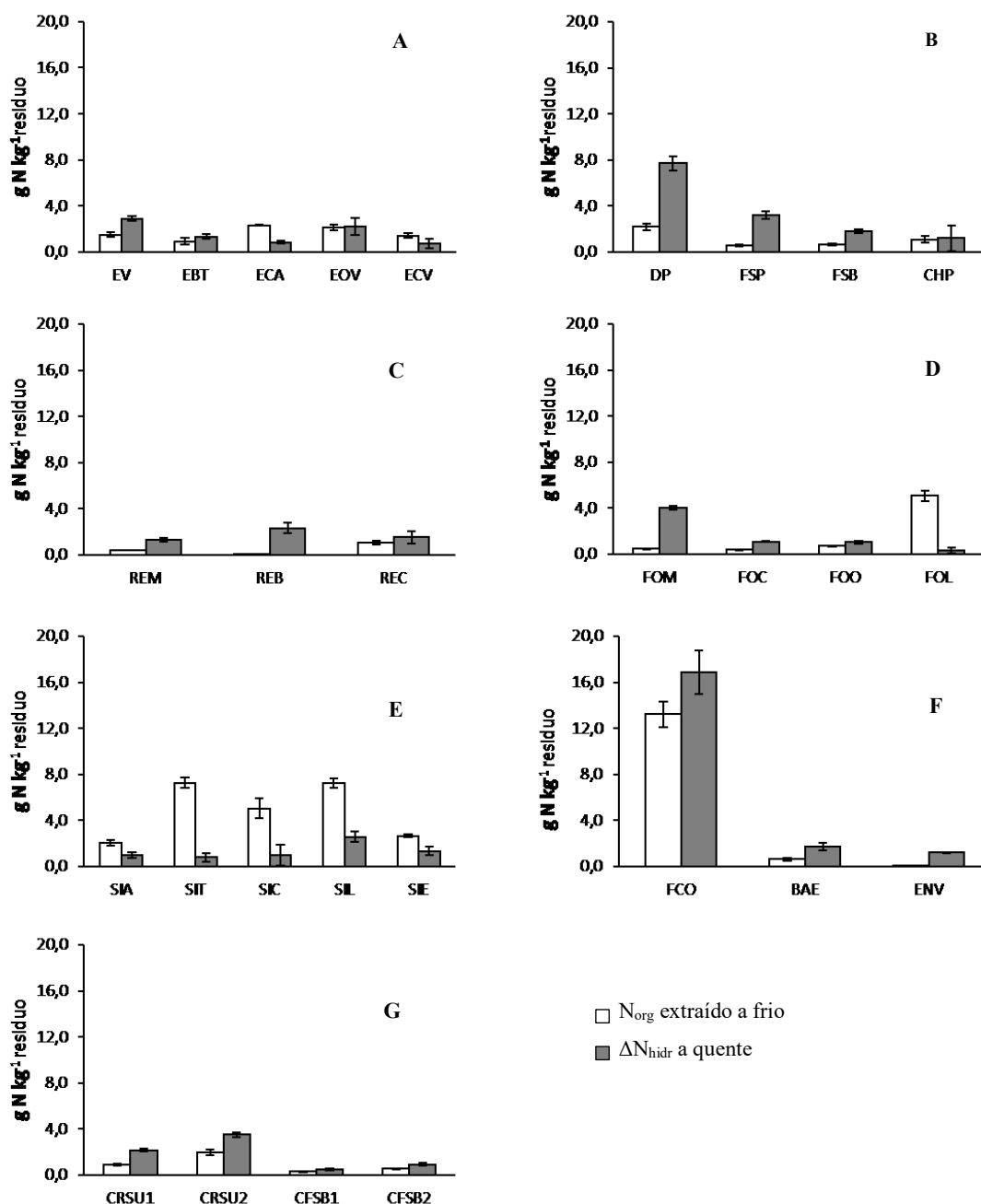


Figura 4.4 – Teores de N orgânico (N_{org}) extraído a frio e acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}) extraído a quente ($g\ N\ kg^{-1}$ do resíduo) pelo método KCl 2M para: A - estrumes tradicionais, B - resíduos de agropecuária não estabilizados, C - resíduos de culturas, D - folhadas, E - siderações, F - resíduos de agroindústrias e G - compostados. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).

Os três resíduos com maiores teores de N orgânico extraído a frio correspondem aos resíduos com maior teor inicial de N orgânico (FCO, SIT e SIL). No entanto, em relação aos resíduos que apresentam menor extração de valores absolutos de N orgânico

pela solução de KCl, os mesmos não correspondem aos que tem menores teores de N orgânico total. Deste modo, os resultados parecem indicar que será a distribuição do N entre formas lábeis e não lábeis, mais do que o teor de N orgânico total, a determinar as quantidades extraíveis a frio. Do N orgânico total presente nos resíduos, o método de KCl a frio extraiu proporções variáveis de N orgânico, variando valores nulos ou praticamente nulos (0,01%) para o ENV, CFSB1, CFSB2, CRSU1, BAE, CRSU2 e SIA, para um valor máximo 31,1% no caso da FOL. Valores elevados, compreendidos entre 9,2 e 13,8%, foram observados nos resíduos DP, EOV, ECV e ECA.

À semelhança do ocorrido com a extração do N orgânico a frio, também o N solúvel, que é extraído suplementarmente a quente, é maior para a FCO (16,87 g N kg⁻¹ resíduo), seguido do DP (7,69 g N kg⁻¹ resíduo) e FOM (4,00 g N kg⁻¹ resíduo). Em relação ao N total do resíduo, é a FOM a que apresenta o maior acréscimo de extração de N solúvel, com 44,4%, seguido do DP com 27,8% e do REC com 25,2%. Este acréscimo de N solúvel não se ficará a dever à hidrólise das mesmas frações de N nos diferentes resíduos. Para o DP, este acréscimo deverá estar relacionado com a hidrólise do ácido úrico; nos resíduos de origem vegetal, deverá estar relacionado com a hidrólise de compostos azotados da fração lábil. Do conjunto dos resíduos, foi o material relativo às siderações e à FOL que, proporcionalmente, apresentam um menor acréscimo de N extraído a quente em relação ao N orgânico extraído a frio, indicando que o N orgânico presente nestes resíduos estará em formas menos hidrolisáveis, observação que é corroborada por outros autores (Henriksen e Breland, 1999).

Após a caracterização dos resíduos orgânicos pelo método do KCl, determinaram-se as diferentes relações C/N com as variáveis obtidas com este método (figura 4.5). Obtiveram-se três relações: (i) $(C/N)_F$: razão C/N a frio que respeita à relação entre o C orgânico e N orgânico extraídos a frio, (ii) $(C/N)_Q$: razão C/N a quente que respeita à relação entre os totais do C orgânico e do N orgânico extraídos com o KCl 2M a 100°C durante 4 horas e (iii) $(\Delta C/\Delta N)$: a relação C/N acréscimo hidrolisado a quente que respeita aos acréscimos de carbono orgânico e N hidrolisado a quente. Globalmente, os estrumes tradicionais, os compostados, a FCO (nos resíduos agroindustriais) e os DP (nos resíduos agropecuária não estabilizados) são os resíduos que apresentam valores mais reduzidos. Os resíduos REB, FOO, BAE e FOM destacam-se com a relação C/N obtida a frio superior à mesma relação obtida a quente, o que poderá ser resultado de, nestes resíduos, o carbono presente ser pouco hidrolisável a quente e a proporção de N orgânico extraível

a quente ser muito superior ao N orgânico extraído a frio, tal como podemos ver na figura 4.4. Na FCO, as razões C/N muito baixas sugerem uma elevada extração do N proteico presente no resíduo. Para cada uma das razões C/N determinadas pelo método do KCl 2M, será avaliada e discutida, na secção 4.2.6, a relação entre estas razões C/N e o N mineralizado a partir dos resíduos, na incubação aeróbia de referência.

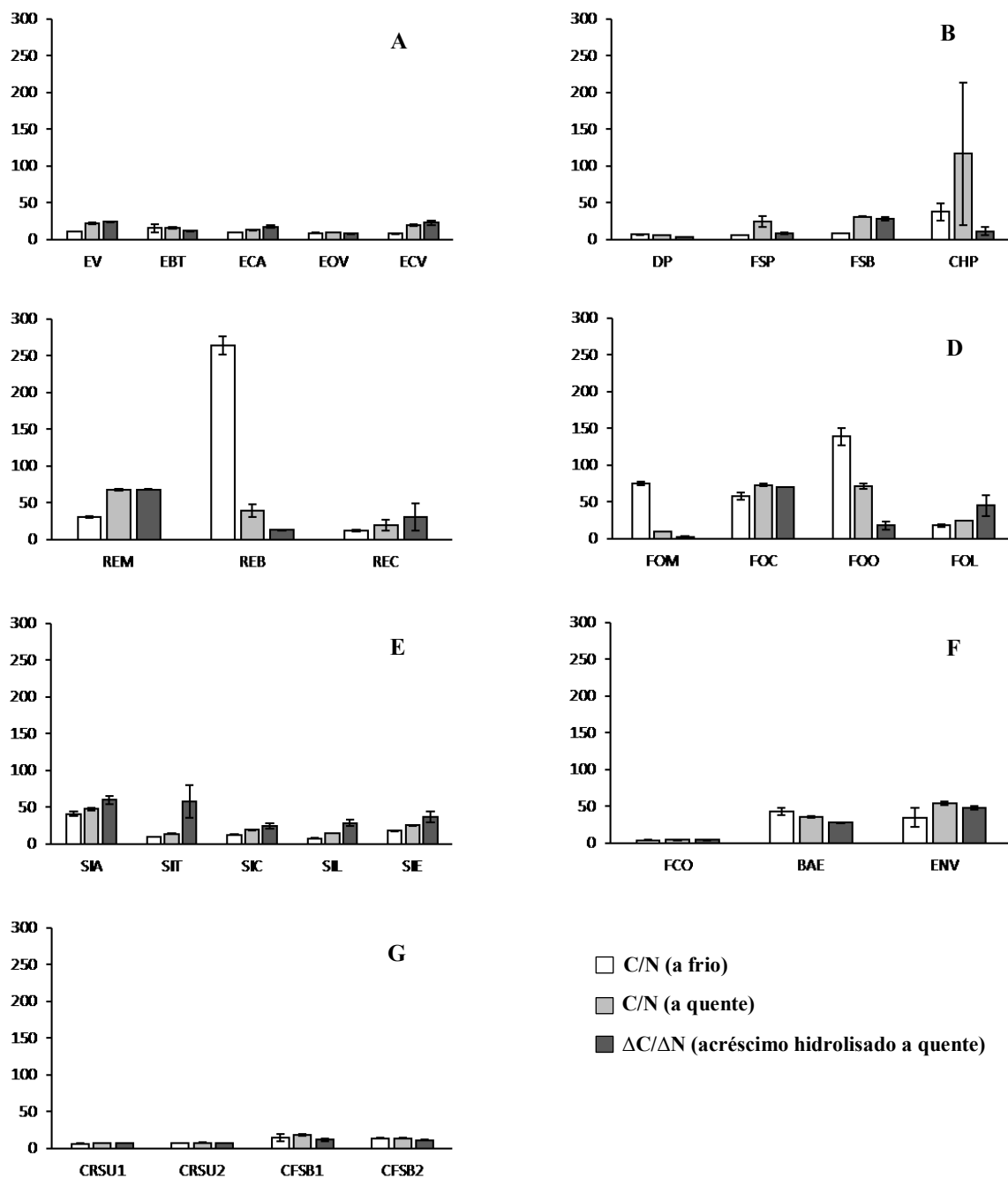


Figura 4.5 – Razões C/N obtidas pela extração com KCl 2M a frio, a 100°C e do acréscimo extraível a 100°C de A - estrumes tradicionais, B - resíduos de agropecuária não estabilizados, C - resíduos de culturas, D - folhadas, E - siderações, F -resíduos de agroindústrias e G - compostados. As barras verticais representam o erro padrão da média (n=3).

4.2.1 - Correlação dos valores de KCl 2M a 100°C e a frio com a caracterização dos resíduos

Tendo em consideração os valores obtidos com o método KCl 2M (quadro A.2), determinaram-se as correlações entre os parâmetros de N orgânico (N_{org_F} e N_{org_Q}), N solúvel (N_{sol_F} e N_{sol_Q}) e o acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}) obtidos com os métodos de KCl a 100°C e a frio, com a composição inicial dos resíduos (quadro 4.5). As correlações com os teores de N mineral extraído a frio e os teores de N mineral extraído a quente não são significativas com nenhum dos parâmetros de caracterização inicial dos resíduos e, por isso, não se encontram incluídas no quadro 4.5.

Quadro 4.5 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) os parâmetros da extração química com KCl a frio (N_{org_F} , N_{sol_F}), (ii) KCl a quente (N_{org_Q} , N_{sol_Q}) e (iii) o acréscimo de N hidrolisado (ΔN_{hidr}), com as principais características dos resíduos em estudo. Os valores apresentados são a média de 3 repetições.

Composição inicial dos resíduos	N_{org_F}	N_{org_Q}	N_{sol_F}	N_{sol_Q}	ΔN_{hidr}
C_{org}	0,161	0,167	0,131	0,149	0,132
N_{org}	0,842**	0,911**	0,768**	0,918**	0,828**
SOL	0,093	-0,037	0,077	-0,058	-0,196
HEM	0,543**	0,713**	0,524**	0,733**	0,762**
CEL	-0,192	-0,277	-0,205	-0,272	-0,270
HOL	0,315	0,393*	0,288	0,415*	0,442*
SOL+HOL	0,524**	0,457*	0,469*	0,459*	0,316
LEN	-0,524**	-0,457*	-0,469*	-0,459*	-0,316

SOL – Compostos celulares solúveis; HEM – hemicelulose; CEL – celulose; HOL - holocelulose; SOL+HOL – compostos celulares solúveis mais holocelulose; LEN – lenhina; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$)

O N orgânico e a hemicelulose são os parâmetros de caracterização inicial dos resíduos que se correlacionam de forma altamente significativa ($p < 0,01$) com todos os parâmetros do método KCl a frio e a 100°C. A correlação mais elevada foi registada entre o N orgânico dos resíduos e o N solúvel extraído a quente pelo método do KCl 2M ($r = 0,918$, $p < 0,01$). As fortes correlações com o N orgânico eram expectáveis, pois o N orgânico dos resíduos é a única origem do N orgânico extraível por ambos os métodos de KCl. O acréscimo de N hidrolisável a quente (ΔN_{hidr}) tem uma correlação altamente significativa com o N orgânico ($r = 0,828$, $p < 0,01$) e com a fração equivalente à hemicelulose ($r = 0,762$, $p < 0,01$), o que parece revelar que o ΔN_{hidr} é essencialmente constituída por N orgânico e que para, este conjunto de resíduos, existe uma relação positiva entre o N dos resíduos e o seu teor no composto de C equivalente à hemicelulose.

Apesar de não haver relação entre os parâmetros determinados com o método com KCl a frio e a quente e o C orgânico, existem correlações significativas com alguns dos compostos de C obtidos pelo fracionamento *Van Soest*. A não existência de correlação de nenhuma das frações com o C orgânico da caracterização inicial dos resíduos, mas a existência de correlação entre o N orgânico e o C extraídos pelo KCl a frio e a quente, reforça o facto do C orgânico de diferentes resíduos, englobar frações muito distintas, quer em termos qualitativos, quer em termos quantitativos, como se observou na secção 4.1.4 e quadro 4.3. É o caso das correlações altamente significativas com a fração equivalente à hemicelulose, referidas anteriormente e, apesar de não serem muito elevadas, as correlações de sinal contrário com a fração equivalente à lenhina: com o N orgânico a frio ($r=-0,524$, $p<0,01$), com o N orgânico a quente ($r=-0,457$, $p<0,05$) e com o N solúvel a frio ($r=-0,469$, $p<0,05$) e a quente ($r=-0,459$, $p<0,05$). Esta relação negativa entre os teores de lenhina e os teores de N orgânico e N solúvel reforça o facto de os materiais mais ricos N, terem menores teores de lenhina, o que terá implicações na degradabilidade dos materiais orgânicos (Morvan et al., 2006; Vanlauwe et al., 2005).

A caracterização dos resíduos com o método de KCl 2M a quente permite retirar algumas conclusões sobre a composição dos mesmos. Para as siderações, para a folhada de laranjeira e para os estrumes de cabra, de ovelha e de cavalo, parece ser suficiente a extração a frio do N orgânico, uma vez que o acréscimo de N hidrolisado é muito inferior ao N orgânico extraído a frio e, no caso da folhada de laranjeira, praticamente inexistente. Para a aplicação deste método em rotina laboratorial, não parece ser importante a determinação das frações de carbono, visto que não apresentam relações com as frações azotadas, no entanto, esta informação carece de confirmação com os parâmetros da incubação aeróbia de referência.

4.3 - Incubação aeróbia

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados relativos aos teores de N mineral determinados ao longo da incubação aeróbia, nas duas datas de amostragem, no tratamento controlo (solo sem aplicação de resíduos orgânicos) e nos tratamentos com os 28 resíduos incorporados ao solo. Nos tratamentos com aplicação de resíduos, serão analisados o efeito do tempo de incubação na mineralização líquida aparente e o potencial de mineralização de todos os resíduos. Por último, serão apresentados os valores da

nitrificação líquida aparente dos resíduos aplicados, determinados com uma membrana de troca aniónica colocada em cada unidade experimental.

Tal como referido na secção 2.4.4.1, existem inúmeras variantes dos métodos de incubação aeróbia, quer para o solo, quer para misturas de solo com resíduos orgânicos, sendo a temperatura e a duração da incubação os fatores que mais contribuem para a variabilidade de protocolos. Neste trabalho, optou-se pela utilização da incubação aeróbia de curta duração em sistema fechado, com duração até 14 dias a 35°C, com uma recolha intermédia no final da primeira semana, como método de referência para os restantes métodos estudados. Esta escolha foi motivada por dois fatores: (i) maximização das transformações do N orgânico a partir dos resíduos em análise, que justifica a opção pela condução das incubações a 35°C e (ii) a utilização de metodologias de fácil replicação e baixo custo, que justifica a opção por tempos de incubação mais curtos.

4.3.1 - Tratamento controlo

Na figura 4.6 são apresentados os resultados relativos às quantidades de N mineralizado no tratamento controlo (sem adição de resíduos), subdividido nas frações nítrica (NO_3^-) e amoniacal (NH_4^+), no final da primeira e da segunda semana de incubação.

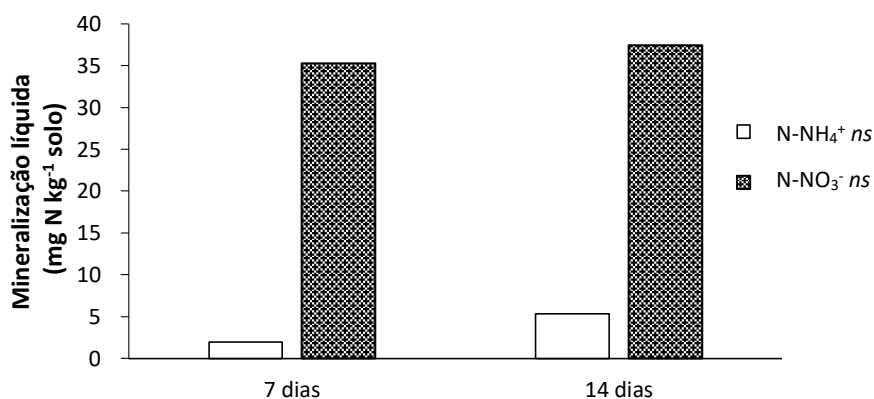


Figura 4.6 – Teores líquidos de azoto no tratamento controlo (mg kg^{-1}) nas formas amoniacal (NH_4^+) e nítrica (NO_3^-) aos 7 e 14 dias de incubação aeróbia (média de 10 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre a primeira e a segunda semana de incubação. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

Como seria expectável, o azoto na forma nítrica (NO_3^-) predominou em relação à forma amoniacal (NH_4^+), embora, no final da incubação, o NH_4^+ ainda represente cerca de 12,5% do N mineral. Este aumento da proporção de N na forma amoniacal (NH_4^+), no

final do período de incubação, poderá estar relacionado com os fenómenos de adsorção do N amoniacal aos coloides do solo, ficando protegido dos fenómenos de nitrificação. O aumento dos valores parciais de N nítrico (NO_3^-) e amoniacal (NH_4^+) nos dois tempos de incubação, em relação ao início do ensaio, indicam que ocorreu mineralização do azoto orgânico nativo do solo e a inexistência de condições limitativas ao processo de nitrificação. É de salientar que o tempo de incubação teve efeito na mineralização líquida, passando de $37,3 \text{ mg N kg}^{-1}$, na primeira semana, para $42,8 \text{ mg N kg}^{-1}$, na segunda semana, sem diferenças significativas entre as datas, pelo que as transformações ocorreram principalmente na primeira semana de incubação.

Bordoloi et al. (2013) obtiveram valores compreendidos entre 20,7 e $37,0 \text{ mg kg}^{-1}$, numa incubação aeróbia de 14 dias de duração, em solos com um teor de C orgânico semelhante ao do presente trabalho ($12,6 \text{ g kg}^{-1}$). Estes valores, ligeiramente inferiores aos registados agora aos 14 dias, poderão estar relacionados com a menor temperatura a que foi conduzida a incubação (30°C), uma vez que as temperaturas mais elevadas potenciam a mineralização de azoto (Agehara e Warncke, 2005; Benbi e Richter, 2002).

Os resultados obtidos neste tratamento permitem afirmar que a atividade da população nativa do solo parece normal e não constituirá factor limitante à mineralização do N orgânico proveniente dos resíduos testados.

4.3.2 - Efeito do tempo no potencial de mineralização do N orgânico dos resíduos

Nesta secção são apresentados os resultados da mineralização líquida aparente de N orgânico aplicado ao solo por cada um dos 28 resíduos em estudo, divididos pelos sete grupos iniciais. Para todos os resíduos, o tratamento estatístico apresenta-se em anexo (quadro A.4).

4.3.2.1 - Estrumes tradicionais

A figura 4.7 mostra a mineralização líquida aparente ($\text{g N g}^{-1} \text{ N orgânico adicionado}$) resultante da incubação aeróbia do solo com os cinco estrumes tradicionais: estrume de vaca (EV), estrume de bovino tradicional (EBT), estrume de cabra (ECA), estrume de ovelha (EOV) e estrume de cavalo (ECV).

Os estrumes tradicionais evidenciam comportamentos variados em função da duração da incubação aeróbia, com diferenças significativas entre a primeira e a segunda

semana de incubação, para todos os resíduos estudados. O EBT apresenta uma mineralização rápida, com valor de $0,13 \text{ g g}^{-1}$, no final da primeira semana, e no final da segunda semana é o resíduo com mineralização mais intensa ($0,39 \text{ g g}^{-1}$). Os resíduos EV, ECA e EOv apresentam imobilização inicial ($-0,11 \text{ g g}^{-1}$, $-0,01 \text{ g g}^{-1}$ e $-0,09 \text{ g g}^{-1}$, respectivamente), mas apresentam mineralização líquida aparente positiva no final da incubação ($0,18 \text{ g g}^{-1}$, $0,19 \text{ g g}^{-1}$ e $0,31 \text{ g g}^{-1}$). O ECV, tem um valor nulo de mineralização líquida aparente no final da primeira semana, no entanto, apresenta uma imobilização elevada ($-0,27 \text{ g g}^{-1}$) aos 14 dias.

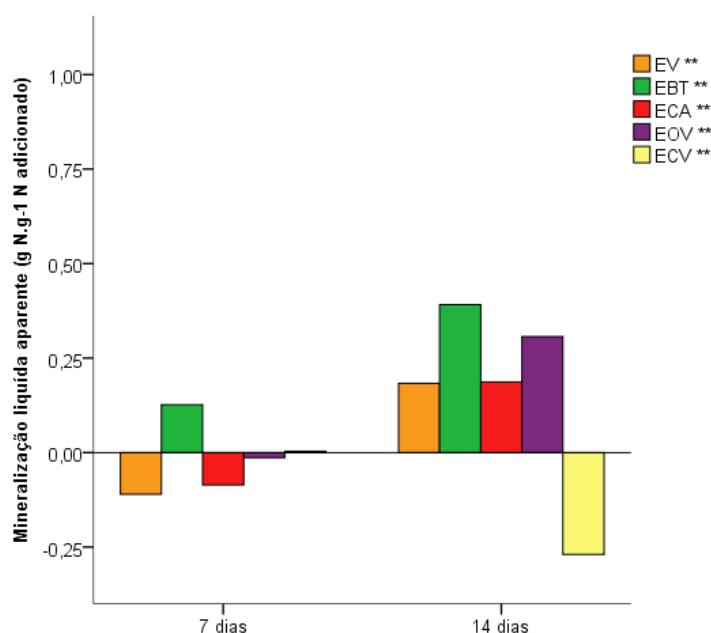


Figura 4.7 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os estrumes tradicionais, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

Para todos os estrumes tradicionais ocorrem diferenças altamente significativas ($p < 0,01$) entre as datas. Em termos globais, a mineralização/imobilização líquida aparente é mais pronunciada no final da segunda semana, uma vez que, no final da primeira semana os valores registados no ECA, EOv e ECV não diferem significativamente de zero e nem sempre antecipam os valores observados no final da incubação. Atendendo aos resultados acima apresentados, é possível concluir que o tempo de incubação tem um efeito significativo nos resultados da mineralização líquida aparente destes resíduos e que, para efeitos de calibração de outros métodos e de previsão do potencial de mineralização, o tempo de incubação não deverá ser inferior aos 14 dias.

4.3.2.2 - Resíduos de agropecuária não estabilizados

Na categoria dos resíduos de agropecuária não estabilizados (figura 4.8), a dinâmica do N induzida pelos dejetos de poedeiras (DP) e a fração sólida de porco (FSP) é caracterizada por uma mineralização em ambas as datas, sem diferenças significativas entre elas. Pelo contrário, a fração sólida de bovino (FSB) e o chorume de porco (CHP) induzem a imobilização de N mineral, com diferenças significativas ou altamente significativas entre as datas.

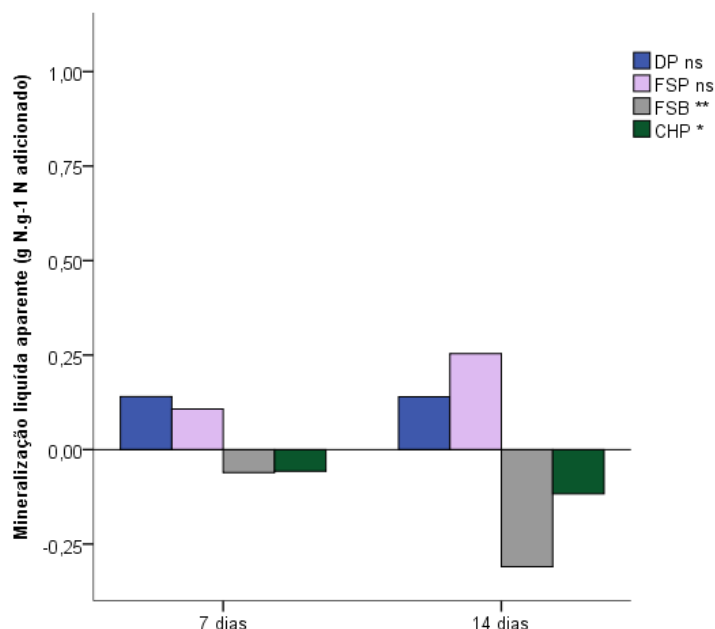


Figura 4.8 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os resíduos de agropecuária não estabilizados, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

No entanto, é de salientar que no caso dos resíduos agropecuários não estabilizados, o tempo de incubação apenas têm influência na intensidade do processo, ou seja, nos resíduos onde se registou imobilização no final da primeira semana, também se registou imobilização no final da segunda semana, o mesmo sendo válido para os resíduos que mineralizaram azoto. O tempo de incubação destes resíduos é menos relevante, embora as diferenças entre tratamentos sejam amplificadas decorridos os 14 dias, o que poderá favorecer a discriminação entre resíduos com diferentes características.

4.3.2.3 - Resíduos de culturas

Na figura 4.9 observa-se a dinâmica do N mineral dos resíduos de culturas, restolho de milho (REM), restolho de batateira (REB) e restolho de centeio (REC), após

a aplicação ao solo. No final da primeira semana de incubação, todos os resíduos apresentam imobilização líquida aparente e, no final da segunda semana, apenas o REB apresentou mineralização líquida aparente de $0,12 \text{ g g}^{-1}$, com diferença altamente significativa ($p < 0,01$) entre as datas.

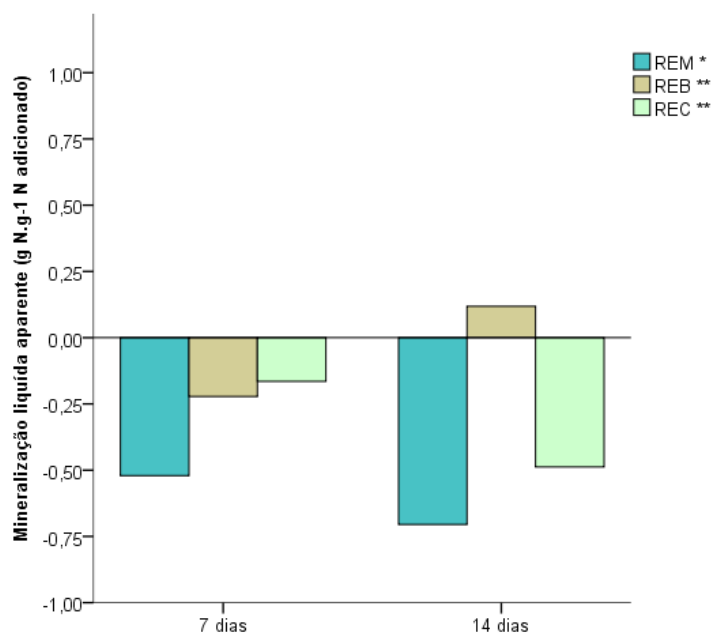


Figura 4.9 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os resíduos de culturas, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

No final da segunda semana, o REM imobilizou $-0,71 \text{ g g}^{-1}$ e o REC imobilizou $-0,49 \text{ g g}^{-1}$, os dois com diferenças altamente significativas ($p < 0,01$) entre as datas. Tal como para os resíduos de agropecuária não estabilizados, em dois resíduos (REM e REC), o tempo apenas afetou a intensidade da imobilização de N. No entanto, o tempo de incubação afeta essencialmente o REB que, entre as datas, passa de uma situação de imobilização líquida de N mineral para uma remineralização líquida aparente de N orgânico. Os resíduos das gramíneas funcionam como sorvedouros do N mineral remanescente da própria cultura, embora possam provocar alguma deficiência de N na cultura seguinte. Este último risco parece não ocorrer com os resíduos da cultura da batata.

4.3.2.4 - Folhadas

No caso das folhadas de macieira (FOM), de castanheiro (FOC), de oliveira (FOO) e de laranjeira (FOL) (figura 4.10), e tal como esperado, registou-se, para todos os

materiais e em ambas as datas, imobilização líquida aparente de N mineral. No final da segunda semana, a imobilização líquida aparente variou de $-0,06 \text{ g g}^{-1}$ para a FOL a $-0,74 \text{ g g}^{-1}$ para a FOC, com diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as duas datas para a FOO e altamente significativas ($p < 0,01$) para os restantes materiais. No caso da FOM e da FOC, a imobilização líquida aparente, aumentou entre as datas, e diminuiu no caso da FOO e da FOL. Este comportamento é coerente com as razões C/N dos resíduos, sendo maiores para o primeiro grupo (52,8 e 67,9) do que para o segundo grupo (22,7 e 20,9) e com os teores de N orgânico das folhadas, que, como observado no quadro 4.1, é superior nas folhadas de espécies perenes (FOO e FOL) que nas folhadas de espécies caducas (FOM e FOC). Para todos os resíduos, as diferenças foram amplificadas na segunda semana de incubação.

Estes resultados, confirmam o papel de conservação do N no solo, desempenhado pelas folhadas, permitindo a transferência deste nutriente entre ciclos sucessivos de culturas arbóreo-arbustivas e uma maior sustentabilidade destes sistemas.

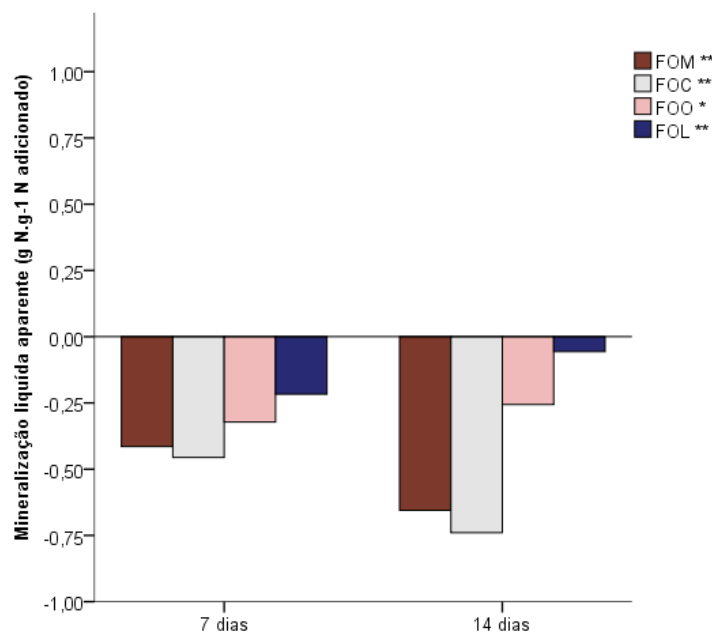


Figura 4.10 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para as folhadas, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

4.3.2.5 - Siderações

Na figura 4.11 são apresentados os resultados do N mineralizado/imobilizado durante a incubação com diversos tratamentos equivalentes a siderações. No final da

segunda semana, a sideração de azevém (SIA) imobiliza N mineral e as restantes siderações mineralizam, com valores de $0,13 \text{ g g}^{-1}$ para a SIC, até $0,60 \text{ g g}^{-1}$ para a SIL. A sideração de azevém (SIA) destaca-se pela forte imobilização, com diferença significativa ($p < 0,05$) entre as datas, atingindo valores de $-2,23 \text{ g g}^{-1}$ e de $-2,39 \text{ g g}^{-1}$. Pelo contrário, as siderações de tremocilha (SIT) e a de luzerna (SIL) apresentam mineralização líquida nas duas datas amostradas, o que era esperado visto tratar-se de leguminosas. A sideração de consociação de tremocilha e aveia (SIC), por se tratar de uma mistura entre leguminosas e gramíneas, apresenta um comportamento intermédio, imobilizando azoto mineral aos 7 dias e remineralizando durante a segunda semana de incubação.

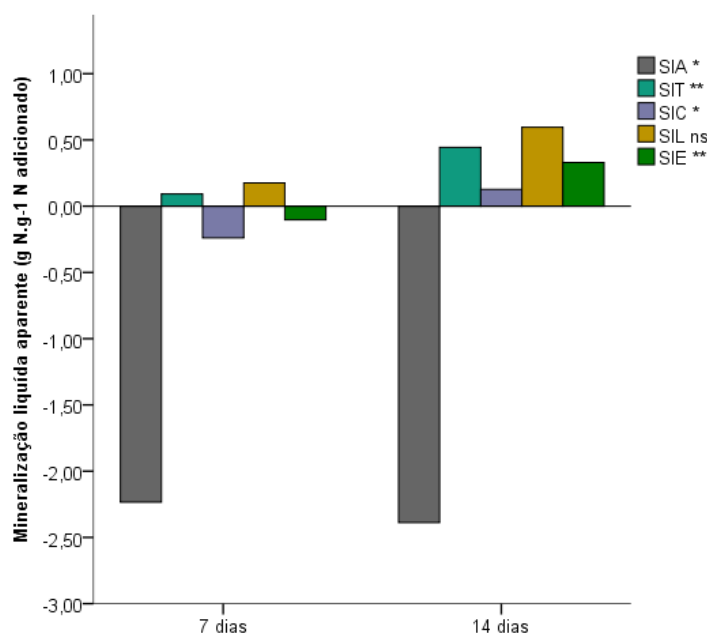


Figura 4.11 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os resíduos de siderações, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

A sideração de ervilhaca (SIE) imobiliza, aos 7 dias, $-0,10 \text{ g g}^{-1}$ e remineraliza N orgânico aos 14 dias, valores de cerca de $0,33 \text{ g g}^{-1}$, com diferença altamente significativa ($p < 0,01$) entre as datas. Apesar da SIE ser uma leguminosa, tem um comportamento semelhante ao da consociação, embora com uma razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ superior à consociação (quadro 4.2). Este facto poderá, possivelmente, dever-se à fase vegetativa em que foi colhida, mostrando que uma sideração com leguminosa não dá garantias, só por si, para antecipar forte mineralização de azoto.

A SIA demonstrou o potencial de imobilização de N, importante em situações de solos/culturas com excessiva disponibilidade em N mineral.

Dentro desta categoria de resíduos, a duração da incubação apresentou uma clara influência nos processos de mineralização/imobilização de N, tendo demonstrado que, para este conjunto de materiais, os resultados aos 14 dias podem ser, novamente, mais discriminantes dos diversos resíduos.

4.3.2.6 - Resíduos agroindustriais

A categoria de resíduos agroindustriais (figura 4.12) agrupa resíduos de proveniência animal, concretamente da indústria da carne (farinha de carne e osso, FCO), e resíduos de proveniência vegetal, concretamente da indústria oleícola e vitivinícola (engão de vinha, ENV, e bagaço de azeitona extratado, BAE).

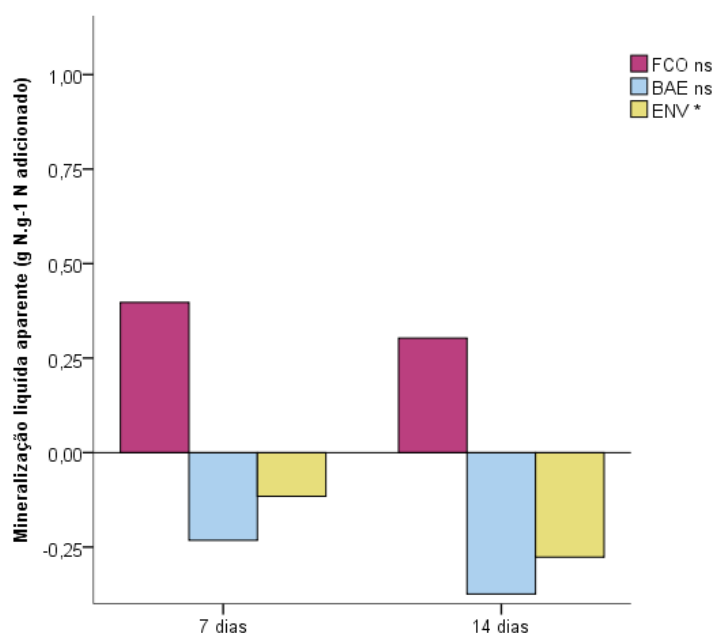


Figura 4.12 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os resíduos agroindustriais, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

À semelhança do que aconteceu na categoria dos resíduos de agropecuária, também nesta categoria o tempo de incubação não influencia a direção do comportamento dos resíduos, mas sim a quantidade de N mineralizado (FCO) e imobilizado (BAE e ENV). Estas origens tão diversas resultam em materiais com características e comportamentos também diversos, como se verificou nos quadros 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

Assim, a farinha de carne e osso (FCO) destaca-se com uma mineralização líquida aos 7 dias ($0,40 \text{ g g}^{-1}$) que decresce ligeiramente aos 14 dias ($0,30 \text{ g g}^{-1}$), sem diferenças significativas entre as duas datas. Pelo contrário, o engaço de vinha (ENV) e o bagaço de azeitona extratado (BAE) apresentam ambos imobilização crescente dos 7 para os 14 dias, com diferenças significativas ($p < 0,05$) apenas para o ENV.

4.3.2.7 - Compostados

Na figura 4.13 observa-se as quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os compostados, nas duas datas de amostragem.

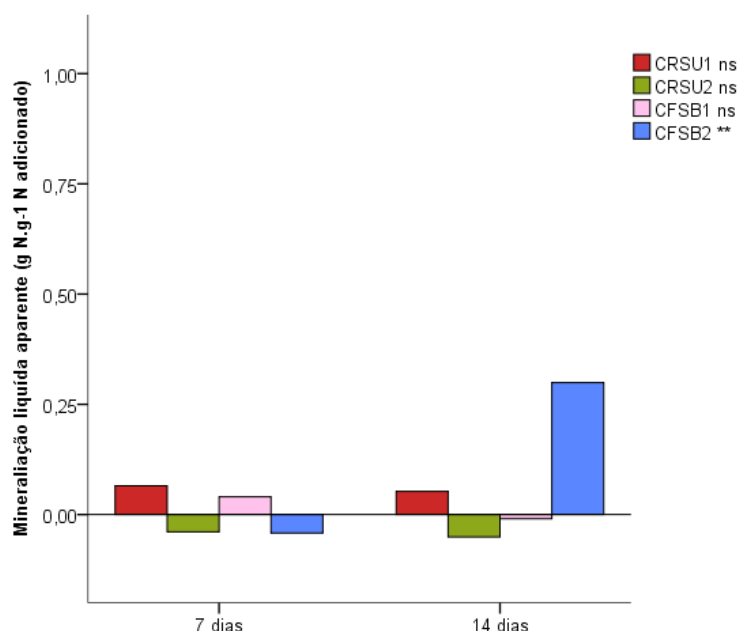


Figura 4.13 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os compostados, nas duas datas de amostragem da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre as datas para cada resíduo. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

O CRSU1 apresenta mineralização líquida aparente de $0,07 \text{ g g}^{-1}$ aos 7 dias, com ligeira diminuição aos 14 dias ($0,05 \text{ g g}^{-1}$), com uma diferença que não é significativa. O CRSU2 apresenta uma imobilização líquida nas duas datas relativamente estável ($-0,04$ e $-0,05 \text{ g g}^{-1}$), não apresentando, portanto, diferença significativa. Os outros dois resíduos apresentam um comportamento diferente nas duas datas. O CFSB1 mineraliza aos 7 dias ($0,04 \text{ g g}^{-1}$), mas aos 14 dias apresenta ligeira imobilização ($-0,01 \text{ g g}^{-1}$), diferença que não é significativa. O CFSB2 apresenta o comportamento contrário, imobilizando N aos 7 dias ($-0,04 \text{ g g}^{-1}$) e remineralizando azoto durante a segunda semana ($0,30 \text{ g g}^{-1}$), sendo esta diferença entre as duas datas altamente significativa ($p < 0,01$), sugerindo que se possa

tratar de um compostado pouco estabilizado. Esta diversidade de comportamentos dos compostados, reforça a ideia de que a duração de 14 dias é necessária, principalmente se se tratar de compostos pouco estabilizados. Indica, ainda, a reduzida e variável disponibilidade de N que os compostados apresentam para as culturas.

Um dos aspetos mais importante no desenvolvimento de métodos expeditos de previsão da mineralização de N é, precisamente, a sua duração. Da análise dos resultados da mineralização líquida aparente de todos os resíduos, é possível observar que a incubação aeróbia foi capaz de discriminar diferentes comportamentos entre os resíduos estudados e que a opção pela duração de 14 dias poderá ser vantajosa, uma vez que este período de tempo apresentou uma mais ampla discriminação dos processos de mineralização/imobilização de N entre os resíduos. Também Thomas et al. (2015) recomendam as incubações aeróbias de curta duração (duas semanas) para estudar o N rapidamente disponibilizado em solos com aplicação de estrumes. No mesmo sentido, Henriksen e Breland (1999), num trabalho de modelização da decomposição de resíduos de culturas, observaram que as maiores discrepâncias encontradas entre os valores simulados e os valores medidos, ocorrem nos primeiros 9 dias da decomposição. Esta conclusão, enfatiza a necessidade de se estudarem melhor os processos que ocorrem nesta fase inicial tão dinâmica e indicam que a incubação de referência não deverá ter duração inferior a 14 dias.

4.3.3 - Efeito da natureza dos resíduos no potencial de mineralização do N orgânico aos 14 dias

Com base nas observações anteriores, comparou-se a mineralização/imobilização líquida aparente de todos os resíduos, aos 14 dias da incubação aeróbia, valores que estão apresentados na figura 4.14. A grande diversidade de resíduos empregues neste estudo está patente na grande amplitude dos valores dos potenciais de mineralização e de imobilização líquida aparente, entre tratamentos diferentes.

O potencial de mineralização aos 14 dias a 35°C variou com a natureza dos resíduos, tendo metade dos resíduos apresentado mineralização líquida mineralizado (de 0,05 g g⁻¹ até 0,60 g g⁻¹) e outra metade apresentado imobilização líquida de N mineral (de -0,01 g g⁻¹ até -2,39 g g⁻¹).

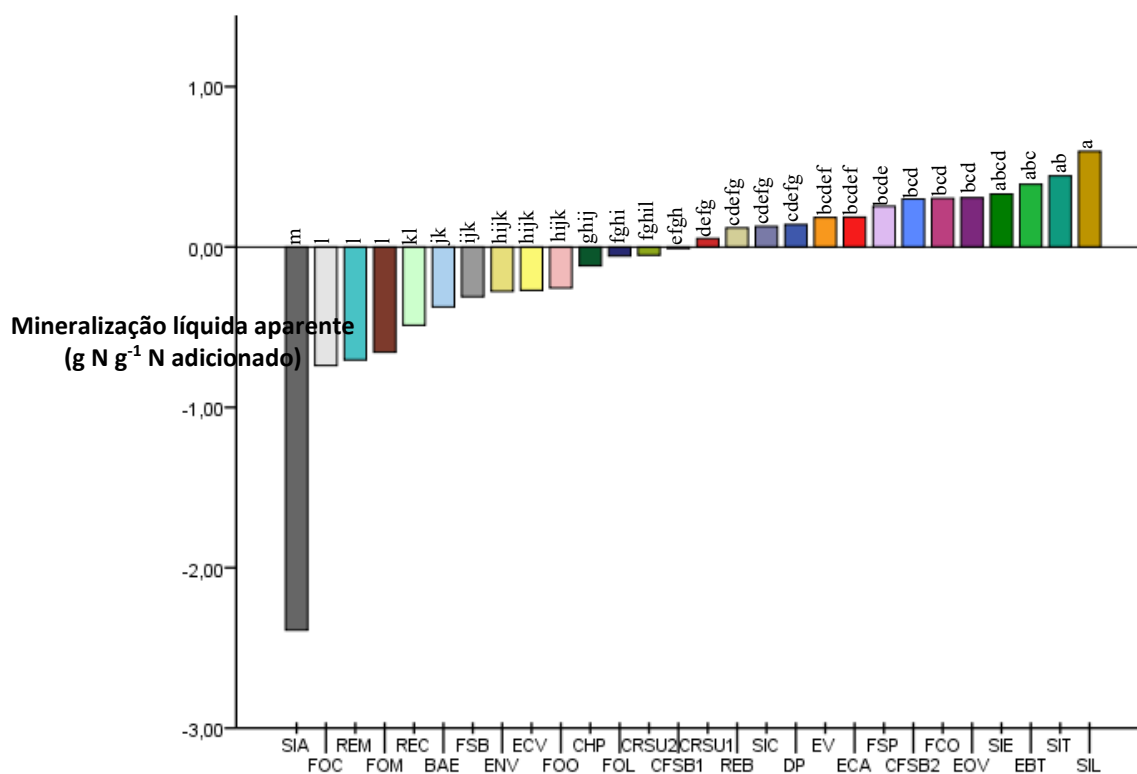


Figura 4.14 – Quantidades de N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}) para os todos os resíduos aos 14 dias da incubação aeróbia (média de 3 repetições). Valores com letras diferentes apresentam diferenças altamente significativas ($p < 0,01$) de acordo com o teste LSD.

Nos estrumes tradicionais, destaca-se o ECV, com uma elevada imobilização, coerente com o facto de ser, dentro da respetiva categoria, o resíduo que apresenta o maior valor da razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ (quadro 4.2) e do teor da fração equivalente à lenhina (quadro 4.3). Em relação ao teor de lenhina no ECV, este chega a ser duas vezes e meia superior ao teor de lenhina do EV e do ECA, provavelmente devido à diferente natureza dos materiais usados na cama dos animais. O EBT e o EOv são, dos resíduos de pecuária, os que apresentam maior potencial de mineralização de N orgânico, que se deverá a uma maior disponibilidade biológica das formas de N orgânico inicial pertencentes ao reservatório lábil. As diferenças observadas, entre os materiais pertencentes ao grupo dos estrumes tradicionais, estão relacionadas com a dimensão dos reservatórios lábil e recalcitrante, cuja proporcionalidade depende de um conjunto de fatores associados à alimentação dos animais, tipo de estabulação, grau de estabilização dos materiais, entre outros (Chadwick et al., 2000; Morvan et al., 2006).

O DP apresenta mineralização líquida aparente ($0,14 \text{ g g}^{-1}$), provavelmente devido à hidrólise da ureia, uma vez que a maioria do N orgânico nestes resíduos deverá estar

nessa forma, a qual é rapidamente hidrolisada a NH_3 e convertida em NH_4^+ . A FSB e o CHP registaram imobilização líquida aparente, mas menor no caso do CHP, provavelmente devido ao NH_4^+ abundante presente no início, que poderá ter compensado a imobilização bruta de N pelos microrganismos. De facto, a rápida imobilização de NH_4^+ pelos microrganismos do solo, na presença de compostos orgânicos de C facilmente degradáveis já foi anteriormente reportada (de la Fuente et al., 2010, 2013). de la Fuente et al. (2013) apontam a imobilização microbiana como a principal responsável, uma vez que registou, concomitantemente, um incremento na emissão de CO_2 . O chorume tem, na sua composição, uma quantidade importante de N mineral, rapidamente disponibilizado, mas tem igualmente uma fração orgânica que se decompõe de forma bastante lenta (Carneiro, 2010) e que poderá, mesmo, conduzir à imobilização de algum daquele N mineral inicial.

A disponibilidade do N orgânico proveniente de chorumes e estrumes de bovinos é muito variável e difícil de prever, considerando apenas os parâmetros da sua composição. A degradação das frações estruturais dos resíduos animais (celulose, hemicelulose e lenhina) e a presença de ácidos gordos voláteis são apontados como a causa principal dos processos de imobilização (Morvan, et al., 2006). Dos quatro resíduos estudados, a FSB é o resíduo que apresenta a maior relação C/N (40,2), coerente com a imobilização líquida aparente registada, e o DP é o que apresenta a menor relação (12,2), também coerente com a mineralização líquida aparente em ambas as datas. No entanto, o CHP, com uma relação $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ de 15,2 apresenta imobilização no final de ambos os períodos testados, o que leva à questão de apenas a relação C/N poder não ser suficiente para prever a mineralização/imobilização que o resíduo, em termos de disponibilidade de N para as culturas, terá no solo.

Nos materiais de origem vegetal, observam-se resíduos que estão entre os que mais imobilizam N mineral (SIA, FOC, REM, FOM e REC); mas outros destes resíduos estão entre os que mais mineralizam N orgânico (SIT e SIL). Nos casos do REM e do REC, a imobilização verificada aos 14 dias de incubação, dada a elevada razão C/N destes resíduos (76,1 e 53,8), ficar-se-á a dever à indisponibilidade de N para o crescimento microbiano veiculado pelo resíduo. Cayuela et al. (2009) observaram que a aplicação ao solo de resíduos de culturas (palha de trigo e resíduos de algodão) provocava um pico inicial de emissão de CO_2 , associado com o crescimento microbiano, que diminuía rapidamente quando comparado com a aplicação de resíduos de origem animal (farinha

de ossos e farinha de sangue). Esta limitação no crescimento exponencial da respiração, durante a fase de crescimento dos microrganismos, tem sido apontada como provocada pela depleção de nutrientes, nomeadamente N e P (Cayuela et al., 2009). O REB, embora com maior teor da fração equivalente aos conteúdos celulares solúveis, o que pode explicar a imobilização inicial, apresenta um teor mais elevado de NO_3^- inicial, impedindo uma imobilização líquida aparente mais expressiva. A FOL destaca-se pela rápida remineralização do N mineral que tinha inicialmente sido imobilizado, para a qual terão certamente contribuído a disponibilidade de formas de C facilmente utilizadas, nomeadamente os conteúdos celulares (quadro 4.3). Sousa (2011) registou, para materiais semelhantes aos deste estudo, elevadas reduções de N lixiviado numa incubação *in situ*, possivelmente relacionadas com os teores de polifenóis, cuja reatividade com compostos como proteínas e aminoácidos limitariam a disponibilidade de N. Este mesmo autor, na análise do espectro FTIR da folhada de castanheiro, refere a presença de polifenóis e/ou polissacarídeos e a presença de ceras/triglicéridos relacionadas com a existência de estruturas de proteção das folhas. Na comparação entre datas de incubação, o mesmo autor refere a presença inicial de compostos de relativa labilidade, possivelmente relacionados com os conteúdos celulares solúveis, que terão constituído o substrato inicial para a decomposição, traduzida numa menor imobilização aos 7 dias.

Dos resíduos provenientes de agroindústrias, o BAE e o ENV promoveram fenómenos de imobilização líquida, com uma redução da disponibilidade de N no solo equivalente a 0,37 e 0,28 g g⁻¹, respetivamente. Este comportamento poderá estar relacionado com os maiores valores da razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ registados nestes materiais (quadro 4.2). Vários autores (Amaral et al., 2008; Bustamante et al., 2007; de Neve et al., 2004) atribuem a imobilização de N observada à presença de elementos condicionadores, nomeadamente polifenóis e ácidos gordos livres. A presença destes compostos poderá justificar um efeito inibidor da atividade biológica, diretamente envolvida no processo de mineralização-imobilização, e uma capacidade de precipitação e complexação de proteínas e aminoácidos, reduzindo as quantidades de N mineralizado por ficar inacessível para os microrganismos. Com um comportamento oposto, a FCO apresenta uma mineralização líquida aparente de 0,30 g g⁻¹; porém, e apesar de ser o resíduo com o teor mais elevado de N orgânico inicial e menor relação $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ (5,8), não é dos resíduos que, proporcionalmente, mais N orgânico mineraliza, o que revela que não serão apenas estes parâmetros a controlar o processo de mineralização/imobilização. Estes valores são

similares aos encontrados por Mondini et al. (2008), que registaram uma mineralização de N orgânico adicionado através de farinha de carne e osso, numa incubação de 14 dias, entre 30 e 58% do N adicionado.

Tal como já foi referido, na secção 4.1, sobre a composição inicial dos resíduos, a presença de frações tipo celulose, hemicelulose e lenhinas neste material terá a ver com compostos de C operacionalmente similares a estes, mas cuja labilidade, para os microrganismos, não é conhecida. Sousa (2011), numa caracterização FTIR de farinha de carne, verificou a riqueza deste tipo de material em proteína, gorduras e compostos de elevada labilidade.

Para os compostados, com a exceção do CFSB2 aos 14 dias, a fração de N orgânico que é mineralizado/imobilizado é muito baixa, o que poderá estar de acordo com o facto destes materiais terem sofrido um processo de estabilização prévio. Em particular, a diferença entre os CFSB1 e CFSB2 poderá indicar graus de maturação muito diferentes, heterogeneidade dos materiais originais e diferentes tempos de armazenamento, a que cada composto foi sujeito, após o término do processo de compostagem. O facto do CFSB1 apresentar teores elevados de NO_3^- (quadro 4.1) pode ser indicativa da maturação deste material, que potenciou a acumulação de N nítrico (NO_3^-) no compostado. Aliás, terá sido essa riqueza do CFSB1 em N nítrico que poderá ter impedido a imobilização de N aos 7 dias e uma imobilização mais expressiva aos 14 dias. A disponibilidade do N a partir dos materiais compostados depende, em grande medida, do grau de estabilidade biológica (Sousa, 2011). A aplicação ao solo de compostos pouco estabilizados (compostos de C ainda não reorganizados em estruturas mais complexas) pode induzir o aumento da atividade microbiana para decompor os compostos lábeis de C, causando a imobilização do N.

Em relação ao potencial de mineralização líquida aparente de N a partir dos resíduos, a origem não garante uma previsão adequada do seu comportamento no solo, já que é a qualidade química dos materiais que deverá governar aquele processo. Entre os materiais estudados, a diferença acentuada dos valores de mineralização líquida aparente reforça a necessidade de se dispor de indicadores exequíveis e fiáveis para a previsão acertada sobre o saldo da mineralização aparente (mineralização efetiva ou imobilização) e respetiva intensidade.

4.3.4 - Efeito do tempo e da natureza dos resíduos na nitrificação do N

Como referido anteriormente, foram utilizadas, na incubação aeróbia, membranas de troca aniônica com objetivo de fixar o nitrato e assim quantificar a taxa de nitrificação dos resíduos. Na figura 4.15 é possível observar a nitrificação líquida aparente, determinada com base no somatório dos valores de N nítrico no solo e N nítrico retido na membrana de troca aniônica (quadro A.5), para cada tempo estudado, expressa em g de N nítrico (NO_3^-) por g N orgânico adicionado. À semelhança da mineralização líquida aparente, os resultados obtidos evidenciaram diferenças entre os materiais estudados para as duas datas analisadas.

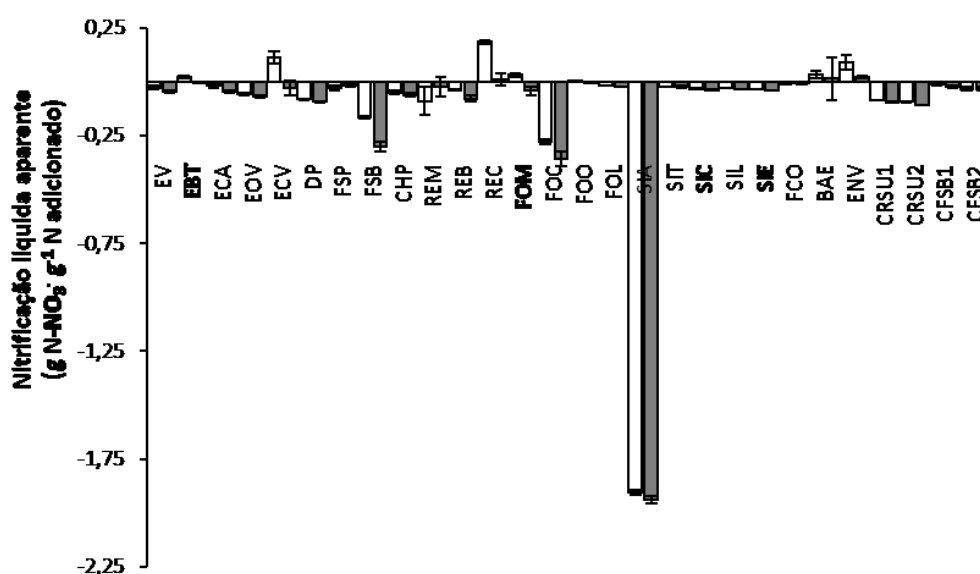


Figura 4.15 – Nitrificação líquida aparente (g NO_3^- g N orgânico adicionado) dos 28 resíduos aplicados ao solo na incubação aeróbia, aos 7 e 14 dias. As barras verticais representam o erro padrão da média (n=3).

Com diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as datas, destacam-se a FSB, com $-0,17 \text{ g g}^{-1}$ e $-0,30 \text{ g g}^{-1}$ aos 7 e 14 dias respetivamente, e o REC, com $0,18 \text{ g g}^{-1}$ e $0,01 \text{ g g}^{-1}$ aos 7 e 14 dias respetivamente. Também o ECV, com $0,11 \text{ g g}^{-1}$ de nitrificação líquida aparente, no final da primeira semana de incubação, e imobilização de nitrato de $-0,03 \text{ g g}^{-1}$ no final da segunda semana, apresenta diferença significativa ($p < 0,05$) entre as datas. O BAE e o ENV, ambos com nitrificação líquida aparente nas duas datas, demonstram que a provável presença de compostos inibidores, nomeadamente os compostos fenólicos, não afetaram a nitrificação.

A SIA é de todos os materiais, aquele que apresenta os maiores valores de imobilização de nitrato ($-1,91$ e $-1,94 \text{ g g}^{-1}$), não tendo ocorrido diferenças significativas entre a 1ª e a 2ª semanas de incubação. No caso, a mineralização líquida aparente atingiu, na segunda semana, o valor máximo de $-2,39 \text{ g g}^{-1}$ (figura 4.11), enquanto a nitrificação líquida aparente atingiu, também aos 14 dias, o máximo de $-1,94 \text{ g g}^{-1}$, o que significará que a imobilização se fez com consumo tanto de NH_4^+ , como do NO_3^- . Esta imobilização de nitrato estará relacionada com a proliferação da biomassa microbiana, estimulada pela adição de compostos de C lábeis através da aplicação dos resíduos, que usaram o N para o seu metabolismo celular (Azeez e Averbek, 2010). Tendo em consideração que as bactérias nitrificantes são mais competitivas pelo NH_4^+ que os restantes microrganismos do solo, estes últimos terão sido forçados a utilizar o NO_3^- como fonte de azoto (Rees, 1989 *cit.* Carneiro, 2010). Para os resíduos, onde os compostos de C são menos lábeis, como é o caso do ENV, não haverá proliferação microbiana, não havendo também necessidade de imobilização de N mineral, nomeadamente de nitrato. Com a incorporação ao solo de uma palha de trigo, Sarrantonio (2003) reportou uma redução de NO_3^- próxima de 20%, não esclarecendo, no entanto, se essa redução se ficou a dever à imobilização, à diminuição da mineralização/nitrificação, à desnitrificação ou a uma mistura de vários processos. A incorporação ao solo de resíduos de elevada razão C/N, pela imobilização de azoto mineral que ocorrerá durante a sua decomposição, diminui a disponibilidade de N nas formas minerais, nomeadamente no NO_3^- , podendo conduzir à redução dos riscos de lixiviação de nitratos (Carneiro, 2010; Sousa, 2011).

4.3.5 - Relação entre a composição inicial dos resíduos e potenciais de mineralização e nitrificação obtidos pelo método de incubação aeróbio

Para além da determinação dos potenciais de mineralização e nitrificação do N dos resíduos orgânicos estudados, foi objetivo deste trabalho avaliar a influência da qualidade química inicial dos resíduos no processo de mineralização e nitrificação. Para esse efeito, determinaram-se as correlações lineares entre a composição inicial dos resíduos e a mineralização e a nitrificação líquida aparente registada no final da primeira e da segunda semanas de incubação aeróbia, sem considerar a sideração de azevém (SIA) uma vez que na análise exploratória dos dados foi considerada como outlier.

Por vezes, a utilização de relações entre diferentes parâmetros revela maior capacidade de previsão do processo de mineralização, comparativamente à sua utilização individual. Nesse sentido, apresentam-se no quadro 4.6 os coeficientes de correlação

linear de Pearson entre a mineralização líquida aparente com os parâmetros de composição inicial e com as respetivas razões.

Nas correlações entre a mineralização líquida aparente e as características dos resíduos, destacam-se as correlações altamente significativas com o N orgânico ($r=0,672$ e $r=0,525$, $p<0,01$ aos 7 e 14 dias) e com o N total ($r=0,678$ e $r=0,528$, $p<0,01$ aos 7 e 14 dias), até porque, com exceção do DP e do CHP, os teores de N mineral dos resíduos são proporcionalmente muito reduzidos. Também a hemicelulose (HEM) apresenta uma correlação positiva e significativa ($p<0,05$) aos 7 dias. Este resultado está de acordo com o facto que, de todas as frações que constituem a fibra, a hemicelulose será a que tem maior degradabilidade nas condições em que decorreu a incubação. De acordo com Eiland et al. (2001) os componentes da hemicelulose sofrem degradação mais rapidamente que os componentes da celulose ou da lenhina.

Quadro 4.6 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre a mineralização líquida aparente na incubação aeróbia, aos 7 e 14 dias, expressa em N mineralizado por N orgânico adicionado, com (i) a composição inicial dos resíduos e (ii) com as razões entre alguns parâmetros da composição.

Composição inicial dos resíduos	Mineralização líquida aparente	
	7 dias	14 dias
pH	0,497**	0,443*
MO	-0,300	-0,470*
C _{org}	-0,203	-0,209
C _{tot}	-0,187	-0,165
N _{org}	0,672**	0,525**
N _{tot}	0,678**	0,528**
SOL	-0,076	-0,071
HEM	0,399*	0,212
CEL	-0,291	-0,122
HOL	0,165	0,110
LEN	-0,178	-0,239
C _{org} /N _{tot}	-0,742**	-0,835**
C _{tot} /N _{tot}	-0,750**	-0,838**
C _{org} /N _{org}	-0,733**	-0,842**
SOL/N _{org}	-0,076	-0,071
HEM/N _{org}	-0,541**	-0,600**
CEL/N _{org}	-0,600**	-0,667**
HOL/N _{org}	-0,629**	-0,698**
SOL+HOL/N _{org}	-0,609**	-0,610**
LEN/N _{org}	-0,447*	-0,575**

SOL – conteúdos celulares solúveis; HEM – hemicelulose; CEL – celulose; HOL – holocelulose; LEN – lenhina. * - diferença significativa ($p<0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p<0,01$)

As correlações observadas com as frações equivalentes à CEL, HOL, SOL+ HOL e LEN, nenhuma é significativa. Também Thuriès et al. (2002), num conjunto de resíduos

similar ao do presente estudo, com resíduos de pecuária, de agroindústrias, compostados e fertilizantes orgânicos, não encontraram correlação direta entre a fração SOL e a mineralização de N orgânico. Estes autores atribuíram esta ausência de relação ao facto da fração SOL ser heterogénea e a sua composição mudar com o tipo de resíduo e o tratamento que este sofreu. Kyvsgaard et al. (2000) demonstraram que a mineralização de N em fezes de ovelha se correlacionava bem com a fibra em detergente neutro, proveniente da alimentação dos animais, que corresponde aproximadamente às frações de hemicelulose, celulose e lenhina. Morvan (1999) observou que a decomposição de chorume de porco, durante a fase inicial da biodegradação, apresentava correlações significativas com as frações solúveis determinadas pelo método de *Van Soest*.

Entre a mineralização líquida aparente e o valor de pH inicial dos resíduos existe uma correlação altamente significativa aos 7 dias ($r=0,497$, $p<0,01$) e significativa aos 14 dias ($r=0,443$, $p<0,05$), ambas com sinal positivo, indicando uma tendência do reforço da MLA com o aumento de pH. Tal como já tinha sido discutido na secção 4.1.5, o pH dos resíduos tem um impacto direto no processo de mineralização do N orgânico dos resíduos aplicados ao solo.

A razão C/N tem sido apontada como um bom indicador para prever a mineralização de azoto orgânico em solos. Logo, era expectável, que as várias razões entre C e N tivessem boas correlações com a mineralização do azoto. As melhores correlações, muito semelhantes entre si, verificam-se aos 14 dias com a razão C_{org}/N_{org} ($r=-0,842$, $p<0,01$), com a razão C_{tot}/N_{tot} ($r=-0,838$, $p<0,01$) e com C_{org}/N_{tot} ($r=-0,835$, $p<0,01$), seguida da razão HOL/N_{org} com $r=-0,698$, $p<0,01$. Todas estas correlações de sinal negativo, indicam, como previsível, que uma quantidade excessiva de C face ao N, conduz e reforça a imobilização de N orgânico no tecido microbiano.

O facto de as correlações serem, tendencialmente, mais elevadas com a mineralização líquida aparente dos resíduos, na incubação aeróbia aos 14 dias, permite confirmar esta incubação como um método de referência para os restantes métodos estudados, como já referido na secção 4.3.2.

Uma vez que a razão C_{org}/N_{org} dos resíduos foi o melhor índice na previsão da mineralização a partir dos resíduos aplicados ao solo (correspondente à correlação altamente significativa de $r=0,842$, $p<0,01$), apresenta-se, na figura 4.16, a relação entre a mineralização líquida aparente aos 14 dias e a razão C_{org}/N_{org} de cada material, indicando se ocorreu mineralização ou imobilização de N, para mais facilmente se

visualizar a sua distribuição. O coeficiente de determinação obtido com a regressão, $R^2 = 0,709$, permite concluir que existe um bom ajustamento ao modelo de regressão.

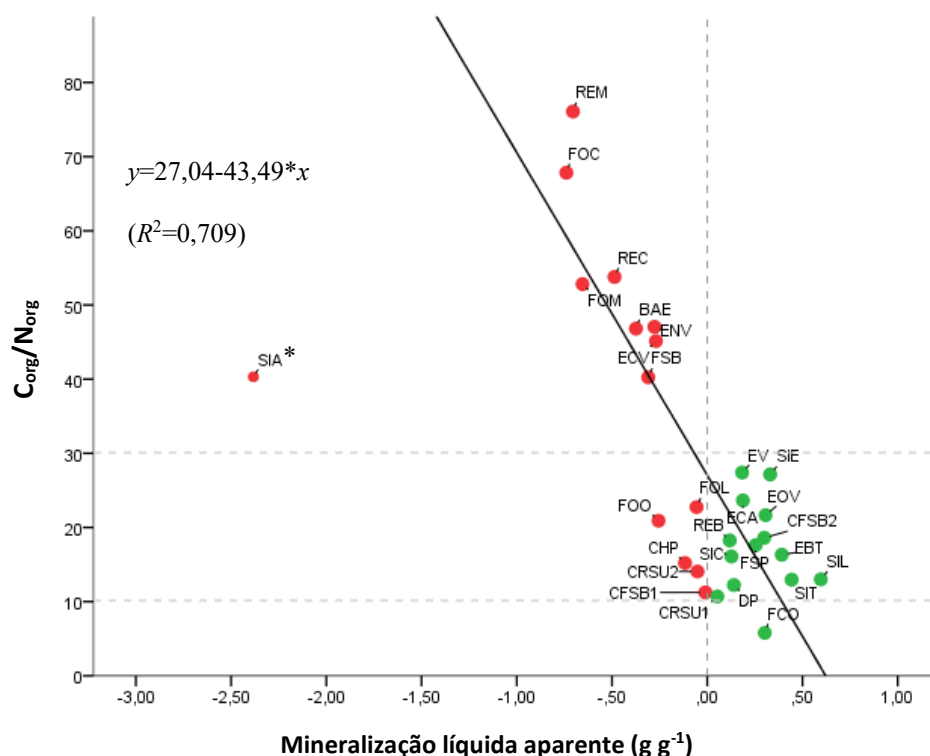


Figura 4.16 – Relação entre a razão C_{org}/N_{org} dos resíduos e a mineralização líquida aparente aos 14 dias, na incubação aeróbia, expresso como N mineralizado por N orgânico adicionado ($g\ g^{-1}$). (a verde estão assinalados os resíduos que mineralizam N e a vermelho os resíduos que imobilizam N). * - outlier. No gráfico estão indicados a equação da reta de regressão e o coeficiente de determinação (R^2).

Da análise da figura 4.16 poder-se-á observar que aos 14 dias da incubação aeróbia, os resíduos com razão C_{org}/N_{org} superior a 30 imobilizam N e o único resíduo, FCO, com razão C_{org}/N_{org} inferior a 10, mineraliza N. No entanto, este parâmetro parece insuficiente para prever o potencial de mineralização do N a partir dos resíduos. De facto, a valores da razão C_{org}/N_{org} entre 10 e 30, correspondem materiais orgânicos que tanto provocam mineralização de N orgânico (EV, SIE, ECA, EOV, SIC, REB, CFSB2, FSP, EBT, CRSU1, DP, SIT, SIL) como provocam imobilização de N mineral do solo (FOL, FOO, CHP, CRSU2 e CFSB1). Lashermes et al. (2010) indicam incerteza entre a mineralização e a imobilização para os resíduos cuja C_{org}/N_{org} esteja compreendida no intervalo de 8 a 25. Outros autores também indicam estes mesmos valores para resíduos vegetais (Trinsoutrot et al., 2000), para lamas de tratamento de águas (Parnaudeau et al., 2006) e para resíduos de pecuária, resíduos de culturas, agroindústria (Pansu et al., 2003). Chen et al. (2003), reportaram que, para a decomposição de materiais orgânicos com

diferentes razões C/N, o valor crítico a considerar deveria ser inferior a 20 para resíduos com uma razão C/N inicial elevada. A acrescer à incerteza na mineralização/imobilização dos resíduos, também a magnitude da imobilização é difícil de prever com a razão C_{org}/N_{org} . O resíduo SIA e FSB, ambos com C_{org}/N_{org} próxima de 40, apresentaram potenciais de imobilização de N muito diferentes.

Assim, apesar de a razão C_{org}/N_{org} ter sido o parâmetro que apresentou melhor correlação com o N potencialmente mineralizável a partir dos resíduos aplicados ao solo na incubação aeróbia, outros indicadores deverão ser necessários para melhorar a estimativa do N potencialmente mineralizável e, deste modo, otimizar a aplicação dos resíduos ao solo. Possivelmente, a previsão da mineralização do N de resíduos aplicados ao solo, com um parâmetro único, seja a razão C_{org}/N_{org} sejam outros parâmetros químicos ou frações bioquímicas, será sempre muito limitada e associada a uma grande incerteza, sendo necessária uma abordagem multifatorial (Morvan et al., 2006; Parnaudeau et al., 2006).

A nitrificação líquida aparente apresentou correlações altamente significativas ($p < 0,01$) com a mineralização líquida aparente nas duas datas (quadro A.6). No final da primeira semana a nitrificação líquida aparente tem uma correlação com a mineralização líquida aparente de $r = 0,887$, $p < 0,01$ e $r = 0,767$, $p < 0,01$ no final da segunda semana. A nitrificação no final da segunda semana tem uma correlação com a mineralização líquida aparente na primeira semana de $r = 0,893$, $p < 0,01$ e de $r = 0,804$, $p < 0,01$ no final da segunda semana. Estas correlações elevadas, entre a mineralização líquida aparente e a nitrificação líquida aparente, podem estar relacionadas com a proximidade entre as metodologias e revelam que, sendo o NO_3^- proporcionalmente muito maior que o NH_4^+ , tem um maior peso na definição da MLA.

No entanto, entre a nitrificação líquida aparente e a composição química inicial de todos os resíduos, não se encontraram correlações significativas (quadro A.7), embora separando os resíduos por categorias, se tivessem encontrado algumas correlações significativas. A razão SOL/N_{org} correlaciona-se significativamente ($r = 0,998$, $p < 0,05$) com a nitrificação líquida aparente aos 14 dias nos resíduos de culturas (REM, REB e REC). Nas folhadas (FOM, FOC, FOO, FOL) também é para os 14 dias da nitrificação líquida aparente que se encontram correlações significativas e negativas, com a celulose ($r = -0,955$, $p < 0,05$) e com a razão CEL/N_{org} , ($r = -0,953$, $p < 0,05$). A nitrificação líquida aparente que ocorre com a adição de siderações (SIA, SIT, SIC, SIL, SIE) é, de todas as

categorias de resíduos, a que apresenta correlações com maior número de parâmetros (quadro 4.7), destacando-se as correlações altamente significativas ($p < 0,01$) com as razões HEM/N_{org} e HOL/N_{org}, em ambas as datas. À semelhança do que acontece com a mineralização líquida aparente (quadro 4.6), as correlações com as razões entre teores são maiores que com os parâmetros individualmente.

Quadro 4.7 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre a nitrificação líquida aparente na incubação aeróbia aos 7 e 14 dias, expressa como N nítrico por N orgânico adicionado, com a composição inicial das siderações.

Composição inicial dos resíduos	Nitrificação líquida aparente	
	7 dias	14 dias
C _{org} /N _{tot}	-0,843*	-0,844*
C _{tot} /N _{tot}	-0,891*	-0,892*
C _{org} /N _{org}	-0,838*	-0,840*
SOL/N _{org}	-0,847*	-0,848*
HEM/N _{org}	-0,968**	-0,968**
HOL/N _{org}	-0,920**	-0,921**
SOL+HOL/N _{org}	-0,916*	-0,917*

SOL – conteúdos celulares solúveis; HEM – hemicelulose; CEL – celulose; HOL – holocelulose; LEN – lenhina. * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$)

A nitrificação líquida aparente dos resíduos de agroindústrias (FCO, BAE e ENV) tem correlações significativas com a celulose ($r = 0,998$, $p < 0,05$) e com a lenhina ($r = 0,998$, $p < 0,05$). A composição inicial dos estrumes tradicionais (EV, EBT, ECA, EOY e ECV), dos resíduos de agropecuária não estabilizados (DP, FSP, FSB e CHP) e dos compostados (CRSU1, CRSU2, CFSB1, CFSB2) não apresentam correlações significativas com a nitrificação líquida aparente. No entanto, analisando simultaneamente estas categorias e os compostados de origem animal (CFSB1 e CFSB2), que em conjunto constituem os resíduos de pecuária, existem correlações significativas com a nitrificação líquida aparente aos 7 dias com a lenhina ($r = 0,680$, $p < 0,05$) e com a razão LEN/N_{org} ($r = 0,709$, $p < 0,05$). Aos 14 dias observam-se correlações significativas da nitrificação líquida aparente com a celulose ($r = -0,637$, $p < 0,05$) e com a razão CEL/N_{org} ($r = 0,652$, $p < 0,05$). Salienta-se, no entanto, que apesar desta separação dos resíduos fornecer alguma informação adicional, é preciso avaliar estes resultados com alguma precaução, uma vez que a diminuição do número de resíduos em cada análise, pode conduzir a valores de r mais elevados, mas não necessariamente significativos.

Esta aparente falta de coerência, entre a composição inicial dos resíduos e a nitrificação líquida aparente, parece indicar que a nitrificação será mais afetada por fatores externos ao próprio resíduo, ou por outros fatores da composição que não os aqui

analisados. Outro aspeto a ter em consideração é o facto de num método laboratorial em que se utiliza uma pequena quantidade de mistura solo/resíduo, a presença das membranas de troca aniónica poderem afetar a nitrificação, removendo NO_3^- da solução do solo e tornando-o menos disponível para os processos de imobilização microbiana e desnitrificação (Subler et al., 1995). Acresce, ainda, o aumento do número de operações que a manipulação das MTA implica e a dificuldade em assegurar um bom equilíbrio entre o teor de humidade e de ar, que garanta elevadas taxas de mineralização sem que ocorra desnitrificação. Nestas circunstâncias, a utilização das MTA, em incubações laboratoriais de curta duração, parece pouco adequada para método de previsão da mineralização do N orgânico.

4.3.6 - Relação entre a mineralização obtida pelo método de incubação aeróbio e a caracterização dos resíduos obtida pelo método do KCl 2M

A avaliação do uso dos parâmetros de caracterização dos resíduos pelo método de KCl 2M a frio e a 100°C, na previsão da mineralização do N orgânico presente nos resíduos considerados, será igualmente baseada na magnitude dos coeficientes de correlação de Pearson entre esses mesmos parâmetros e os obtidos pelos métodos de incubação. O N mineralizado foi expresso por massa de N orgânico adicionado ($N_{\min_N_{\text{org}}}$) mas também como N mineralizado por massa de matéria seca do resíduo aplicado ($N_{\min_MS}$) (quadro 4.8). As características dos resíduos, determinadas com o método de KCl 2M a frio e com aquecimento a 100° C durante 4 horas, foram apresentadas na secção 4.2.

As correlações, com os parâmetros individuais, são sempre mais significativas com o N mineralizado expresso por massa de matéria seca ($N_{\min_MS}$), em que se observa várias correlações altamente significativas ($p < 0,01$). O N mineral extraído, quer a frio quer a quente, não se correlaciona com o N mineralizado por matéria seca adicionada durante a incubação aeróbia, quer aos 7 quer aos 14 dias (quadro 4.8). Já o N orgânico, em ambas as extrações, apresenta melhores correlações que o N solúvel. O acréscimo de N hidrolisado a quente (ΔN_{hydr}) é, de todos os parâmetros, o que melhor se correlaciona com o N mineralizado por matéria seca adicionada, com uma correlação altamente significativa ($r=0,803$, $p < 0,01$) para a primeira semana de incubação, valor que diminui na segunda semana ($r=0,611$, $p < 0,01$).

A razão C/N da extração a frio não se correlaciona com o N mineralizado pelo método aeróbio, mas a razão C/N, determinada a 100°C, já se correlaciona com o N mineralizado pelo método aeróbio. No entanto, as melhores correlações ocorrem entre razão C/N do acréscimo extraído a quente ($\Delta C/\Delta N$) e o N mineralizado aos 14 dias no método aeróbio (N mineralizado por N orgânico adicionado), com uma correlação altamente significativa ($r=-0,565$, $p<0,01$), embora originando um baixo valor de coeficiente de determinação, em virtude daquela relação só explicar 32% da variação ocorrida.

Quadro 4.8 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) o N mineralizado por N orgânico adicionado ($N_{\min_Norg}$) e (ii) o N mineralizado por matéria seca adicionada ($N_{\min_MS}$), na incubação aeróbia aos 7 e 14 dias, com os parâmetros da caracterização dos resíduos pelo método do KCl 2M.

	$N_{\min_Norg}$		$N_{\min_MS}$	
	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias
$N_{\min_F}$	0,124	0,090	0,011	-0,013
$N_{\min_Q}$	0,184	0,161	0,053	0,048
$\Delta N_{\min_Q}$	0,317	0,317	0,191	0,220
N_{org_F}	0,250	0,316	0,631**	0,592**
N_{org_Q}	0,279	0,241	0,787**	0,641**
ΔN_{org_Q}	0,254	0,124	0,790**	0,571**
N_{sol_F}	0,290	0,320	0,524**	0,475*
N_{sol_Q}	0,345	0,301	0,763**	0,627**
ΔN_{hidr}	0,305	0,189	0,803**	0,611**
C/N_F	-0,016	-0,090	-0,084	-0,010
C/N_Q	-0,362	-0,425*	-0,376*	-0,498**
$\Delta C/\Delta N$	-0,505**	-0,565**	-0,403*	-0,507**

F – extração a frio; Q – extração a quente; $N_{\min}$ – N mineral; N_{sol} – N solúvel; ΔN_{hidr} – acréscimo de N hidrolisado; * - diferença significativa ($p<0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p<0,01$)

A elevada correlação entre a mineralização do N orgânico, na incubação aeróbia de referência, expressa por massa de matéria seca de resíduo, e o acréscimo de N hidrolisado a 100°C com o KCl 2M (ΔN_{hidr}), é indicadora de relações entre as frações de N extraídas e a mineralização de N orgânico a partir dos resíduos aplicados ao solo. A fração hidrolisada parece ser uma fração biologicamente disponível para os microrganismos responsáveis pelo processo de mineralização, possivelmente porque representará as formas mais lábeis de N orgânico dos resíduos estudados. No entanto, apesar do método do KCl 2M ter apresentado resultados promissores, não se revelou melhor que a caracterização inicial, pelo que o trabalho adicional com esta caracterização parece não compensar na previsão do potencial de mineralização dos materiais orgânicos.

4.4 - Incubação em suspensão aquosa

O método de incubação em suspensão aquosa, de acordo com o anteriormente descrito, foi desenvolvido em frascos totalmente fechados, existindo uma caixa de ar entre a superfície da suspensão solo/resíduo e a tampa do frasco. Esta incubação equivale ao método anaeróbio desenvolvido por Keeney e Bremner (1966) e Gianello e Bremner (1986), embora não seja, de facto, anaeróbio, devido à presença de O_2 dissolvido na fase líquida e na referida caixa de ar. Em simultâneo, foi desenvolvida uma incubação em suspensão aquosa, mas em que foi colocada uma membrana de retenção do amoníaco produzido na incubação, proposta por Kokkonen et al. (2006), designada por incubação em sistema aberto.

Nas condições em que decorreu a incubação em suspensão aquosa, a mistura de solo com resíduo fica numa situação de completo alagamento, pelo que será expectável uma nitrificação mais lenta e, conseqüentemente, a acumulação de NH_4^+ . Aliás, vários autores (Bundy e Meisinger, 1994; Calvo et al., 2018; Curtin et al., 2017; Waring e Bremner, 1964) estudaram o comportamento de solos em suspensão aquosa e apresentam apenas a produção líquida de N amoniacal (NH_4^+). Porém, em sistemas mistos de solo com resíduo, o NO_3^- pode sofrer outro destino, nomeadamente, ao poder ser imobilizado na biomassa microbiana, dependendo da natureza do material orgânico adicionado. Lober e Reeder (1993) observaram que 14% do KNO_3 , marcado com ^{15}N , adicionado a um solo antes de uma incubação anaeróbia, foi recuperado como NH_4 , avançando a hipótese de ter ocorrido redução microbiana dissimilatória de NO_3^- . Por estas razões será fundamental, quer na presente incubação, quer na incubação com tampão fosfato (secção 4.5), determinar e considerar o NO_3^- nas análises realizadas.

A não contabilização do NO_3^- poderia subestimar a imobilização de N, uma vez que não se teria em conta a assimilação do NO_3^- pelos microrganismos, principalmente o que está presente na fase inicial da incubação. Por outro lado, a contabilização do NO_3^- poderá sobrestimar a imobilização, pois algum do NO_3^- formado nestas condições pode ser perdido por desnitrificação, em especial nos resíduos com mais carbono solúvel. Entre estas duas opções, e devido à elevada diluição de C solúvel dos resíduos na matriz do solo, considerou-se que as possíveis perdas de NO_3^- por desnitrificação poderão ser mais uniformes, entre os tratamentos, e o seu efeito será considerado quando se subtrai o efeito do controlo (só solo). Pelo contrário, as extremas diferenças entre a qualidade dos

resíduos serão supostas de induzir diferenças acentuadas (e mesmo de sentido contrário) na mineralização líquida aparente.

4.4.1 - Tratamento controlo

Os valores de N amoniacal (NH_4^+) da modalidade controlo (solo sem resíduos) mostram um aumento líquido entre a primeira e a segunda semana de incubação, de $4,86 \text{ mg N kg}^{-1}$ até $9,07 \text{ mg N kg}^{-1}$, com diferenças altamente significativas ($p < 0,01$) (figura 4.17). Os valores obtidos encontram-se dentro da gama de valores referidos por Yagi et al. (2009), que numa incubação anaeróbia de 7 dias com solo da camada arável de 22 locais, encontraram valores médios de produção de N amoniacal (NH_4^+) compreendidos entre $2,3$ e $135,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Curtin et al. (2017), numa incubação em suspensão aquosa de 7 dias a 40°C com diferentes solos, obtiveram valores médios de N mineralizado, medido como N amoniacal (NH_4^+), muito variáveis (8 a 213 mg N kg^{-1}).

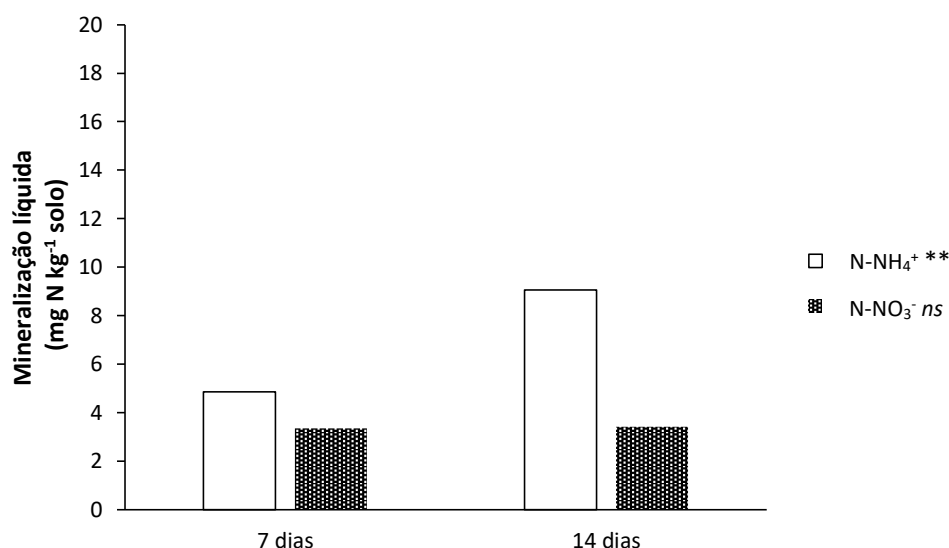


Figura 4.17 – Mineralização líquida no tratamento controlo (mg kg^{-1}) na forma amoniacal (NH_4^+) e na forma nítrica (NO_3^-) entre a primeira e segunda semana de incubação em suspensão aquosa (média de 10 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre o 7º e o 14º dia. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

Entre a primeira e a segunda semana de incubação, registaram-se valores líquidos muito similares de N nítrico (NO_3^-), $3,35$ para $3,41 \text{ mg kg}^{-1}$ respetivamente, sem diferenças significativas entre as datas. A obtenção destes valores líquidos na primeira semana, prende-se com um possível pico inicial de nitrificação, que reforça a possível influência, nos primeiros dias da incubação, do O_2 dissolvido na fase líquida. Assim, como previsto, a incubação em suspensão aquosa do solo favoreceu a acumulação de N

amoniacal (NH_4^+), entre as datas de amostragem, estando a nitrificação condicionada pela reduzida disponibilidade de O_2 no meio.

As quantidades de N mineralizado, na suspensão aquosa, são muito inferiores às mineralizadas no método de incubação aeróbia (ver seção 4.3.1), apesar da temperatura superior na primeira. A maior diferença ocorre durante a primeira semana, em que o N mineralizado ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) é de $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ na incubação aeróbia e de $8,21 \text{ mg kg}^{-1}$ na suspensão aquosa. No final das duas semanas, a diferença também é elevada, e ligeiramente maior que na primeira semana, ($42,8$ e $12,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na incubação aeróbia e na suspensão aquosa, respetivamente).

Em resumo, estes resultados revelam ainda que o solo utilizado, e tal como ocorre para a incubação aeróbia, não parece limitar os fluxos de mineralização de N orgânico nestas condições de incubação.

4.4.2 - Potencial de mineralização do N dos resíduos aplicados ao solo

Nesta secção apresentam-se e discutem-se os valores de N mineral medidos na mistura solo-resíduo obtida com o solo e os 27 resíduos, na primeira e segunda semana da incubação em suspensão aquosa. Os valores apresentados são referentes à mineralização líquida aparente, expressos em N mineral por unidade de N orgânico adicionado.

A aplicação dos diferentes resíduos deu origem a diferentes comportamentos de mineralização/imobilização ao longo da incubação em suspensão aquosa fechada, como se pode verificar no quadro 4.9 relativo a todos os resíduos.

Na mineralização líquida aparente da incubação em suspensão aquosa, o tempo de incubação teve um efeito altamente significativo ($p < 0,01$) no restolho de milho (REM) e nos compostados, de RSU (CRSU2) e da fração sólida de bovino (CFSB1). Para os estrumes tradicionais EBT, ECA, EOV e ECV, para a fração sólida de porco (FSP), para o restolho de centeio (REC) e para a farinha de carne e osso (FCO) o tempo de incubação teve um efeito significativo ($p < 0,05$).

Nos restantes resíduos não se observaram diferenças significativas entre os finais da primeira e segunda semana de incubação. Dos resíduos em que se observaram diferenças significativas e altamente significativas entre as datas, nem sempre o comportamento foi coerente entre as mesmas.

Por exemplo, o EBT passa de uma mineralização líquida aparente no final da primeira semana ($0,13 \text{ g g}^{-1}$) para uma imobilização líquida aparente ($-0,08 \text{ g g}^{-1}$) no final da segunda semana. No entanto, o EOV apresenta mineralização crescente entre as datas, de $0,14 \text{ g g}^{-1}$ para $0,26 \text{ g g}^{-1}$.

Quadro 4.9 – Mineralização líquida aparente, expressa como N mineralizado por N orgânico adicionado (g g^{-1}), para todos os materiais orgânicos ($n=3$), na incubação em suspensão aquosa fechada aos 7 dias (SAF_7) e aos 14 dias (SAF_14).

Categorias de resíduos		SAF_7	SAF_14	Sign.
		(g g ⁻¹)		
Estrumes tradicionais	EV	-0,210	-0,334	<i>ns</i>
	EBT	0,125	-0,084	*
	ECA	0,234	0,040	*
	EOV	0,137	0,256	*
	ECV	-0,600	-1,042	*
Resíduos de agropecuária não estabilizados	DP	-0,302	-0,276	<i>ns</i>
	FSP	0,096	0,049	*
	FSB	-0,109	-0,230	<i>ns</i>
	CHP	-0,451	-0,452	<i>ns</i>
Resíduos de culturas	REM	-0,594	-1,422	**
	REB	-0,172	-0,241	<i>ns</i>
	REC	-0,193	-0,378	*
Folhadas	FOM	-0,739	-0,721	<i>ns</i>
	FOC	-0,846	-0,878	<i>ns</i>
	FOO	0,113	0,110	<i>ns</i>
	FOL	0,128	0,122	<i>ns</i>
Siderações	SIA	-0,679	-0,742	<i>ns</i>
	SIT	-0,463	-0,530	<i>ns</i>
	SIC	-0,446	-0,569	<i>ns</i>
	SIL	-0,319	-0,300	<i>ns</i>
	SIE	-0,071	-0,018	<i>ns</i>
Agroindustriais	FCO	-0,030	0,073	*
	BAE	-0,270	-0,483	<i>ns</i>
Compostados	ENV	-0,802	-0,890	<i>ns</i>
	CRSU1	0,030	-0,049	<i>ns</i>
	CRSU2	-0,188	-0,442	**
	CFSB1	-0,094	-0,284	**

Sign. – significância das diferenças entre a primeira e a segunda semana de incubação, para cada resíduo: *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p<0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p<0,01$).

4.4.3 - Comparação do método em suspensão aquosa fechada com a suspensão aquosa aberta e com a incubação aeróbia

Para além da incubação em suspensão aquosa em sistema fechado (sem membrana), também se efetuou, para os mesmos resíduos e com a mesma duração, uma incubação em suspensão aquosa, mas em sistema aberto, cujos resultados podem ser consultados no quadro A.8. Este sistema aberto (SAA) corresponde à colocação de uma membrana fixadora de $N-NH_3$, mas permeável a outros gases, nos frascos de incubação (figura 3.4).

No sentido de avaliar se a colocação da membrana de retenção de $N-NH_3$ pode melhorar os resultados obtidos entre a suspensão fechada (SAF) e a incubação aeróbia de referência, efetuou-se um estudo da correlação entre os valores de mineralização líquida aparente, na primeira e na segunda semana de incubação, obtida pelos métodos SAF e SAA e método de incubação aeróbia referência (AER) (quadro 4.10).

Quadro 4.10 – Correlação de Pearson entre a mineralização líquida aparente obtida na incubação aeróbia (AER) aos 7 e 14 dias, com (i) a mineralização líquida aparente da incubação aquosa fechada (SAF) e (ii) da incubação aquosa aberta (SAA), aos 7 e 14 dias.

	AER	
	7 dias	14 dias
SAF_7	0,422*	0,539**
SAF_14	0,383*	0,528**
SAA_7	0,503**	0,421*
SAA_14	0,558**	0,496**

* - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$)

Em relação à segunda semana da incubação aeróbia de referência, as correlações pioram com a utilização do sistema aberto (SAA). Na suspensão aquosa fechada (SAF) no final da primeira semana com a incubação aeróbia aos 14 dias, obteve-se uma correlação de $r=0,539$, $p < 0,01$ (quadro 4.10), superior à obtida com a suspensão aquosa aberta no mesmo tempo ($r=0,421$, $p < 0,05$). O sistema aberto não melhorou o potencial de previsão da mineralização dos resíduos, possivelmente porque nestas condições, as perdas por volatilização, a existirem, não serão significativas e as perdas por desnitrificação poderão ser maiores em virtude de o sistema ser aberto. A acrescer ao

facto de a membrana de retenção de N-NH₃ não melhorar os resultados com o sistema aberto, o facto da preparação, manipulação e determinações que a membrana de retenção implica, a sua utilização não parece viável para melhorar outros métodos de previsão da mineralização do N orgânico.

Entre a incubação aeróbia aos 14 dias e a suspensão aquosa fechada aos 7 dias, regista-se uma correlação positiva e altamente significativa ($r=0,539$, $p<0,01$), sendo ligeiramente inferior para os 14 dias ($r=0,528$, $p<0,01$). Apesar de vários autores terem verificado correlações elevadas entre estes dois métodos com solos, com uma média de valores de $r=0,850$, $p<0,01$ (Bordoloi et al., 2013; Mariano et al., 2013; Yagi et al., 2009), mais recentemente, Curtin et al. (2017), também com solos, não encontraram correlações do método anaeróbio de 7 dias com uma incubação aeróbia de 14 semanas e indicam a mineralização ocorrida na incubação aeróbia no final de duas semanas, como melhor preditor que o obtido com a incubação anaeróbia. Os mesmos autores relatam uma elevada dispersão dos resultados, acrescentando que este método não foi fiável para as recomendações de fertilização. Entretanto não foi encontrada, na bibliografia consultada, informação sobre a correlação entre as incubações aeróbia e em suspensão aquosa, utilizando resíduos orgânicos misturados no solo.

Uma vez que a melhor correlação observada, com a incubação de referência, foi com os 7 dias da suspensão aquosa fechada, efetuou-se uma comparação mais detalhada (figura 4.18), entre a mineralização líquida aparente da incubação aeróbia aos 14 dias (AER_14) com a mineralização líquida aparente da incubação em suspensão aquosa fechada aos 7 dias (SAF_7), para todos os resíduos.

Comparativamente à incubação aeróbia, os resíduos que demonstraram maior coerência no seu comportamento são os resíduos CRSU1, FSP, EBT, EOV e ECA que mineralizam em ambas as incubações e, com exceção do ECA, a mineralização é sempre superior na incubação aeróbia (assinalados no gráfico com a cor amarela). Nos resíduos que imobilizam em ambas as incubações, os resultados já não são tão coerentes. Para a FOC, FOM, ENV, CRSU2, CHP, CFSB1 e ECV a suspensão aquosa intensifica a imobilização registada na incubação aeróbia (assinalados a verde), mas para o BAE, REM, FSB, REC e SIA (assinalados a azul) observa-se o oposto, com a imobilização a ser menor na suspensão aquosa. Os materiais assinalados com as cores laranja e vermelha, pertencentes a quadrantes opostos, acentuam ainda mais as incoerências entre as incubações. Para a FOO e FOL (assinalados a laranja) imobilizam N na incubação aeróbia

e mineralizam na suspensão aquosa, e os materiais FCO, DP, EV, REB, SIT, SIC, SIL, e SIE mineralizam N orgânico na incubação aeróbica e imobilizam N mineral na suspensão aquosa.

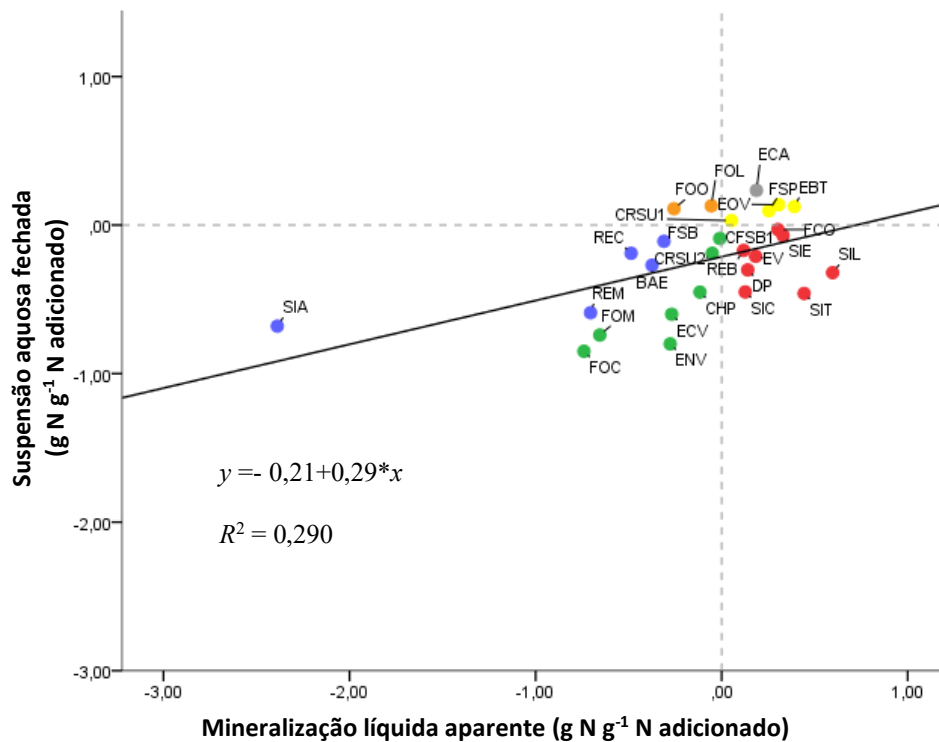


Figura 4.18 – Comparação entre a mineralização líquida aparente na incubação aeróbica aos 14 dias e a incubação em suspensão aquosa fechada aos 7 dias (g g^{-1}). No gráfico estão indicados a equação da reta de regressão e o coeficiente de determinação (R^2).

Os resultados obtidos indicam que a suspensão aquosa fechada não será um método fiável para a previsão N orgânico potencialmente mineralizável a partir dos resíduos orgânicos. A influência das condições de anaerobiose parcial, durante a incubação, parece influenciar os fluxos de mineralização/imobilização do N presente nos resíduos, de forma pouco clara. Num trabalho em que compararam a mineralização do C numa incubação aeróbica e anaeróbica de 28 dias de duração com o resíduo derivado da fermentação da cana-de-açúcar, Doelsch et al. (2009) reportaram maior cinética de degradação da matéria orgânica em condições aeróbicas que em condições anaeróbicas. No final da incubação aeróbica existiam 500 mg kg^{-1} de C, enquanto que, no mesmo período na incubação anaeróbica, existiam ainda 4000 mg kg^{-1} de C.

Outro dos fatores que podem ter contribuído, para as diferenças entre a incubação aeróbica e anaeróbica, poderá ser a produção de substâncias inibidoras que são geradas pelas condições anaerobiose, nomeadamente os iões de amónio, quer de N amoniacal (NH_4^+)

quer de amoníaco (NH₃). Tem sido sugerido que a produção e acumulação de NH₃ poderão constituir a principal causa de inibição da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, uma vez que as membranas celulares são permeáveis a este gás, causando desequilíbrios catiónicos e deficiência de potássio celulares ao difundir-se para o meio intracelular (Chen et al., 2008).

4.4.4 - Relação entre a incubação em suspensão aquosa fechada com a composição inicial dos resíduos

Uma vez que o objetivo é o procurar métodos expeditos, de previsão do N potencialmente mineralizável a partir de resíduos orgânicos, e que os melhores indicadores com a incubação de referência aeróbia 14 dias, são os referentes à suspensão aquosa fechada aos 7 dias, serão analisadas as correlações entre este método e a composição inicial dos resíduos (quadro 4.11).

Quadro 4.11 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre o N mineralizado na incubação em suspensão aquosa fechada (SAF) aos 7 e 14 dias, com a composição inicial dos resíduos.

Composição inicial dos resíduos	SAF	
	7 dias	14 dias
pH	0,446*	0,315
MO	-0,295	-0,184
C _{org}	-0,336	-0,244
C _{tot}	-0,402*	-0,296
N _{org}	0,243	0,361
N _{tot}	0,231	0,350
SOL	0,088	-0,057
HEM	-0,100	0,212
CEL	-0,386	-0,415*
HOL	-0,179	-0,092
LEN	-0,074	-0,169
C _{org} /N _{tot}	-0,580**	0,593**
C _{tot} /N _{tot}	-0,603**	-0,611**
C _{org} /N _{org}	-0,582**	-0,607**
SOL/N _{org}	-0,430*	-0,344
HEM/N _{org}	-0,367	-0,378
CEL/N _{org}	-0,533**	-0,599**
HOL/N _{org}	-0,544**	-0,595**
(SOL+HOL)/N _{org}	-0,430*	-0,344
LEN/N _{org}	-0,342	-0,452*

SOL – conteúdos celulares solúveis; HEM – hemicelulose; CEL – celulose; HOL - holocelulose; LEN – lenhina. * - diferença significativa (p<0,05); ** - diferença altamente significativa (p<0,01).

O N mineralizado na suspensão aquosa fechada (SAF) aos 7 dias correlaciona-se significativamente com o pH ($r=0,446$, $p<0,05$) e o C total ($r=-0,402$, $p<0,05$) e aos 14

dias apresenta uma correlação significativa e negativa com a celulose ($r=-0,415$, $p<0,05$). Ao contrário do que acontece com a incubação aeróbia (quadro 4.6), não se observou correlação significativa entre o N mineralizado e os N orgânico e N total.

No entanto, à semelhança da incubação aeróbia, também na suspensão aquosa, as correlações são melhores com as razões entre C e N do que com os parâmetros isoladamente. No final da segunda semana, as melhores correlações, muito similares entre elas, foram observadas com o C_{tot}/N_{tot} ($r=-0,611$, $p<0,01$), seguida da C_{org}/N_{org} ($r=-0,607$, $p<0,01$) e a CEL/N_{org} ($r=-0,599$, $p<0,01$).

Para além das razões C/N, a suspensão aquosa fechada também apresenta correlações altamente significativas ($p<0,01$) com a razão CEL/N_{org} e com a razão HOL/N_{org} , superior aos 14 dias. Na suspensão aquosa fechada, as correlações C/N juntamente com as razões CEL/N_{org} e HOL/N_{org} parecem ser parâmetros indicadores da mineralização líquida aparente sofrida pelos resíduos. Também a mineralização líquida aparente da incubação aeróbia apresentou correlações altamente significativas ($p<0,01$) com as razões CEL/N_{org} e HOL/N_{org} , no entanto, ao contrário da suspensão aquosa fechada, a melhor correlação foi com a HOL/N_{org} . Uma vez que a holocelulose é o conjunto das frações celulose e hemicelulose, a melhor correlação na incubação aeróbia com a HOL/N_{org} , parece indicar que a hemicelulose terá maior influência na mineralização aeróbia dos resíduos do que na incubação em suspensão aquosa.

Em resumo, e tal como referido anteriormente, as incubações de resíduos em suspensão aquosa, quer no sistema fechado quer no sistema aberto, não parecem mostrar elevada fiabilidade para poderem ser utilizadas como método de previsão do N orgânico potencialmente mineralizado em resíduos aplicados ao solo.

4.5 - Incubação em suspensão de tampão fosfato

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados de uma incubação em suspensão com tampão fosfato, com solo (tratamento controlo) e solo com aplicação de resíduos orgânicos. A incubação decorreu sempre na presença de uma membrana fixadora de amoníaco $N-NH_3$, semelhante à membrana utilizada na suspensão aquosa aberta (SAA) (secção 4.4). À semelhança da suspensão aquosa, na suspensão com tampão fosfato optou-se também pela inclusão do teor de NO_3^- nos cálculos de mineralização pelos motivos apresentados e discutidos na secção 4.4.

4.5.1 - Tratamento controlo

Na suspensão de solo com o tampão fosfato, a quantidade de N amoniacal (NH_4^+) mineralizada variou de 69,9 a 85,4 mg kg^{-1} , da primeira para a segunda semana, sem diferenças significativas entre as datas. O N nítrico (NO_3^-) variou entre -51,5 a -57,6 mg kg^{-1} , também sem diferenças significativas entre as datas (figura 4.19).

A elevada cinética da mineralização de N foi mais notória na primeira semana de incubação, com um valor de mineralização líquida de 18,4 mg kg^{-1} e na segunda semana de 27,8 mg kg^{-1} .

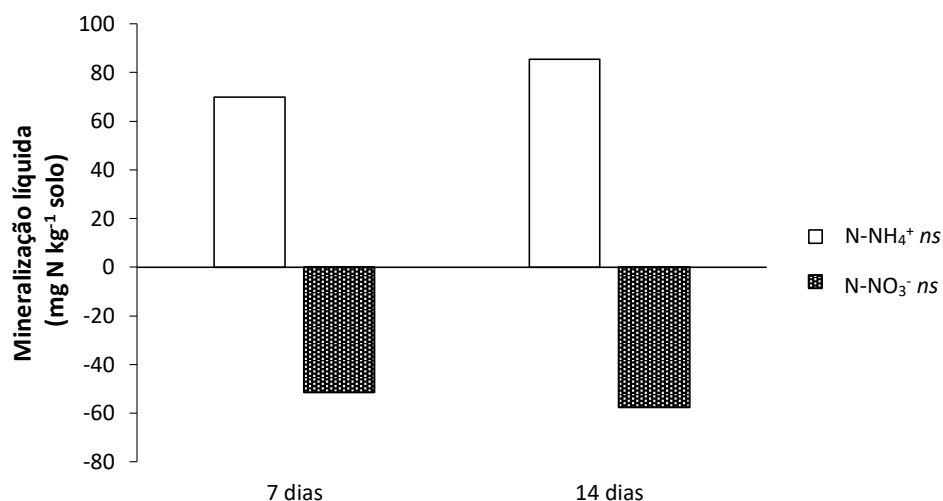


Figura 4.19 – Mineralização líquida no tratamento controlo (mg kg^{-1}), na forma amoniacal (NH_4^+) e na forma nítrica (NO_3^-), no final da primeira e da segunda semana de incubação em suspensão de tampão fosfato (média de 10 repetições). Na legenda estão indicadas as diferenças entre o 7º e o 14º dia. *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

No trabalho que serviu de referência (Kokkonen et al., 2006) ao presente estudo, os autores não contabilizaram o N nítrico na suspensão e, por esse motivo, a comparação direta dos resultados com os obtidos por estes autores poderia não ser correta. Uma vez que o ensaio decorre em condições de anaerobiose parcial, o NO_3^- poder-se-á ter perdido por desnitrificação logo nos primeiros dias de incubação. Outra justificação decorre da hipótese do tampão fosfato ter criado condições para um rápido e intenso aumento da atividade microbiana, conduzindo à assimilação de N mineral, mais notória no caso do N nítrico (NO_3^-), uma vez que a sua contínua produção fica limitada pela disponibilidade de oxigénio.

A quantidade máxima de N amoniacal (NH_4^+) mineralizada durante a incubação até ao final da segunda semana (85,4 mg kg^{-1}) é bastante inferior à reportada por

Kokkonen et al. (2006), para uma incubação com tampão semelhante. Os autores referem, aos 10 dias, um valor de 208 mg kg⁻¹ para a suspensão com tampão fosfato, numa incubação a 37°C. Esta diferença poderá estar relacionada com as características do solo, uma vez que o solo agora utilizado tem teores inferiores de argila (7,5 para 12 g kg⁻¹), de N total (1,6 para 2,5 g kg⁻¹) e, em especial, de C orgânico (12,5 para 64,2 g kg⁻¹).

Em comparação com a incubação em suspensão aquosa, apresentada na secção anterior, os valores de NH₄⁺ obtidos com o tampão fosfato são muito superiores. No final da segunda semana de incubação obtiveram-se valores de 9,07 mg kg⁻¹ e 85,4 mg kg⁻¹ na suspensão aquosa e na suspensão com tampão fosfato, respetivamente. Esta diferença poderá estar relacionada com o facto de a suspensão com tampão fosfato potenciar a atividade microbiana, nomeadamente a atividade enzimática responsável pela aminização extracelular.

Em resumo, estes resultados revelam, uma vez mais, que o solo utilizado não parece limitar os fluxos de mineralização de N orgânico nestas condições de incubação.

4.5.2 - Potencial de mineralização do N dos resíduos aplicados ao solo

Nesta secção apresenta e discute-se o potencial de mineralização do N orgânico nos tratamentos com aplicação de resíduos, na primeira e segunda semana de incubação em suspensão de tampão fosfato. Os valores apresentados na figura 4.20 são referentes à mineralização líquida aparente, expressos em N mineral por N orgânico adicionado (g g⁻¹). A mineralização líquida aparente inclui os teores de NH₄⁺ e NO₃⁻ na suspensão, aos quais se adicionou o NH₄⁺ recuperado na membrana.

Da análise dos valores do erro padrão da média (figura 4.20) associados a cada unidade experimental, observou-se uma elevada variabilidade nos valores do N mineral. Apesar disso, algumas evidências podem ser extraídas da observação dos resultados finais.

Nos estrumes tradicionais, apenas o EOV apresenta diferenças significativas (p<0,05) entre as datas. Na segunda semana, o EOV e o ECA são os únicos estrumes que apresentam um comportamento coerente com as restantes incubações, aeróbia e suspensão aquosa, apresentando uma mineralização líquida de azoto em todas elas, embora em quantidades diferentes. Para o EOV, as condições propiciadas pelo tampão fosfato originam uma mineralização líquida aparente dupla da verificada em condições

de aerobiose, 0,31 e 0,65 g g⁻¹, respetivamente. Para o ECA, a mineralização líquida aparente é ligeiramente inferior no tampão fosfato, 0,19 para 0,13 g g⁻¹.

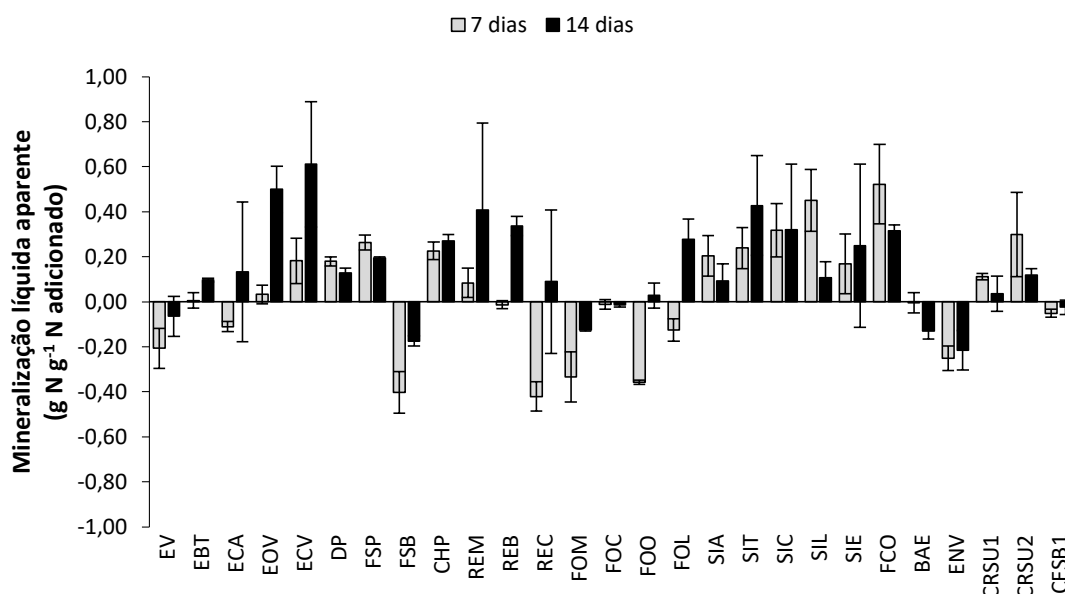


Figura 4.20 – Mineralização líquida aparente, g de N por g N orgânico adicionado, na suspensão com tampão fosfato, para todos os resíduos, na primeira e segunda semana de incubação. As barras verticais representam o erro padrão da média (n=3).

Em todos os resíduos de agropecuária não estabilizados não ocorrem diferenças significativas entre as datas. A FSB apresenta imobilização líquida aparente decrescente entre as datas, -0,40 g g⁻¹ aos 7 dias e -0,17 g g⁻¹ aos 14 dias. Também nos métodos anteriores, a FSB apresentou, na segunda semana, elevada imobilização, sendo que no tampão fosfato esta é mais acentuada. A FSP apresenta mineralização líquida aparente, tal como na incubação aeróbia e na suspensão aquosa, embora com quantidades muito inferiores comparativamente às outras incubações. O DP mineralizou 0,18 e 0,13 g g⁻¹, respetivamente no final de cada semana, valores muito semelhante aos verificados na incubação aeróbia (0,14 g g⁻¹ em ambas as datas). O CHP, contrariamente aos métodos anteriores em que se observou imobilização líquida, apresenta uma mineralização líquida aparente de 0,23 e 0,27 g g⁻¹, respetivamente aos 7 e 14 dias.

O comportamento dos resíduos de culturas na incubação com tampão fosfato não é, também, coincidente com o comportamento nas restantes incubações, resultados que não parecem também ser coerentes face à relação C/N destes resíduos, em especial nos casos do REC (razão C_{org}/N_{org} de 53,8) e o REM (razão C_{org}/N_{org} de 76,1).

Na primeira semana, as folhadas imobilizam diferentes quantidades de azoto mineral. A FOC e a FOM não apresentam diferenças significativas entre as datas. No caso particular da FOM, este material apresenta imobilização decrescente entre as datas, contrariamente à incubação aeróbia, em que a imobilização é crescente entre as datas. Quer na incubação em suspensão aquosa, quer agora no tampão fosfato, os resíduos FOO e FOL apresentam, aos 14 dias, mineralização líquida aparente, com diferenças significativas ($p < 0,05$) entre datas para a FOL ($-0,13 \text{ g g}^{-1}$ e $0,28 \text{ g g}^{-1}$) e diferenças altamente significativas ($p < 0,01$) para a FOO ($0,36 \text{ g g}^{-1}$ e $0,03 \text{ g g}^{-1}$).

Nos resíduos de agroindústrias, a FCO destaca-se com uma elevada mineralização, apesar de decrescente entre as datas, de $0,52 \text{ g g}^{-1}$ na primeira semana e $0,32 \text{ g g}^{-1}$ no final da segunda semana. Estes resultados são comparáveis à segunda semana da incubação aeróbia, com uma mineralização de $0,30 \text{ g g}^{-1}$, mas muito superiores aos da suspensão aquosa ($0,07 \text{ g g}^{-1}$). No final da primeira semana, o BAE nem imobiliza nem mineraliza, mas no final da segunda semana imobiliza $-0,13 \text{ g g}^{-1}$, sem diferenças significativas entre as datas. O ENV imobiliza azoto em ambas as datas, $-0,19$ e $-0,17 \text{ g g}^{-1}$, também sem diferenças significativas entre as datas.

Para todos os resíduos equivalentes às siderações, não existem diferenças significativas entre as datas. O resultado mais inesperado ocorre com a SIA, que apesar da elevada relação $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ (40,6), apresenta, na incubação com tampão fosfato, mineralização líquida aparente nas duas datas ($0,20 \text{ g g}^{-1}$, $0,09 \text{ g g}^{-1}$), contrariamente ao ocorrido no método de incubação aeróbia de referência, em que a SIA imobiliza quantidades elevadas de N mineral ($-2,23$ e $-2,39 \text{ g g}^{-1}$).

No grupo dos compostados, destacam-se os valores de mineralização líquida aparente ocorrida no CRSU2 ($0,30 \text{ g g}^{-1}$ e $0,12 \text{ g g}^{-1}$), sem diferenças significativas entre as datas. Também o CRSU1 apresenta mineralização líquida aparente decrescente na segunda semana ($0,11 \text{ g g}^{-1}$ e $0,04 \text{ g g}^{-1}$), embora sem diferenças significativas. O CFSB1 imobiliza azoto mineral em ambas as datas, mas em quantidades muito reduzidas e sem diferenças significativas entre elas ($-0,05 \text{ g g}^{-1}$ para $-0,02 \text{ g g}^{-1}$). Para o CRSU2 observa-se um comportamento diferente comparativamente com o apresentado nas anteriores incubações. Na incubação aeróbia, o CRSU2 imobilizou $-0,04$ e $-0,05 \text{ g g}^{-1}$, na suspensão aquosa também imobilizou $-0,19$ e $-0,44 \text{ g g}^{-1}$, mas na incubação com tampão fosfato apresenta uma mineralização líquida aparente de $0,30$ e $0,12 \text{ g g}^{-1}$, respetivamente no final da primeira e segunda semanas de incubação.

Como referido anteriormente, nas unidades experimentais em que decorreu a incubação com tampão fosfato, foi colocada uma membrana de retenção do amoníaco (NH_3). Os valores de N amoniacal (NH_4^+) retido na membrana durante a incubação com o tampão fosfato, expresso em g de NH_4^+ retido por g N orgânico adicionado (g g^{-1}), estão representados na figura 4.21. Nesta figura apresentam-se, os resultados relativos ao final da segunda semana de incubação. Estes valores são mais expressivos do que os ocorridos no final da primeira semana (valores não apresentados), embora o comportamento relativo entre resíduos seja similar.

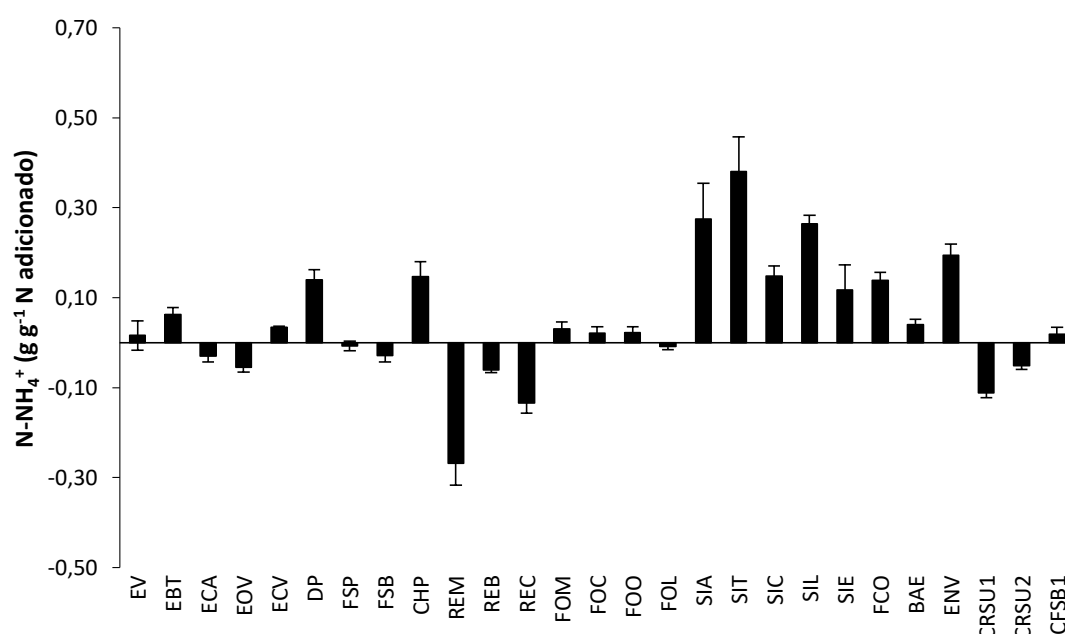


Figura 4.21 – Quantidades de N amoniacal (NH_4^+) na membrana da incubação com tampão fosfato, em NH_4^+ retido por N orgânico adicionado, para todos os resíduos, no final da segunda semana de incubação. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).

As siderações apresentaram, no final da segunda semana, os teores mais elevados de N amoniacal retido na membrana, com uma média de $0,24 \text{ g g}^{-1}$, tendo sido a SIT a apresentar o valor máximo de $0,38 \text{ g g}^{-1}$. O REM é o resíduo que origina os valores mais reduzidos, mesmo inferiores ao do tratamento controlo, razão pela qual o seu valor líquido é negativo ($-0,27 \text{ g g}^{-1}$). Valores também negativos foram obtidos nos tratamentos REC ($-0,13 \text{ g g}^{-1}$) e CRSU1 ($-0,11 \text{ g g}^{-1}$).

A membrana de retenção do N- NH_3 mostrou-se parcialmente eficaz na retenção de N amoniacal produzido durante a incubação e foi sensível à natureza diferente resíduos orgânicos estudados. A utilização da membrana poderá ser útil quando são considerados resíduos com maior potencial de perdas de N por volatilização. No entanto, as condições

(pH 7,0) em que decorreu esta incubação, podem ter levado a uma estimativa por excesso das emissões de N-NH_3 . Porém, uma vez que se pretendem métodos expeditos de previsão da mineralização do N orgânico, a inclusão da membrana nas incubações, pelo acréscimo de determinações e de operações, só fará sentido se melhorar substancialmente a relação entre a incubação com tampão fosfato e o método de referência e/ou com a composição inicial dos resíduos. Esta análise será efetuada na seção 4.5.4.

4.5.3 - Azoto orgânico solúvel extraível no método de extração-incubação com tampão fosfato

Tal como mencionado na secção 2.4.4.3, alguns autores têm referido o N orgânico, extraído pelo tampão fosfato, como uma mistura heterogénea de compostos hidrolisados pelo estímulo da atividade enzimática, essencialmente desaminases, ureases e proteases (Garcia-Gil et al., 2000), bem correlacionado com o N mineralizável dos solos determinado pelos métodos de incubação biológica (Matsumoto et al., 2000) e com a extração pelas plantas (Nayyar et al., 2006).

Segundo vários autores (Matsumoto et al., 2000; Miyazawa e Murayama, 2007), o N extraído pelo tampão fosfato serve para avaliar o N orgânico mineralizável nos solos, que terá uma origem essencialmente proteica. Neste sentido, serão analisados os teores de N orgânico solúvel resultante da incubação com tampão fosfato (TF_NOS), de modo a verificar se esta determinação poderá ser um bom índice da mineralização de azoto nos diferentes materiais orgânicos. Na figura 4.22 pode-se observar o teor líquido aparente de N orgânico solúvel, obtido pela diferença entre o N solúvel e o N mineral, na incubação do solo com os diferentes resíduos orgânicos, na primeira e segunda semana de incubação.

No final da primeira semana de incubação, com valores líquidos aparentes de N orgânico positivos, destaca-se a FCO, com $0,67 \text{ g g}^{-1}$, seguida pelo DP, com $0,46 \text{ g g}^{-1}$. No final da segunda semana, o REM destaca-se, com $1,01 \text{ g g}^{-1}$, seguido pela FOM, com $0,98 \text{ g g}^{-1}$. São poucos os resíduos que apresentam um valor líquido aparente negativo de N orgânico solúvel, destacando-se a FOM no final da primeira semana ($-1,43 \text{ g g}^{-1}$), embora apresente uma extração positiva no final da segunda semana ($0,98 \text{ g g}^{-1}$), seguido do BAE, também no final da primeira semana, com valores de $-0,43 \text{ g g}^{-1}$.

Pela dificuldade de comparar os resultados expressos por N orgânico adicionado, compararam-se os valores expressos em mg kg^{-1} de solo, com o reportado por outros

autores para solos, uma vez que, da bibliografia consultada, não foram encontrados referências a este método com resíduos.

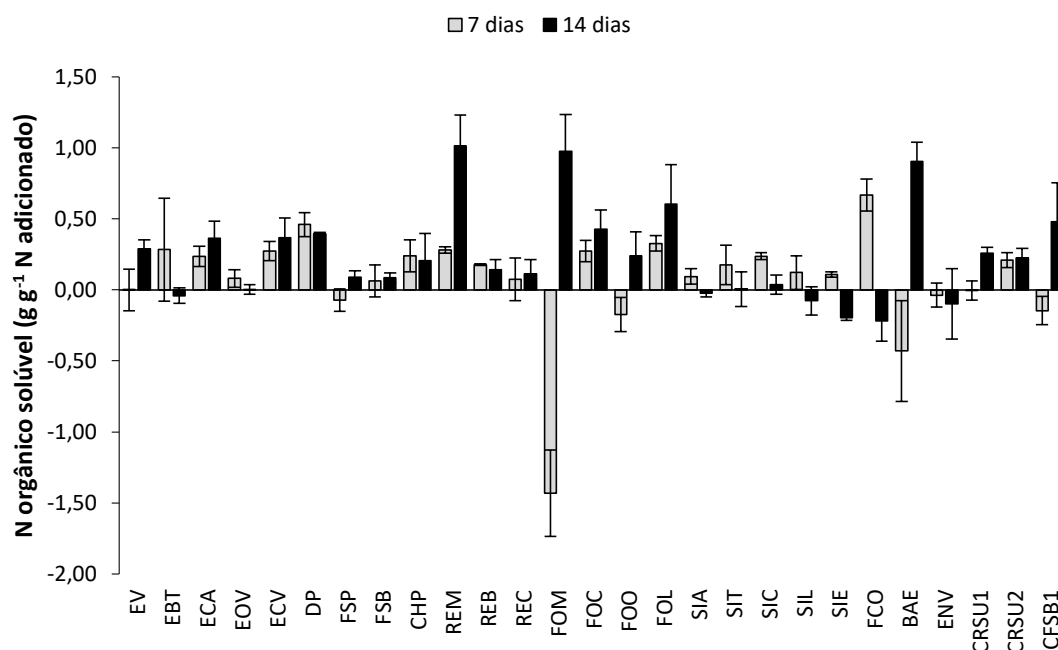


Figura 4.22 – Valores líquidos aparentes de N orgânico solúvel da incubação com tampão fosfato, por N orgânico adicionado (g g^{-1}), para todos os resíduos, na primeira e segunda semana de incubação. As barras verticais representam o erro padrão da média ($n=3$).

Para todos os resíduos, a média de N orgânico solúvel extraído dos resíduos foi de 10,2 a 27,0 mg kg^{-1} de solo, no final da primeira e segunda semana, respectivamente, comparável aos valores obtidos exclusivamente com solo em tampão fosfato, entre 5,0 e 20,0 mg kg^{-1} , reportado por Suzuki et al. (2008), e entre 12,2 e 24,5 mg kg^{-1} , referido por Nayyar et al. (2006).

As frações de N presentes no N orgânico extraído com o tampão fosfato não reúnem consensos. Vários autores referem que este extrato é constituído essencialmente por compostos proteicos de aproximadamente 8000-9000 Da, derivados da atividade bacteriana (Matsumoto e Ae, 2004; Matsumoto et al., 2000). No entanto, Mori e Okada (2010) não conseguiram identificar o peptidoglucano, que é o principal componente da parede celular bacteriana, como sendo o principal constituinte do N orgânico extraído com o tampão fosfato. Já Watanabe e Yoshikawa (2007) sugerem que a fração extraída com o tampão fosfato é constituída por uma mistura de substâncias de pesos moleculares diversos. Miyazawa e Murayama (2007) sugerem uma composição não uniforme para o N orgânico extraído com tampão fosfato a partir da matéria orgânica do solo e que,

dependendo dos métodos de obtenção da amostra, a composição em aminoácidos e razão C/N variada.

Considerando que todos trabalhos, citados anteriormente, incidem sobre a matéria orgânica do solo, entendemos que, em trabalhos futuros, poderá ser importante aprofundar a estrutura e a origem do N orgânico extraído pelo tampão fosfato dos resíduos orgânicos, eventualmente com períodos mais curtos de incubação, caso esta metodologia ganhe relevância.

Comparando os valores de N orgânico solúvel obtido com a incubação de tampão fosfato e a mineralização líquida aparente da incubação aeróbia de referência, apenas para alguns resíduos se observa um comportamento coerente com a imobilização/mineralização. Por exemplo, a FOM imobiliza $-1,43 \text{ g g}^{-1}$ na incubação aeróbia aos 14 dias, coincidente com o valor aparente negativo de N orgânico solúvel em tampão fosfato, conforme se pode confirmar na figura 4.22. No entanto, e de acordo com os resultados apresentados igualmente na figura 4.22, os casos de não coerência de comportamento são em maior número, levando a supor que esta extração não será adequada como um índice para a previsão da mineralização do N orgânico dos resíduos.

4.5.4 - Relação entre os resultados obtidos com os vários métodos considerados

Na presente secção, irá comparar-se os resultados obtidos com o tampão fosfato com i) os resultados da incubação aeróbia de referência, ii) a composição inicial dos resíduos e iii) com os resultados do método de KCl 2M.

Analizando as correlações de Pearson entre (i) a mineralização líquida aparente, contabilizando o NH_4^+ retido na membrana (TF_Nmin), ou (ii) o teor de N orgânico solúvel (TF_NOS) determinado na secção anterior com a incubação aeróbia de referência (quadro 4.12), confirma-se a não existência de correlações significativas entre elas.

Quadro 4.12 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) a mineralização líquida aparente na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) ou (ii) o teor de N orgânico solúvel (TF_NOS), com a incubação aeróbia aos 14 dias (AER_14).

	AER_14
TF_Nmin_7	0,213
TF_Nmin_14	0,135
TF_NOS_7	0,256
TF_NOS_14	-0,216

verde no gráfico correspondem a materiais que apesar de imobilizarem N mineral em ambas as incubações, imobilizam mais na incubação com tampão fosfato (ENV, FSB, CFSB1, FOO e FOL). No entanto, outros resíduos imobilizam menores teores de N mineral na incubação com o tampão fosfato, como é o caso do BAE, FOM e REC (assinalados a azul no gráfico). Com comportamentos opostos entre as incubações, os materiais FOC, REM, CRSU2, CHP, ECV e SIA, apresentam imobilização de N na incubação aeróbia e mineralização na incubação com tampão fosfato (assinalados com a cor laranja), e os materiais EV e ECA mineralizam N orgânico na incubação aeróbia e imobilizam N na incubação com tampão fosfato (assinalados com a cor vermelha).

Pelos resultados obtidos, e à semelhança do verificado para a suspensão aquosa, o método de incubação com tampão fosfato não parece constituir uma alternativa fiável para a previsão do N orgânico mineralizado a partir de resíduos orgânicos, ao qual acresce a elevada variabilidade observada entre repetições (figura 4.20). No entanto, apesar da incubação que utiliza o tampão fosfato com os resíduos orgânicos não apresentar relação com a mineralização líquida aparente da incubação de referência, serão analisadas, de seguida, as relações do referido método com a composição inicial dos resíduos, determinada pela análise química e fracionamento dos compostos de carbono (quadro 4.13) e pela extração com o método do KCl 2M a frio e a fervura a 100°C (quadro 4.14).

No quadro 4.13 é possível observar as correlações entre a mineralização líquida aparente determinadas na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) e o N orgânico solúvel obtido na suspensão (TF_NOS), com a composição inicial dos resíduos.

Como era esperado, e contrariamente ao que se verificou com as incubações aeróbia e suspensão aquosa, não se verificam correlações significativas com o pH, o que se deverá ao facto de a incubação decorrer na presença de um tampão fosfato com pH 7,0, eliminando assim o possível efeito do pH dos resíduos.

Com os teores de N mineralizado na suspensão com tampão fosfato (TF_Nmin), as melhores correlações obtêm-se para os resultados verificados no final da primeira semana. O TF_Nmin apresenta correlações altamente significativas com os teores de N orgânico ($r=0,548$, $p<0,01$), N total ($r=0,531$, $p<0,01$) e hemicelulose ($r=0,494$, $p<0,01$) dos resíduos. No final da segunda semana, o TF_Nmin apresenta correlações significativas com os teores de N orgânico ($r=0,449$, $p<0,05$), N total ($r=0,426$, $p<0,05$) e com os teores de holocelulose ($r=0,473$, $p<0,05$).

Quadro 4.13 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) o N mineralizado na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) ou (ii) o N orgânico solúvel na suspensão com tampão fosfato (TF_NOS), com a composição inicial dos resíduos.

Composição inicial dos resíduos	TF_Nmin		TF_NOS	
	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias
pH	-0,156	-0,138	0,123	-0,222
MO	0,053	0,310	-0,060	0,043
C _{org}	0,038	0,175	-0,091	-0,111
C _{tot}	0,145	0,248	-0,036	-0,149
N _{org}	0,548**	0,449*	0,558**	-0,277
N _{tot}	0,531**	0,426*	0,576**	-0,263
SOL	0,107	0,369	-0,044	0,138
HEM	0,494**	0,376	0,472*	0,067
CEL	-0,017	0,175	-0,027	-0,044
HOL	0,447*	0,473*	0,343	-0,333
LEN	-0,169	-0,164	-0,273	0,058
C _{org} /N _{tot}	-0,323	-0,293	-0,425*	0,329
C _{tot} /N _{tot}	-0,299	-0,282	-0,415*	0,316
C _{org} /N _{org}	-0,340	-0,294	-0,412*	0,349
SOL/N _{org}	-0,203	-0,075	-0,404*	0,325
HEM/N _{org}	0,101	-0,083	-0,133	0,574**
CEL/N _{org}	-0,219	-0,151	-0,177	0,281
HOL/N _{org}	-0,182	-0,133	-0,172	0,448*
(SOL+HOL)/N _{org}	-0,192	-0,134	-0,199	0,458*
LEN/N _{org}	-0,158	-0,223	-0,273	0,058

SOL – conteúdos celulares solúveis; CEL – celulose; HEM – hemicelulose; HOL - holocelulose; LEN – lenhina. * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

Na incubação com tampão fosfato, contrariamente ao observado na incubação aeróbia (quadro 4.6) e na suspensão aquosa fechada (quadro 4.11), as melhores correlações ocorrem com os parâmetros isoladamente (N orgânico, N total, hemicelulose, holocelulose) e não com as razões entre os parâmetros. Este facto acentua o carácter mais bioquímico e menos biológico desta incubação, em comparação com as incubações aeróbia e suspensão aquosa fechada.

No final da primeira semana de incubação, o N orgânico solúvel (TF_NOS) apenas apresenta correlações altamente significativas com os teores iniciais de N orgânico ($r=0,558$, $p < 0,01$) e de N total ($r=0,576$, $p < 0,01$) e correlações significativas com os teores de hemicelulose ($r=0,472$, $p < 0,05$). No final da segunda semana de incubação, nenhuma destas correlações atinge valores significativos, o que poderá indicar que a natureza do N orgânico solúvel pode não ser idêntica nos dois períodos. Pela natureza do tampão fosfato, é expectável que, no final do período de incubação, ocorram outras substâncias orgânicas em solução (Watanabe e Yoshikawa, 2007). No final da segunda

semana, a razão $\text{HEM}/\text{N}_{\text{org}}$ correlaciona-se significativamente ($r=0,574$, $p<0,01$) com o N orgânico solúvel obtido na incubação com o tampão fosfato.

As correlações entre o N mineral (TF_Nmin) e o N orgânico solúvel (TF_NOS), na extração-incubação com tampão fosfato nas duas datas de amostragem com as características dos resíduos da extração com KCl 2M a quente e frio, são apresentadas no quadro 4.14.

Quadro 4.14 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre (i) a mineralização líquida de N por N orgânico adicionado, na incubação com tampão fosfato (TF_Nmin) ou (ii) o teor de N orgânico solúvel (TF_NOS), aos 7 e 14 dias, com as características dos resíduos da extração com KCl 2M a quente e frio.

	TF_Nmin		TF_NOS	
	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias
$\text{N}_{\text{min_F}}$	0,232	0,214	0,187	0,039
$\text{N}_{\text{min_Q}}$	0,303	0,255	0,239	0,024
$\Delta\text{N}_{\text{min_Q}}$	0,446*	0,311	0,327	-0,029
$\text{N}_{\text{org_F}}$	0,574**	0,574**	0,563**	-0,153
$\text{N}_{\text{org_Q}}$	0,482*	0,350	0,469*	-0,155
$\text{N}_{\text{sol_F}}$	0,631**	0,619**	0,592**	-0,099
$\text{N}_{\text{sol_Q}}$	0,590**	0,443*	0,550**	-0,137
$\Delta\text{N}_{\text{hidr_Q}}$	0,368	0,114	0,338	-0,139
$\text{C}/\text{N_F}$	-0,247	-0,091	-0,267	0,093
$\text{C}/\text{N_Q}$	-0,113	-0,084	-0,052	0,094
$\Delta\text{C}/\Delta\text{N}$	-0,039	0,031	0,098	0,170

* - diferença significativa ($p<0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p<0,01$)

O N mineral medido na incubação tem correlações altamente significativas em ambas as datas, quer com o teor de N orgânico a frio ($r=0,574$, $p<0,01$ em ambas as datas), quer com o teor de N solúvel a frio ($r=0,631$ e $r=0,619$, $p<0,01$).

No entanto, não foram encontradas correlações com o acréscimo de N hidrolisado a quente ($\Delta\text{N}_{\text{hidr_Q}}$) que, tal como já referido, é amplamente aceite como um indicador do N potencialmente mineralizável dos solos (Gianello et al., 2000; Gianello e Bremner, 1986b; McTaggart e Smith, 1993; Jalil et al. 1996). Também o N orgânico solúvel no tampão fosfato (TF_NOS) não tem correlação com o acréscimo de N hidrolisado a quente, o que indica que a fração hidrolisada/solubilizada a 100°C não se relaciona com a fração hidrolisada/solubilizada pela atividade enzimática na incubação com tampão fosfato.

Tal como observado anteriormente, com a incubação em suspensão aquosa no sistema fechado e aberto, também os resultados obtidos com a incubação com tampão

fosfato não validam esta metodologia para a previsão do N potencialmente mineralizado a partir de materiais orgânicos aplicados ao solo.

4.6 - Validação dos resíduos por classes de potencial de mineralização do azoto

Com o objetivo de classificar os resíduos por classes de potenciais de mineralização, tal como descrito na secção 2.4.5, tendo como base as suas características iniciais, procedeu-se à validação da árvore de decisão (figura 2.5), previamente parametrizada por Lashermes et al. (2010). Esta validação foi efetuada com os resultados obtidos no presente estudo, no qual se obtiveram dados independentes, baseados em resíduos diferentes e aplicados a um solo de características diferentes aos dos solos utilizados nos estudos originais em França.

As classes de potencial de mineralização foram definidas a partir de uma incubação aeróbia de 14 dias de duração e estão descritas no quadro 4.15. Na classe 1, constituída pelos resíduos com teor inicial de N orgânico superior a 90 g kg⁻¹ MS, são considerados os resíduos que apresentaram uma mineralização líquida aparente aos 14 dias, superior a 40 g N kg⁻¹. Na classe 2, constituída por resíduos com teores iniciais de N orgânico entre 65 e 90 g kg⁻¹ MS, estão alocados os resíduos com uma mineralização líquida aparente entre 20 e 30 g N kg⁻¹. Na classe 3 encontram-se os resíduos que tem uma composição inicial de N orgânico entre 30 e 65 g kg⁻¹ MS, celulose inferior a 400 g kg⁻¹ MO, lenhina inferior a 200 g kg⁻¹ MO e conteúdos celulares solúveis entre 450 e 700 g kg⁻¹ MO, com uma mineralização líquida aparente entre 0 e 15 g N kg⁻¹ MS. Para a classe 4 foram considerados os resíduos com N orgânico inicial inferior a 65 g kg⁻¹ MS, celulose inferior a 400 g kg⁻¹ MO, lenhina inferior a 200 g kg⁻¹ MO e conteúdos celulares solúveis superiores a 700 g kg⁻¹ MO. A classe 5 é constituída por resíduos com diversas características que apresentam similaridade de comportamento na mineralização. Assim, pertencem a esta classe os resíduos com N orgânico inicial inferior a 65 g kg⁻¹ MS, celulose inferior a 400 g kg⁻¹ MO e conteúdos celulares solúveis inferiores a 450 g kg⁻¹ MO. Ainda a esta classe, pertencem os resíduos com N orgânico inicial inferior a 30 g kg⁻¹ MS, celulose inferior a 400, lenhina inferior a 200 e conteúdos celulares solúveis entre 450 e 700 g kg⁻¹ MO. O conjunto dos resíduos pertencentes à classe 5 apresentaram mineralização líquida parente compreendida entre -10 e 5 g N kg⁻¹ MS. À classe 6 pertencem os resíduos com teor de N orgânico inicial inferior a 65 g kg⁻¹ MS e celulose superior a 400 g kg⁻¹ MO, apresentando uma imobilização líquida aparente até

-10 g N kg⁻¹ MS. No quadro 4.15 é possível observar as seis classes com o respetivo potencial de mineralização aos 14 dias da incubação aeróbia.

Quadro 4.15 – Classes de potencial de mineralização de N dos resíduos aplicados ao solo, baseado na mineralização aos 14 dias da incubação aeróbia (N14).

Classes	Mineralização (g N kg ⁻¹ MS resíduo)	Potencial de mineralização de N no solo
1	$N14 \geq 40$	mineralização muito elevada
2	$20 \leq N14 \leq 30$	mineralização elevada
3	$0 \leq N14 \leq 15$	mineralização média
4	$0 \leq N14 \leq 10$	mineralização média a baixa
5	$-10 \leq N14 \leq 5$	mineralização baixa com risco de imobilização
6	$-10 \leq N14 \leq 0$	risco de imobilização

Para efeitos de aplicação da árvore de decisão aos resíduos do presente trabalho, e uma vez que os resultados da mineralização na incubação aeróbia (secção 4.3) foram expressos em N mineralizado por N orgânico adicionado, surge a necessidade de converter os resultados para N mineralizado por matéria seca adicionada, apresentados no quadro A.9.

Na figura 4.23 é possível observar o resultado da aplicação da árvore de decisão aos resíduos deste estudo e as classes correspondentes. A árvore foi construída para incluir cada resíduo apenas numa classe de potencial de mineralização. A aplicação da árvore conduziu a previsões, não confirmadas pelos resultados experimentais, apenas para os resíduos EBT e SIA, identificados a cinzento na árvore de decisão. No caso do EBT, o modelo subestima os valores obtidos na incubação (11,5 g N kg⁻¹ MS numa classe com um intervalo de $-10 \leq N14 \leq 5$ g N kg⁻¹ MS resíduo). Pelo potencial de mineralização o EBT deveria pertencer à classe 3 ($0 \leq N14 \leq 15$ g N kg⁻¹ MS resíduo). No caso do material correspondente à sideração com azevém (SIA), este resíduo apresentou uma imobilização (-25,4 g N kg⁻¹ MS resíduo) muito superior à estimada no modelo ($-10 \leq N14 \leq 5$ g N kg⁻¹ MS resíduo) e muito superior à imobilização de qualquer classe de potencial, mesmo da classe 6 ($10 \leq N14 \leq 0$ g N kg⁻¹ MS resíduo). Da totalidade dos resíduos confirmados pelos resultados experimentais, foi gerada uma classe que agrupou cerca de 89% dos resíduos, tendo os restantes 11% sido distribuídos por três classes.

Lashermes et al. (2010) consideraram aceitável, para validar um resíduo, numa determinada categoria, uma diferença de ± 5 g kg⁻¹ MS de resíduo. Nesta situação está o FSP, o qual apresentou uma mineralização líquida aparente de 6,26 g kg⁻¹ MS de resíduo,

ligeiramente superior ao valor máximo da classe 5 (5 g kg⁻¹ MS de resíduo) (identificado na figura 4.23 com *).

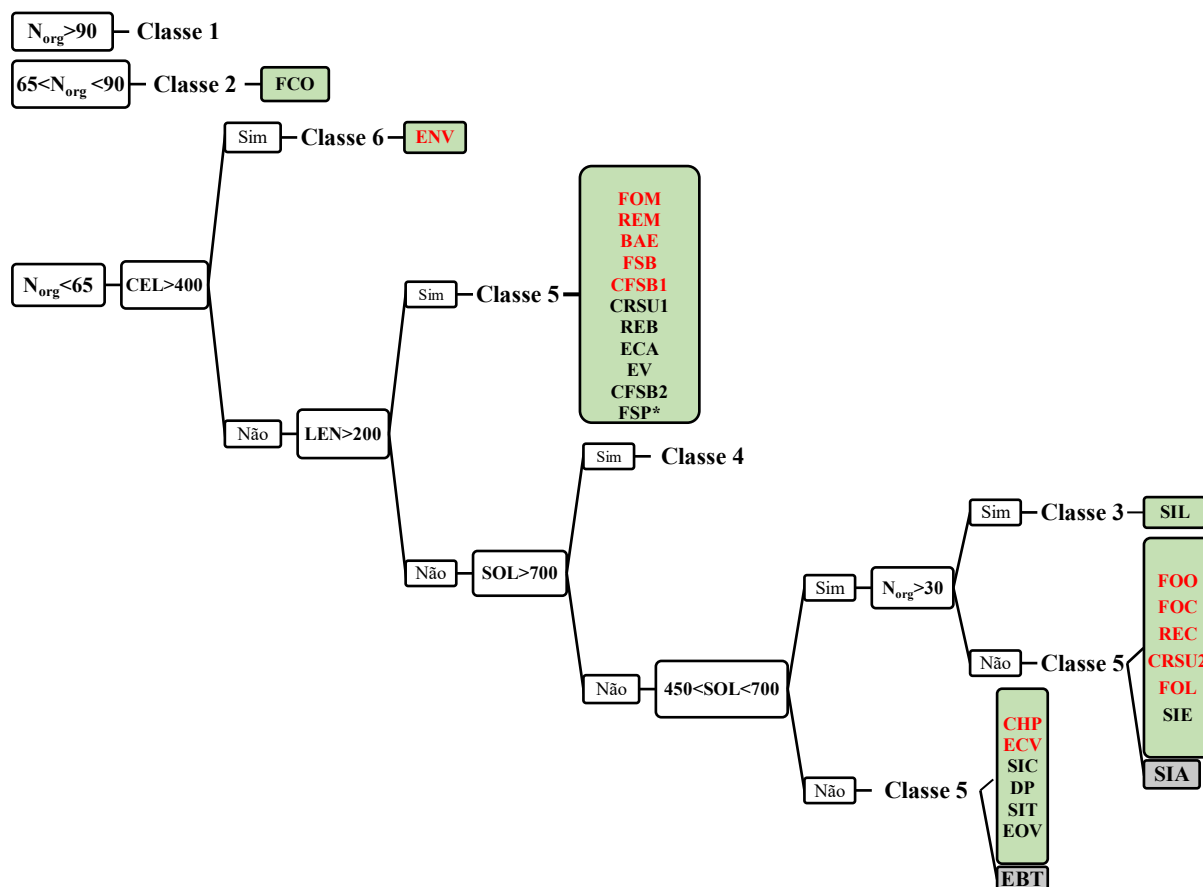


Figura 4.24 – Árvore de decisão com os resíduos distribuídos pelas classes correspondentes. Em cada classe, os resíduos que imobilizam N estão indicados a vermelho. Os resíduos destacados a cinzento não corresponderam à mineralização da respetiva classe, propostas por Lashermes et al. (2010). N_{org} – N orgânico, CEL – fração equivalente à celulose, SOL – fração equivalente aos conteúdos celulares solúveis, LEN – fração equivalente à lenhina. * - resíduo que ultrapassou o máximo da classe, no entanto, dentro dos limites de variação (± 5 g kg⁻¹ MS resíduo).

O teor de N orgânico inicial dos resíduos é a variável que discrimina a classe 1 (N_{org} > 90 g kg⁻¹ MS) e a classe 2 (65 < N_{org} < 90 g kg⁻¹ MS) das restantes classes (N_{org} < 65 g kg⁻¹ MS). A farinha de carne e osso (FCO), incluída na classe 2, foi classificada com um potencial de mineralização de N elevado (quadro 4.15). O resíduo pertencente à classe 6, engaço de vinha (ENV), foi discriminado pelo elevado teor de celulose (CEL > 400 g kg⁻¹ MO), que explicará a elevada imobilização de N observada após a aplicação deste resíduo ao solo (-3,79 g N kg⁻¹ MS de resíduo). Na classe 3 é considerado o material correspondente à sideração de luzerna (SIL), com um potencial de mineralização de azoto médio (7,48 g N kg⁻¹ MS de resíduo). Em relação à classe 4, e à

semelhança da classe 1, nenhum dos resíduos deste estudo apresentou características iniciais correspondentes a estas classes.

A classe 5 inclui um grande número de resíduos com características iniciais diversas, mas que apresentam um potencial de mineralização do N orgânico similar, com os valores de N mineralizado a variar de um mínimo de $-6,80 \text{ g kg}^{-1} \text{ MS}$ a um valor máximo de $15,6 \text{ g kg}^{-1}$ (média de $0,27 \text{ g kg}^{-1} \text{ MS}$). Dentro desta classe, cerca de 43% dos resíduos apresentou teores de lenhina elevados ($>200 \text{ g kg}^{-1} \text{ MO}$ de resíduo), o que explicará a baixa mineralização ou a imobilização que ocorre com os resíduos FOM, REM, BAE, FSB e CFSB1. Como mencionado por Parnaudeau et al. (2004), a lenhina, mesmo quando em teores reduzidos nos resíduos, poderá limitar a mineralização. Dos restantes resíduos da classe 5, a FOO, FOC, REC, CRSU2, FOL e SIE, apresentam teores de celulose, lenhina e conteúdos celulares solúveis semelhantes aos resíduos da classe 3, mas com baixo teor de N orgânico ($<30 \text{ g kg}^{-1}$ da MO do resíduo), característica que limitará o seu potencial de mineralização.

Uma das questões mais pertinentes que se coloca em termos de valorização agronómica dos resíduos orgânicos, passa pelo conhecimento da disponibilidade de N e a pela sincronização entre a disponibilidade de N provenientes da mineralização dos resíduos e as necessidades das culturas, de maneira a minimizar a poluição provocada por um excesso de nutrientes (Palm et al., 2001). De um modo geral, não existe um material orgânico que liberte N com uma mineralização inicial lenta, ou ligeira imobilização, seguida de uma elevada e rápida mineralização. Os resíduos com elevados teores iniciais de N e baixos teores de lenhina e celulose, têm um comportamento similar ao dos fertilizantes de minerais, com a disponibilização de uma quantidade significativa de N antes do período de maiores necessidades das culturas. Nesse caso, a rápida mineralização pode tornar os materiais orgânicos ineficazes na sincronização com a necessidade das plantas, possibilitando a suscetibilidade do NO_3^- à lixiviação (Sarrantonio et al, 2003). Por outro lado, materiais pobres em N orgânico inicial e ricos em lenhina e celulose, mineralizam quantidades muito reduzidas de N durante períodos longos, e, muitas vezes, apresentam elevada imobilização inicial de N.

Assim, face às classes de potencial de mineralização de N orgânico, obtidas no presente trabalho, serão apresentadas algumas recomendações sobre a aplicação ao solo dos resíduos estudados. Os objetivos que estão na base destas opções de gestão dos resíduos orgânicos, com base nas classes de potencial definidas previamente, são

(i) otimizar a sincronização da disponibilidade de N e as necessidades iniciais das culturas; (ii) aumentar a disponibilidade de N via mineralização do N orgânico a curto prazo; (iii) e reduzir a lixiviação de NO_3^- .

No presente estudo, nenhum dos resíduos reuniu critérios para a classe 1, de resíduos com potencial de mineralização muito elevado. Lashermes et al. (2010), de uma base de dados com 273 resíduos, reportaram, nesta classe, um estrume de pecuária sem cama, três produtos derivados da indústria da carne e três fertilizantes orgânicos. Para os resíduos pertencentes a esta classe, a sugestão será a sua utilização em processos de compostagem, com materiais de elevada razão C/N. Entre as estratégias de gestão de resíduos, a compostagem está a ganhar renovado interesse como opção adequada, pois o processo conduz a um produto final de qualidade, que pode ser usado para melhorar e manter a fertilidade do solo (Bernal et al., 2009; Brito et al., 2012), integrando a atual transição dos processo para uma economia circular, mais concretamente, para uma bioeconomia.

Na classe 2, tendo em atenção o potencial de mineralização elevado, confirmado pela rápida mineralização aos 7 dias, será indicada a aplicação direta destes resíduos ao solo, preferencialmente para as culturas de primavera-verão de ciclo curto, caso de hortícolas. A farinha de carne e osso (FCO) cumpre os critérios desta classe. Mondini et al. (2008) relatam que a farinha de carne e osso, aplicada diretamente ao solo, possui uma dinâmica mineralização muito rápida e um aumento da atividade microbiana do solo, acrescentando que tem características para ser utilizado como um fertilizante orgânico. No entanto, devem ser garantidas as condições de higienização destes materiais orgânicos, de modo a eliminar a presença de possíveis agentes patogénicos.

A sideração de luzerna (SIL) reuniu critérios para a sua inclusão na classe 3. À semelhança do que aconteceu com a classe 1, também nenhum dos resíduos deste estudo reuniu critérios para a sua inclusão na classe 4.

Na classe 5, como referido anteriormente, concentram-se a maioria dos resíduos empregues neste estudo, agregando resíduos com comportamentos onde se incluem a reduzida mineralização ou imobilização, pelo que, de um modo geral, não são considerados como fertilizantes eficientes em termos de nutrição azotada das culturas. Foram incluídos nesta classe: todas as folhadas (FOM, FOL, FOC e FOO); todos os restolhos de culturas (REM, REC e REB); os estrumes tradicionais EV, EO, ECA e ECV; todos os resíduos de agropecuária frescos (DP, CHP, FSP e FSB); as siderações de

tremocilha (SIT), de luzerna (SIL), de consociação tremocilha e aveia (SIC) e de ervilhaca (SIE); o bagaço de azeitona extratado (BAE); e todos os compostados (CRSU 1 e 2, CFSB 1 e 2). Para estes materiais orgânicos, a mistura com adubos azotados e/ou resíduos orgânicos de classe superior, poderá ser a forma mais eficaz de veicular o azoto necessário às culturas. No entanto, a inclusão nesta classe, de resíduos como o chorume de porco (CHP), só acontece porque, tal como referido anteriormente, esta ferramenta de decisão não contabiliza o N mineral inicial dos resíduos. O teor de N mineral no CHP foi de 30% do N total (quadro 4.1) e, provavelmente, o teor de N-NH_4^+ estará subestimado em consequência da liofilização inicial a que foi sujeito.

Outros resíduos, como é o caso dos tratamentos equivalentes às siderações, necessitam de uma análise mais detalhada. A sideração de luzerna (SIL) incluiu-se na classe 3 e as siderações SIT, SIL, SIC e SIE na classe 5. A sideração de azevém (SIA), como referido anteriormente, constituiu um outlier e, apesar de reunir critérios de composição inicial para ser incluída na classe 5, apresentou uma imobilização de $-25,44 \text{ g kg}^{-1}$ de N mineral, muito superior ao valor de -10 g kg^{-1} da referida classe. Como mencionado anteriormente, para a FSP, a variação máxima permitida pelo modelo, para a inclusão numa determinada classe, foi de $\pm 5 \text{ g kg}^{-1}$ MS (Lashermes et al., 2010), tendo a SIA apresentado uma diferença de $15,4 \text{ g kg}^{-1}$ MS. As leguminosas foram, de entre todos os resíduos estudados, os resíduos que apresentaram maior potencial de mineralização de N orgânico. Na incubação aeróbia de referência, num período de 14 dias, a SIL mineralizou 60% do N orgânico adicionado, a SIT mineralizou 44% e a SIE mineralizou 33%. Também o estrume de bovino tradicional (EBT) foi considerado um outlier por apresentar uma mineralização de $11,5 \text{ g kg}^{-1}$ MS, superior à variação máxima de 5 g kg^{-1} MS, imposta pelo modelo, para a inclusão numa determinada classe de potencial. Assim, e apesar das condições controladas em que decorreu a incubação aeróbia poderem potenciar maiores taxas de mineralização do N, relativamente ao que aconteceria em situações reais de campo, não é de descartar que a aplicação destes resíduos possa propiciar elevado risco de perdas de N por lixiviação, sendo por isso, aconselhável a sua aplicação nas culturas de primavera-verão. De facto, Perdigão et al. (2017) verificaram que no final do ciclo cultural do milho, que teve como cultura intercalar uma sideração de tremocilha, ocorreu um remanescente de N mineral no final da cultura, imediatamente antes do período em que ocorrem riscos de lixiviação.

Por último, na classe 6, com risco de imobilização elevado, uma das opções de gestão deste tipo de resíduos passa pela sua aplicação à superfície para gestão da cobertura do solo, para o controlo de erosão ou, ainda, para compostagem com os materiais das classes 1 e 2. Pelo seu potencial de mineralização, o engaço de vinha (ENV) foi o único resíduo que reuniu critérios para sua inclusão nesta classe. Bustamante et al. (2007) numa incubação de 119 dias, também com engaço de vinha, observaram que foram as características iniciais, teor de polifenóis e teor de N e a razão C/N que determinaram o comportamento no solo. Indicam ainda que a aplicação ao solo deste resíduo causa imobilização de N mineral, aumenta a condutividade elétrica dos solos e apresenta baixo poder fertilizante. De Neve et al. (2004) referem que, para além da indisponibilidade de N mineral, poderão ocorrer efeitos fitotóxicos da aplicação deste material orgânico e perturbação do processo de mineralização, possivelmente devido à toxicidade dos fenóis sobre a biomassa microbiana.

A valorização de resíduos, com elevado potencial de imobilização de N mineral, poderá passar pela sua utilização com outros objetivos e estratégias que não estritamente agronómicas, nomeadamente a aplicação na recuperação de solos degradados onde a disponibilidade imediata de N mineral não será o objetivo da aplicação, mas sim a melhoria das propriedades do solo, em particular, os teores de matéria orgânica. No entanto, neste caso, a quantidade de material a aplicar deverá ser controlada, para que não haja riscos de lixiviação de N. Outras das estratégias poderá passar pela aplicação direta, mas conjunta com outros resíduos que apresentem potenciais de mineralização opostos. Nesta situação, os riscos de excesso de N mineral, produzido pelos resíduos com potencial elevado de mineralização, poderá ser minimizado misturando-os com os resíduos com potencial de imobilização de N mineral, nomeadamente com os resíduos com elevada razão C_{org}/N_{org} . Fangueiro et al. (2015) indicaram que uma aplicação combinada de chorume de bovino com bagaço de azeitona contribuiu para o enriquecimento do solo em carbono, sem o concomitante risco de lixiviação de nitrato.

A partir do trabalho realizado, pode-se comprovar a utilidade de um sistema de apoio à decisão, assente na classificação dos resíduos em classes de potencial de mineralização, pela aplicação de uma árvore de decisão. Assim, resumidamente: (i) a árvore de decisão do presente estudo é rápida de executar e de fácil interpretação; (ii) a análise da árvore de decisão indicou que a mineralização do N orgânico é influenciada pelos parâmetros de qualidade dos resíduos; para além do N orgânico, o fracionamento

Van Soest é importante na medida em traz informação sobre a qualidade dos RO; este fracionamento deverá ser incluído em análises de rotina pois, apesar de ser um método trabalhoso é mais expedito que qualquer uma das incubações estudadas; (iii) as regras formadas a partir da árvore de decisão são úteis para prever a mineralização do N orgânico dos resíduos orgânicos a partir dos parâmetros N_{org} , CEL, SOL, e LEN; (iv) a inclusão do N mineral, veiculado diretamente pelos resíduos, particularmente importante nos resíduos de agropecuária não estabilizados, como é o caso do chorume, na construção de nova árvore de decisão, poderão otimizar esta ferramenta de suporte à decisão na gestão de uma ampla diversidade de resíduos orgânicos.

5 - CONCLUSÕES

Tendo em conta os objetivos definidos, no início deste trabalho, e os principais resultados obtidos, é possível concluir que a composição química inicial dos resíduos orgânicos, quando aplicados ao solo, afeta o seu potencial de mineralização de azoto, o qual pode ser estimado antecipadamente.

A incubação aeróbia, tratando-se de um método de incubação regulado pela atividade microbiana em condições naturais, embora controladas, e que simula as condições *in vivo*, apresenta condições para ser considerada um método laboratorial de referência para a calibração de outras metodologias mais expeditas na previsão da mineralização do N orgânico, uma vez que a mineralização líquida aparente (MLA) obtida permite discriminar os resíduos orgânicos (RO). Um tempo de incubação de 14 dias, em comparação com 7 dias, permite uma melhor definição e discriminação dos processos de mineralização/imobilização de N. A nitrificação líquida aparente (NLA), avaliada pela colocação *in situ* de membranas de troca aniónica, apresentou correlação elevada com a MLA, revelando o NO_3^- poderá ser suficiente para definir a direção e a intensidade da mineralização/imobilização. Porém, a NLA não se correlaciona com as características iniciais dos RO de um modo tão fiável como a MLA. Acresce ainda a menor exequibilidade do método, por se tratar de uma incubação aeróbia mais exigente em mão de obra e com maior número de operações.

Nos resíduos orgânicos, a razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ foi um pouco mais eficaz ($r=-0,842$, $p<0,01$) que a razão $C_{\text{tot}}/N_{\text{tot}}$ ($r=-0,838$, $p<0,01$) na previsão da mineralização do N

orgânico, devido aos teores iniciais de N mineral que podem estar presentes em alguns resíduos. Apesar da razão C_{org}/N_{org} ter apresentado a melhor relação com a MLA aos 14 dias, este parâmetro não se mostrou totalmente adequado à previsão da mineralização/imobilização do N dos resíduos. No intervalo de valores da razão C_{org}/N_{org} compreendidos entre 10 e 30, verifica-se que alguns resíduos mineralizam N orgânico e outros resíduos imobilizam N mineral, com intensidades muito diferentes.

O método de extração química com KCl 2M a 100°C acidificado, aplicado diretamente aos resíduos orgânicos, extraiu frações minerais e orgânicas com significado biológico e bem relacionadas com a MLA, particularmente, o acréscimo de N hidrolisado a 100 °C (ΔN_{hidr}) que apresentou uma correlação de $r=0,611$, $p<0,01$. No entanto, apesar de ser uma metodologia promissora, não demonstrou maior capacidade de previsão do N potencialmente mineralizado que a classificação inicial dos resíduos.

Apesar de indicados para a avaliação da mineralização do N orgânico nativo do solo, os métodos de incubação em suspensão, quer aquosa quer com tampão fosfato, não se mostraram adequados para a previsão da mineralização do N orgânico aplicado através de RO, possivelmente pelas condições de anaerobiose parcial em que decorreram as incubações. A contabilização do $N-NO_3^-$, nalguns casos produzido durante a incubação, noutros casos consumido por imobilização ou desnitrificação, permanece outra questão em aberto.

A membrana de retenção do $N-NH_3$ foi eficaz na fixação do N amoniacal volatilizado em ambas as incubações em suspensão; no entanto, não melhora a relação com o método de referência relativamente à incubação em sistema fechado, sem membrana. Outra limitação relaciona-se com o facto de a preparação das incubações com membrana ser mais laboriosa e exigente em operações, não sendo compatível com métodos expeditos de rotina.

A árvore de decisão, desenvolvida por Lashermes et al. (2010), baseada nas características iniciais dos RO, parece ser, das alternativas estudadas, o método mais fiável de previsão. O teor inicial de N orgânico dos resíduos e as frações equivalentes aos conteúdos celulares solúveis (SOL), à celulose (CEL) e à lenhina (LEN), foram as características iniciais utilizadas originalmente pelos autores, na parametrização da árvore de decisão e foram confirmadas no presente trabalho, através de uma análise de componentes principais. A árvore de decisão validada apresentou grande robustez quando aplicada aos RO estudados. Da totalidade dos resíduos (vinte e oito), vinte e seis

distribuíram-se por quatro classes de diferente potencial de mineralização do N orgânico: *mineralização elevada*, *mineralização média*, *mineralização baixa com risco de imobilização* e *risco de imobilização*. Os resíduos estrume de bovino tradicional (EBT) e tratamento equivalente à sideração de azevém (SIA) foram excluídos da classe *mineralização baixa com risco de imobilização* por: sobrestimativa da mineralização de N orgânico, no caso do EBT, e por subestimativa da imobilização de N mineral, no caso da SIA. A classe *mineralização baixa com risco de imobilização* agrupou 89% dos resíduos e os restantes 11% foram distribuídos pelas outras três classes de potencial de mineralização.

Porém, a utilização deste método requer alguns cuidados, de modo a não conduzir a interpretações erróneas. No caso concreto dos RO com teores inicialmente elevados de N mineral, como o caso dos chorumes, à estimativa de mineralização e, muitas vezes de imobilização, prevista pela árvore de decisão de Lashermes et al. (2010) com base no teor de N orgânico e no fracionamento de compostos de C, ter-se-á de adicionar, em complemento, aquele teor de N mineral inicial, de modo a prever a real disponibilidade de N mineral para as culturas em que estes RO serão aplicados. Em resumo, este método de previsão mostrou ser uma ferramenta eficaz para a gestão adequada (agronómica e ambiental) dos RO em função dos seus potenciais de mineralização de azoto, evitando análises laboratoriais complementares ou procedimentos de incubação morosos e dispendiosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

- Abbasi, M. K., Hina, M., Khalique, A. e Khan, S. R. (2007). Mineralization of Three Organic Manures Used as Nitrogen Source in a Soil Incubated under Laboratory Conditions. *Commun. in Soil Science and Plant Analysis*, 38:13-14, 1691-1711. [doi: 10.1080/00103620701435464](https://doi.org/10.1080/00103620701435464)
- Abbasi, M.K., Tahir, M.M., Sabir, N. e Khurshid, M. (2015). Impact of the addition of different plant residues on nitrogen mineralization–immobilization turnover and carbon content of a soil incubated under laboratory conditions. *Solid Earth*, 6, 197–205.
- Abera, G., Wolde-Meskel, E., e Bakken, L.R. (2012). Carbon and nitrogen mineralization dynamics in different soils of the tropics amended with legume residues and contrasting soil moisture contents. *Biol. Fertil. Soils*, 48, 51–66. [doi: 10.1007/s00374-011-0607-8](https://doi.org/10.1007/s00374-011-0607-8)
- Adair, E.C., Parton, W.J., Del Grosso, S.J., Silver, W.L., Harmon, M.E., Hall, S.A., Burke, I.C e Hart, S.C. (2008). Simple three-pool model accurately describes patterns of long-term litter decomposition in diverse climates. *Glob. Change Biol.*, 14, 2636-2660.
- Adame, C.R. (2018). Formas de nitrogênio orgânico em solos tratados com esterco bovino. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo, Brasil.
- Agehara, S. e Warncke, D.D. (2005). Soil moisture and temperature effects on nitrogen release from organic nitrogen sources. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1844-1855. [doi:10.2136/sssaj2004.0361](https://doi.org/10.2136/sssaj2004.0361)
- Albiach, R., Canet, R., Pomares, F. e Ingelmo, F. (2001). Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendments to a horticultural soil. *Bioresour. Technol.* 76, 125-129. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00090-0)
- Alvarenga, P., Palma, P., Mourinha, C., Farto, M., Dôres, J., Patanita, M., Cunha-Queda, C., Natal-da-Luz, T., Renaud, M. e Sousa, J.P. (2017). Recycling organic wastes to agricultural land as a way to improve its quality: A field study to evaluate benefits and risks. *Waste manag.*, 61, 582-592. [doi: 10.1016/j.wasman.2017.01.004](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.004)

- Amaral, C., Lucas, M.S., Coutinho, J., Crespi, A.L., Anjos, M.R. e Pais, C. (2008). Microbiological and physicochemical characterization of olive mill wastewaters from a continuous olive mill in Northeastern Portugal. *Bioresource Technology* 99, 7215-7223. [doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.058](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.058)
- Ambrosano, E.J., Cantarella, H., Ambrosano, G.M.B., Dias, F.L.F., Rossi, F., Trivelin, P.C.O., Muraoka, T. (2013). The role of green manure nitrogen use by corn and sugarcane crops in Brazil. *Agricultural Sciences*, 4, 89-108. [doi:10.4236/as.2013.412A008](https://doi.org/10.4236/as.2013.412A008)
- Aoyama, M. (2010). Properties of neutral phosphate buffer extractable organic matter in soils revealed using size exclusion chromatography and fractionation with polyvinylpyrrolidone. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52, 3, 378-386. [doi: 10.1111/j.1747-0765.2006.00047.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2006.00047.x)
- APA (2018). Resíduos Urbanos, Relatório Anual 2017. Lisboa: Agência Portuguesa do Ambiente.
- Askegaard, M. e Eriksen, J. (2007). Growth of legume and non legume catch crops and residual-N effects in spring barley on coarse sand. *Journal of Plant Nutrition. and Soil Science*, 170, 773-780. doi.org/10.1002/jpln.200625222
- Azeez, J.O. e Averbek, W.V. (2010). Nitrogen mineralization potential of three animal manures applied on a sandy clay loam soil. *Bioresource Technology*, 101, 5645-5651.
- B**
- Barral, M.T. (2011). El compostaje en el ámbito rural: de la gestión de residuos al aprovechamiento de recursos. In M. Mosquera e M. Osés (eds.), *Gestión de residuos orgánicos de uso agrícola*, Servizo de publicaciones e intercambio científico, Santiago de Compostela.
- Bartlett, R. J. e James, B. R. (1993). Redox chemistry of soil. *Advances in Agronomy*, 50, 151-208.
- Báscones, M.S., Guimaraes, A.C., Espinosa, A.P., Covian, D.B., Gutiérrez, M.A., Calderón, M.P.,...González, M.C. (2016). De residuo a recurso: O caminho hacia la sostenibilidad, 2 Resíduos ganaderos. Madrid, Espanha: Ediciones Mundi-Prensa.
- Báscones, M.S., Vanotti, M.B., Millner, P. e Szogi, A.A. (2014). Captura de amonio procedente de estiércol mediante membranas permeables de gases. In *De Residuo a Recurso: Estrategias de Gestión, Tratamiento y Valorización*, M.P. Bernal, J.A. Pascual, M. Ros, R. Clemente (eds.). Red Española de Compostaje. 376 p.
- Bastianoni, S., Pulselli, F.M., Focardi, S., Tiezzi, E.B.P. e Gramatica, P (2008). Correlations and complementarities in data and methods through Principal Components Analysis (PCA) applied to the results of the SPIn-Eco Project. *J. Environ. Manage.*, 86, 419-426. doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.04.018
- Bayard, R., Gonzalez-Ramirez, L., Guendouz, J., Benbelkacem, H., Buffière, P. e Gourdon, R. Statistical analysis to correlate bio-physical and chemical characteristics of organic wastes and digestates to their anaerobic biodegradability. *Waste Biomass Valori.*, 6, 759-769. doi.org/10.1007/s12649-015-9411-2
- Beauchamp, E.G., Reynolds, W.D., Brasche-Villeneuve, D. Kirby, K. (1986). Nitrogen mineralization kinetics with different soil pretreatment and cropping histories. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1478-1483.
- Belo, E.S., Terra, F.D., Rotta, L.R., Vilela, L.A., Paulino, H.B., Sousa, E.D., ...Carneiro, M.A. (2012). Decomposição de diferentes resíduos orgânicos e efeito na atividade microbiana em um latossolo vermelho de cerrado. *Gl. Sci Technol.*, Rio Verde,5, 3, 107-116.

- Benbi, D.K. e Richter, J. (2002). A critical review of some approaches to modelling nitrogen mineralization. *Biol Fertil Soils*, 35, 168-183. [doi 10.1007/s00374-002-0456-6](https://doi.org/10.1007/s00374-002-0456-6)
- Bending, G. D. e Turner, M.K. (1998). Fate of nitrogen from crop residues as affected by biochemical quality and the microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 14, 2055-2065. [doi.org/10.1016/S0038-0717\(98\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(98)00081-9)
- Bentsen, N.S., Felby, C., Thorsen, B.J. (2014). Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Progr. Energ. Combustion Sci.*, 40, 59–73.
- Bertran, E., Sort, X., Soliva, M. e Trillas, I. (2004). Composting winery waste: sludges and grape stalks. *Bioresource Technology*, 95, 203-208. [doi: 10.1016/j.biortech.2003.07.012](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.012)
- Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Heuberger, P.S.C., Van Dreht, G., Van Der Hoek, K.W. (2008). Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmospheric Environment*, 42, 6067-6077. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.044
- Bhagal, A., Williams, J.R., Nicholson, A., Chadwick, D.R., Chambers, K.H. e Chambers, B.J. (2016). Mineralization of organic nitrogen from farm manure applications. *Soil Use and Management*, 32, 1, 32-43. [doi: 10.1111/sum.12263](https://doi.org/10.1111/sum.12263)
- Bol, R., Moering, Y., Kuzyakov, Y. e Amelung, W. (2003). Quantification of priming and CO₂ respiration sources following slurry -C incorporation into two grassland soils with different C content. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17, 2585-2590. doi.org/10.1002/rcm.1184
- Bonanomi, G., Antignani, V., Capodilupo, M. e Scala F. (2010). Identifying the characteristics of organic soil amendments that suppress soilborne plant diseases. *Soil Biol. Biochem.* 42, 36-44.
- Bonanomi, G., Lorito, M., Vinale, F. e Woo, S.L. (2018). Organic Amendments, Beneficial Microbes, and Soil Microbiota: Toward a Unified Framework for Disease Suppression. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 56, 1–20. [doi: 10.1146/annurev-phyto-080615-100046](https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-080615-100046)
- Bordoloi, L. J., Singh, A. K., Manoj-Kumar, Patiram e Hazarika, H. (2013). Evaluation of nitrogen availability indices and their relationship with plant response on acidic soils of India. *Plant Soil Environ.*, 59, 6, 235-240.
- Bouwman, L., Goldewijk, K.K., Van Der Hoek, K.W., Beusen, A.H.W., Van Vuuren, D.P., Willems, J., Rufino, M.C. e Stehfest, E. (2013). Exploring global changes. *In* Nitrogen and Phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900–2050 period. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 20882–20887.
- Brito, L.M. (2007). Compostagem da fracção sólida do chorume e utilização do compostado. *In* Compostagem da fracção sólida dos chorumes de explorações pecuárias leiteiras com fins agrónómicos e ambientais, Escola Superior Agrária de Ponte de Lima/IPVC, 20-32.
- Brito, L.M., Coutinho, J. e Smith, S.R. (2008). Methods to improve the composting process of the solid fraction of dairy cattle slurry. *Bioresource Technology*, 99, 8955-8960. doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.005
- Brito, L.M., Monteiro, J.M., Mourão, I. e Coutinho, J. (2013). Compost, Lime, and Rock Phosphate Effects on Organic White Cabbage Growth and Nutrient Uptake. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44:21, 3177-3186. doi.org/10.1080/00103624.2013.832288

- Brito, L.M., Mourão, I., Coutinho, J. e Smith, S.R. (2012). Simple technologies for on-farm composting of cattle slurry solid fraction. *Waste Management*, 32, 7, 1332-1340. doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.013
- Brito, L.M., Mourão, I., Trindade, H. e Coutinho, J. (2009). Produção de azoto mineral durante a compostagem de fracção sólida de chorume da pecuária leiteira intensiva. *Rev. de Ciências Agrárias*, 32, 1, 323-334.
- Bulluck, L.R., Brosiusb, M., Evanylob, G.K. e Ristainoa, J.B. (2002). Organic and synthetic fertility amendments influence soil microbial, physical and chemical properties on organic and conventional farms. *Applied Soil Ecology* 19, 147-160. [doi.org/10.1016/S0929-1393\(01\)00187-1](https://doi.org/10.1016/S0929-1393(01)00187-1)
- Bundy, L.G. e Meisinger, J.J. (1994). Nitrogen availability indices. In R.W. Weaver, et al. (Eds.), *Methods of soil analysis. Part 2. Microbiological and biochemical properties* (pp 985-1018). Madison, WI: SSSA
- Bushong, J.T., Norman, R.J., Ross, W.J., Slaton, N.A., Wilson Jr., C.E. e Gbur Jr., E.E. (2007). Evaluation of Several Indices of Potentially Mineralizable Soil Nitrogen. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38, 19-20, 2799-2813. doi.org/10.1080/00103620701663040
- Bustamante, M.A., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M.D. (2008a). Agrochemical characterisation of the solid by products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management* 28, 372-380. doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.013
- Bustamante, M.A., Paredes, C., Marhuenda-Egea, F.C., Pérez-Espinosa, A., Bernal, M.P., Moral, R. (2008b). Co-composting distillery wastes with animal manure: carbon and nitrogen transformations and evaluation of compost stability. *Chemosphere* 72, 551-557. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.030
- Bustamante, M.A., Perez-Garcia, M.D., Paredes, C., Moral, R., Perez-Espinosa, A. E Moreno-Caselles, J. (2007). Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. *Bioresource Technology*, 98, 3269-3277.
- Butterly, C.R., Baldock, J.A. e Tang, C. (2013). The contribution of crop residues to changes in soil pH under field conditions. *Plant Soil*, 366, 185-198.
- C**
- Cabral, F. Vasconcelos, E., Goss, M. e Cordovil, C.M. (1998). The value, use and environment impacts of pulp-mill sludge additions to forest and agricultural lands in Europe. *Environ. Rev.*, 6, 1, 55-64. <https://doi.org/10.1139/a98-004>
- Cabrera, M. L., Kissel, D. E. e Vigil, M. F. 2005. Nitrogen mineralization from organic residues: research opportunities. *J. Environ. Qual.* 34, 75-79.
- Cáceres, R., Malínska, K. e Marfà, O. (2108). Nitrification within composting; A review. *Waste Management* 72, 119-137. doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.049
- Calderón, F.J., McCarthy, G.W. e Reeves III, J.B. (2005). Analysis of manure and soil nitrogen mineralization during incubation. *Biol. Fertil. Soils*, 41, 328-336. doi.org/10.1007/s00374-005-0843-x
- Calvo, N.I., Wyngaard, N., Orcellet, J., Rozas, H. e Echeverria, H.E. (2018). Predicting Field-Apparent Nitrogen Mineralization from Anaerobically Incubated Nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 82, 502-508. [doi:10.2136/sssaj2017.11.0395](https://doi.org/10.2136/sssaj2017.11.0395)
- Cameira, M. R., Valente, F., Li, R., Surgya, S., Abreub, F.G., Coutinho, J., Fangueiro, D. (2019). Band application of acidified slurry as an alternative to slurry injection in Mediterranean winter conditions: Impact on nitrate leaching. *Soil & Tillage Research*, 187, 172-181. doi.org/10.1016/j.still.2018.12.001

- Campbell, C.A., Ellert, B.H. e Jame, Y.W. (1993). Nitrogen mineralization potential in soils. Canadian Society of Soil Science. In M.R. Carter (Ed.), Soil sampling and methods of analysis (pp 341-349). Lewis Publ.
- Campbell, C.A., Jame, Y.W., Jalil, A. e Schoenau, J. (1997). Use of hot KCl-NH₄-N to estimate fertilizer N requirements. Can. J. Soil Sci., 77, 161-166.
- Campos, J.H. e Stolpe, N. (2015). Anaerobic Incubation without Shaking over a Prolonged Period as a Method to Determine Mineralizable Nitrogen in Rice Soils. Comm. in Soil Science and Plant Analysis, 46, 2018–2032. doi.org/10.1080/00103624.2015.1069308
- Canfield, D.E., Glazer, A.N. e Falkowski, P.G. (2010). The evolution and future of earth's nitrogen cycle. Science 330: 192-196.
- Carneiro, J.P. (2010). Valorização agronómica de resíduos orgânicos: Gestão da sua aplicação ao solo e impactes agro-ambientais. Tese de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal.
- Carneiro, J.P., Branco, S., Coutinho, J. e Trindade, H. (2007). Mineralização de azoto de diferentes resíduos orgânicos em incubação laboratorial de longa duração. Revista de Ciências Agrárias, 30, 2, 159-173. doi.org/10.19084/rca.15471
- Carranca, C., Brunetto, G. e Tagliavini, M. (2018). Nitrogen Nutrition of Fruit Trees to Reconcile Productivity and Environmental Concerns. Plants, 7, 1, 4. [doi:10.3390/plants7010004](https://doi.org/10.3390/plants7010004)
- Carranca, C., Torres, M.O. e Madeira, M. (2015). Underestimated role of legume roots for soil N fertility. Agron. Sustain. Dev., 35, 1095-1102. [doi: 10.1007/s13593-015-0297-y](https://doi.org/10.1007/s13593-015-0297-y)
- Cayuela, M.L., Sinicco, T. e Mondini, C. (2009). Mineralization dynamics and biochemical properties during initial decomposition of plant and animal residues in soil. Applied soil ecology, 41, 118-127. doi.org/10.1016/j.apsoil.2008.10.001
- CE (2015). 614: Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao conselho, ao comité económico e social Europeu e ao comité das regiões. Fechar o ciclo – plano de ação da UE para a economia circular.
- CE (2018). 673: Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao conselho, ao comité económico e social Europeu e ao comité das regiões. Uma bioeconomia sustentável na Europa: Reforçar as ligações entre a economia, a sociedade e o ambiente
- Chadwick, D.R., John, F., Pain, B.F., Chambers, B.J. e Williams, J. (2000). Plant uptake of nitrogen from the organic nitrogen fraction of animal manures: a laboratory experiment. Journal of Agricultural Science, 134, 159–168.
- Chalhoub, M., Garnier, P., Coquet, Y., Mary, B., Lafolie, F., Houot, S. (2013). Increased nitrogen availability in soil after repeated compost applications: use of the PASTIS model to separate short and long-term effects. Soil Biology and Biochemistry 65, 144-157. doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.05.023
- Chapin, F. S., Matson, P. A. e Mooney, H. A, 2002. Principles of Terrestrial Ecosystem Ecology. New York: Springer Verlag.
- Chaudry, V., Rehman, A., Mishra, A., Chauhan, P.S., Nautival, C.S. (2012). Changes in Bacterial Community Structure of Agricultural Land Due to Long-Term Organic and Chemical Amendments. Microb Ecol., 64, 450-460. [doi: 10.1007/s00248-012-0025-y](https://doi.org/10.1007/s00248-012-0025-y)
- Chaves, C., Canet, R., Albiach, R., Marin, J. e Pomares, F. (2005). Meat and bone meal: fertilizing values and rates of nitrogen mineralization. In: Bernal, M.P., Moral, R., Clemente, R., Paredes, C. (Eds.), Proceedings of the 11th International Conference RAMIRAN, Murcia, Spain, 1, 6-9 October 2004, 177-180.

- Chen, L., Kivelä, J., Helenius, J. e Kangas, A. (2011). Meat bone meal as fertilizer for barley and oat. *Agric. Food Sci.* 20, 235–244. doi.org/10.2137/145960611797471552
- Chen, X., Cabrera, M.L., Zhang, L., Shi, Y. and Shen, S.M. (2003). Long-term decomposition of organic materials with different carbon/nitrogen ratios. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 34, 41-54. doi.org/10.1081/CSS-120017414
- Chen, Y., Cheng, J.J e Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, 4044-4064. doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057
- Chèneby, D., Bru, D., Pascual, N., Maron, A., Ranjard, L. e Philippot, L. (2010). Role of Plant Residues in Determining Temporal Patterns of the Activity, Size, and Structure of Nitrate Reducer Communities in Soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 76, 21, 7136-7143. [doi:10.1128/AEM.01497-10](https://doi.org/10.1128/AEM.01497-10)
- Cheng, Y., Wang, J., Wang, J. Chang, S. e Wang, S. (2017). The quality and quantity of exogenous organic carbon input control microbial NO₃⁻ immobilization: A meta-analysis. *Soil Biology & Biochemistry*, 115, 357-363. doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.09.006
- Chescheir, G.M., Westerman, P.W. e Safley Jr., L.M. (1986). Laboratory Methods for Estimating Available Nitrogen in Manures and Sludges. *Agricultural Wastes*, 18, 175-195.
- Chivenge, P., Vanlauwe, B., Gentile, R. e Six, J. (2011). Organic resource quality influences short-term aggregate dynamics and soil organic carbon and nitrogen accumulation. *Soil Biol. Biochem.*, 43, 657-666.
- Christensen, M. e Sommer, S.G. (2013). Manure characterization and inorganic chemistry. In Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T., Jensen, L.S. (Eds.), *Animal Manure Recycling, Treatment and Management* (pp 105-129). Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R.B., Piao, S. e Thornton, P. (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 465-570).
- Clivot, H. Mary, B., Valé, M., Cohan, J.P., Champolivier, L., Piraux, F., Laurent, F. e Justes, E. (2017). Quantifying *in situ* and modeling net nitrogen mineralization from soil organic matter in arable cropping systems. *Soil Biology & Biochemistry* 111: 44-59. doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.03.010
- Copeland, J. e Turley, D. (2008). National and Regional Supply/Demand Balance for Agricultural Straw in Great Britain (Report prepared for the National Non-Food Crops Centre). Great Britain: Central Science Laboratory.
- Cordovil, C.S. (2003). Previsão da disponibilidade de azoto para as plantas a partir da mineralização de resíduos orgânicos aplicados ao solo. Tese de Doutoramento. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Cordovil, C.S., Coutinho, J., Goss, M. e Cabral, F. (2005). Potentially mineralizable nitrogen from organic materials applied to a sandy soil: fitting the one-pool exponential model. *Soil Use Manage.*, 21, 65-72. doi.org/10.1111/j.1475-2743.2005.tb00108.x
- Coutinho, J., Roboredo, M. Lagoa, M. e Cabral, M. (2007). Relationship between carbon mineralisation and dissolved organic carbon from organic residues decomposing in

- soil. In A. Serra, R. Esmatges, M., J. Villar. (Eds.), Towards a better efficiency in N use (pp 211-213). 15th Nitrogen Workshop.
- Cunha-Queda, A.C.F. (1999). Dinâmica do azoto durante a compostagem de materiais biológicos putrescíveis. Dissertação de doutoramento, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Curtin, D. e Campbell, C.A. (2007). Mineralizable nitrogen. In: M.R. Carter e E.G. Gregorich (Eds.), Soil sampling and methods of analysis. 2.ed. (pp 599-606). Boca Raton: CRC Press.
- Curtin, D. e Wen, G. (1999). Organic matter fractions contributing to soil nitrogen mineralization potential. Soil Sci. Soc. Am. J., 63, 2, 410-415.
- Curtin, D., Beare, M.H., Lehto, K., Tregurtha, C., Qiu, W., Tregurtha, R., Peterson, M. (2017). Rapid assays to predict nitrogen mineralization capacity of agricultural soils. Soil Sci. Soc. Am. J. [doi:10.2136/sssaj2016.08.0265](https://doi.org/10.2136/sssaj2016.08.0265)
- Curtin, D., e Campbell, C.A. (2008). Mineralizable nitrogen. In: In M.R. Carter and E.G. Gregorich (Eds.), Soil sampling and methods of analysis. Chapter 46 (pp. 599–606). Boca Raton, FL.: Canadian Society of Soil Science. Taylor & Francis.
- D**
- Dalenberg, J. W. e Jager, G. (1989). Priming effect of some organic additions to ¹⁴C-labelled soil. Soil Biol. Biochem., 21, 443–448.
- Dalias, P., 2015. Grain legume effects on soil nitrogen mineralization potential and wheat productivity in a Mediterranean environment. Archives of Agronomy and Soil Science, 61, 4, 461-473. [doi: 10.1080/03650340.2014.943667](https://doi.org/10.1080/03650340.2014.943667)
- de la Fuente, C., Albuquerque, J.A., Clemente, R. e Bernal, M.P. (2013). Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. Biol Fertil Soils, 49, 313-322. [doi 10.1007/s00374-012-0719-9](https://doi.org/10.1007/s00374-012-0719-9)
- de la Fuente, C., Clemente, R., Martinez, J. e Bernal, M.P. (2010). Optimization of pig slurry application to heavy metal polluted soils monitoring nitrification processes. Chemosphere, 81, 603–610. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.026
- De Neve, S., Sáez, S.G., Chaves, Daguiar, B., Sleutel, S. e Hofman, G. (2004). Manipulating N mineralization from high N crop residues using on- and off-farm organic materials. Soil Biol. Biochem., 36, 127 -134. [doi:10.1016/j.soilbio.2003.08.023](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2003.08.023)
- Dendooven, L.R., Merckx, R. e Vlassak, K. (1995). Limitations of a calculated N mineralization potential in studies of the N mineralization process. Plant Soil, 177, 175-181.
- Diacono, M. e Montemurro, F. (2010). Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. Agronomy for Sustainable Development, 30, 2, 401-422. [doi: 10.1051/agro/2009040](https://doi.org/10.1051/agro/2009040)
- Dignac, M.-F., Derrien, D., Barré, P., Barot, S., Ceécillon, L., Chenu, C., Chevallier, T., Freschet, G. T.Basile-Doelsch, I. (2017): Increasing soil carbon storage: Mechanisms, effects of agricultural practices and proxies. A review. Agron. Sustain. Dev., 37, 14, 1-27. [doi: 10.1007/s13593-0170421-2](https://doi.org/10.1007/s13593-0170421-2).
- Diretiva 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterro. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. L 182/1 de 16.07.1999.
- Diretiva 91/676/CEE, do Conselho, de 12 de dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. L 375/1 de 31.12.1991.
- Doelsch, E., Masion, A., Cazecieille, P. Condom, N. (2009). Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or

- anaerobic incubation. Waste Management 29, 1929-1935. doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.009
- Drohan, P.J., Merkler, D.J. e Buck, B.J. (2005). Suitability of the Plant Root Simulator Probe for Use in the Mojave Desert. Soil Sci. Soc. Am. J., 69, 1482-1491. [doi:10.2136/sssaj2004.0377](https://doi.org/10.2136/sssaj2004.0377)
- E**
- Edmeades, D.C. (2003). The long-term effects of manures and fertilisers on soil productivity and quality: a review. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 66, 165-180.
- Eghball, B. (1999). Liming effects of beef cattle feedlot manure or compost. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 30, 2563-2570. doi.org/10.1080/00103629909370396
- Eghball, B. e Lesoing, G.W. (2000). Viability of weed seeds following manure windrow composting. Compost Science & Utilization, 8, 1, 46-53 doi.org/10.1080/1065657X.2000.10701749
- Eghball, B., Wienhold, B., Gilley, J. e Eigenberg, A. (2002). Mineralization of Manure Nutrients. Journal of Soil and Water Conservation, 57, 470-473.
- Eiland, F., Leith, M., Klammer, M., Lind, A.M., Jensen, H.E. e Iversen, J.J. (2001). C, N turnover and lignin-cellulose degradation during composting of *Miscanthus* straw and liquid pig manure. Compost Science and Utilization, 9, 186-196. doi.org/10.1080/1065657X.2001.10702035
- El Achkar, J.H., Lendormi, T., Hobaika, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R.G., Lanoisellé, J.-L. (2017). Anaerobic digestion of nine varieties of grape pomace: correlation between biochemical composition and methane production. Biomass Bioenergy, 107, 335-344. [doi: 10.1016/j.biombioe.2017.10.030](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.030)
- Ellert, B.H. (1990). Kinetics of nitrogen and sulfur cycling in Gray Luvisol soils. Ph.D. thesis. University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada.
- Eno, C. F. (1960). Nitrate Production in the Field by Incubating the Soil in Polyethylene Bags. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24, 277-279.
- Eurostat, (2016). Estatísticas. [online] Disponível em: <https://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&pcode=ten00106&plugin=1>
- F**
- Fangueiro, D., Coutinho, J., Borges, L., Cabral, F. e Vasconcelos, E. (2014). Nitrogen and carbon availability of liquid and solid fractions of pig slurry obtained using different separation technologies. Biol Fertil Soils, 50, 333-341 [doi:10.1007/s00374-013-0861-z](https://doi.org/10.1007/s00374-013-0861-z)
- Fangueiro, D., Chadwick, D., Dixon, L. e Bol, R. (2007). Quantification of priming and CO₂ emission sources following the application of different slurry particle size fractions to a grassland soil. Soil Biology & Biochemistry, 39, 2608-2608. doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.05.012
- Fangueiro, D., Lopes, C., Surgy, S. e Vasconcelos, E. (2012). Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions. Biosys. Engin., 113, 187-194. doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.07.006
- Fangueiro, D., López-Piñeiro, A., Rato-Nunes, J.M. e Cabral, F. (2015). Single and combined application of two-phase olive mill waste and dairy cattle slurry to soil: Short-term effects on N and C dynamics. Soil Science and Plant Nutrition 61, 327-336. doi.org/10.1080/00380768.2014.986427

- Fangueiro, D., Pereira, J.L.S., Fraga, I., Vasconcelos, E., Coutinho, J. (2018). Band application of acidified slurry as an alternative to slurry injection in a Mediterranean double cropping system: agronomic effect and gaseous emissions. *Agric. Ecosyst. Environ.* 267, 87–99. doi.org/10.1016/j.agee.2018.08.011
- Fangueiro, D., Ribeiro, H., Coutinho, J., Cardenas, L., Trindade, H., Cunha-Queda, C., Vasconcelos, E., Cabral, F. (2010). Nitrogen mineralization and CO₂ and N₂O emissions in a sandy soil amended with original or acidified pig slurries or with the relative fractions. *Biol. Fert. Soils* 46, 383–391.
- Fangueiro, D., Surgy, S., Coutinho, J. e Vasconcelos, E. (2013). Impact of cattle slurry acidification on carbon and nitrogen dynamics during storage and after soil incorporation. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 176, 540–550.
- Fangueiro, D., Surgy, S., Fraga, I., Monteiro, F.G., Cabral, F., Coutinho, J. (2016). Acidification of animal slurry affects the nitrogen dynamics after soil application. *Geoderma* 281, 30–38. doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.036
- Feilberg, A. e Sommer, S.G. (2013). Ammonia and mal odorous gases: sources and abatement technologies. In Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T., Jensen, L.S. (Eds.), *Animal Manure Recycling, Treatment and Management* (pp 153-173). Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.
- Ferrer, A.S., Casacuberta, A.A., Gómez, R.B., Pérez, M.D., García-Gil, J.C., Núñez, R.L., Leiva, T.G. (2014). De residuo a recurso: O camino hacia la sostenibilidad. 4 Residuos urbanos. Madrid, Espanha: Ediciones Mundi-Prensa.
- Fierer, N., Bradford, M.A. e Jackson, R.B. (2007). Toward an ecological classification of soil bacteria. *Ecol.*, 88, 1354–1364. doi.org/10.1890/05-1839
- Fowler, C.J.E., Condron, L.M. e McLenaghan, R.D. (2004). Effects of green manures on nitrogen loss and availability in an organic cropping system. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 47:95-100.
- Franzluebbers, A. J. (2005). Organic residues, Decomposition. In *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Eds. Hillel D., Rosenzweig C., Powlson D., Scow K., Singer M., Sparks D., Academic Press, New York, 112-118.
- Freibauer, A., Rounsevell, M.D.A., Smith, P. e Verhagen, J. (2004). Carbon sequestration in the agricultural soils of Europe. *Geoderma*, 122, 1-23. doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.021
- G**
- Gabrielle, B., Da-Silveira, J., Houot, S. e Francou, C. (2004). Simulating Urban Waste Compost Effects on Carbon and Nitrogen Dynamics Using a Biochemical Index. *J. Environ. Qual.* 33:2333–2342. [doi: 10.2134/jeq2004.2333](https://doi.org/10.2134/jeq2004.2333)
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erisman, J.W., Bekunda, M. e Cai, Z. (2008). Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 80, 320, 889–892. [doi:10.1126/science.1136674](https://doi.org/10.1126/science.1136674)
- García, M.C., Rodriguez, F.J., Güelfo, L.A., Morales, F.J., García-Morales, J.L., Ramírez, R.M., Herrero, R.M., Casco, J.M. e Estrella, F.S. (2014). De residuo a recurso, El camino hacia la sostenibilidad, 1-Residuos agrícolas. Madrid: Red Española de Compostaje.
- García-Gil, J.C., Plaza, C., Soler-Rovira, P. e Polo, A. (2000). Long-term effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass. *Soil Biology & Biochemistry*, 32, 1907-1913. [doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00165-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00165-6)
- García-Gómez, A., Bernal, M.P. e Roig, A. (2003). Carbon mineralisation and plant growth in soil amended with compost samples at different degrees of maturity. *Waste Manag. Res.* 21, 2, 161-71. [doi:10.1177/0734242X0302100210](https://doi.org/10.1177/0734242X0302100210)

- García-Morales, J.L., Gallego, C.J., Gil, C. P., Mosquera, E.L., Morales, F.J., Muñoz, M.A.,...Labandeira, S.S. (2015). De Resíduo a Recurso, El camino hacia la sostenibilidad, 3-Resíduos Agroalimentarios. Madrid: Red Española de Compostaje.
- Geisseler, D., Horwath, W.R., Joergensen, R.G. e Ludwig, B. (2010). Pathways of nitrogen utilization by soil microorganisms – A review. *Soil Biology & Biochemistry*, 42, 20158-2067. doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.08.021
- Gianello, C. e Bremner, J. M. (1986a). A simple chemical extraction method for assessing potentially available organic nitrogen in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 17, 2, 195-214.
- Gianello, C. e Bremner, J.M. (1988). A rapid steam distillation method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 19(14), 1551-1568.
- Gianello, C., Camargo, F.A.O., Reichmann, E. e Tedesco, M.J. (2000). Avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo por métodos químicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 24, 93-101.
- Gianello, C.; Bremner, J.M. (1986b). Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 17, 2, 215-236.
- Giannakis, G.V., Kourgialas, N.N., Paranychianakis, N.V., Nikolaidis, N.P. e Kalogerakis, N. (2014). Effects of Municipal Solid Waste Compost on Soil Properties and Vegetables Growth. *Compost Science & Utilization*, 22, 116-131.
- Giannakis, G.V., Kourgialas, N.N., Paranychianakis, N.V., Nikolaidis, N.P. e Kalogerakis, N. (2014). Effects of municipal solid waste compost on soil properties and vegetables growth. *Compost Science & Utilization*, 22, 3, 116-131. [doi: 10.1080/1065657X.2014.899938](https://doi.org/10.1080/1065657X.2014.899938)
- Gil, A., Toledo, M., Siles, J.A. e Martín, M.A. (2018). Multivariate analysis and biodegradability test to evaluate different organic wastes for biological treatments: Anaerobic co-digestion and co-composting. *Waste Management*, 78, 819-828. doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.052
- Gil, M.V., Carballo, M.T. e Calvo, L.F. (2011). Modelling N mineralization from bovine manure and sewage sludge composts. *Bioresource Technology*, 102, 863-871. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.010>
- Goering, H.K. e Van Soest, P.J. (1970) Forage Fiber Analysis (Apparatus Reagents, Procedures and Some Applications). *Agriculture Handbook*. United States Department of Agriculture, Washington DC.
- Golet, E.M., Strehler, A., Alder, A.C. e Giger, W. (2002). Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. *Anal. Chem.*, 74, 5455-5462.
- Gonçalves, M.S. (2005). *Gestão de Resíduos Orgânicos*. Porto: Sociedade Portuguesa de Inovação, 104 pp.
- Goss, M.J., Tubeileh, A. e Goorahoo, D. (2013). A Review of the Use of Organic Amendments and the Risk to Human Health. *Advances in Agronomy*, 120, 277-327. dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-407686-0.00005-1
- Goulas, A., Haudin, C.S., Bergheaud, V., Dumény, V., Ferhi, S., Nélieu, S., Bourdat-Deschamps, M. e Benoit, P. (2016). A new extraction method to assess the environmental availability of ciprofloxacin in agricultural soils amended with exogenous organic matter. *Chemosphere*, 165, 460-469. [doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.040](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.040)

- Gregorich, E.G., Beare, M.H., Stoklas, U. e StGeorges, P. (2003). Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma*, 113, 3-4, 237-252. [doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00363-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00363-4)
- Griffin, T.S. (2008). Nitrogen availability. *Nitrogen in Agricultural Systems Agronomy*. Monogra. 613-646. [dx.doi.org/10.2134/agronmonogr49.c15](https://doi.org/10.2134/agronmonogr49.c15).
- Griffin T.S., He, Z. e Honeycutt, C.W. (2005). Manure composition affects net transformation of nitrogen from dairy manures. *Plant and Soil*, 273, 29-38.
- Guntiñas, M.E., Leirós, M.C., Trasar-Cepeda, C. e Gil-Sotres, F. (2012). Effects of moisture and temperature on net soil nitrogen mineralization: A laboratory study. *European Journal of Soil Biology*, 48, 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2011.07.015>

H

- Hadas, A., Kautsky, L., Goek, M. e Kara, E.E. (2004). Rates of decomposition of plant residues and available nitrogen in soil, related to residue composition through simulation of carbon and nitrogen turnover. *Soil Biology & Biochemistry*, 36, 255-266. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2003.09.012>
- Haney, R. L., Hons F. M., Sanderson M. A. e Franzluebbers A. J. (2001). A rapid procedure for estimating nitrogen mineralization in manured soil. *Biol. Fert. Soils*, 33, 100-104. <https://doi.org/10.1007/s003740000294>
- Hanselman, T. A., Graetz, D. A. e Obreza, T. A. (2004). A Comparison of *In Situ* Methods for Measuring Net Nitrogen Mineralization Rates of Organic Soil Amendments. *J. Environ. Qual.*, 33, 1098-1105. [doi:10.2134/jeq2004.1098](https://doi.org/10.2134/jeq2004.1098)
- Hargreaves, J.C., M.S. Adl, and P.R. Warman. (2008). A Review of the Use of Composted Municipal Solid Waste in Agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.004>
- Hassan, W. (2013). C and N mineralization and dissolved organic matter potentials of two contrasting plant residues: effects of residue type, moisture, and temperature. *Acta Agri. Scandinavica, Section B – Soil & Plant Science*, 63, 7, 642-652. <https://doi.org/10.1080/09064710.2013.846398>
- Hazarika, S., Parkinson, R., Bol, R., Dixon, L., Russell, P., Donovan, S. e Allen, D. (2009). Effect of tillage system and straw management on organic matter dynamics. *Agron. Sustain. Dev.*, 29, 525-533.
- Henriksen, T.M., Korsæth, A., Breland, T.A., Stenberg, B., Jensen, L.S., Bruun, S., Gudmundsson, J., Palmason, F., Pedersen, A. e Sali, T.J. (2007). Stepwise chemical digestion, near-infrared spectroscopy or total N measurement to take account of decomposability of plant C and N in a mechanistic model. *Soil Biology & Biochemistry* 39, 3115-3126. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.06.023>
- Hernandez, T., Hernandez, M.C. e Garcia, C. (2017). The effects on soil aggregation and carbon fixation of different organic amendments for restoring degraded soil in semiarid areas. *European Journal of Soil Science*, 68, 941–950. <https://doi.org/10.1111/ejss.12474>
- Higashikawa, F.S., Silva, C.A. e Bettiol, W. (2010). Chemical and physical properties of organic residues. *R. Bras. Ci. Solo*, 34, 1743-1752.
- Higuchi, M. (1981). Characterization of immobilized nitrogen and organic nitrogen extracted with various buffer solution. *Jap. Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 52, 481-489.
- Higuchi, M. (1982). Characterization of soil organic nitrogen extracted with phosphate buffer. *Jap. Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 1-5.

Hjorth M., Christensen K.V., Christensen M.L., Sommer S.G. (2011). Solid–Liquid Separation of Animal Slurry in Theory and Practice. *Agron. Sustain. Dev.*, 30, 153–180. [doi 10.1051/agro/2009010](https://doi.org/10.1051/agro/2009010)

I

INE (2011). Recenseamento Agrícola 2009 - Análise dos principais resultados. Instituto Nacional de Estatística, I.P., Lisboa Portugal. 150 p.

INE (2017). Estatísticas Agrícolas 2016. Eds. Instituto Nacional de Estatística, I.P., Lisboa, Portugal. 170 p.

INE (2018). Estatísticas do Ambiente 2017. Eds. Instituto Nacional de Estatística, I.P., Lisboa, Portugal. 198 pp.

J

Jagadamma, S., Mayes, M.A., Steinweg, J.M. e Schaeffer, S.M. (2014). Substrate quality alters the microbial mineralization of added substrate and soil organic carbon. *Biogeosciences*, 11, 4665–4678. <https://doi.org/10.5194/bg-11-4665-2014>

Jalil, A., Campbell, C.A., Schoenau, J., Henry, J.L., Jame, Y.W. e Lafond, G.P. Assessment of two chemical extraction methods as indices of available nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1954–1960.

Jalil, R. e Sollins, P. (1997). Water extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1954–1960.

Jeng, A.S. e Vagstad, N. (2009). Potential nitrogen and phosphorus leaching from soils fertilized with meat and bone meal. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B, Soil Plant Sci.*, 59, 238–245. <https://doi.org/10.1080/09064710802024164>

Jensen, L.S. (2013). Animal Manure Fertiliser Value, Crop Utilisation and Soil Quality Impacts. In Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T., Jensen, L.S. (Eds.), *Animal Manure Recycling, Treatment and Management* (pp 271–291). Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.

Jensen, L.S. e Sommer, S.G. (2013). Manure Organic Matter – Characteristics and Microbial Transformations. In Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T., Jensen, L.S. (Eds.), *Animal Manure Recycling, Treatment and Management* (pp 67–87). Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.

Jensen, L.S., Salo, T., Palmason, F., Breland, T.A., Henriksen, T.M., Stenberg, B., Pedersen, A., Lundström, C. e Esala, M. (2005). Influence of biochemical quality on C and N mineralisation from a broad variety of plant materials in soil. *Plant and Soil*, 273, 1,2, 307–326. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-8128-y>

Johnston, A.E., Poulton, P.R., Coleman, K. (2009). Soil organic matter: Its importance in sustainable agriculture and carbon dioxide fluxes. *Adv. Agron.* 101, 1–57.

K

Kalra, Y.P. e Maynard, D.G. (1991). Methods manual for forest soil and plant analysis. For. Can., Northwest Reg., North. For. Cent., Edmonton, Alberta, Canada.

Keeney, D. R. e Bremner, J. M. (1966). Comparison of laboratory methods of obtaining an index of soil nitrogen availability. *Agron. J.* 58, 498–503.

Keeney, D. R. e Bremner, J. M. (1967). Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils:6. Mineralizable nitrogen. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31: 34–39.

Keeney D. R. (1982), Nitrogen-availability indices. In *Methods of Soil Analysis. Part 2. Second Edition*. Eds. A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney. Part 2. Second Edition. *Agronomy* 9, 711–733.

Khanna, P.K. e Raison, R.J. (2012). *In situ* core methods for estimating soil mineral-N fluxes: Re-evaluation based on 25 years of application and experience. *Soil Biology & Biochemistry*, Elmsford, 30, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.09.004>

- Kirchmann, H. e Lundvall, A. (1993). Relationship between N immobilization and volatile fatty acids in soil after application of pig and cattle slurry. *Biol. Fertil. Soils* 15, 161–164.
- Kirchmann, H. e Witter, E. (1989). Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition. *Plant and Soil*, 115, 35-41.
- Klausner, S.D., Kanneganti, V. R. e Bouldin, D.R. (1994). An approach for estimating a decay series for organic nitrogen in animal manure. *Agron. J.*, 86, 897-903.
- Kokkonen, A., Esala, M. e Aura, E. (2006). Acceleration of mineralization by release of enzymes and substrates from soil mineral particles with phosphates. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 504-508. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.05.023>
- Kool, D.M., Dolfing, J., Wrage, N. Groenigen, J.W. (2011). Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 174-178. [doi:10.1016/j.soilbio.2010.09.030](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.09.030)
- Körschens, M., Albert, E., Armbruster, M., Barkusky, D., Baumecker, M., Behle-Schalk, L., Bischoff, R., ...Zorn, W. (2013). Effect of mineral and organic fertilization on crop yield, nitrogen uptake, carbon and nitrogen balances, as well as soil organic carbon content and dynamics: results from 20 European long-term field experiments of the twenty-first century. *Arch. Agron. Soil Sci.*59, 1017–1040. <https://doi.org/10.1080/03650340.2012.704548>
- Körschens, M., Albert, E., Armbruster, M., Barkusky, D., Baumecker, M., Behle-Schalk, ... Zorn, W. (2013). Effect of mineral and organic fertilization on crop yield, nitrogen uptake, carbon and nitrogen balances, as well as soil organic carbon content and dynamics: results from 20 European long-term field experiments of the twenty-first century. *Arch. Agron. Soil Sci.*59, 1017-1040.
- Kramberger, B., Gselman, A., Janzekovic, M., Kaligalic, M. e Bracko, B. (2009). Effects of cover crops on soil mineral nitrogen and on the yield and nitrogen content of maize. *European Journal of Agronomy*, 31, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2009.05.006>
- Kramberger, B., Gselman, A., Podvršnik, M., Kristl, J. e Lešnik, M. (2013). Environmental advantages of binary mixtures of *Trifolium incarnatum* and *Lolium multiflorum* over individual pure stands. *Plant Soil and Environment*, 59, 22-28.
- Kumar, K. e Goh, K.M. (2003). Nitrogen Release from Crop Residues and Organic Amendments as Affected by Biochemical Composition. *Commu. In Soil Science and Plant Analysis*, 34, 17, 18, 2441-2460. <http://dx.doi.org/10.1081/CSS-120024778>
- Kuzyakov, Y. (2002). Review: factors affecting rhizosphere priming effects. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165, 382-396.
- Kyvsgaard, P., Sørensen, P., Jakob, E.M., Magid, M.J. (2000). Nitrogen mineralization from sheep faeces can be predicted from the apparent digestibility of the feed. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 57, 3, 207-214. [doi: 10.1023/A:1009874500769](https://doi.org/10.1023/A:1009874500769)
- Kaboré, T.W., Pansu, M., Hien, E., Houot, S., Zombré, P., Masse, D. (2011). Usefulness of TAO model to predict and manage the transformation in soil of carbon and nitrogen forms from West-Africa urban solid wastes. *Waste Management* 31, 154-167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.010>
- L**
- Lal, R. (2004). Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science* 304, 1623-1627. [doi: 10.1126/science.1097396](https://doi.org/10.1126/science.1097396)
- Lashermes, G., Nicolardot, B., Parnaudeau, V., Thuriè, L., Chaussod, R., Guillotin, M.L., Linères, M., Mary, B., Metzger, L., Morvan, T., Tricaud, A., Villette, C. e Houot, S. (2009). Indicator of potential residual carbon in soils after exogenous organic matter

- application. *European Journal of Soil Science*, 60, 297–310. [doi: 10.1111/j.1365-2389.2008.01110.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01110.x)
- Lashermes, G., Nicolardot, B., Parnaudeau, V., Thuriès, L., Chaussod, R., Guillotin, M.L., Linères, M., Mary, B., Metzger, L., Morvan, T., Tricaud, A., Villette, C. e Houot, S. (2010). Typology of exogenous organic matter based on chemical and biochemical composition to predict potential nitrogen mineralization. *Bioresource Technology*, 101, 157-164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.025>
- Liljeroth, E., Kuikman, P., Van Veen, J.A. (1994). Carbon translocation to the rhizosphere of maize and wheat and influence on the turn-over of native soil organic matter at different soil nitrogen levels. *Plant and Soil*, 161, 233-240.
- Ling-ling, L. e Shu-Tian, L. (2014). Nitrogen Mineralization from Animal Manures and Its Relation to Organic N Fractions. *Journal of Integrative Agriculture*, 13, 9, 2040-2048. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(14\)60769-3](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(14)60769-3)
- Liu, X., Bayaes, R., Benbelkacem, H., Buffière, P. e Gourdon, R. (2015). Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass Bioenergy*., 81, 534-543. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.06.021>
- Lober, R.W. e Reeder, J.D. (1993). Modified waterlogged incubation method for assessing nitrogen mineralization in soils and soil aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 400-403. [doi:10.2136/sssaj1993.03615995005700020019x](https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700020019x)
- Lü, H., He, H., Zhao, J., Zhang, W., Xie, H., Hu, G., Liu, X., Wu, Y. e Zhang, X. Dynamics of fertilizer-derived organic nitrogen fractions in an arable soil during a growing season. *Plant and Soil*, 373, 595-607.
- Lü, H., He, H., Zhao, J., Zhang, W., Xie, H., Hu, G., Liu, X., Wu, Y., Zhang, X. (2013). Dynamics of fertilizer-derived organic nitrogen fractions in an arable soil during a growing season. *Plant and Soil*, 373, 595-607. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1824-8>
- Lugato, E., Berti, A. e Giardini, L. (2006). Soil organic carbon (SOC) dynamics with and without residue incorporation in relation to different nitrogen fertilisation rates. *Geoderma*, 135, 315-321.

M

- Macías, F., Macías-García, F., Nieto, C., Verde, J.R., Pérez, C., Bao, M., Camps-Arbestain, M. (2011). Gestión de residuos y cambio climático. In E.L. Mosquera, Osés, M.J. (Coord.), *Gestión de residuos orgánicos de uso agrícola* (pp.226).
- Malherbe, S. e Cloete, T. (2002). Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. *Re/Views Environ Sci Bio/Technol*, 1, 105-114.
- Manojlović, M., Čabilovski, R. e Bavec, M. (2010). Organic materials: sources of nitrogen in the organic production of lettuce. *Turk. J. Agric. For.*, 34, 163-172.
- Mao, J., Xu, R.K., Li, J.Y. e Li, X.H. (2010). Dicyandiamide enhances liming potential of two legume materials when incubated with an acid Ultisol. *Soil Biol Biochem.*, 42, 1632-1635.
- Mariano, E., Trivelin, P.C., Leite, J.M., Megda, M.X., Otto, R. e Franco, H.C. (2013). Incubation methods for assessing mineralizable nitrogen in soils under sugarcane. *R. Bras. Ci. Solo*, 37, 450-461. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000200016>
- Marôco (2018). *Análise estatística com o SPSS Statistics*. Pêro Pinheiro: Report number.
- Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Scharf, S. e Gans, O. (2007). Environmental monitoring study of veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environ. Pollut.*, 148, 570-579.
- Martins, A., Azevedo, S., Raimundo, F., Carvalho, L. e Madeira, M. (2009). Decomposição de folhada de quatro espécies florestais no Norte de Portugal: Taxa

- de decomposição e evolução da composição estrutural e do teor em nutrientes. *Rev. de Ciências Agrárias*, 32, 1, 223-237.
- Martins, A., Raimundo, F., Borges, O., Linhares, I., Sousa, V., Coutinho, J., Gomes-Laranjo, J. e Madeira, M. (2010). Effects of soil management practices and irrigation on plant water relations and productivity of chestnut stands under Mediterranean conditions. *Plant and soil*, 327, 1, 57-70. [doi:10.1007/s11104-009-0031-0](https://doi.org/10.1007/s11104-009-0031-0)
- Martins, D.A. (2016). Valorização de resíduos da indústria do azeite: análise do potencial da recuperação de antioxidante. Tese de doutoramento. Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Masse, L., Massé, D.I., Beaudette, V. e Muir, M. (2005). Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure. *Transactions of the ASAE*, 48, 1943-1949.
- Masunga, R., Uzokwe, V., Mlay, P., Odeh, I., Singh, A., Buchan, D. e De Neve, S. (2016). Nitrogen mineralization dynamics of different valuable organic amendments commonly used in agriculture. *Applied Soil Ecology*, 101, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2016.01.006>
- Matsumoto, S. e Ae, N. (2004). Characteristics of extractable soil organic nitrogen determined using various chemical solutions and its significance for nitrogen uptake by crops. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 50, 1-9.
- Matsumoto, S., Ae, N. e Yamagata, M. (2000). Extraction of mineralizable organic nitrogen from soils by a neutral phosphate buffer solution. *Soil Biol. Biochem.*, 32, 1293-1299. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00049-3)
- McClellan, K. e Halden, R.U. (2010). Pharmaceuticals and personal care products in achieved U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Res.*, 44, 658-668.
- McTaggart, I.P. e Smith, K.A. (1993). Estimation of potentially mineralisable nitrogen in soil by KCl extraction H. Comparison with soil N uptake in the field. *Plant and Soil* 157, 175-184.
- Mengel, K. e Kirkby, E.A. (2001). *Principles of plant nutrition*. 5th ed. Klumer Academic Publ., 809 pp.
- Menzi, H., Pain, B. e Smith, K. (2002). Solid manure in Europe. Results of a survey by the working group on solid manure of RAMIRAN. In Martinez, J. e Maudet, M.N. (eds). *Proc. 8th International Conference on the FAO ESCORENA Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture*, Rennes, 26-29 maio, 2, pp. 383-399.
- Meyer, D., Ristow, P.L., e Lie, M. (2007). Particle size and nutrient distribution in fresh dairy manure. *Appl. Eng. Agri.*, 23, 113-117.
- Miyazama, K., Murayama, T. (2007). Heterogeneity of neutral phosphate buffer extractable soil organic matter. *Soil Sci. Plant Nutr.* 53, 1-6.
- Miyazawa, K. e Murayama, T. (2007). Heterogeneity of neutral phosphate buffer extractable soil organic matter. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53,1, 1-6, [doi: 10.1111/j.1747-0765.2007.00103.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00103.x)
- Mohanty, M., Reddy, S.K., Probert, M.E., Dalal, R.C., Rao, S.A. e Menzies, N.W. (2011). Modelling N mineralization from green manure and farmyard manure from a laboratory incubation study. *Ecol. Model.*, 222, 719-726.
- Mokolobate, M. S., and R. J. Haynes. 2002. Comparative liming effect of four organic residues applied to an acid soil. *Biology and Fertility of Soils* 35, 79-85.
- Møller, H.B., Lund, I. e Sommer, S.G. (2000). Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresource Technol.*, 74, 223-229. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00016-X)

- Mondini C., Cayuela, M.L., Sinicco, T., Sanchez-Monedero, M.A., Bertolone, E. e Bardi, L. (2008). Soil application of meat and bone meal. Short term effects on mineralization dynamics and soil biochemical and microbiological properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 40, 462–474. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.09.010>
- Mondini, C., Sinicco, T. e Cayuela, M.L. (2010). Mineralization dynamics and biochemical properties following application of organic residues to soil. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, Brisbane, 156-159.
- Montemurro, F., Ciaccia, C., Leogrande, R., Ceglie, F. e Diacono, M. (2015). Suitability of different organic amendments from agro-industrial wastes in organic lettuce crops. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 102, 243-252. doi: 10.1007/s10705-015-9694-5
- Morales-Muñoz, S., Luque-García, J.L. e Luque de Castro, M.D. (2004). Continuous microwave-assisted extraction coupled to derivatization and fluorimetric monitoring for the determination of fluoroquinolone antibacterial agents from soil samples. *J. Chromatogr. A*, 1059, 25-31.
- Mori, A. e Okada, K. (2010). Phosphate buffer-extractable organic nitrogen as an index of soil-N availability for sorghum and pearl millet. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 173, 284-290.
- Morvan, T. (1999) Quantification et modélisation des flux d'azote résultant de l'épandage de lisier. Thèse de doctorat. Université Paris VI, France.
- Morvan, T. e Nicolardot, B. (2003). Decomposition of soluble compounds obtained after fractionation of different animal wastes. In: Hatch, D.J., Chadwick, D.R., Jarvis, S.C., Roker, J.A. (Eds.), *Controlling N flows and losses* (pp. 200–202). 12th nitrogen workshop, University of Exeter (UK). Wageningen, Wageningen Academic Publishers.
- Morvan, T. e Nicolardot, B. (2009). Role of organic fractions on C decomposition and N mineralization of animal wastes in soil. *Biol Fertil Soils*, 45, 477–486. doi: [10.1007/s00374-009-0355-1](https://doi.org/10.1007/s00374-009-0355-1)
- Morvan, T., Dach, J. e Parnaudeau, V. (2001). Relationships between biochemical composition of manures and composts and their carbon and nitrogen transformation in soil. Book of abstracts of the 11th nitrogen workshop, 9–12 September 2001. INRA, Reims, pp 153–154.
- Morvan, T., Nicolardot, B. e Péan, L. (2006). Biochemical composition and kinetics of C and N mineralization of animal wastes: a typological approach. *Biol. Fertil. Soils*, 42, 513-522. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00374-005-0045-6>
- Munyankusi, E., Gupta, S.C., Moncrief, J.F. e Berry, E.C. (1994). Earthworm Macropores and Preferential Transport in a Long-Term Manure Applied Typic Hapludalf. *Journal of Environmental Quality*, 23, 4, 773-784. doi: [10.2134/jeq1994.00472425002300040023x](https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300040023x)
- Murphy, D. V., Macdonald, A. J., Stockdale, E. A., Goulding, K. W. T., Fortune, S., Gaunt, J. L.,Wilmer, W. S. (2000). Soluble organic nitrogen in agricultural soils. *Biol. Fertil. Soils*. 30, 347-387.
- N**
- Nakhone, L.N. e Tabatabai, M.A. (2008). Nitrogen mineralization of leguminous crops in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 171, 231–241. <https://doi.org/10.1002/jpln.200625162>
- Näsholm, T., Kielland, K., Ganeteg, U. (2009). Uptake of organic nitrogen by plants. *New Phytologist*, 182, 31-48. doi: [10.1111/j.1469-8137.2008.02751.x](https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02751.x).

- Nayyar, A., Bijay, S., Yadvinder, S. (2006). Nitrogen-supplying capacity of soils for rice and wheat and nitrogen availability indices in soils of northwest India. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37, 961–976. <https://doi.org/10.1080/00103620600583984>
- Neto, C., Carranca, C., de Varennes, A., Clemente, J. e Sobreiro, J. (2007). Decomposição *in situ* de folhas senescentes de pereira (*Pyrus communis* L. cv. Rocha). *Rev. de Ciências Agrárias*, 30, 2, 131-143.
- Nicolardot, B., Recous, S. e Mary, B. (2001). Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C:N ratio of the residues. *Plant and Soil* 228, 83-103. doi: 10.1023/A:1004813801728
- Nieder, R. e Benbi, D.K. (2008). Carbon and nitrogen in the terrestrial environment. Switzerland: Springer.
- Nireesha, G.R., Divya, L., Sowmya, C., Venkateshan, N., Babu, M.N. e Lavakumar, V. (2013). Lyophilization/Freeze Drying - An Review. *International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences*, 3, 4, 87-98.
- Nottingham, A.T., Griffiths, H., Chamberlain, P.M., Stott, A.W. e Tanner, E.V.J. (2009). Soil priming by sugar and leaf-litter substrates: A link to microbial groups. *Appl. Soil Ecol.*, 42, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2009.03.003>

Q

- Obriot, F., Stauffer, M., Goubard, Y., Cheviron, N., Peres, G., eden, M.,...Houot, S. (2016). Multi-criteria indices to evaluate the effects of repeated organic amendment applications on soil and crop quality. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 231, 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.004>
- Oenema, O., Bannink, A., Sommer, S.G., van Groenigen, J.W. e Velthof, G.(2008). Gaseous nitrogen emission from livestock farming system. In Hatfield, J.L e Follet, R.F. (Eds.), *Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management* (pp. 395-443). Amsterdam: Elsevier.
- OIV, 2017. 2017 World Vitiviniculture Situation, OIV Statistical Report on World Vitiviniculture. *Site disponível*: <http://www.oiv.int/public/medias/5479/oiv-en-bilan-2017.pdf>. Consultado em 7 de dezembro de 2018.

P

- Pain, B. e Menzi, H. (2003). Glossary of terms on livestock manure management. Ramiran. Disponível em: <http://www.ramiran.net/DOC/Glossary2003.pdf>
- Palm, C.A., Gachengo, C.N., Delve, R.J., Cadisch, G. e Giller, K.E. (2001a). Organic inputs for soil fertility management in tropical agroecosystems: application of an organic resource database. *Agric., Ecosyt. And Environm.*, 83, 27-42.
- Palm, C.A., Giller, K.E., Mafongoya, P.L. e Swift, M.J. Management of organic matter in the tropics: translating theory into practice. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 61, 63–75. <https://doi.org/10.1023/A:1013318210809>
- Pansu, M., Thuriès, L., Larré-Larrouya, M.C. e Bottner, P. (2003). Predicting N transformations from organic inputs in soil in relation to incubation time and biochemical composition. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 353–363. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00285-7](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00285-7)
- Parnaudeau, V., Nicolardot, B. e Pages, J. (2004). Relevance of organic matter fractions as predictors of wastewater sludge mineralization in soil, *J. Environ. Qual.* 33, 1885-1894.
- Parnaudeau, V., Nicolardot, B., Robert, P., Alavoine, G., Pages, J. e Duchiron, F. (2006). Organic matter characteristics of food processing industry wastewaters affecting their C and N mineralization in soil incubation. *Bioresour. Technol.*, 97, 1284-1295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.023>

- Patrick Jr, W.H. (1982). Nitrogen transformations in submerged soils. In: F.J Stevenson (Ed.), Nitrogen in Agricultural Soils. American Society of Agronomy (pp. 449-465). Madison, WI.
- Paul, J. W. e Beauchamp, E. G. (1995). Availability of manure slurry ammonium for corn using N¹⁵-labelled (NH₄)₂SO₄. Can. J. Soil Sci. 75, 35–42.
- Peacock, A.D., Mullen, M.D., Ringelberg, D.B., Tyler, D.D., Hedrick, D.B., Gale, P.M., White, D.C. (2001). Soil microbial community responses to dairy manure or ammonium nitrate applications. Geoderma, 266, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.11.032>
- Perdigão, A., Pereira, J., Moreira, N., Trindade, H. e Coutinho, J. (2017). Carbon and nitrogen mineralisation from green manures as alternative nitrogen sources in Mediterranean farming. Archives of Agronomy and Soil Science, 63, 11, 1546-1555. <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1294754>
- Pereira, A., Rodrigues, M. A. E Arrobas, M. (2009). Avaliação da libertação de azoto a partir de correctivos orgânicos utilizando membranas de troca aniónica e um medidor de clorofila SPAD-502. Revista de Ciências Agrárias, 32, 27-39.
- Pereira, J.L. (2005). Manipulação de efluentes de bovinicultura: pré-tratamento e aplicação ao solo. Tese de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Petersen, S.O., Dorno, N., Lindholm, S., Feilberg, A. e Eriksen, J. (2013). Emissions of CH₄, N₂O, NH₃ and odorants from pig slurry during winter and summer storage. Nutr. Cycl. Agroecosys., 95, 103-113. <https://doi.org/10.1007/s10705-013-9551-3>
- Petersen, S.O., Sommer, S.G., Béline, F., Burton, C., Dach, J., Dourmad, J.Y., Leip, A., Misselbrook, T., Nicholson, F., Poulsen, H.D., Provol, G., Sørensen, P., Vinneras, B., Weiske, A., Bernal, M.P., Böhm, R., Juhász, C., Mihelc, R., Martinez, J. (2007). Recycling of livestock wastes and other residues – a whole farm perspective. Livest. Prod. Sci., 112, 180-191.
- Pinto, R., Brito, L.M. e Coutinho, J. (2017). Organic production of horticultural crops with green manure, composted farmyard manure and organic fertilizer. Biological Agriculture & Horticulture, 33, 4, 269-284. <https://doi.org/10.1080/01448765.2017.1347521>
- Plaza, C., J. García-Gil, and A. Polo. (2005). Dynamics and model fitting of nitrogen transformations in pig slurry amended soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36, 2137-2152. <https://doi.org/10.1080/00103620500194668>
- Poulsen, H.D., Børsting, C.F., Rom, H.B. e Sommer, S.G. (2001). Standard values of nitrogen, phosphorus and potassium in animal manure, DJFRapport36, Ministry of Food, Agriculture and Fisheries, Danish Institute of Agricultural Sciences, Tjele.
- Powlson, D.S., Glendinning, M.J., Coleman, K. e Whitmore, A.P. (2011b). Implications for soil properties of removing cereal straw – results from long-term studies. Agronomy Journal, Vol. 103, 1, 279-287. [doi:10.2134/agronj2010.0146s](https://doi.org/10.2134/agronj2010.0146s)
- Powlson, D.S., Whitmore, A.P. e Goulding, K.W.T. (2011a). Soil carbon sequestration to mitigate climate change: a critical re-examination to identify the true and the false. European Journal of Soil Science, 62, 42-55. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01342.x>

Q

- Qian, P. e Schoenau, J. J. (2002). Practical applications of ion Exchange resins in agricultural and environmental soil research. Can. J. of Soil Sci., 82, 9-21.
- Qian, P. e Schoenau, J. J. (2005). Use of Ion-Exchange Membrane to Assess Nitrogen-Supply Power of Soils. J. of Plant Nutrition, 28, 12, 2193-2200.
- Qian, P. e Schoenau, J.J. (1995). Assessing nitrogen mineralization from soil organic matter using anion exchange membranes. Fertilizer Research, 40, 143-148 pp.

- Qiu, S-J., Peng, P-Q., Li, L., He, P., Liu, Q., Wu, J-S., Christies, P., Ju, X-T. (2012). Effects of applied urea and straw on various nitrogen fractions in two Chinese paddy soils with differing clay mineralogy. *Biology and Fertility of Soils*, 48, 161-172. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0613-x>
- Quemada, M. e Cabrera, M.L. (1995). CERES-N Model Predictions of nitrogen mineralized from cover crop residues, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 59, 1059-1065.
- R**
- Raiesi, F. (2006). Carbon and N mineralization as affected by soil cultivation and crop residue in a calcareous wetland ecosystem in Central Iran. *Agri. Ecosyst. Environ.* 112, 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.07.002>
- Rees, R.M. (1989). Measurement of nitrogen mineralization in soil incubations. In J.A. Hansen e K. Henriksen (Eds.), *Nitrogen in organic wastes applied to soils* (pp.381). London: Academic Press.
- Ren, T., Wang, J., Chen, Q., Zhang, F. e Lu, S. The Effects of Manure and Nitrogen Fertilizer Applications on Soil Organic Carbon and Nitrogen in a High-Input Cropping System. *PLoS ONE*, 9,5. [doi:10.1371/journal.pone.0097732](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0097732)
- Rigby, H., Bradley, O.C., Pritchard, D.L., Meehan, B., Beshah, F., Smith, S.R. e Porter, N.A. (2016). A critical review of nitrogen mineralization in biosolids-amended soil, the associated fertilizer value for crop production and potential for emissions to the environment. *Science of The Total Environment*, 541, 15, 1310-1338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.089>
- Rinkes, Z., DeForest, J., Grandy, A.S., Moorhead, D.L., Weintraub, M.N. (2014). Interactions between leaf litter quality, particle size, and microbial community during the earliest stage of decay. *Biogeochemistry*, 117, 153-168. [doi: 10.1007/s10533-013-9872-y](https://doi.org/10.1007/s10533-013-9872-y)
- Rochester, I.J., Constable, G.A. e MacLeod, D.A. (1991). Ammonia loss from soil during incubation and drying. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22:13-14, 1325-1334.
- Rodrigues, M. A., 2000. Gestão do azoto na cultura da batata: estabelecimento de indicadores do estado nutritivo das plantas e da disponibilidade de azoto no solo. Tese de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal.
- Rodrigues, M.A., Pereira, A., Cabanas, J.E., Dias, L., Pires, J. e Arrobas, M. (2006). Crops use-efficiency of nitrogen from manures permitted in organic farming. *Europ. J. Agronomy*, 25, 328-335.
- Rodrigues, P.M.F. (2018). Influência da temperatura de armazenamento na idade fisiológica da batata-semente. Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal.
- Roig, A., Cayuela, M.L. e Sánchez-Monedero, M.A. (2005). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26: 960-969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Ronzon, T. e Piotrowski, S. (2017). Industry Report: Are Primary Agricultural Residues Promising Feedstock for the European Bioeconomy? *Industrial Biotech.*, 13, 3, 113-127. [doi: 10.1089/ind.2017.29078.tro](https://doi.org/10.1089/ind.2017.29078.tro)
- Ros, G. H., Temminghoff, E. J. M. e Hoffland, E. (2011). Nitrogen mineralization: a review and meta-analysis of the predictive value of soil tests. *European Journal of Soil Sciences*, 62, 162-173.

S

- Safarzadeh, S., Yasrebi, J. e Karimian, N. (2010). Comparison of Chemical Methods for Assessing Nitrogen Mineralization in Two Calcareous Soils Treated with Organic Materials. *Commun. in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 7, 878-886. <https://doi.org/10.1080/00103621003592382>
- Sainju, U.M., Whitehead, W.F., Sing, B.P. e Wang, S. (2006). Tillage, cover crops, and nitrogen fertilization effects on soil nitrogen and cotton and sorghum yields. *European Journal of Agronomy* 25, 372-382.
- Santos, J.Q. (2015). *Fertilização: Fundamentos da utilização dos adubos e corretivos*. Lisboa, Portugal: Publindústria, Edições Técnicas.
- Sarrantonio, M. (2003). Soil response to surface-applied residues of varying carbon-nitrogen ratios. *Biology and fertility of soils*, 37, 3, 175-183. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0577-y>
- Schmidt, E.L. (1982). Nitrification in soil. In *Nitrogen in Agricultural Soils*. F.J. Stevenson (ed.), *Agronomy Monograph* 22, Madison, Wisconsin, USA, 253-288.
- Schomberg, H.H., Wietholter, S., Griffin, T.S., Reeves, D.W., Cabrera, M.L., Fisher, D.S.. ... Tyler, D.D. (2009). Assessing Indices for Predicting Potential Nitrogen Mineralization in Soils under Different Management Systems 1 Formerly at USDA-ARS, New England Plant, Soil and Water Res. Lab., Orono, ME 04469. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 1575-1586. [doi:10.2136/sssaj2008.0303](https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0303)
- Schoumans, O.F., Bouraoui, F., Kabbe, C., Oenema, O., van Dijk, K.C. (2015). Phosphorus management in Europe in a changing world. *Ambio* 44, 180–192. [doi:10.1007/s13280-014-0613-9](https://doi.org/10.1007/s13280-014-0613-9)
- Searle, S. e Malins, C. (2013). Availability of cellulosic residues and wastes in the EU. International Council on Clean Transportation. Disponível em: <https://www.theicct.org/publications/availability-cellulosic-residues-and-wastes-eu>
- Semiring, H., Johnson, G. V. e Raun, W. R. (1998). Extractable nitrogen using hot potassium chloride as a mineralization potential index. *J. of Plant Nutr.* 21,6, 1253-1271.
- Serna, M. D. e Pomares, F. (1992). Indexes of assessing N availability in sewage sludges. *Plant Soil* 139, 1, 15-21.
- Sharifi, M., Zebarth, B.J., Burton, D.L., Grant, C.A. e Cooper, J.M. (2007). Evaluation of some indices of potentially mineralizable nitrogen in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:1233-1239. [doi:10.2136/sssaj2006.0265](https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0265)
- Singh, U., Giller, K.E., Palm, C.A., Ladha, J.K. e Breman, H. (2001). Synchronizing N Release from Organic Residues: Opportunities for Integrated Management of N. *Nitrogen Conference on Science and Policy TheScientificWorld* ,1, S2, 880-886. [doi:10.1100/tsw.2001.361](https://doi.org/10.1100/tsw.2001.361)
- Skogley, E. O. e Dobermann, A. (1996). Synthetic Ion-Exchange Resins: Soil and Environmental Studies. *Journal of Environmental Quality*, 25, 13-24.
- Smith, K. A. e Li, S. (1993). Estimation of potentially mineralizable nitrogen in soil by KCl extraction. 1. Comparison with pot experiments. *Plant Soil* 157, 2, 167-174.
- Snider, D.M., Wagner-Riddle, C. e Spoelstra, J. (2017). Stable Isotopes Reveal Rapid Cycling of Soil Nitrogen after Manure Application. *J. Environ. Qual.* 46, 261-271. [doi:10.2134/jeq2016.07.0253](https://doi.org/10.2134/jeq2016.07.0253)
- Sørensen, J.T., Edwards, S., Noordhuizen, J., Gunnarsson, S. (2006). Animal production systems in the industrialized world. *Rev. Sci. Tech.* Aug, 25, 2, 493-403.
- Soumaré, M., Demeyer, A., Tack, F.M.G., Verloo, M.G. (2002). Chemical characteristics of Malian and Belgian solid waste composts. *Bioresour. Technol.*, 81, 97–101. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00125-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00125-0)

- Sousa, J. R., 2011. Decomposição da Matéria Orgânica e Fluxos de Mineralização e Lixiviação de N em incubações *in-situ* de Resíduos Orgânicos Aplicados ao Solo. Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal.
- Sousa, J. R., Cabral, F. e Coutinho, J. (2010). Assessment of N mineralization and N leaching in soil using a new *in-situ* incubation method. Proceedings of the 14th Ramiran International Conference. Lisboa, 726-730.
- Sousa, J.R., Cabral, F. e Coutinho, J. (2016). Assessment of N Mineralization and N Leaching in Soil Using a New *in situ* Incubation Method. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 47, 19, 2157-2167. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1208751>
- Stanford, G. (1982). Assessment of soil nitrogen availability. In F. Stevenson (ed.), Nitrogen in Agricultural Soils 22 (pp.651-688). Madison: ASA-CSSA-SSSA.
- Stanford, G. e Smith, J. (1976). Estimating potentially mineralizable soil nitrogen from a chemical index of soil nitrogen availability. Soil Sci., 122, 2, 71-76.
- Stanford, G. e Smith, S.J. (1972). Nitrogen mineralization potential of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 109, 190-196. [doi:10.2136/sssaj1972.03615995003600030029x](https://doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600030029x)
- Stein, L.Y. e Klotz, M.G. (2016). The nitrogen cycle. Current Biology, 26, 3, 94-98.
- Stumpe, B., Werner, S., Jung, R., Heinze, S., Jüschke, E., Strippel, C. e Marschner, B. (2012). Organic carbon dynamics and enzyme activities in agricultural soils amended with biogas slurry, liquid manure and sewage sludge. Agricultural Sciences, 3, 1, 104-113. [doi:10.4236/as.2012.31014](https://doi.org/10.4236/as.2012.31014)
- Subler, S., Blair, J.M. e Edwards, C.A. (1995). Using anion-exchange membranes to measure soil nitrate availability and net nitrification. Soil Biol. Biochem., 27, 7, 911-917.
- Sutton, M.A., Howard, C.M., Erisman, J.W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., Grinsven, H e Grizzetti, B. (2011). The European Nitrogen Assessment, Sources, Effects and Policy Perspectives. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511976988>
- Suzuki, K., Matsunaga, R., Hayashi, K., Matsumoto, N., Tobita, S., Okada, K. (2008). Applicability of phosphate buffer extractable organic nitrogen as an indicator of available nitrogen in the sandy soils of the Sahel zone of Niger, West Africa. Soil Sci. Plant Nutr. 54, 449-458. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00248.x>
- T**
- Tagliavini, M., Tonon, G., Scandellari, F., Quiñones, A., Palmieri, S., Menarbin, G., Gioacchini, P. e Masia, A. (2007). Nutrient recycling during the decomposition of apple leaves (*Malus domestica*) and mowed grasses in an orchard. Agriculture, Ecosystems and Environment, 118, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.05.018>
- Tammeorg, P., Simojoki, A., Makela, P., Stoddard, F.L., Alakukku, L. e Helenius, J. (2014). Short-term effects of biochar on soil properties and wheat yield formation with meat bone meal and inorganic fertiliser on a boreal loamy sand. Agriculture, Ecosystems and Environment, 191, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.01.007>
- Taylor, B.R., Parkinson, D. e Parsons, W.F.J. (1989). Nitrogen and lignin content as predictors of litter decay rates: a microcosm test. Ecology 70:97-104.
- Tejada, M., Gonzalez, J.L., García-Martínez, A.M. e Parrado, J. (2008). Effects of different green manures on soil biological properties and maize yield. Bioresource Technology, 99, 1758-1767. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.052>
- Thibauudeau, S. (1997). Fumier solide ou liquide: quelle est la différence?. En Soil/Fumier, 18, 32-35.

- Thomas, B.W., Sharifi, M., Whalen, J.K. e Chantigny, M.H. (2015). Mineralizable Nitrogen Responds Differently to Manure Type in Contrasting Soil Textures. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 79, 1396-1405. [doi:10.2136/sssaj2015.03.0124](https://doi.org/10.2136/sssaj2015.03.0124)
- Thuriès, L., Pansu, M., Larre-Larrouy, M.C. e Feller, C. (2002). Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in a sandy soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 34, 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00178-X](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00178-X)
- Tokarski, D., Kučerík, J., Kalbitz, K., Demyan, M.S., Barkusky, I., Ruehlmann, J. e Siewert, C. (2018). Contribution of organic amendments to soil organic matter detected by thermogravimetry. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 181, 664–674. [doi:10.1002/jpln.201700537](https://doi.org/10.1002/jpln.201700537)
- Toledo, M, Siles, J.A., Gutiérrez, M.C. e Martín, M.A. (2018). Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: influence of the operational variables on the odorous impact. *Waste Manage.*, 76, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.042>
- Triberti, L., Nastri, A. e Baldoni, G. (2016). Long-term effects of crop rotation, manure and mineral fertilisation on carbon sequestration and soil fertility. *European Journal of Agronomy*, 74, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2015.11.024>
- Trinsoutrot, I., Recous, S., Bentz, B. Linères, M., Chèneby, D. e Nicorladot, B. (2000). Biochemical Quality of Crop Residues and Carbon and Nitrogen Mineralization Kinetics under Nonlimiting Nitrogen Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 918-926. [doi:10.2136/sssaj2000.643918x](https://doi.org/10.2136/sssaj2000.643918x)
- Turmel, M.S., Speratti, A., Baudron, F., Verhulst, N. e Govaerts, B. (2015). Crop residue management and soil health: A systems analysis. *Agricultural Systems*, 134, 6-16. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2014.05.009>
- Tusneem, M.E., Patrick, W.H. Jr. (1971). Nitrogen transformations in waterlogged soil. In: *Bulletin of Louisiana State University Agricultural Experiment Station*. Baton Rouge, LA.
- U**
- UE (2000). Council decision (EC) N. 2000/766 of 4 December 2000 concerning certain protection measures with regard to transmissible spongiform encephalopathies and the feeding of animal protein. *Official Journal of the European Communities*, 07.12.2000 (L 306/32).
- V**
- Vahdat, E., Nourbakhsh, F., e Basiri, M. (2011). Lignin content of range plant residues controls N mineralization in soil, *Eur. J. Soil Biol.*, 47, 243–246. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2011.05.001>
- Van Kessel, J.S. e Reeves III, J.B. (2002). Nitrogen mineralization potential of dairy manures and its relationship to composition. *Biol. Fert. Soils*, 36, 118-123.
- Van Reeuwijk, L.P. (2002). *Procedures for Soil Analysis*. Wageningen, The Netherlands: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Van Soest, P.J. e Wine, R.H. (1967). Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. off Anal. Chem.*, 50, 50-55.
- Vanlauwe, B., Gachengo, C., Sheperd, K., Barrios, E., Cadissch, G. e Palm, C.A. (2005). Laboratory Validation of a Resource Quality-Based Conceptual Framework for Organic Matter Management. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69, 1135-1145.
- Varennes, A. (2006). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Lisboa, Portugal: Escolar Editora.
- Velthof, G., Schoumans, O., Zwart, K., Oenema, O. (2014). *Fertilisers from Processed Manure*. Creation of the UK Nutrient Platform.

Vigil, M.F. e Kissel, D.E. (1991). Equations for estimating the amount of nitrogen mineralized from crop residues. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, 55, 757-761.

W

Wang W. J., Smith, C. J., P. M., Chalk e D., Chen (2001a). Evaluating chemical and physical indices of nitrogen mineralisation capacity with an unequivocal reference. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 368–376.

Wang, W. J., Chalk, P. M., Chen, D. e Smith, C. J. (2001b). Nitrogen mineralisation, immobilisation and loss, and their role in determining differences in net nitrogen production during waterlogged and aerobic incubation of soils. *Soil Biol. & Bioch.*, 33, 1305-1315.

Wang, W.J., C.J. Smith, and D. Chen. (2003). Towards a standardized procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. *Biol. Fertil. Soils* 37, 362–374. [doi:10.1007/s00374-003-0604-7](https://doi.org/10.1007/s00374-003-0604-7)

Waring, S.A. e Bremner, J.M. (1964). Ammonium production in soil under waterlogged conditions as an index of nitrogen availability. *Nature*, 201, 951-952.

Watanabe, S. e Yoshikawa, H. (2007). Characterization of neutral phosphate buffer extractable soil organic matter by electrophoresis and fractionation using ultrafiltration. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 650-656. [doi: 10.1111/j.1747-0765.2007.00188.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00188.x)

Webb, J., Sørensen, P., Velthof, G., Amon, B., Pinto, M., Rodhe, L., Salomon, E., Hutchings, N., Burczyk, P. e Reid, J. (2012). Study on variation of manure N efficiency throughout Europe (Final report), AEA Technology plc.

Wesseling, J.G., Stoof, C.R., Ritsema, C.J., Oostindie, K., Dekker, L.W. (2009). The effect of soil texture and organic amendment on the hydrological behaviour of coarse-textured soils. *Soil Use and Management* 25, 274-283. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00224.x>

Westerman, P.W. e Bicudo, J.R. (2005). Management considerations for organic waste use in agriculture. *Bioresource Technology* 96, 215-221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.011>

Whalen, J.K. (2014). Managing soil biota-mediated decomposition and nutrient mineralization in sustainable agroecosystems. *Adv. Agri.*, 2014, 1-13. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/384604>

Whalen, J.K., Chang, C. e Olson, B.M. (2001). Nitrogen and phosphorus mineralization potentials of soils receiving repeated annual cattle manure applications. *Biology and Fertility of Soils*, 34, 5, 334–341.

White, J.G., Dodd, R. e Walters, R. (2018). Biosolids Type, Rate, and Receiving Soil Affect Anaerobic Incubation Nitrogen Availability Coefficients. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 82, 1290-1300. doi:10.2136/sssaj2018.06.0219

Whitehead, D.C. (1981). An improved chemical extraction method for predicting the supply of available nitrogen. *J. Sci. Food Agri.*, 32, 359-365.

Wickings, K., Grandy, S.A., Reed, S.C. e Cleveland, C.C. (2012). The origin of litter chemical complexity during decomposition. *Ecol. Letters*, 15, 1180-1188.

Wu, J., Brookes, P.C., e Jenkinson, D.S. (1993). Formation and destruction of microbial biomass during decomposition of glucose and ryegrass in soil. *Soil Biol. Biochem.*, 25, 1435-1441.

X

Xiao, K., Yu, L., Xu, J., Brookes, P. (2014). pH, nitrogen mineralization, and KCl-extractable aluminum as affected by initial soil pH and rate of vetch residue application: results from a laboratory study. *J Soils Sediments*, 14, 1513-1525 [doi: 10.1007/s11368-014-0909-1](https://doi.org/10.1007/s11368-014-0909-1)

Y

- Yagi, R., Ferreira, M. E., Cruz, M. C. P. e Barbosa, J. C. (2009). Mineralização potencial e líquida de nitrogênio em solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 33, 385-394.
- Yan, F., Schubert, S. e Mengel, K. (1996). Soil pH changes during legume growth and application of plant material. *Biol Fertil Soils* 23,236-242.
- Yazdanpanah, N., Mahmoodabadi, M e Cerdà, A. (2016). The impact of organic amendments on soil hydrology, structure and microbial respiration in semiarid lands. *Geoderma*, 266, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.11.032>

Z

- Zhang, Q.C., Shamsi, I.H., Xu, D.T., Wang, G.H., Lin, X.Y., Jilani, G., Hussain, N., Chaudhry, A.N. (2012). Chemical fertilizer and organic manure inputs in soil exhibit a vice versa pattern of microbial community structure. *Applied Soil Ecology*, 57, 1-8.
- Zhang, W., Wang, X., Wang, S. (2013). Addition of external organic carbon and native soil organic carbon decomposition: a meta analysis. *PLoS One*, 8, 2, e54779. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0054779>
- Zhao, L., Dong, Y.H. e Wang, H. (2010). Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Science of the Total Environment*, 408, 1069–1075.
- Zhen, Z., Liu, H., Wang, N., Guo, L., Meng, J., Ding, N.,Jiang, G. (2014). Effects of Manure Compost Application on Soil Microbial Community Diversity and Soil Microenvironments in a Temperate Cropland in China. *PLoS ONE* 9, 10: e108555. [doi:10.1371/journal.pone.0108555](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108555)
- Zucconi, F. e Bertoldi, M. (1987). Composts specifications for the production and characterization of composts from municipal solid waste. In M. de Bertoldi, M. P. Ferranti, P. L'Hermite, F. Zucconi (eds), *Compost: Quality and Use* (pp. 30-50). London: Elsevier Applied Science.

ANEXOS

Quadro A.1 – Matriz de correlação de Pearson das características químicas e bioquímicas dos resíduos estudados.

		MO	pH	CE	Ctotal	Corg	Ntotal	Norg	NH4	NO3	CCEL	CEL	HEM	LEN
MO	Correlação de Pearson	1	-,461*	,155	,929**	,913**	,076	,086	,030	-,227	,262	,673**	,192	,257
	Sig. (2 extremidades)		,014	,432	,000	,000	,700	,665	,881	,265	,177	,000	,328	,187
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
pH	Correlação de Pearson	-,461*	1	,219	-,451*	-,409*	-,009	-,031	,088	,214	-,457*	-,161	-,124	-,058
	Sig. (2 extremidades)	,014		,262	,016	,031	,964	,876	,658	,294	,014	,412	,529	,769
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
CE	Correlação de Pearson	,155	,219	1	,097	,065	,326	,238	,578**	,336	,195	,019	,159	-,060
	Sig. (2 extremidades)	,432	,262		,625	,741	,091	,223	,001	,094	,321	,923	,420	,761
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
Ctotal	Correlação de Pearson	,929**	-,451*	,097	1	,982**	,165	,180	,020	-,272	,109	,636**	,242	,365
	Sig. (2 extremidades)	,000	,016	,625		,000	,400	,358	,921	,179	,581	,000	,215	,056
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
Corg	Correlação de Pearson	,913**	-,409*	,065	,982**	1	,149	,161	,022	-,236	,052	,590**	,229	,436*
	Sig. (2 extremidades)	,000	,031	,741	,000		,450	,413	,913	,247	,794	,001	,240	,020
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
Ntotal	Correlação de Pearson	,076	-,009	,326	,165	,149	1	,990**	,288	,019	,043	-,332	,757**	-,268
	Sig. (2 extremidades)	,700	,964	,091	,400	,450		,000	,137	,927	,826	,084	,000	,167
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
Norg	Correlação de Pearson	,086	-,031	,238	,180	,161	,990**	1	,156	-,017	,053	-,326	,774**	-,259
	Sig. (2 extremidades)	,665	,876	,223	,358	,413	,000		,429	,933	,788	,091	,000	,183
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
NH4	Correlação de Pearson	,030	,088	,578**	,020	,022	,288	,156	1	-,090	-,044	-,072	,136	-,155
	Sig. (2 extremidades)	,881	,658	,001	,921	,913	,137	,429		,663	,823	,715	,491	,430
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
NO3	Correlação de Pearson	-,227	,214	,336	-,272	-,236	,019	-,017	-,090	1	-,039	-,123	-,225	,081
	Sig. (2 extremidades)	,265	,294	,094	,179	,247	,927	,933	,663		,851	,549	,269	,693
	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
CCEL	Correlação de Pearson	,262	-,457*	,195	,109	,052	,043	,053	-,044	-,039	1	-,154	-,031	-,235
	Sig. (2 extremidades)	,177	,014	,321	,581	,794	,826	,788	,823	,851		,433	,875	,228
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
CEL	Correlação de Pearson	,673**	-,161	,019	,636**	,590**	-,332	-,326	-,072	-,123	-,154	1	-,212	,190
	Sig. (2 extremidades)	,000	,412	,923	,000	,001	,084	,091	,715	,549	,433		,278	,332
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
HEM	Correlação de Pearson	,192	-,124	,159	,242	,229	,757**	,774**	,136	-,225	-,031	-,212	1	-,292
	Sig. (2 extremidades)	,328	,529	,420	,215	,240	,000	,000	,491	,269	,875	,278		,131
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28
LEN	Correlação de Pearson	,257	-,058	-,060	,365	,436*	-,268	-,259	-,155	,081	-,235	,190	-,292	1
	Sig. (2 extremidades)	,187	,769	,761	,056	,020	,167	,183	,430	,693	,228	,332	,131	
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28

*. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

Quadro A.2 – Quantidades médias de azoto e de carbono extraídas dos resíduos, com KCl 2M a frio e a 100°C durante 4 horas. NH4 – N amoniacal; Nsol – N solúvel; Norg – N orgânico; C – carbono; ΔN_{hidr} – acréscimo de N hidrolisado; ΔC – acréscimo de C; $\Delta(C/N_{\text{hidr}})$ – acréscimo da razão C/N; F e Q correspondem às extrações a frio e a 100°C.

Resíduos	NH4_F	NH4_Q	Nsol_F	Nsol_Q	Norg_F	Norg_Q	$\Delta N_{\text{hidr_Q}}$	C_F	C_Q	ΔC_Q	$\Delta(C/N_{\text{hidr}})Q$
g N kg ⁻¹											
EV	0,37	0,81	1,88	4,78	1,50	3,93	2,90	15,83	86,13	70,30	24,24
EBT	0,44	0,81	4,01	5,34	0,91	1,73	1,33	10,97	26,31	15,34	11,53
ECA	0,33	0,59	2,65	3,49	2,30	2,89	0,84	22,44	36,93	14,49	17,25
EOV	0,36	1,09	2,77	4,94	2,14	3,55	2,17	19,05	35,80	16,75	7,72
ECV	0,85	1,35	2,56	3,27	1,41	1,76	1,03	11,01	34,18	23,16	32,62
DP	2,23	4,48	4,43	12,13	2,20	7,63	7,69	15,01	43,96	28,95	3,76
FSP	1,13	3,46	1,75	4,93	0,59	1,43	3,19	3,52	29,64	26,12	8,21
FSB	0,24	0,92	0,88	2,71	0,64	1,78	1,83	5,65	55,29	49,65	27,13
CHP	12,95	14,85	14,04	15,98	1,08	1,85	2,35	33,74	52,35	18,60	9,59
REC	0,04	0,20	1,45	2,97	1,04	2,41	1,52	12,28	39,61	27,33	17,98
REM	0,07	0,28	0,46	1,77	0,40	1,49	1,31	12,36	101,42	89,06	67,98
REB	0,15	0,26	1,83	4,14	0,06	1,25	2,30	12,34	42,13	29,78	12,89
FOM	0,03	0,13	0,49	4,49	0,45	4,35	4,00	33,93	41,07	7,14	1,79
FOL	0,04	0,16	5,27	5,57	5,05	5,19	1,03	89,34	128,78	39,44	131,47
FOC	0,02	0,13	0,43	1,52	0,39	1,35	1,09	22,49	98,68	76,18	69,89
FOO	0,19	0,34	0,74	1,77	0,70	1,61	1,02	96,95	114,35	17,40	16,89
SIL	0,04	0,12	7,76	10,32	7,27	8,64	2,56	55,99	125,58	69,59	27,18
SIT	0,19	0,98	7,47	8,24	7,25	7,22	0,77	69,20	97,38	28,19	36,61
SIC	0,22	0,69	5,51	6,50	5,05	5,59	1,85	61,45	105,84	44,39	44,84
SIA	0,25	1,43	2,11	3,05	2,05	2,90	0,94	83,23	137,64	54,42	57,89
SIE	0,08	0,40	2,94	4,26	2,66	3,64	1,32	47,44	91,42	43,98	33,32
FCO	0,04	0,38	13,27	30,13	13,22	29,74	16,87	52,72	131,95	79,22	4,70
ENV	0,16	0,39	0,06	1,27	0,05	1,10	1,21	1,35	60,14	58,79	48,59
BAE	0,01	0,16	0,80	2,51	0,60	2,04	1,72	25,51	73,27	47,76	27,93
CRSU1	0,06	0,22	0,95	3,11	0,89	2,87	2,15	5,77	20,51	14,74	6,82
CRSU2	0,14	0,56	2,10	5,60	1,95	5,03	3,50	13,44	38,49	25,04	7,15
CFSB1	0,04	0,14	1,45	1,93	0,29	0,53	0,48	3,99	9,85	5,86	12,21
CFSB2	0,02	0,18	0,56	1,49	0,53	1,30	0,93	7,33	17,94	10,61	11,41

Quadro A.3 – Correlações entre os parâmetros determinados com o KCl 2M a frio e a quente.

		NH4 F	NH4 Q	No F	No Q	Ns F	Ns Q	Δ Nhíd Q	C F	C Q	ΔC Q	C/N F	C/N Q	Δ C/N Q
NH4_F	Correlação de Pearson	1	,983**	-,084	-,074	,598**	,372	,039	-,018	-,120	-,177	-,027	,598**	-,179
	Sig. (2 extremidades)		,000	,671	,709	,001	,051	,843	,927	,543	,367	,893	,001	,361
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
NH4_Q	Correlação de Pearson	,983**	1	-,054	-,047	,607**	,404*	,086	-,043	-,136	-,174	-,073	,528**	-,217
	Sig. (2 extremidades)	,000		,785	,812	,001	,033	,663	,827	,490	,376	,712	,004	,267
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
No_F	Correlação de Pearson	-,084	-,054	1	,899**	,732**	,788**	,628**	,519**	,583**	,353	-,284	-,343	-,052
	Sig. (2 extremidades)	,671	,785		,000	,000	,000	,000	,005	,001	,066	,144	,074	,792
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
No_Q	Correlação de Pearson	-,074	-,047	,899**	1	,656**	,887**	,895**	,309	,440*	,363	-,209	-,342	-,206
	Sig. (2 extremidades)	,709	,812	,000		,000	,000	,000	,109	,019	,058	,285	,074	,293
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Ns_F	Correlação de Pearson	,598**	,607**	,732**	,656**	1	,883**	,518**	,373	,340	,122	-,193	,107	-,199
	Sig. (2 extremidades)	,001	,001	,000	,000		,000	,005	,050	,076	,535	,324	,587	,310
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Ns_Q	Correlação de Pearson	,372	,404*	,788**	,887**	,883**	1	,859**	,238	,306	,226	-,172	-,088	-,318
	Sig. (2 extremidades)	,051	,033	,000	,000	,000		,000	,224	,113	,247	,382	,655	,099
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
ΔNhíd_Q	Correlação de Pearson	,039	,086	,628**	,895**	,518**	,859**	1	,016	,177	,274	-,101	-,269	-,366
	Sig. (2 extremidades)	,843	,663	,000	,000	,005	,000		,934	,367	,158	,610	,166	,056
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
C_F	Correlação de Pearson	-,018	-,043	,519**	,309	,373	,238	,016	1	,802**	,146	,121	,145	,201
	Sig. (2 extremidades)	,927	,827	,005	,109	,050	,224	,934		,000	,458	,538	,461	,306
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
C_Q	Correlação de Pearson	-,120	-,136	,583**	,440*	,340	,306	,177	,802**	1	,708**	,040	,249	,509**
	Sig. (2 extremidades)	,543	,490	,001	,019	,076	,113	,367	,000		,000	,842	,201	,006
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
ΔC_Q	Correlação de Pearson	-,177	-,174	,353	,363	,122	,226	,274	,146	,708**	1	-,078	,241	,607**
	Sig. (2 extremidades)	,367	,376	,066	,058	,535	,247	,158	,458	,000		,693	,217	,001
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
C/N_F	Correlação de Pearson	-,027	-,073	-,284	-,209	-,193	-,172	-,101	,121	,040	-,078	1	,355	-,007
	Sig. (2 extremidades)	,893	,712	,144	,285	,324	,382	,610	,538	,842	,693		,064	,971
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
C/N_Q	Correlação de Pearson	,598**	,528**	-,343	-,342	,107	-,088	-,269	,145	,249	,241	,355	1	,430*
	Sig. (2 extremidades)	,001	,004	,074	,074	,587	,655	,166	,461	,201	,217	,064		,022
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Acresc_C_N_Q	Correlação de Pearson	-,179	-,217	-,052	-,206	-,199	-,318	-,366	,201	,509**	,607**	-,007	,430*	1
	Sig. (2 extremidades)	,361	,267	,792	,293	,310	,099	,056	,306	,006	,001	,971	,022	
	N	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28

** A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

* A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades).

Quadro A.4 – Média, erro padrão e desvio padrão do N mineral por N orgânico adicionado na incubação aeróbia aos 7 e 14 dias de incubação.

Resíduos	7 dias			14 dias		
	Média	Erro padrão	Desvio padrão	Média	Erro padrão	Desvio padrão
EV	-0,110	0,027	0,046	0,183	0,028	0,048
EBT	0,127	0,020	0,035	0,391	0,037	0,063
ECA	-0,085	0,024	0,041	0,187	0,039	0,068
EOV	-0,014	0,009	0,016	0,306	0,024	0,041
ECV	0,004	0,037	0,064	-0,269	0,046	0,079
DP	0,140	0,033	0,056	0,140	0,046	0,080
FSP	0,107	0,036	0,062	0,254	0,190	0,329
FSB	-0,061	0,010	0,018	-0,310	0,036	0,062
CHP	-0,057	0,010	0,018	-0,117	0,016	0,028
REM	-0,520	0,045	0,077	-0,705	0,059	0,102
REB	-0,222	0,025	0,044	0,118	0,007	0,013
REC	-0,165	0,011	0,020	-0,487	0,051	0,088
FOM	-0,414	0,014	0,024	-0,655	0,019	0,033
FOC	-0,456	0,013	0,023	-0,740	0,042	0,073
FOO	-0,322	0,024	0,041	-0,256	0,023	0,040
FOL	-0,217	0,008	0,013	-0,056	0,033	0,056
SIA	-2,233	0,017	0,029	-2,388	0,055	0,096
SIT	0,092	0,020	0,035	0,443	0,014	0,024
SIC	-0,239	0,045	0,079	0,127	0,170	0,294
SIL	0,176	0,020	0,035	0,596	0,210	0,364
SIE	-0,103	0,051	0,088	0,330	0,057	0,099
FCO	0,397	0,137	0,238	0,302	0,029	0,051
BAE	-0,232	0,012	0,020	-0,374	0,123	0,214
ENV	-0,116	0,053	0,092	-0,277	0,002	0,004
CRSU1	0,065	0,017	0,030	0,053	0,013	0,023
CRSU2	-0,039	0,004	0,006	-0,051	0,014	0,024
CFSB1	0,040	0,022	0,037	-0,010	0,019	0,033
CFSB2	-0,042	0,009	0,016	0,299	0,008	0,014

Quadro A.5 – Teores de NO_3^- (g g^{-1}) expresso em NO_3^- por N orgânico adicionado, retido na membrana de troca aniônica (MTA) na incubação aeróbia aos 7 e 14 dias de incubação.

Resíduo	NO_3^- (g g^{-1})		Sign.
	7 dias	14 dias	
EV	-0,012	-0,035	*
EBT	0,046	0,044	ns
ECA	-0,023	-0,046	ns
EOV	-0,034	-0,055	ns
ECV	0,113	-0,025	*
DP	-0,088	-0,101	*
FSP	-0,035	-0,026	ns
CHP	-0,060	-0,071	ns
FSB	-0,201	-0,339	**
REB	0,052	0,033	ns
REM	0,150	0,066	ns
REC	0,155	0,004	**
FOO	-0,015	-0,025	*
FOL	-0,024	-0,034	**
FOM	0,145	0,094	ns
FOC	-0,390	-0,471	*
SIT	-0,029	-0,035	**
SIC	-0,027	-0,036	*
SIL	-0,028	-0,034	*
SIE	-0,024	-0,032	**
SIA	-0,788	-0,860	*
FCO	-0,007	-0,008	ns
BAE	0,052	0,063	ns
ENV	0,172	0,080	**
CRSU1	-0,088	-0,100	**
CRSU2	-0,090	-0,102	**
CFSB1	0,038	0,027	ns
CFSB2	-0,030	-0,027	ns

Sign. – significância da diferença entre as médias nos dois tempos; *ns* – não significativo; * - diferença significativa ($p < 0,05$); ** - diferença altamente significativa ($p < 0,01$).

Quadro A.6 – Correlações entre a nitrificação líquida aparente e a mineralização líquida aparente, aos 7 e 14 dias da incubação aeróbia.

		Nitrif_7d	Nitrif_14d	AER_NN_7	AER_NN_14
Nitrif_7d	Correlação de Pearson	1	,993**	,898**	,803**
	Sig. (2 extremidades)		,000	,000	,000
	N		27	27	27
Nitrif_14d	Correlação de Pearson		1	,896**	,823**
	Sig. (2 extremidades)			,000	,000
	N			27	27
AER_NN_7	Correlação de Pearson			1	,917**
	Sig. (2 extremidades)				,000
	N				27
AER_NN_14	Correlação de Pearson				1
	Sig. (2 extremidades)				
	N				27

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

Quadro A.7 – Correlação entre a nitrificação líquida aparente e a composição inicial dos resíduos e alguns parâmetros de caracterização.

		NO3_7d	NO3_14d	pH	Corg	Ctot	Norg	Ntot	SOL	HEM	CEL	LEN	Corg_Ntot	Ctot_Ntot	Corg_Norg	SOL_Norg	HEM_Norg	CEL_Norg	SOL_HOL_Norg	LEN_Norg
NO3_7d	Correlação de Pearson	1	,990**	,138	,019	-,062	,125	,133	,005	-,025	-,125	,249	-,140	-,191	-,125	-,027	-,182	-,192	-,199	,167
NO3_14d	Correlação de Pearson	,990**	1	,125	,002	-,073	,169	,177	,025	,013	-,158	,247	-,192	-,240	-,181	-,016	-,190	-,240	-,225	,156
pH	Correlação de Pearson	,138	,125	1	-,412*	-,455*	-,031	-,009	,255	-,105	-,132	-,010	-,459*	-,472*	-,444*	,224	-,324	-,301	-,219	-,223
Corg	Correlação de Pearson	,019	,002	-,412*	1	,979**	,159	,146	-,296	,207	,577**	,379*	,439*	,425*	,429*	-,289	,109	,414*	,160	,348
Ctot	Correlação de Pearson	-,062	-,073	-,455*	,979**	1	,188	,173	-,314	,231	,603**	,317	,401*	,399*	,387*	-,314	,101	,392*	,134	,284
Norg	Correlação de Pearson	,125	,169	-,031	,159	,188	1	,990**	-,083	,777**	-,341	-,272	-,573**	-,575**	-,580**	-,168	-,354	-,526**	-,522**	-,432*
Ntot	Correlação de Pearson	,133	,177	-,009	,146	,173	,990**	1	-,097	,759**	-,348	-,283	-,604**	-,608**	-,604**	-,185	-,370	-,548**	-,548**	-,454*
SOL	Correlação de Pearson	,005	,025	,255	-,296	-,314	-,083	-,097	1	-,149	-,172	,056	-,100	-,103	-,115	,990**	-,109	-,122	,295	,046
HEM	Correlação de Pearson	-,025	,013	-,105	,207	,231	,777**	,759**	-,149	1	-,248	-,319	-,189	-,185	-,192	-,175	,233	-,181	-,072	-,252
CEL	Correlação de Pearson	-,125	-,158	-,132	,577**	,603**	-,341	-,348	-,172	-,248	1	,166	,470*	,472*	,472*	-,153	,170	,704**	,407*	,291
LEN	Correlação de Pearson	,249	,247	-,010	,379*	,317	-,272	-,283	,056	-,319	,166	1	,313	,291	,307	,072	-,030	,226	,144	,839**
Corg_Ntot	Correlação de Pearson	-,140	-,192	-,459*	,439*	,401*	-,573**	-,604**	-,100	-,189	,470*	,313	1	,998**	,997**	,017	,733**	,896**	,834**	,677**

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

* . A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades).

Quadro A.7 – Correlação entre a nitrificação líquida aparente e a composição inicial dos resíduos e alguns parâmetros de caracterização (conclusão).

Ctot_Ntot	Correlação de Pearson	-,191	-,240	-,472*	,425*	,399*	-,575**	-,608**	-,103	-,185	,472*	,291	,998**	1	,993**	,014	,741**	,897**	,837**	,659**
Corg_Norg	Correlação de Pearson	-,125	-,181	-,444*	,429*	,387*	-,580**	-,604**	-,115	-,192	,472*	,307	,997**	,993**	1	,002	,742**	,905**	,837**	,676**
SOL_Norg	Correlação de Pearson	-,027	-,016	,224	-,289	-,314	-,168	-,185	,990**	-,175	-,153	,072	,017	,014	,002	1	-,015	-,028	,394*	,112
HEM_Norg	Correlação de Pearson	-,182	-,190	-,324	,109	,101	-,354	-,370	-,109	,233	,170	-,030	,733**	,741**	,742**	-,015	1	,676**	,815**	,389*
CEL_Norg	Correlação de Pearson	-,192	-,240	-,301	,414*	,392*	-,526**	-,548**	-,122	-,181	,704**	,226	,896**	,897**	,905**	-,028	,676**	1	,848**	,611**
SOL_HOL_Norg	Correlação de Pearson	-,199	-,225	-,219	,160	,134	-,522**	-,548**	,295	-,072	,407*	,144	,834**	,837**	,837**	,394*	,815**	,848**	1	,562**
LEN_Norg	Correlação de Pearson	,167	,156	-,223	,348	,284	-,432*	-,454*	,046	-,252	,291	,839**	,677**	,659**	,676**	,112	,389*	,611**	,562**	1

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

* . A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades).

Quadro A.8 – Mineralização líquida aparente, g de N por g de N orgânico (g g^{-1}), na suspensão aquosa aberta (com a membrana de retenção de N-NH_3) (SAA) aos 7 e 14 dias de incubação.

Resíduos	SAA	
	7 dias	14 dias
EV	-0,058	-0,022
EBT	-0,585	-0,553
ECA	0,158	0,278
EOV	0,091	0,090
ECV	-0,288	-0,463
DP	-0,032	0,115
FSP	0,228	0,231
FSB	-0,399	-0,049
CHP	-0,053	-0,025
REM	-0,260	-1,001
REB	0,051	0,060
REC	0,087	-0,115
FOM	-0,614	-0,551
FOC	-0,803	-0,775
FOO	0,085	0,158
FOL	0,143	0,160
FCO	-0,014	0,248
BAE	-0,292	-0,488
ENV	0,269	0,180
SIA	-1,001	-1,095
SIT	-0,610	-0,585
SIC	-0,825	-0,818
SIL	-0,299	-0,443
SIE	-0,503	-0,496
CRSU1	0,060	0,097
CRSU2	-0,096	-0,152
CFSB1	-0,047	-0,103

Quadro A.9 - Quantidades de N mineralizado por matéria seca adicionada (g kg^{-1}) para todos os resíduos, aos 14 dias da incubação aeróbia. Resíduos com letras diferentes apresentam diferenças altamente significativas ($p < 0,01$) entre eles, de acordo com o teste LSD.

Resíduos	N_MS_14 (g kg)	Sign.
FCO	26,89	<i>a</i>
EBT	11,54	<i>b</i>
SIL	7,48	<i>bc</i>
EOV	6,70	<i>bcd</i>
FSP	6,26	<i>cde</i>
SIT	5,80	<i>cde</i>
SIE	4,98	<i>cdef</i>
CFSB2	3,96	<i>cdefg</i>
DP	3,73	<i>cdefgh</i>
EV	3,56	<i>cdefgh</i>
ECA	3,38	<i>cdefgh</i>
REB	2,22	<i>defgh</i>
SIC	1,40	<i>efghi</i>
CRSU1	0,83	<i>fghij</i>
CFSB1	-0,11	<i>ghijk</i>
FOL	-1,00	<i>hijkl</i>
CRSU2	-1,20	<i>hijkl</i>
REC	-2,76	<i>ijklm</i>
ECV	-2,97	<i>ijklm</i>
FSB	-3,78	<i>ijklm</i>
ENV	-3,79	<i>ijklm</i>
CHP	-4,04	<i>ijklm</i>
BAE	-4,16	<i>klm</i>
REM	-4,26	<i>klm</i>
FOC	-5,76	<i>lm</i>
FOO	-5,94	<i>lm</i>
FOM	-6,22	<i>m</i>
SIA	-25,44	<i>n</i>