

**Estudo comparativo de dois métodos analíticos
para a determinação do teor de azoto amoniacal
em corretivos orgânicos**

Marie-Christine Freitas Morais

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientadora: Doutora Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda

Júri:

Presidente: Doutor António José Guerreiro de Brito, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira, Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Doutora Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, orientadora.

I. Agradecimentos

No final deste trabalho, não posso deixar de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a sua elaboração, em particular:

- À Prof. Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda que foi mais do que uma orientadora, sempre presente e atenta, com uma palavra amiga quando necessário;
- À Mestre Joana Cristina Sengo Matos de Melo Coelho por estar sempre presente para me ajudar e aconselhar, nomeadamente no tratamento estatístico dos dados;
- Às minha colegas e amigas, bolsistas e professores do DCEB que me deram sempre o apoio moral necessário para este trabalho;
- Ao Arq^o João Manuel de Matos Alves, por estar a me dar apoio, sempre presente quando solicitado e com paciência para mim, nesta fase mais produtiva;
- À minha filha, Inês, pela sua paciência, compreensão, companhia e amor, que me tem apoiado muito para continuar e me deu muita força de vontade para finalizar esta etapa.

II. Resumo

Com a produção constante de resíduos em Portugal, as diretivas europeias vocacionadas para a valorização em especial da fracção orgânica dos mesmos e o fim da sua deposição nos aterros, torna-se prioritário a valorização agronómica dos resíduos como fertilizantes e corretivos orgânicos.

A presença de azoto na forma amoniacal em corretivos orgânicos tem um papel interessante para a utilização em determinadas culturas como o arroz, porém, também pode ser utilizado como parâmetro de previsão de maturação e, em concentrações elevadas, pode ser considerado fitotóxico para as plantas.

A publicação do Decreto-Lei 103/2015 de 15 de junho no Diário da República levantou algumas questões nomeadamente na mudança dos métodos analíticos utilizados até então no laboratório para a determinação do azoto amoniacal em fertilizantes orgânicos.

A finalidade deste trabalho foi de comparar os dois métodos para a determinação do azoto amoniacal, o usado no laboratório (método interno) e os propostos no Decreto-Lei 103/2015 (segundo a Norma Europeia EN 13652 de 2001 para o azoto amoniacal) e encontrar se existem diferenças significativas nos resultados obtidos para cada um deles.

Foram analisadas 27 amostras onde se incluem compostos, produzidos em diferentes estações de tratamento de resíduos sólidos e substratos orgânicos, que foram escolhidas por terem características diferentes no que se refere à sua proveniência e às matérias orgânicas que foram utilizadas para a sua produção.

Os resultados deste trabalho mostraram haver uma forte correlação entre os métodos estudados e que, corretivos orgânicos com determinadas características físico-químicas, apresentam diferenças significativas para os resultados obtidos com os dois métodos.

Também se salienta que os níveis de azoto amoniacal obtidos foram sensíveis às variáveis matérias primas das amostras, método de extração e método de destilação.

Palavras chaves: Métodos analíticos, Azoto amoniacal, DL 103/2015, fertilizantes orgânicos, corretivos orgânicos.

III. Résumé

La production constante de résidus au Portugal, les directives européennes vocationnées pour leur valorisation, en particulier de leur fraction organique, et la fin des décharges, remet comme prioritaire la valorisation agronomique des résidus comme amendements ou engrais organiques.

La présence d' azote sous la forme ammoniacale en engrais organiques est intéressante pour son utilisation en cultures comme le riz, cependant, elle peut être aussi utilisée comme paramètre de prevision de maturation et, en concentrations élevées, peut être considérée fitotoxique pour les plantes.

La publication du Décret portugais DL 103/2015 du 15 juin par le Diário da República (équivalente au Journal Officiel de la République Française au Portugal) a soulevé plusieurs questions, en particulier le changement des méthodes analytiques utilisées jusqu' alors au laboratoire pour la détermination de l'azote ammoniacal des ammendements organiques.

Le but de ce travail a été de comparer les deux méthodes pour la détermination de l'azote ammoniacal, celui utilisé par le laboratoire (méthode interne) et les proposées par le Décret portugais DL 103/2015 (selon la Norme Européenne 13652 pour l'azote ammoniacal) et comprendre s'il existe des différences significatives entre les résultats obtenus pour chacune d'elle.

Un lot de 27 échantillons a été analysé. Il comprend des composts, produits par différentes stations de traitement de déchets urbains et des amendements organiques, qui ont été choisi pour posséder des caractéristiques différentes de provenance et de matières organiques utilisées pour leur production.

Les résultats de ce travail ont montré qu'il y a une forte corrélation entre les méthodes analytiques étudiées et que, pour une gamme d'engrais organiques avec certaines caractéristiques physiques et chimiques, il y a aussi des différences significatives entre les deux méthodes.

De plus, il en ressort que les niveaux d' azote ammoniacal étaient sensibles aux variables type de matières premières des échantillons, méthode d'extraction et méthode de distillation utilisées.

Mots clés : Méthodes analytiques, azote ammoniacal, DL 103/2015, amendements organiques, engrais organiques.

IV. Índice

I.	Agradecimentos	i
II.	Resumo	ii
III.	Résumé	iii
	Índice de quadros	vi
	Índice de figuras	viii
	Abreviaturas	lix
1.	Introdução	1
2.	Revisão bibliográfica	2
2.1.	A importância dos resíduos em Portugal.....	2
2.2.	Os fertilizantes e corretivos orgânicos.....	4
2.2.1.	Definições	4
2.2.2.	Importância dos fertilizantes e corretivos orgânicos	5
2.3.	A importância do azoto amoniacal.	5
2.3.1.	Formas de azoto no solo.....	5
2.3.2.	Evolução das formas azotadas durante a compostagem.	6
2.4.	Método analítico utilizado na determinação do teor de azoto amoniacal em corretivos orgânicos segundo o DL 103/2015.	7
3.	Materiais e métodos	8
3.1.	Amostras utilizadas no estudo comparativo	8
3.2.	Métodos analíticos	10
3.2.1.	Determinação da humidade e humidade residual.....	10
3.2.2.	Determinação do teor de carbono orgânico.....	10
3.2.3.	Determinação do teor de azoto total.....	10
3.2.4.	Determinação da razão C/N.....	12
3.2.5.	Determinação do pH e da condutividade elétrica	12
3.2.6.	Determinação do teor de azoto amoniacal	12
3.2.7.	Determinação do azoto nítrico.....	14
3.3.	Tratamento estatístico.....	14

4.	Resultados e discussão.....	16
4.1.	Características físico-químicas das amostras estudadas.....	16
4.2.	Análise estatística dos resultados relativos ao teor de azoto amoniacal.....	18
4.2.1.	Amostras do grupo 1.....	18
4.2.2.	Amostras do Grupo 2.....	18
4.2.3.	Amostras do Grupo 3.....	19
4.2.4.	Amostras do Grupo 4.....	19
4.2.5.	Amostras do Grupo 5.....	20
4.2.6.	Amostras do Grupo 6.....	20
4.2.7.	Amostras do Grupo 7.....	21
4.2.8.	Amostras do Grupo 8.....	21
4.2.9.	Amostras do Grupo 9.....	22
4.2.10.	Comparação do teor de azoto amoniacal nos 9 Grupos de amostras.....	22
4.3.	Correlações dos parâmetros analisados.....	24
4.3.1.	Amostras do grupo 1.....	24
4.3.2.	Amostras do Grupo 2.....	26
4.3.3.	Amostras do Grupo 3.....	27
4.3.4.	Amostras do Grupo 4.....	28
4.3.5.	Amostras do Grupo 5.....	29
4.3.6.	Amostras do Grupo 6.....	31
4.3.7.	Amostras do Grupo 7.....	32
4.3.8.	Amostras do Grupo 8.....	33
4.3.9.	Amostras do Grupo 9.....	34
4.3.10.	Estudo de correlações para todas as amostras.....	35
4.4.	Discussão dos resultados.....	36
5.	Conclusões.....	39
6.	Referências bibliográficas.....	40
7.	Anexos.....	42

Índice de quadros

Quadro 1 - Proveniência das amostras estudadas	9
Quadro 2 - Características físico-químicas das amostras estudadas.....	17
Quadro 3 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 1 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	18
Quadro 4 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 2 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	19
Quadro 5 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 3 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	19
Quadro 6 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 4 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	20
Quadro 7 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 5 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	20
Quadro 8 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 6 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	21
Quadro 9 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 7 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	21
Quadro 10 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 8 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	22
Quadro 11 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 9 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	22
Quadro 12 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 9 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.....	23
Quadro 13 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 1	24
Quadro 14 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 2	26
Quadro 15 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 3	27
Quadro 16 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 4	28
Quadro 17 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 5	29
Quadro 18 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 6	31
Quadro 19 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 7	32

Quadro 20 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 8	33
Quadro 21 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 9	34
Quadro 22 - Matriz de correlação de todas as amostras.	35

Índice de figuras

Figura 1 - Produção e capitação de resíduos urbanos em Portugal (APA, 2018).....	3
Figura 2 - Resíduos urbanos por operação de gestão em Portugal continental, em 2017 (APA, 2018).....	4
Figura 3 - Esquema das determinações do teor de azoto amoniacal.....	13

Abreviaturas

Am seca – Amostra seca

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

CE – condutividade elétrica

COT – carbono orgânico total

Dest - Destilação

DL – Decreto Lei

DR – Diário da República

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

Extr – Extração

FORSU – Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos

ISA – Instituto Superior de Agronomia

KCl – cloreto de potássio

MgO – óxido de magnésio

mv – massa volúmica

NaOH – hidróxido de sódio

NE ou EN – Norma Europeia

PERSU – Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos

Razão C/N – Razão carbono/azoto

RSU – Resíduos sólidos urbanos

RU – Resíduos urbanos

RUB – Resíduos urbanos biodegradáveis

UL – Universidade de Lisboa

1. Introdução

O laboratório 17B do edifício principal do Instituto Superior de Agronomia – Universidade de Lisboa especializou-se ao longo do tempo na análise física, química, físico-química, biológica, microbiológica e enzimática de amostras de corretivos orgânicos. Esforçou-se para seguir sempre as novas metodologias e cumprir as normas em vigor.

No dia 15 de junho de 2015, foi publicado no Diário da República o Decreto-Lei 103/2015, o mesmo entraria em vigor 60 dias após a sua publicação. Esta publicação levantou algumas questões, nomeadamente na mudança das metodologias utilizadas até então no laboratório que se baseavam em propostas de normas e/ou outras normas europeias para fertilizantes orgânicos. Assim, alguns métodos foram mantidos, outros acrescentados e outros ainda substituídos.

A metodologia utilizada, até à data de publicação do DL 103/2015, para a determinação do teor de azoto amoniacal em corretivos orgânicos seguia as indicações do documento existente no laboratório (EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE, 2001). O DL 103/2015 indica uma nova norma para a determinação, a Norma Europeia 13652 (*EN 13652*, 2001).

Por esta nova norma apresentar grandes diferenças, quer seja na extração da amostra, quer na destilação da amostra, surgiu pela primeira vez a ideia deste trabalho, isto é, comparar os dois métodos, o método interno e o indicado pelo DL 103/2015.

O extratante utilizado anteriormente era uma solução de cloreto de potássio (KCl) de concentração 2 M na proporção 50:200 (m:v). O extratante indicado na norma conforme o DL 103/2015, anexo 5 é simplesmente água desionizada na proporção 60:300 (v:v). A destilação era feita na presença de uma base forte em excesso (solução de NaOH a 40%), o método indicado no DL 103/2015, anexo 5 utiliza 0,25 g de MgO depois do pH do extrato ser corrigido, se necessário, entre 6,0 e 7,4.

A razão propulsora para o ponto de partida deste trabalho foi tentar perceber a diferença entre os dois métodos e saber até onde um é mais eficaz na determinação de azoto amoniacal do que o outro.

2. Revisão bibliográfica

2.1. A importância dos resíduos em Portugal

“Em 2014 as famílias geraram 4,7 milhões de toneladas de resíduos urbanos e as empresas 11,3 milhões de toneladas de resíduos setoriais. Os sistemas integrados e sistemas individuais de gestão de fluxos específicos de resíduos, através dos quais é transferida a responsabilidade da gestão de resíduos para uma entidade gestora devidamente licenciada recolheram 1,9 milhões de toneladas de resíduos, (+1,5%, face a 2013), dos quais 68,7% foram valorizados” (Estatísticas dos Resíduos 2014, 2014).

Da importância dos resíduos produzidos em Portugal e nos restantes países da União Europeia, surgiram orientações estratégicas, preventivas, mas também de gestão de resíduos. Em Portugal foram estabelecidos sucessivos planeamentos: PERSU I, PERSU II e PERSU 2020 (*Estatísticas dos Resíduos 2014, 2014*).

“O PERSU I focou-se essencialmente no encerramento das lixeiras, criação de sistemas de recolha seletiva e novas infraestruturas de gestão de resíduos, apontando também para a criação dos sistemas em alta multimunicipais. Estes servem vários municípios e são responsáveis pela armazenagem, triagem, valorização e/ou eliminação dos resíduos urbanos que são recolhidos e transportados pelos operadores em baixa (municípios ou entidades atuando em nome destes).

O PERSU II pretendeu sobretudo fazer face ao atraso no cumprimento de metas de deposição de Resíduos Urbanos Biodegradáveis (RUB) em aterro e reciclagem. Privilegiava uma infraestruturização do país baseada essencialmente em unidades de valorização orgânica.

O PERSU 2020 tem como objetivo “garantir um alto nível de proteção ambiental e da saúde humana, através do uso de processos, tecnologias e infraestruturas adequadas”. Procura minimizar o perigo e as quantidades de RU geradas e em simultâneo maximizar o aproveitamento dos RU reintegrando-os como materiais secundários no ciclo produtivo. Prevê ainda a erradicação da deposição direta de RU em aterro até 2030.” (Estatísticas dos Resíduos 2014, 2014).

Assim, o PERSU 2020 mostra-se ser ainda mais ambicioso com a erradicação da deposição em aterros, daí a importância da reutilização dos resíduos e da sua valorização agrícola.

A Figura 1 mostra que, apesar da estagnação ou aumento pouco significativo da produção de resíduos urbanos, a capitação diária de resíduos urbanos continua a aumentar o que pode representar um verdadeiro problema no futuro para os cumprimentos das directivas do PERSU 2020.

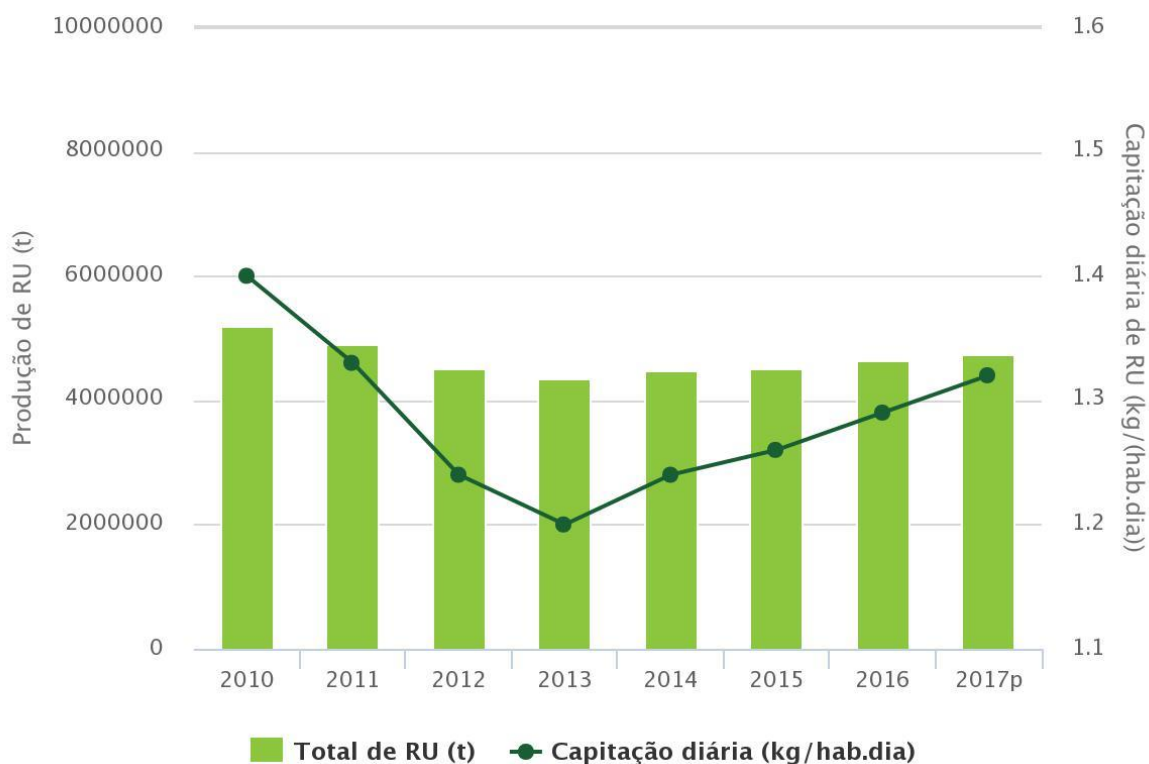


Figura 1 - Produção e capitação de resíduos urbanos em Portugal (APA, 2018)

Na Figura 2, é apresentada a repartição dos resíduos urbanos por operação de gestão e constatamos que 32% da gestão total dos resíduos tem destino os aterros ainda em 2017, o que está em total desacordo com as directivas do PERSU 2020 em Portugal continental.

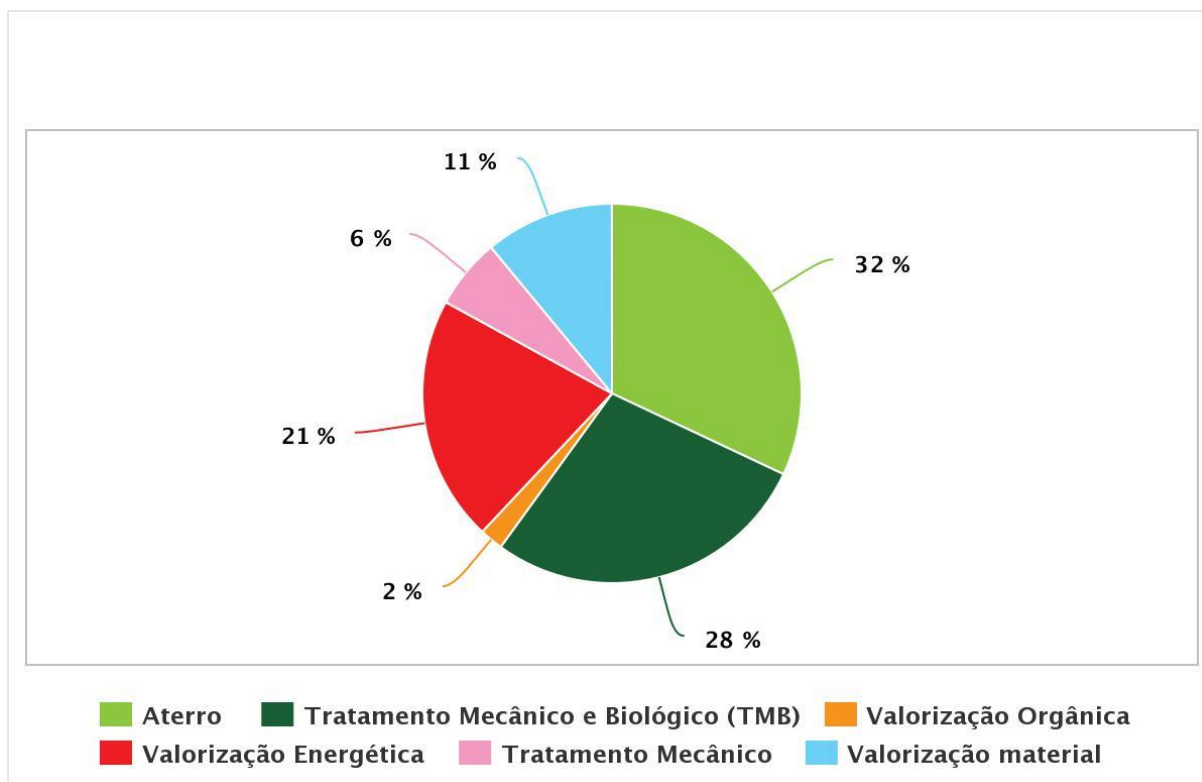


Figura 2 - Resíduos urbanos por operação de gestão em Portugal continental, em 2017 (APA, 2018)

Apesar dos resíduos poderem ser utilizados para valorização agrícola sem tratamento prévio, podem acarretar riscos, que sejam sanitários (aplicação de lamas) mas também contaminação por metais pesados (Coelho, 2017).

2.2. Os fertilizantes e corretivos orgânicos

2.2.1. Definições

A denominação de corretivos e fertilizantes orgânicos tem evoluído ao longo do tempo, sendo cada vez mais específico.

Os **fertilizantes orgânicos** são principalmente “os estrumes, os chorumes, os bio sólidos e os compostos” e “são uma boa fonte de macro e micronutrientes” (Varenes, 2003).

As mais recentes definições apresentam os **corretivos orgânicos** como “*de origem vegetal, ou de origem vegetal e animal, utilizados principalmente com o objetivo de aumentar o nível de matéria orgânica do solo*”(DL 103/2015, 2015) e “*são adicionados ao solo com a finalidade de modificar algumas das suas propriedades físicas ou químicas ... não fornecem nutrientes, ou quando o fazem este aspeto é considerado secundário*” (Varenes, 2003).

Esta definição é ligeiramente diferente da do **corretivo agrícola** apresentado como a “*matéria fertilizante cuja principal função é a de melhorar as carterísticas físicas, químicas e, ou, biológicas do solo, com vista ao bom desenvolvimento das plantas*”(DL 103/2015, 2015).

O corretivo orgânico também é apresentado como produto da **compostagem**, “*degradação biológica aeróbia dos resíduos orgânicos até à sua estabilização, produzindo uma substância húmica, designada por composto, utilizável como corretivo orgânico do solo*”(DL 103/2015, 2015).

2.2.2. Importância dos fertilizantes e corretivos orgânicos

A importância da utilização destes produtos vem pelo facto de poderem ser utilizados como substituintes dos adubos tradicionais (Alvarenga, 2015) mas também utilizados para o melhoramento dos solos, que seja física, química ou biologicamente.

Além disso, como foi referido anteriormente, a valorização agrícola é uma alternativa à utilização de aterros para armazenamento de resíduos seguindo as diretivas do PERSU 2020. Assim, a compostagem apresenta-se como uma boa alternativa permitindo obter um produto estabilizado e maturado para ser utilizado como corretivo orgânico. Um produto imaturo pode apresentar como principais inconvenientes odores ofensivos, poluição ambiental e problemas no crescimento e desenvolvimento das plantas, causados por efeitos de toxicidade (Batista et al, 2007).

2.3. A importância do azoto amoniacal.

2.3.1. Formas de azoto no solo.

O azoto apresenta-se no solo sob **formas orgânicas**, o que “*representa cerca de 95% do azoto presente no solo. São essencialmente macromoléculas complexas, em que*

predominam aminoácidos e proteínas associadas a lenhinas, açúcares e partículas de argila” (Quelhas dos Santos, 1991).

Existem também **formas minerais**, constituídas por gases, nomeadamente N_2 (diretamente utilizável apenas por alguns microrganismos), pequenas quantidades de amoníaco NH_3 . Na forma de iões, as predominantes são as formas NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^- (Quelhas dos Santos, 1991).

A forma amoniacal $N-NH_4^+$ é a forma de azoto inorgânico mais difundida no solo, mas também a mais instável ao contrário do azoto orgânico, forma de azoto mais estável. O azoto sob a forma amoniacal encontra-se adsorvido nos colóides minerais e orgânicos do solo que *“têm predominância de cargas negativas e que lhes permitem absorver espécies iónicas que, como acontece com o NH_4^+ , apresentam cargas positivas”* (Quelhas dos Santos, 1991). O azoto na forma amoniacal é absorvido principalmente pelas raízes das plantas, sendo esta forma azotada importante para certas culturas como o arroz (Varenes, 2003).

Porém, em grandes concentrações, o azoto amoniacal pode mostrar características fitotóxicas para as plantas (Batista et al., 2007) daí a importância de ser determinado no produto final, antes da sua utilização em culturas. Este parâmetro também pode ser utilizado como indicador de maturação dos produtos da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (*Composto Maturity Index*, 2001).

Em meio básicos, ocorre perda do azoto amoniacal por volatilização sob a forma de amoníaco e pode também ser facilmente lixiviado por escoamento superficial (Varenes, 2003).

2.3.2. Evolução das formas azotadas durante a compostagem.

Durante a compostagem, as formas orgânicas complexas como as proteínas são hidrolisadas por microrganismos proteolíticos, para formas mais simples, os aminoácidos. Esta hidrólise acontece durante a fase termófila da compostagem e corresponde também a um aumento de pH, devido à acumulação de NH_4^+ . Esta fase deve ser encurtada para evitar as perdas de azoto por volatilização sob a forma de NH_3 (Cunha-Queda, 1999).

Numa segunda fase, o azoto amoniacal formado é transformado em azoto nítrico passando por uma fase intermédia de azoto NO_2^- . Este processo, chamado nitrificação é realizado por microrganismos nitrificantes. Esta fase de nitrificação é indício do alcance da maturação do substrato (Cunha-Queda, 1999).

As perdas de azoto por volatilização durante a fase termófila, são estimadas em 40-70% do teor inicial de azoto (Cáceres et al, 2018).

Como referido, a fase de nitrificação é um sinal do alcance de maturação dum composto, Daí alguns autores utilizarem determinações como a razão $N-NH_4^+/N-NO_3^-$ para avaliar esta característica (Batista et al., 2007). Assim, um corretivo orgânico com alto teor de azoto amoniacal pode apresentar características de composto não maturado sendo uma delas a alta fitotoxicidade (Cunha-Queda, 1999) (Morais, 2003). Por esta razão, é importante avaliar o teor de azoto amoniacal nas amostras antes da sua comercialização, para verificar do grau de maturação. Mesmo em concentrações muito reduzidas ($>0,1 \mu g N g^{-1}$), a amonía pode causar lesões às raízes das plantas (Batista et al., 2007).

2.4. Método analítico utilizado na determinação do teor de azoto amoniacal em corretivos orgânicos segundo o DL 103/2015.

O método à utilizar para a determinação do azoto amoniacal em corretivos orgânicos e apresentado no DL 103/2015 (*EN 13652*, 2001) baseia-se numa extração feita com água desionizada e seguida de uma destilação com MgO e finalizada com uma titulação. Este método será apresentado com mais detalhes no ponto 3.2.6.

O que interessa salientar, é que a extração anteriormente era feita com uma solução de KCl 2M na proporção 50:200 (m:v) que tinha a particularidade de extrair mais NH_4^+ em corretivos orgânicos ricos em matéria orgânica. Esta última forma o complexo coloidal da matéria orgânica e tem carga negativa. O ião K^+ da solução extativa substituí ião NH_4^+ no complexo, permitindo extrair mais azoto amoniacal com que com água (Quelhas dos Santos, 1991).

Outro ponto de interesse é a substituição, aquando da destilação, do NaOH a 40% que é uma base forte, para uma base média como é o MgO. Pois, alguns métodos de determinação de azoto amoniacal por destilação em solos referem que a utilização de uma base média como o MgO, em pequena quantidade e durante poucos minutos de destilação, permite que as formas lábeis alcalinas de compostos orgânicos azotados não serão também hidrolisadas durante o processo (Mylvaney, 1996).

3. Materiais e métodos

3.1. Amostras utilizadas no estudo comparativo

Foram analisadas 27 amostras onde se incluem compostos, produzidos em diferentes estações de tratamento de resíduos sólidos e substratos orgânicos, que foram escolhidas por terem características diferentes no que se refere à sua proveniência e às matérias orgânicas que foram utilizadas para a sua produção.

Em termos de proveniência foram utilizadas amostras de diferentes zonas do país, como o Porto, Setúbal, Lisboa e Coimbra e, para cada tipo de amostra, tentámos que as amostras escolhidas fossem representativas da sua proveniência, isto é, haver pelo menos 3 amostras de cada proveniência. O intuito era haver uma homogeneidade das amostras para uma melhor comparação dos métodos utilizados.

Quando não foi possível seguir o critério de representatividade, seguimos o critério de diversidade. Assim, existem casos pontuais de amostras (turfas com calcário adicionado) completamente diferentes das habituais. É exatamente por serem diferentes das outras amostras que foram escolhidas. O intuito era não nos restringirmos às amostras habituais e tentarmos ampliar o leque de amostras estudadas.

As amostras foram separadas em 9 grupos diferentes consoante as suas características e/ou proveniência são apresentadas no quadro1.

O **Grupo 1** compreende 3 amostras de turfa loira não fertilizadas Hansatorf, da marca Floragard à qual foram adicionadas doses crescentes de calcário dolomítico (8, 16 e 24 g/L de turfa) usualmente utilizadas em ensaios de crescimento para avaliação da fitotoxicidade de correctivos orgânicos. Estas amostras foram analisadas 5 dias depois da aplicação do calcário

Os **Grupos 2 e 3** compreendem 3 amostras de cada grupo provenientes da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU) do distrito de Setúbal, mas de duas estações de compostagem diferentes.

O **Grupo 4** compreende 3 amostras provenientes da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos do distrito de Lisboa.

O **Grupo 5** é constituído por 3 amostras provenientes do distrito do Porto, são produtos da compostagem aeróbia de lamas de ETAR.

Os **Grupo 6 e 7** são constituídos por 3 amostras de cada grupo provenientes da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos separados na fonte e recolhidos seletivamente do distrito do Porto. As amostras do Grupo 6 apresentam-se sob a forma pulverulenta e as do Grupo 7 sob a forma granulada.

O **Grupo 8** é constituído por 3 amostras provenientes da compostagem de resíduos verdes para utilização na agricultura biológica, elaborados no distrito de Lisboa.

O **Grupo 9** é constituído por 3 amostras provenientes da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos do distrito de Coimbra.

Quadro 1 - Proveniência das amostras estudadas

Grupo	Distrito/ marca comercial	Matérias primas utilizadas	Código das amostras
1	Floragard®	Turfas com adição crescente de calcário dolomítico	Turfa 8
			Turfa 16
			Turfa 24
2	Setúbal	amostras provenientes da compostagem da FORSU	27Am
			37Am
			49Am
3	Setúbal	amostras provenientes da compostagem da FORSU	38As
			39As
			40As
4	Lisboa	amostras provenientes da compostagem da FORSU	28TR
			42Tr
			78Tr
5	Porto	produtos da compostagem aeróbia de lamas de ETAR	29Lu
			34Lu
			96Lu
6	Porto	amostras provenientes da compostagem da FORSU, separados na fonte e recolhidos seletivamente (amostras pulverulentas)	21L
			44L
			66L
7	Porto	amostras provenientes da compostagem da FORSU, separados na fonte e recolhidos seletivamente (amostras granuladas)	22L
			46L
			67L
8	Lisboa	Produtos da compostagem de resíduos verdes para utilização na agricultura biológica	41T
			102T
			103T
9	Coimbra	amostras provenientes da compostagem da FORSU	36F
			53F
			98F

3.2. Métodos analíticos

3.2.1. Determinação da humidade e humidade residual

Este método baseia-se na Norma Europeia 13040 (*EN 13040, 1999*).

O teor de humidade foi determinado em todas as amostras por gravimetria após secagem a 104 °C, de ± 10 g de amostra até atingir um peso constante. Os resultados foram expressos em percentagem ($\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$).

Para a preparação das amostras para a determinação do azoto total, depois de secas a 75 °C e moídas a 2mm, foi determinada a humidade residual. Neste caso utilizou-se ± 1 g de amostra a qual foi seca a 104 °C até peso constante.

3.2.2. Determinação do teor de carbono orgânico

Este método baseia-se no método utilizado para os solos (Schulte & Hoskins, 2009) modificado.

A amostra é previamente seca a 75 °C e moída a 2mm. Inicialmente $\pm 0,0150$ g de amostra é digerida com uma solução de dicromato de sódio 0,4 N durante 2 h numa placa de aquecimento. Depois, é feita uma retrotitulação do dicromato de sódio que não reagiu com o carbono da amostra com uma solução de sal de Mohr 0,4 N.

Os resultados obtidos foram expressos em g de carbono orgânico por 100 g de amostra. Os resultados são reportados à matéria seca a 104 °C para melhor comparação dos dados

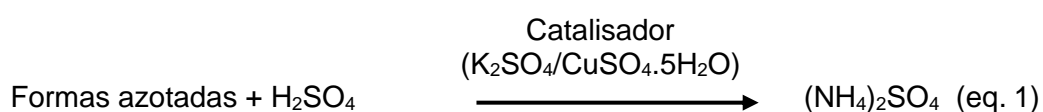
3.2.3. Determinação do teor de azoto total

O método utilizado para a **determinação do azoto total** baseia-se na Norma Europeia 13654-1 (*EN 13654-1, 2001*).

Este método divide-se em 3 fases, a mineralização, a destilação e a titulação.

A **mineralização** consiste na digestão da amostra a quente em meio ácido e na presença de um catalisador. Para a **mineralização**, a alíquota da amostra a analisar é colocada com

uma mistura de ácido sulfúrico e ácido salicílico para promover a hidrólise das formas mais complexas de azoto (Cunha queda et al, 2018), muitas vezes inacessíveis por estarem combinadas com a matéria orgânica da amostra. Após 8 horas adiciona-se tiosulfato de sódio para a libertação do enxofre em excesso após o que são adicionados 5 g do catalisador constituído por: 200 g sulfato de potássio (com a função de aumentar o ponto de ebulição da mistura) e 6 g sulfato de cobre (com a função de acelerar o processo de oxidação da matéria orgânica). Procede-se então à digestão a 450 °C durante várias horas até se obter um líquido límpido de cor esverdeada, ficando transparente quando arrefecido. A digestão permite a transformação do azoto orgânico em azoto amoniacal, o qual reage com o H₂SO₄ originando o sulfato de amónio [(NH₄)₂SO₄] (equação 1) (Cunha Queda et al, 2018).



Após a fase de mineralização, procede-se à **destilação** na presença de uma base forte em excesso, uma solução de NaOH a 40%, da amostra digerida. O destilado é recolhido numa solução de ácido bórico a 4%. A base em excesso permite a libertação do azoto na forma de amoníaco (equação 2), sob a forma gasosa que é recolhido numa solução ácida formando-se o complexo borato de amónio (equação 3) (Cunha queda et al, 2018).



Finalmente, quantificação do azoto é feita por **titulação** do destilado com uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida, na presença de um indicador colorido (Cunha Queda et al, 2018) (uma solução de verde de bromocresol e vermelho de metilo em meio alcólico) segundo a equação 4.



Previamente à determinação do azoto total, é necessário determinar o teor de azoto amoniacal na amostra. Caso este teor seja superior à 500 mg de azoto na forma amoniacal por litro de amostra, teremos de utilizar a amostra fresca (para evitar as perdas de azoto na forma amoniacal). Caso este teor de azoto amoniacal seja inferior ao valor limite, a amostra

terá de ser previamente seca a 75 °C e moída. No caso de todas as amostras estudadas, este teor de azoto amoniacal (em mg/L de amostra) sempre foi inferior ao limite de 500 mg/L, assim, todas as amostras foram inicialmente secas a 75°C e moídas.

Os resultados são expressos em g de azoto total em 100 g de amostra. Os resultados são reportados à matéria seca a 104 °C para melhor comparação dos dados.

3.2.4. Determinação da razão C/N

A razão C/N é calculada através do quociente entre o teor de carbono e o teor de azoto total.

3.2.5. Determinação do pH e da condutividade elétrica

Estes métodos baseiam-se nas Normas Europeias 13037 (*EN 13037, 2011*) para a determinação do pH e a 13038 (*EN 13038, 2011*) para a determinação da condutividade elétrica.

É preparado um extrato com a amostra fresca e água desionizada na proporção 60:300 (v/v). Depois de 1h de agitação, a mistura é filtrada com um papel de filtro de porosidade intermédia (Whatman 40). Determina-se no extrato o pH com um medidor de pH e a condutividade elétrica com um condutivímetro. A condutividade elétrica é expressa em mS cm⁻¹ (segundo o DL 103/2015, Anexo 5).

3.2.6. Determinação do teor de azoto amoniacal

Sendo o objectivo da presente dissertação o estudo comparativo de dois métodos analíticos para a determinação do teor de azoto amoniacal em corretivos orgânicos, foram utilizados dois métodos de extração e dois métodos de destilação resultando o esquema apresentado na Figura 3.

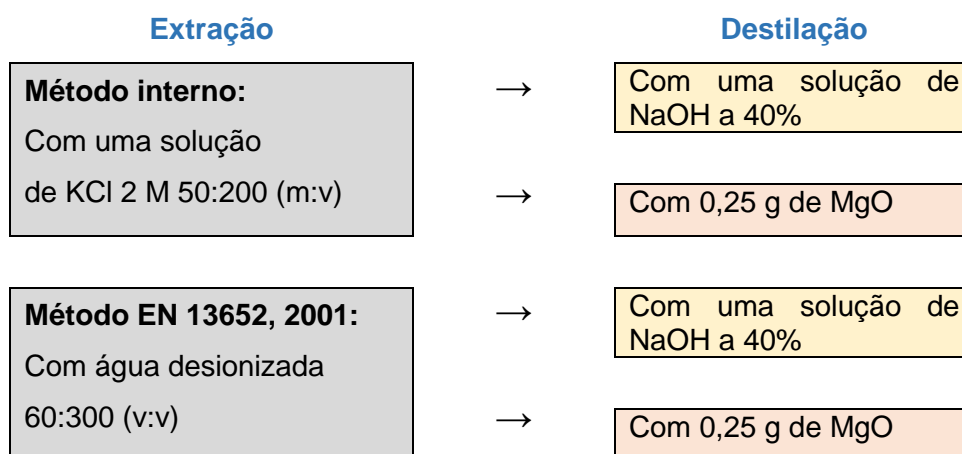


Figura 3 - Esquema das determinações do teor de azoto amoniacal

A determinação do azoto amoniacal compreende três fases sequenciais: a extração, a destilação e a titulação.

A **extração do azoto amoniacal da amostra** permite retirar com a ajuda de um extratante líquido o azoto amoniacal contido na amostra sólida.

- O método interno utilizado anteriormente no laboratório baseia-se na adaptação do método para os solos (Mulvaney, 1996). O extrato é preparado com a amostra fresca e uma solução de KCl na proporção 50:200 (m:v) de solução. Depois de 1 h de agitação, procede-se à filtração com um papel de filtro de porosidade intermédia (Whatman 40);
- O método indicado no DL 103/2015 é o método baseado na Norma Europeia 13652 (EN 13652, 2001). O extrato é preparado com a amostra fresca e água desionizada na proporção 60:300 (v/v). Depois de 1h de agitação, a mistura é filtrada com um papel de filtro de porosidade intermédia (Whatman 40).

A **destilação do extrato da amostra** permite a libertação do azoto amoniacal na presença de uma base em excesso. O azoto amoniacal é libertado na forma de amoníaco que é recolhido numa solução de ácido bórico. Os dois métodos utilizados no presente trabalho foram:

- Uma adaptação dum método para solos (Sharifi et al., 2009), em que uma alíquota de 50 mL do extrato da amostra é destilada na presença de uma base forte em excesso

(equação 5), uma solução de NaOH a 40%, o destilado é recolhido numa solução de ácido bórico a 4 % (equação 3).



- O método baseado na Norma 5664 (*ISO 5664, 1984*) referida na Norma Europeia 13652 (*EN 13652, 2001*). De acordo com o indicado na norma o pH do extrato deve ser entre 6 e 7,4. Por uma questão de homogeneidade e quando necessário procedeu-se à correcção do pH dos extratos para 7,0. Uma alíquota de 50 mL do extrato com o pH corrigido é destilada na presença de 0,25 g de MgO (equação 6), o destilado é recolhido numa solução de ácido bórico (equação 3).



Finalmente, a **titulação do destilado**, depois de cada método de destilação, é feita com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido, na presença de um indicador colorido (solução alcólica de verde de bromocresol e vermelho de metilo) (equação 4).

3.2.7. Determinação do azoto nítrico

O método utilizado baseia-se numa adaptação do método para solos (Mulvaney, 1996).

Depois da determinação do azoto amoniacal descrita em 3.2.6. no caso do método interno, é adicionada uma mistura 25 mL de uma solução de sulfato ferro (150g/L) e 5 mL sulfato de prata (0,5 %) com a finalidade de tornar o meio redutor, permitindo que o azoto nítrico seja convertido em azoto amoniacal durante a **destilação**.

O destilado é recolhido numa solução de ácido bórico. O destilado é **titulado** com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido, na presença de um indicador colorido descrito em 3.2.3. (equação 4).

3.3. Tratamento estatístico

A análise estatística dos dados foi feita com o software Statistica 7 para Windows. Os

dados foram sujeitos a uma análise de variância a dois e três fatores com interação e aplicado o teste de Tukey para avaliar as diferenças significativas entre as médias ($p < 0,05$). As correlações foram determinadas no programa Excel do Windows, versão Microsoft Office Excel 365.

As determinações foram feitas em triplicados para todas as análises exceto no caso da determinação de azoto amoniacal e nítrico. Neste caso, foram feitas 3 extrações (2 métodos diferentes) e, para cada uma delas, uma destilação para o azoto amoniacal (para cada método de destilação) e outra para o azoto nítrico.

4. Resultados e discussão.

4.1. Características físico-químicas das amostras estudadas.

Apresentam-se no Quadro 2 as características físico-químicas das amostras estudadas.

As amostras do **Grupo 1**, são turfas com a particularidade de terem um pH ácido, uma condutividade elétrica muito baixa e uma razão C/N próxima de 35-40.

As amostras do **Grupo 2 e 3** são a resultantas da compostagem da fração orgânica de resíduos orgânicos urbanos do distrito de Setúbal, mas de duas estações de tratamento diferentes. As amostras apresentam um pH superior ou igual a 7, uma condutividade elétrica sensivelmente superior a 3 mS/cm e uma razão C/N compreendida entre 7 e 12.

As amostras do **Grupo 4** são a resultante da compostagem da fracção orgânica de resíduos orgânicos urbanos do distrito de Lisboa. As amostras apresentam um pH superior ou igual a 7, uma condutividade elétrica superior a 2 mS/cm e uma razão C/N compreendida entre 7 e 12.

As amostras do **Grupo 5** são provenientes do distrito do Porto, são produtos da compostagem aeróbia de lamas de ETAR. Estas amostras têm a particularidade de terem um pH ácido, uma condutividade elétrica baixa e uma razão C/N compreendida entre 17 e 27.

As amostras dos **Grupo 6 e 7** são provenientes da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos separados na fonte e recolhidos seletivamente do distrito do Porto. As amostras dos Grupo 6 apresentam-se sob a forma pulverulenta e as do Grupo 7 sob a forma granulada. As amostras apresentam um pH superior ou igual a 7, uma condutividade elétrica superior a 2 mS/cm e uma razão C/N compreendida entre 10 e 14.

As amostras do **Grupo 8** são provenientes da compostagem de resíduos verdes para utilização na agricultura biológica, elaborados no distrito de Lisboa. Todas as amostras apresentam um pH próximo de 7, uma condutividade elétrica superior a 2 mS/cm e uma razão C/N compreendida entre 6 e 14.

As amostras do **Grupo 9** são provenientes da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos do distrito de Coimbra. Todas as amostras apresentam um pH próximo de 7, uma condutividade elétrica superior a 2 mS/cm e uma razão C/N compreendida entre 11 e 13.

Os resultados apresentados no quadro 2 são a média de 3 determinações para cada parâmetro. Os resultados mais detalhados são apresentados em Anexo. Observamos que os resultados obtidos entre as 3 amostras de uma mesma origem podem apresentar algumas

variações, nomeadamente no teor de humidade, pois, tratam-se de amostras colhidas em diferentes alturas do ano, mais chuvosas ou mais secas (exemplo das amostras do grupo 6 e 9). Apesar das empresas processarem matérias primas das mesmas origens durante o ano, há algumas variações observadas como por exemplo na razão C/N, nas amostras dos grupos 2, 5 e 8.

Quadro 2 - Características físico-químicas das amostras estudadas

Grupo	Distrito/ marca comercial	Código amostra	Humidade (%)	mv (g/L)	pH	CE (mS/cm)	razão C/N
1	Floragard®	Turfa 8	53,552	341,910	4,797	0,065	35,049
		Turfa 16	52,387	338,620	5,450	0,066	32,259
		Turfa 24	48,404	321,450	5,650	0,071	40,093
2	Setúbal	27Am	35,308	718,240	8,423	4,040	7,411
		37Am	34,544	752,610	7,673	3,597	11,196
		49Am	35,652	727,990	7,350	4,487	7,758
3	Setúbal	38As	21,298	567,970	7,323	3,753	11,353
		39As	16,872	478,630	7,750	2,643	10,287
		40As	21,094	503,550	7,393	3,120	8,393
4	Lisboa	28TR	31,814	711,510	7,407	2,503	8,922
		42Tr	33,874	639,700	7,247	2,253	10,513
		78Tr	30,484	610,280	7,043	2,897	7,811
5	Porto	29Lu	49,451	581,310	4,083	0,948	26,476
		34Lu	48,930	556,890	3,463	0,751	25,422
		96Lu	40,745	469,290	3,840	0,648	17,869
6	Porto	21L	22,793	374,340	7,490	2,807	10,434
		44L	32,136	492,370	7,647	3,253	11,495
		66L	19,732	387,710	9,220	3,287	13,981
7	Porto	22L	10,822	647,540	7,227	3,930	10,026
		46L	9,332	758,380	7,493	4,567	10,131
		67L	13,096	672,520	8,797	5,170	12,407
8	Lisboa	41T	38,235	607,180	7,037	3,883	13,453
		102T	33,246	737,950	7,383	2,857	6,560
		103T	37,605	633,800	7,310	2,277	8,430
9	Coimbra	36F	17,371	647,740	6,870	3,783	11,815
		53F	37,545	724,200	6,963	3,783	11,446
		98F	43,925	666,270	7,360	2,627	12,766

mv – massa volúmica; CE – condutividade elétrica

4.2. Análise estatística dos resultados relativos ao teor de azoto amoniacal.

Foi realizada, para cada grupo, uma análise de variância dos teores de azoto amoniacal obtidos em triplicados e obtidos para duas variáveis, o **método de extração** (extração com uma solução de KCl 2M na proporção 50:200 m/v ou extração com água desionizada na proporção 60:300 v/v) e o **método de destilação** utilizado (na presença de uma solução de NaOH 40 % em excesso ou na presença de 0,25 g de MgO). No ponto 4.1.10., apresentam-se os resultados obtidos para a totalidade das amostras (9 grupos, 27 amostras) introduzindo uma terceira variável, o **grupo**.

4.2.1. Amostras do grupo 1.

No caso das amostras do Grupo 1 apresentadas no quadro 3 e comparando os dois tipos de extração (com água desionizada ou com a solução de KCl 2M), constatamos que há diferenças significativas, sendo o segundo extratante mais eficaz do que o primeiro. Porém, não há diferenças significativas comparando o método utilizado na destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO).

Quadro 3 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 1 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H2O	NaOH	311,32	ab
	MgO	282,66	a
KCl	NaOH	362,46	bc
	MgO	390,90	c

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.2. Amostras do Grupo 2.

No quadro 4, apresentam-se os resultados de azoto amoniacal das amostras do Grupo 2. Comparando os dois tipos de extração (com água desionizada ou com a solução de KCl 2M, constatamos que há diferenças significativas. Também existem diferenças significativas comparando o método utilizado na destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO).

Quadro 4 - Teor de azoto amoniaco das amostras do grupo 2 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniaco (mg/kg na m.s.)	
H ₂ O	NaOH	168,85	a
	MgO	169,67	a
KCl	NaOH	152,51	a
	MgO	56,36	b

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.3. Amostras do Grupo 3.

No quadro 5, apresentam-se os resultados obtidos para a determinação de azoto amoniaco das amostras do Grupo 3. Comparando os dois métodos de extração (com água desionizada ou com uma solução de KCl 2M) ou os dois métodos de destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO), os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas entre si.

Quadro 5 - Teor de azoto amoniaco das amostras do grupo 3 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniaco (mg/kg na m.s.)	
H ₂ O	NaOH	388,05	a
	MgO	275,22	a
KCl	NaOH	496,27	a
	MgO	420,25	a

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.4. Amostras do Grupo 4.

O quadro 6 apresenta o teor de azoto amoniaco das amostras do Grupo 4. Comparando os dois tipos de extração (com água desionizada ou com a solução de KCl 2M), constatamos que há diferenças significativas. Também existem diferenças significativas comparando o método utilizado na destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO).

Quadro 6 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 4 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H2O	NaOH	104,26	a
	MgO	190,41	b
KCl	NaOH	69,72	c
	MgO	31,07	d

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.5. Amostras do Grupo 5.

O quadro 7 apresenta os resultados da determinação do azoto amoniacal no caso das amostras do Grupo 5. Comparando os dois métodos de extração (com água desionizada ou com uma solução de KCl 2M) ou os dois métodos de destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO), os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas entre si.

Quadro 7 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 5 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H2O	NaOH	409,55	a
	MgO	369,89	a
KCl	NaOH	274,87	a
	MgO	239,73	a

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.6. Amostras do Grupo 6.

O quadro 8 apresenta os resultados do teor de azoto amoniacal das amostras do Grupo 6. Comparando os dois métodos de extração (com água desionizada ou com uma solução de KCl 2M) ou os dois métodos de destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO), os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas entre si.

Quadro 8 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 6 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H ₂ O	NaOH	900,92	a
	MgO	729,53	a
KCl	NaOH	1068,43	a
	MgO	1014,60	a

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.7. Amostras do Grupo 7.

No quadro 9 apresentam-se os resultados das amostras do Grupo 7. Comparando os dois tipos de extração (com água desionizada ou com a solução de KCl 2M), constatamos que há diferenças significativas. Também existem diferenças significativas comparando o método utilizado na destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO).

Quadro 9 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 7 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H ₂ O	NaOH	763,73	a
	MgO	591,02	b
KCl	NaOH	1294,59	c
	MgO	1182,56	c

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.8. Amostras do Grupo 8.

No quadro 10 apresentam-se os resultados das amostras do Grupo 8. Comparando os dois métodos de extração (com água desionizada ou com uma solução de KCl 2M) ou os dois métodos de destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO), os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas entre si.

Quadro 10 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 8 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H ₂ O	NaOH	212,59	a
	MgO	199,13	a
KCl	NaOH	189,92	a
	MgO	138,68	a

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.9. Amostras do Grupo 9.

No quadro 11 apresentam-se os resultados das amostras do Grupo 9 e comparando os dois tipos de extração (com água desionizada ou com a solução de KCl 2M), constatamos que há diferenças significativas. Também existem diferenças significativas comparando o método utilizado na destilação (com uma solução de NaOH a 40 % ou 0,25g de MgO).

Quadro 11 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 9 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
H ₂ O	NaOH	174,23	a
	MgO	119,77	b
KCl	NaOH	83,03	c
	MgO	60,75	c

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.2.10. Comparação do teor de azoto amoniacal nos 9 Grupos de amostras.

No quadro 12 apresentam-se os resultados de todas as amostras estudadas. No caso da comparação do teor de azoto amoniacal de todas as amostras dos 9 Grupos (27 amostras), introduziu-se mais uma variável, o grupo. Observando os resultados obtidos no Quadro 19, constatamos que, quer seja pela variável proveniência, a variável método de extração (com água desionizada ou com uma solução de KCl 2M) ou ainda quer pelo método de destilação utilizado (com uma solução de NaOH 40% ou cm 0,25g de MgO), existem diferenças significativas.

Quadro 12 - Teor de azoto amoniacal das amostras do grupo 9 para dois métodos de extração e dois métodos de destilação diferentes.

Grupo	Extratante	Tipo de destilação	Teor de Azoto amoniacal (mg/kg na m.s.)	
G1	H2O	NaOH	311,32	abc
		MgO	282,66	abc
	KCl	NaOH	362,46	abcd
		MgO	390,90	abcde
G2	H2O	NaOH	168,85	ab
		MgO	169,67	ab
	KCl	NaOH	152,51	ab
		MgO	56,36	a
G3	H2O	NaOH	388,05	abcde
		MgO	275,22	abc
	KCl	NaOH	496,27	bcde
		MgO	420,25	abcde
G4	H2O	NaOH	104,26	ab
		MgO	190,41	ab
	KCl	NaOH	69,72	a
		MgO	31,07	a
G5	H2O	NaOH	409,55	abcde
		MgO	369,89	abcde
	KCl	NaOH	274,87	abc
		MgO	239,73	abc
G6	H2O	NaOH	900,92	fgh
		MgO	729,53	defg
	KCl	NaOH	1068,43	gh
		MgO	1014,60	gh
G7	H2O	NaOH	763,73	efg
		MgO	591,02	cdef
	KCl	NaOH	1294,59	h
		MgO	1182,56	h
G8	H2O	NaOH	212,59	abc
		MgO	199,13	abc
	KCl	NaOH	189,92	ab
		MgO	138,68	ab
G9	H2O	NaOH	174,23	ab
		MgO	119,77	ab
	KCl	NaOH	83,03	a
		MgO	60,75	a

As médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha=0,05$

4.3. Correlações dos parâmetros analisados

No âmbito deste estudo comparativo, os resultados obtidos para este trabalho foram utilizados para pesquisar a existência de correlações entre os vários parâmetros determinados para cada amostra.

As correlações dos grupos foram estudadas separadamente, mas também foi feito o estudo da totalidade das amostras (dos 9 grupos, 27 amostras).

4.3.1. Amostras do grupo 1.

Quadro 13 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 1

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	ns	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	0,9998	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	-0,9879	ns	ns	ns	ns	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	-0,9756	ns	-0,9776	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	-0,9995	ns	ns	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	-0,9827	ns	ns	ns	ns	0,9994	0,9765	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1	
razão C/N	ns	0,9952	ns	ns	ns	ns	-0,9495	-0,9978	ns	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 1 (Quadro 20) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e a razão C/N ($\alpha=0,01$).

Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:

- ✓ o teor de azoto nítrico (extração com KCl) ($\alpha=0,01$);
- ✓ o teor de azoto nítrico (extração com água) ($\alpha=0,05$);

- ✓ e o teor de azoto total ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e o teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO) ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o pH ($\alpha=0,01$);
 - Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,01$);
Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e a condutividade elétrica ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,05$);
Uma correlação negativa entre **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e a razão C/N ($\alpha=0,01$).

4.3.2. Amostras do Grupo 2.

Quadro 14 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 2

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	ns	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	0,9901	0,9778	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	0,9858	0,9833	ns	ns	ns	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,9901	ns	1	
razão C/N	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,9855	ns	ns	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 2 (Quadro 21) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH);
 - ✓ e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH);
 - ✓ e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e a razão C/N ($\alpha=0,05$);

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e o teor de Carbono orgânico total ($\alpha=0,05$).

4.3.3. Amostras do Grupo 3.

Quadro 15 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 3

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	0,9988	1									
pH Extr H2O	0,9778	0,9870	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	0,9995	0,9998	0,9839	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	0,9990	1,0000	0,9863	ns	0,9999	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	0,9974	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	1,0000	ns	ns	0,9978	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	-0,9961	ns	ns	-0,9871	-0,9955	ns	1	
razão C/N	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0,9515	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 3 (Quadro 22) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO) ($\alpha=0,01$);
 - ✓ e o pH ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO) ($\alpha=0,01$);

- ✓ e o pH ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o pH ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e o pH ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e:
 - ✓ o teor de azoto nítrico (extração com KCl);
 - ✓ e a condutividade elétrica ($\alpha=0,01$);
 Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e o teor de carbono orgânico total ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e a condutividade elétrica ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação negativa entre **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e o teor de carbono orgânico total ($\alpha=0,01$).

4.3.4. Amostras do Grupo 4.

Quadro 16 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 4

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	ns	1									
pH Extr H2O	ns	-0,9982	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	ns	ns	ns	ns	0,9987	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	-0,9992	-0,9999	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	-0,9995	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	-0,9901	ns	ns	ns	ns	ns	1	
razão C/N	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0,9824	ns	0,9960	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 4 (Quadro 23) mostra que existe:

- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e o pH ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação positiva entre **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação negativa entre **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto nítrico (extração com água) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação negativa entre **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e o teor de azoto nítrico (extração com água) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e:
 - ✓ o teor de azoto nítrico (extração com KCl);
 - ✓ e a razão C/N ($\alpha=0,05$);

4.3.5. Amostras do Grupo 5.

Quadro 17 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 5

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	0,9804	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	0,9927	0,9970	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	0,9928	0,9969	ns	ns	ns	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	0,9865	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	0,9806	ns	0,9929	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	0,9997	ns	ns	0,9821	0,9956	ns	1	
razão C/N	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 5 (Quadro 24) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,01$);
 - ✓ e o teor de azoto nítrico (extração com KCl) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e:
 - ✓ teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e:
 - ✓ o teor de carbono orgânico total ($\alpha=0,01$);
 - ✓ a condutividade elétrica ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e:
 - ✓ o teor de carbono orgânico total;
 - ✓ a condutividade elétrica ($\alpha=0,05$);

4.3.6. Amostras do Grupo 6.

Quadro 18 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 6

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	ns	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	ns	0,9999	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	ns	0,9972	ns	ns	0,9981	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	0,9899	ns	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	-0,9762	ns	ns	ns	-0,9971	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	-0,9995	ns	ns	ns	-0,9849	ns	ns	1	
razão C/N	ns	ns	0,9772	ns	ns	ns	0,9974	ns	-1,0000	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 6 (Quadro 25) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e:
 - ✓ a razão C/N ($\alpha=0,01$);
 - ✓ e o pH ($\alpha=0,05$);

Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e:

- ✓ o teor de azoto total ($\alpha=0,01$);
- ✓ e o teor de carbono orgânico total ($\alpha=0,05$);

4.3.7. Amostras do Grupo 7.

Quadro 19 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 7

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	0,9929	1									
pH Extr H2O	0,9916	1,0000	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	ns	ns	ns	ns	0,9981	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	-0,9893	0,9770	ns	-0,9988	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1	
razão C/N	1,0000	0,9939	0,9928	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 7 (Quadro 26) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o pH ($\alpha=0,01$);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH);
 - ✓ e a razão C/N ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e:
 - ✓ a razão C/N ($\alpha=0,01$);
 - ✓ e o pH ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,05$);

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,05$);
 - Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e a condutividade elétrica ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,01$);

4.3.8. Amostras do Grupo 8.

Quadro 20 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 8

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	0,9917	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	ns	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	0,9976	0,9805	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	ns	ns	ns	ns	ns	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	-0,9961	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	-0,9914	ns	ns	ns	-0,9981	-0,9855	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	-0,9986	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1	
razão C/N	ns	ns	-0,9980	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,9933	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 8 (Quadro 27) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação NaOH);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,05$);

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação NaOH) ($\alpha=0,01$);
Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e o teor de azoto nítrico (extração com KCl) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto nítrico (extração com água) ($\alpha=0,01$);
 - ✓ e com o teor de azoto nítrico (extração com KCl) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto nítrico (extração com KCl) ($\alpha=0,01$);

4.3.9. Amostras do Grupo 9.

Quadro 21 - Matriz de correlação das amostras do Grupo 9

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	ns	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	-0,9838	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	0,9950	ns	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	ns	ns	ns	ns	ns	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	ns	ns	0,9980	ns	ns	ns	-0,9742	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	0,9938	-0,9976	ns	ns	ns	ns	0,9847	1	
razão C/N	ns	-0,9993	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,974039 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,994962 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação das amostras do grupo 9 (Quadro 28) mostra que existe:

- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e a razão C/N ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação NaOH) ($\alpha=0,01$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,05$);

4.3.10. Estudo de correlações para todas as amostras.

Quadro 22 - Matriz de correlação de todas as amostras.

	N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	N-NH4 Extr H2O, dest MgO	pH Extr H2O	CE (mS/cm) Extr H2O	N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	N-NH4 Extr KCl, dest MgO	N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	% COT am seca 75°C (ms)	razão C/N
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	1										
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	0,9656	1									
pH Extr H2O	ns	ns	1								
CE (mS/cm) Extr H2O	ns	ns	0,7911	1							
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	0,9182	0,8907	ns	ns	1						
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	0,9210	0,8963	ns	ns	0,9947	1					
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	ns	ns	ns	ns	-0,4346	-0,4502	1				
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	ns	ns	-0,4436	ns	ns	ns	0,5949	1			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	0,4833	0,4062	ns	0,4186	0,5268	0,5063	ns	ns	1		
% COT am seca 75°C (ms)	ns	ns	-0,7472	-0,7115	ns	ns	ns	ns	ns	1	
razão C/N	ns	ns	-0,6969	-0,8012	ns	ns	ns	ns	-0,4621	0,8654	1

Os coeficientes de correlação com módulo superior à 0,380229 são significativos para $\alpha=0,05$ e com módulo superior à 0,485768 são significativos para $\alpha=0,01$.

A matriz de correlação de todas as amostras (Quadro 29) mostra que existe:

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH);

- ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO);
- ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH) ($\alpha=0,01$);
- ✓ e o teor de azoto total ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com água, destilação com NaOH)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação NaOH);
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação MgO) ($\alpha=0,01$);
 - ✓ e o teor de azoto total ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e:
 - ✓ o teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH);
 - ✓ e o teor de azoto total ($\alpha=0,01$);

Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com MgO)** e o teor de azoto nítrico (extração com água) ($\alpha=0,05$);

- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto total ($\alpha=0,01$);
 Uma correlação negativa entre o **teor de azoto amoniacal (extração com KCl, destilação com NaOH)** e o teor de azoto nítrico (extração com água) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação positiva entre o **teor de azoto nítrico (extração com água)** e o teor de azoto nítrico (extração com KCl) ($\alpha=0,05$);
- Uma correlação negativa entre o **teor de azoto nítrico (extração com KCl)** e o pH ($\alpha=0,05$);

4.4. Discussão dos resultados

Os resultados obtidos foram submetidos a um tratamento estatístico com a finalidade de responder à várias perguntas, entre outras se o método descrito no DL103/2015 para a determinação do azoto amoniacal em amostras de corretivos orgânicos utilizado no laboratório é comparável ao método utilizado antes descritos no ponto 3.2.6.

Aquando da análise de variância, foram feitas as tabelas de significâncias para cada grupo separado (de 1 até 9) e depois para todos os grupos juntos. Estas tabelas apresentadas em Anexo permitem ter uma ideia de como os parâmetros como o método de extração (variável 2), o método de destilação (variável 3) e o grupo/origem das amostras (variável 1) podem influenciar os resultados apresentados no ponto 4.2.

Deduzimos que as amostras dos grupos 3, 5, 6 e 8 não apresentam diferenças significativas nos resultados obtidos do teor de azoto amoniacal. O que quer dizer que as amostras desses grupos não são sensíveis às variáveis método de extração e método de destilação. Apresentam resultados comparáveis.

As amostras do grupo 1 apresentam uma forte dependência ao método de extração utilizado. Os dois métodos apresentam diferenças significativas o que se traduz por uma maior concentração de azoto amoniacal quando o extratante utilizado é a solução de KCl do que com a água desionizada. Pode se dever ao facto que as amostras do grupo 1 serem turfas, ricas em matéria orgânica. o azoto amoniacal é retido no complexo coloidal da matéria orgânica de carga negativa. O ião K^+ , do cloreto de potássio substituí o ião NH_4^+ neste complexo permitindo extrair melhor o azoto amoniacal da amostra do que a água desionizada(Quelhas dos Santos, 1991).

As amostras do grupo 7 apresentam diferenças significativas quer seja com a variável método de extração ou a variável método de destilação. Podemos também observar a diferença entre os dois métodos de extração, sendo o utilizando o KCl o que tem maior poder extratante.

As amostras dos grupos 2, 4 e 9 apresentam diferenças significativas quer seja no método de extração, mas também com o método de destilação e os dois juntos. Também podemos observar que, no caso desses 3 grupos, contrariamente ao que acontece com os outros grupos, quando há diferenças significativas, a água apresenta maior poder extratante do azoto amoniacal nas amostras.

Estudando todos os resultados em conjunto, constatamos que além das duas variáveis, método de extração e destilação, a origem/proveniência também influencia os resultados. Obtemos resultados do teor de azoto amoniacal nas amostras significativamente diferentes para os três parâmetros, mas também que a proveniência influencia os resultados obtidos para extrações diferentes.

A análise das correlações apresentadas no ponto 4.2. mostram que para as amostras dos grupos 3, 5, 6 e 8, para as quais não havia diferenças significativas, existem fortes correlações positivas entre os teores de azoto amoniacal obtidos por métodos de extração e destilação diferentes.

As amostras do grupo 1 apresentam apenas uma correlação negativa para os teores do azoto amoniacal (extração água, destilação NaOH) e do azoto amoniacal (extração KCl, destilação MgO).

As amostras do grupo 7 apresentam uma forte correlação positiva entre o teor de azoto amoniacal com extração com água e o pH da amostra, também lido no mesmo extrato.

As amostras dos grupos 2, 4 e 9 apresentam correlações pouco comparáveis entre si. Também eram as amostras que apresentavam mais diferenças significativas para métodos de extração e destilação diferentes.

5. Conclusões

Da análise dos resultados obtidos para as amostras, podemos concluir o seguinte:

Dos 9 grupos estudados, 4 grupos (3, 5, 6 e 8) não apresentavam diferenças significativas quer comparando os métodos de extração, de destilação e até os dois juntos.

Dos 9 grupos, 3 (grupos 2, 4 e 9) apresentavam diferenças significativas quer comparando os métodos de extração, de destilação e até os dois juntos. E o extractante do azoto amoniacal com melhor eficácia é a água desionizada e não a solução de KCl 2M.

Um grupo (grupo 1) mostrou ser sensível ao método de extração, sendo também o grupo de amostras mais rico em matéria orgânica (turfas). Como vimos no ponto 4., para estas amostras o melhor extratante de azoto amoniacal é a solução de KCl 2M.

As amostras do grupo 7 mostraram ser sensíveis ao método de extração, mas também ao método de destilação.

Após o estudo das 27 amostras provenientes de diferentes origens, concluímos que a origem das amostras é uma variável que influencia os resultados obtidos, mas também o método escolhido para a extração e a destilação. O DL 103/2015 indica a água desionizada como extratante, porém, observámos que em amostras com teores de carbono orgânico superiores a 40%, como é o caso das turfas - grupo 1, a solução de KCl seria mais eficaz na extração do azoto amoniacal das amostras. Apenas em 3 grupos dos 9, a água mostrou ser mais eficaz na extração. No método referido pelo DL103/2015 é indicado que na destilação a base forte, hidróxido de sódio, é substituída pelo óxido de magnésio que é também uma base se bem que menos forte que a anterior evitando que as formas lábeis alcalinas de compostos orgânicos azotados sejam hidrolisadas durante o processo de destilação (Mulvaney, 1996).

Comparando todas as amostras analisadas, seria interessante aprofundar este estudo comparativo mais exaustivamente. Uma das vertentes seria limitar a influência da variável proveniência. Como apresentado no Anexo e referido no ponto 4., os próprios 9 grupos tinham 4 comportamentos diferentes. Assim, para limitar as diferenças entre grupos, era interessante escolher 4 origens de amostras, cada uma com comportamento diferente. Uma outra vertente seria aumentar o número de amostras. Cada grupo apresentava apenas 3 amostras. Apesar das determinações terem sido todas feitas em triplicado, seria interessante aumentar este número de amostras para permitir obter uma maior homogeneidade na obtenção de resultados.

6. Referências bibliográficas

- Alvarenga, P., Mourinha, C., Farto, M., Santos, T., Palma, P., Sengo, J., Morais, M.-C., Cunha Queda, C. (2015). Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors. *Waste Management*, 40, 44–52.
- Batista, J, Batista, E. (2007). Compostagem: Utilização de compostos em horticultura. Universidade dos Açores. Centro de Investigação de Tecnologias Agrárias, 252p.
- APA. (2018). Produção e gestão de resíduos urbanos | Relatório do Estado do Ambiente. Retrieved October 19, 2018, from <https://rea.apambiente.pt/content/produção-e-gestão-de-resíduos-urbanos>
- Cáceres, R., Malinska, K., Marfà, O. (2018). *Nitrification within composting: A review*. *Waste Management*, 72. P. 119-137.
- CCQC – California Compost Quality Council (2001). *Composto Maturity Index*.
- Coelho, J. C. M. de M. (2017). *Utilização de resíduos orgânicos como corretivos do solo: Avaliação da atividade enzimática. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, UL-ISA*.
- Cunha Queda, A.C. (1999) – *Dinâmica do azoto durante a compostagem de materiais biológicos putrescíveis*. PhD Thesis. UTL . ISA, Lisboa.
- Cunha queda, A.C., Duarte, E. A. (2018) – Guia de métodos de análise laboratorial para apoio às sessões laboratoriais, Unidade Curricular Tratamento de Águas, efluentes e Resíduos, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa.
- DL 103/2015, de 15 de junho. (2015).
- EN 13037:2011 - *Soil improvers and growing media. Determination of pH*. (2011).
- EN 13038:2011 - *Soil improvers and growing media. Determination of electrical conductivity*. (2011).
- EN 13040:1999 - *Soil improvers and growing media. Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density*. (1999).
- EN 13652: *Soil improvers and growing media. Extraction of water soluble nutrients and*

- elements*. (2001).
- EN 13654-1:2001 - *Soil improvers and growing media. Determination of nitrogen. Modified Kjeldahl method*. (2001).
- Estatísticas dos Resíduos 2014*. (2014) (2016th ed.). INE.
- EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE - GENERAL ENVIRONMENT Directorate A- Sustainable Development and Policy Support, & ENV.A.2 - Sustainable Resources. (2001). *Biological Treatment of Biowaste - 2nd draft - Working document*.
- ISO 5664:1984 - *Water quality -- Determination of ammonium -- Distillation and titration method*. (1984).
- Morais, M. C. (2003). *Evolução da estabilidade e da maturação durante o armazenamento de produtos obtidos a partir da compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos*. Trabalho final de curso de Licenciatura em Engenharia Agro-Industrial. UTL - ISA, Lisboa.
- Mulvaney, R. L. (1996). Nitrogen-Organic Forms. In *Methods of Soil Analysis Part 3— Chemical Methods* (pp. 1123–1184). Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.
- Quelhas dos Santos, J. (1991). *Fertilização - Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. (Europa-América, Ed.).
- Schulte, E. E., & Hoskins, B. (2009). Recommended Soil Organic Matter Tests. In *Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States (Northeast)*. The Northeast Coordinating Committee for Soil Testing.
- Sharifi, M., Zebarth, B. J., Burton, D. L., Grant, C. A., Hajabbasi, M. A., & Abbassi-Kalo, G. (2009). Sodium Hydroxide Direct Distillation: A Method for Estimating Total Nitrogen in Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40(15–16), 2505–2520.
- Varenes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora.

Anexo 2 - Características das amostras do Grupo 1

Nome amostra	8Td				16Td				24TD			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	53,242				52,390				49,405			
	53,521	53,552	0,326	0,609	52,390	52,387	0,005	0,010	48,104	48,404	0,889	1,837
	53,892				52,381				47,705			
Hresidual (%)	8,341				5,853				5,801			
	8,405	8,275	0,173	2,088	5,666	5,771	0,096	1,657	5,507	5,583	0,191	3,425
	8,079				5,794				5,442			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	393,804				251,500				343,932			
	363,512	366,397	26,085	7,119	217,398	242,974	22,556	9,283	310,782	324,595	17,252	5,315
	341,874				260,025				319,070			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	307,254				242,974				323,213			
	246,669	276,961	30,293	10,938	285,601	267,130	21,875	8,189	277,632	303,876	23,562	7,754
	276,961				272,813				310,782			
pH Extr H2O	4,810				5,490				5,640			
	4,780	4,797	0,015	0,318	5,420	5,450	0,036	0,662	5,650	5,650	0,010	0,177
	4,800				5,440				5,660			
CE (mS/cm) Extr H2O	0,064				0,066				0,071			
	0,066	0,065	0,001	1,196	0,068	0,066	0,002	3,569	0,070	0,071	0,000	0,491
	0,065				0,064				0,071			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	312,888				364,213				396,292			
	308,405	314,974	7,824	2,484	378,818	377,604	12,826	3,397	402,545	394,809	8,574	2,172
	323,630				389,779				385,589			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	298,398				514,995				394,156			
	321,433	309,224	11,580	3,745	453,878	475,331	34,388	7,235	400,386	388,160	16,086	4,144
	307,840				457,121				369,937			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	160,118				153,457				145,032			
	173,101	155,791	19,831	12,729	170,508	156,299	13,023	8,332	132,600	145,032	12,431	8,571
	134,153				144,932				157,463			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	89,910				82,205				66,227			
	73,201	79,449	9,117	11,475	90,306	85,996	4,076	4,739	61,515	63,886	2,356	3,688
	75,235				85,478				63,916			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	1,446				1,416	1,420	0,044	3,088	1,216	1,164	0,053	4,545
	1,364	1,399	0,042	3,013	1,466				1,110			
	1,387				1,378				1,166			
% COT am seca 75°C (ms)	48,322				45,902				47,368			
	50,887	49,028	1,626	3,316	45,066	45,814	0,708	1,545	46,042	46,662	0,667	1,430
	47,874				46,473				46,575			
razão C/N		35,049				32,259				40,093		

Anexo 3 - Características das amostras do Grupo 2

Nome amostra	27Am				37Am				49Am			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	36,963				35,487				36,255			
	33,930	35,308	1,535	4,348	34,049	34,544	0,817	2,366	34,930	35,652	0,670	1,880
	35,030				34,095				35,771			
Hresidual (%)	1,847				3,231				3,726			
	1,932	1,847	0,085	4,583	3,393	3,259	0,123	3,780	3,271	3,313	0,393	11,858
	1,763				3,152				2,943			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	136,549				152,591				220,827			
	143,970	143,970	7,421	5,155	139,991	144,191	7,274	5,045	222,300	218,374	5,574	2,552
	151,391				139,991				211,994			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	118,738				158,190				209,050			
	120,223	123,686	7,322	5,919	167,990	159,590	7,794	4,884	223,772	225,735	17,748	7,862
	132,096				152,591				244,382			
pH Extr H2O	8,410				7,710				7,400			
	8,450	8,423	0,023	0,274	7,720	7,673	0,072	0,943	7,460	7,350	0,142	1,929
	8,410				7,590				7,190			
CE (mS/cm) Extr H2O	4,030				3,860				4,560			
	4,000	4,040	0,046	1,134	3,540	3,597	0,240	6,675	4,440	4,487	0,064	1,433
	4,090				3,390				4,460			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	112,621				123,376				189,393			
	110,483	117,965	11,159	9,460	129,712	131,778	9,603	7,287	233,216	207,799	22,737	10,942
	130,791				142,246				200,787			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	42,985				51,094				80,376			
	38,795	42,352	3,285	7,757	45,642	48,802	2,828	5,794	74,631	77,917	2,960	3,799
	45,274				49,671				78,742			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	139,517				944,942				375,407			
	163,265	156,339	14,643	9,366	914,144	945,408	31,501	3,332	370,990	361,666	20,096	5,556
	166,234				977,140				338,602			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	93,708				150,604				143,324			
	102,892	103,262	9,744	9,436	170,405	162,835	10,692	6,566	146,714	142,168	5,221	3,673
	113,185				167,497				136,466			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	2,122				2,014				2,471			
	2,136	2,145	0,029	1,368	1,973	2,017	0,046	2,287	2,596	2,506	0,078	3,119
	2,178				2,065				2,452			
% COT am seca 75°C (ms)	14,757				21,911				19,617			
	16,947	15,898	1,098	6,907	22,672	22,588	0,639	2,830	19,915	19,442	0,579	2,980
	15,990				23,181				18,796			
razão C/N		7,411				11,196				7,758		

Anexo 4 - Características das amostras do Grupo 3

Nome amostra	38As				39As				40As			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	21,600				16,633				20,683			
	21,657	21,298	0,572	2,688	16,683	16,872	0,371	2,200	20,800	21,094	0,614	2,911
	20,638				17,300				21,800			
Hresidual (%)	3,921				4,657				4,801			
	3,390	3,556	0,317	8,916	4,739	4,662	0,075	1,604	4,876	4,833	0,039	0,803
	3,356				4,590				4,821			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	215,994				788,657				171,833			
	208,279	208,279	7,714	3,704	776,523	787,501	10,448	1,327	166,626	168,362	3,006	1,786
	200,565				797,323				166,626			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	111,082				636,891				95,463			
	106,454	105,940	5,418	5,114	596,259	618,470	20,579	3,327	102,405	101,248	5,303	5,237
	100,283				622,259				105,877			
pH Extr H2O	7,310				7,750				7,490			
	7,440	7,323	0,111	1,510	7,760	7,750	0,010	0,129	7,460	7,393	0,142	1,924
	7,220				7,740				7,230			
CE (mS/cm) Extr H2O	3,810				2,700				3,060			
	3,740	3,753	0,051	1,367	2,770	2,643	0,163	6,151	3,180	3,120	0,060	1,923
	3,710				2,460				3,120			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	148,421				1258,662				124,564			
	137,304	142,364	5,625	3,951	1226,344	1237,407	18,412	1,488	101,833	109,040	13,455	12,340
	141,367				1227,217				100,723			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	81,100				1175,314				70,872			
	70,716	75,956	5,193	6,837	1073,905	1123,722	50,728	4,514	56,820	61,082	8,502	13,919
	76,050				1121,947				55,555			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	1161,737				277,330				694,274			
	1235,792	1209,049	41,090	3,399	266,930	264,041	14,944	5,660	718,574	728,988	40,927	5,614
	1229,620				247,864				774,116			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	180,717				62,379				97,360			
	179,122	182,083	3,832	2,104	52,636	59,112	5,609	9,488	112,164	112,594	15,454	13,725
	186,411				62,322				128,259			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	1,713				2,310				2,644			
	1,765	1,733	0,028	1,641	2,404	2,330	0,067	2,862	2,736	2,676	0,052	1,952
	1,720				2,275				2,648			
% COT am seca 75°C (ms)	19,871				23,744				22,575			
	19,176	19,672	0,432	2,196	23,658	23,966	0,461	1,925	23,154	22,458	0,761	3,388
	19,969				24,497				21,646			
razão C/N		11,353				10,287				8,393		

Anexo 5 - Características das amostras do Grupo 4

Nome amostra	28TR				42Tr				78Tr			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	31,968				33,500				30,478			
	31,600	31,814	0,191	0,600	34,161	33,874	0,339	1,002	29,630	30,484	0,857	2,811
	31,873				33,962				31,343			
Hresidual (%)	1,049				1,121				1,443			
	0,953	1,005	0,048	4,804	1,080	1,106	0,023	2,050	1,450	1,410	0,063	4,477
	1,012				1,117				1,337			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	79,577				129,819				105,359			
	68,409	73,062	5,812	7,955	134,348	133,342	3,142	2,357	103,854	106,362	3,133	2,946
	71,201				135,857				109,874			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	160,551				178,124				198,676			
	167,531	170,323	11,428	6,709	181,143	190,200	18,364	9,655	212,222	210,717	11,363	5,393
	182,888				211,334				221,253			
pH Extr H2O	7,380				7,240				7,000			
	7,470	7,407	0,055	0,744	7,260	7,247	0,012	0,159	7,060	7,043	0,038	0,538
	7,370				7,240				7,070			
CE (mS/cm) Extr H2O	2,790				2,200				2,780			
	2,490	2,503	0,280	11,195	2,290	2,253	0,047	2,097	2,850	2,897	0,146	5,030
	2,230				2,270				3,060			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	61,916				71,955				66,836			
	75,483	68,465	6,796	9,926	73,665	71,346	2,676	3,751	72,477	69,339	2,874	4,144
	67,995				68,417				68,705			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	27,611				35,977				30,600			
	27,896	28,985	2,138	7,375	35,955	33,626	4,053	12,054	30,131	30,604	0,475	1,552
	31,448				28,946				31,081			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	707,820				313,982				571,947			
	752,495	728,761	22,468	3,083	270,205	285,804	24,449	8,555	562,916	578,469	19,644	3,396
	725,969				273,224				600,544			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	133,035				98,280				171,518			
	170,658	156,194	20,263	12,973	104,359	98,831	5,274	5,336	174,271	174,425	2,988	1,713
	164,889				93,854				177,488			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	1,514				1,477				1,457			
	1,488	1,496	0,015	1,014	1,451	1,454	0,022	1,499	1,539	1,472	0,062	4,184
	1,487				1,433				1,418			
% COT am seca 75°C (ms)	12,621				16,167				11,702			
	13,568	13,347	0,645	4,833	14,392	15,284	0,888	5,809	11,288	11,494	0,207	1,803
	13,853				15,293				11,492			
razão C/N		8,922				10,513				7,811		

Anexo 6 - Características das amostras do Grupo 5

Nome amostra	29Lu				34Lu				96Lu			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	49,102				48,391				40,516			
	49,649	49,451	0,303	0,613	49,098	48,930	0,478	0,977	40,578	40,745	0,344	0,845
	49,601				49,301				41,141			
Hresidual (%)	7,138				2,838				3,858			
	7,145	7,113	0,049	0,685	3,089	2,929	0,139	4,754	3,904	3,904	0,047	1,193
	7,057				2,861				3,951			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	771,681				188,596				300,084			
	725,381	754,533	25,377	3,363	195,332	185,603	11,521	6,208	270,324	288,511	15,944	5,526
	766,537				172,880				295,124			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	781,971				177,370				158,722			
	776,826	775,969	6,473	0,834	181,861	176,622	5,650	3,199	166,162	157,069	10,023	6,381
	769,109				170,635				146,322			
pH Extr H2O	4,160				3,450				3,860			
	4,000	4,083	0,080	1,964	3,470	3,463	0,012	0,333	3,820	3,840	0,020	0,521
	4,090				3,470				3,840			
CE (mS/cm) Extr H2O	0,931				0,761				0,656			
	0,983	0,948	0,030	3,198	0,754	0,751	0,012	1,570	0,639	0,648	0,009	1,319
	0,930				0,738				0,649			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	614,860				155,649				151,482			
	530,644	517,002	105,344	20,376	125,469	143,440	15,894	11,080	168,192	164,181	11,244	6,849
	405,502				149,203				172,871			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	513,357				92,727				116,070			
	533,045	510,519	24,071	4,715	89,621	92,465	2,723	2,945	113,432	116,219	2,864	2,464
	485,154				95,048				119,154			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	1085,499				718,462				389,366			
	1116,366	1059,776	72,936	6,882	707,236	706,487	12,366	1,750	364,565	370,352	16,881	4,558
	977,463				693,765				357,125			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	1030,664				272,662				75,741			
	930,037	934,481	94,040	10,063	255,419	272,180	16,525	6,071	77,251	76,391	0,777	1,017
	842,741				288,458				76,180			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	2,071				1,809				2,743			
	1,888	1,964	0,096	4,880	1,843	1,860	0,061	3,263	2,480	2,521	0,204	8,091
	1,932				1,927				2,341			
% COT am seca 75°C (ms)	50,587				48,671				45,486			
	52,287	51,990	1,281	2,463	45,618	47,277	1,544	3,265	42,715	45,051	2,152	4,777
	53,096				47,541				46,953			
razão C/N		26,476				25,422				17,869		

Anexo 7 - Características das amostras do Grupo 6

Nome amostra	21L				44L				66L			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	23,447				31,976				20,000			
	22,632	22,793	0,590	2,589	33,100	32,136	0,895	2,785	19,780	19,732	0,296	1,499
	22,300				31,331				19,415			
Hresidual (%)	4,242				3,369				5,095			
	4,431	4,443	0,207	4,657	3,638	3,536	0,146	4,122	5,093	5,031	0,110	2,187
	4,655				3,602				4,904			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	954,578				542,991				1205,764			
	954,578	930,168	42,278	4,545	590,297	569,044	24,015	4,220	1177,055	1203,555	25,468	2,116
	881,350				573,843				1227,847			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	852,582				357,881				951,802			
	878,735	847,351	34,299	4,048	394,903	379,134	19,111	5,041	969,469	962,108	9,194	0,956
	810,737				384,619				965,053			
pH Extr H2O	7,490				7,640				9,200			
	7,460	7,490	0,030	0,401	7,650	7,647	0,006	0,076	9,230	9,220	0,017	0,188
	7,520				7,650				9,230			
CE (mS/cm) Extr H2O	2,850				3,020				3,320			
	2,850	2,807	0,075	2,674	3,350	3,253	0,203	6,242	3,210	3,287	0,067	2,026
	2,720				3,390				3,330			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	1224,919	1307,567	72,389	5,536	393,896	383,304	11,192	2,920	1549,356			
	1338,065				371,596				1486,493	1514,418	32,013	2,114
	1359,718				384,418				1507,405			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	1199,652				424,528				1374,719			
	1228,261	1249,562	63,307	5,066	429,533	431,723	8,505	1,970	1340,401	1362,515	19,186	1,408
	1320,772				441,109				1372,425			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	115,072				125,464				176,669			
	120,303	115,072	5,231	4,545	129,577	130,949	6,284	4,799	194,336	183,294	9,626	5,252
	109,842				137,805				178,877			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	64,388				101,147				83,312			
	75,217	67,089	7,169	10,686	100,691	101,029	0,297	0,294	77,625	82,029	3,923	4,783
	61,663				101,249				85,150			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	3,133				2,714				1,953			
	2,937	2,965	0,156	5,258	2,693	2,678	0,046	1,708	1,983	2,020	0,093	4,589
	2,825				2,627				2,126			
% COT am seca 75°C (ms)	31,093				29,137				29,677			
	30,062	30,937	0,808	2,612	31,397	30,786	1,443	4,689	27,405	28,249	1,244	4,402
	31,655				31,823				27,666			
razão C/N		10,434				11,495				13,981		

Anexo 8 - Características das amostras do Grupo 7

Nome amostra	22L				46L				67L			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	10,889				9,073				13,142			
	10,857	10,822	0,089	0,822	9,804	9,332	0,410	4,390	13,026	13,096	0,061	0,469
	10,721				9,118				13,120			
	3,411				3,255				5,036			
Hresidual (%)	3,287	3,349	0,062	1,847	3,271	3,293	0,053	1,608	4,913	5,080	0,192	3,782
	3,349				3,354				5,290			
	674,103				650,668				946,613			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	616,509	650,978	30,426	4,674	677,654	660,996	14,564	2,203	917,215	944,653	26,513	2,807
	662,322				654,666				970,131			
	551,063				547,721				717,309			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	482,998	529,247	40,074	7,572	544,722	550,386	7,367	1,339	673,800	661,431	62,980	9,522
	553,681				558,715				593,185			
	7,340				7,480				8,770			
pH Extr H2O	7,240	7,227	0,121	1,668	7,500	7,493	0,012	0,154	8,800	8,797	0,025	0,286
	7,100				7,500				8,820			
	3,700				4,630				5,380			
CE (mS/cm) Extr H2O	3,710	3,930	0,390	9,917	4,220	4,567	0,320	7,002	5,170	5,170	0,210	4,062
	4,380				4,850				4,960			
	1462,547				1203,907				1196,716			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	1471,160	1460,585	11,679	0,800	1240,856	1232,835	25,867	2,098	1181,867	1190,364	7,654	0,643
	1448,050				1253,740				1192,510			
	1396,419				1060,339				1086,943			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	1363,834	1376,707	17,335	1,259	1087,596	1081,422	18,774	1,736	1138,693	1089,548	47,897	4,396
	1369,869				1096,331				1043,007			
	74,609				93,952				115,240			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	70,683	75,046	4,597	6,125	96,951	93,952	2,998	3,191	97,601	106,616	8,826	8,278
	79,845				90,954				107,008			
	76,195				50,492				90,556			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	79,741	80,345	4,483	5,579	52,933	51,487	1,282	2,489	105,408	95,027	9,019	9,491
	85,099				51,035				89,116			
	2,967				2,455				2,332			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	2,909	2,912	0,054	1,845	2,426	2,489	0,086	3,438	2,265	2,253	0,086	3,805
	2,860				2,587				2,162			
	28,846				25,500				28,332			
% COT am seca 75°C (ms)	30,412	29,195	1,085	3,716	24,947	25,219	0,277	1,098	27,202	27,956	0,653	2,335
	28,328				25,211				28,332			
razão C/N		10,026				10,131				12,407		

Anexo 9 - Características das amostras do Grupo 8

Nome amostra	41T				102T				103T			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	39,032				34,334				36,436			
	37,649	38,235	0,715	1,870	33,167	33,246	1,052	3,163	37,191	37,605	1,421	3,779
	38,024				32,236				39,187			
Hresidual (%)	3,543				3,349				2,598			
	3,272	3,526	0,246	6,968	3,354	3,433	0,141	4,095	2,850	2,733	0,127	4,650
	3,762				3,595				2,751			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	200,473				306,614				128,455			
	205,892	206,494	6,343	3,072	301,114	298,822	9,155	3,064	131,880	132,451	4,310	3,254
	213,116				288,739				137,018			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	200,473				273,615				119,891			
	223,952	204,688	17,541	8,570	259,866	269,948	8,840	3,275	109,615	122,746	14,767	12,030
	189,637				276,365				138,731			
pH Extr H2O	7,100				7,330				7,350			
	6,950	7,037	0,078	1,104	7,400	7,383	0,047	0,640	7,270	7,310	0,040	0,547
	7,060				7,420				7,310			
CE (mS/cm) Extr H2O	3,950				2,850				2,300			
	3,830	3,883	0,061	1,573	2,890	2,857	0,031	1,069	2,220	2,277	0,049	2,167
	3,870				2,830				2,310			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	170,185				314,461				74,074			
	171,671	171,241	0,920	0,537	327,409	320,710	6,486	2,022	80,807	77,798	3,423	4,399
	171,868				320,260				78,514			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	92,573				294,913				38,844			
	79,804	85,189	6,615	7,765	295,177	286,699	14,457	5,042	48,484	44,150	4,893	11,083
	83,191				270,006				45,123			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	214,922				105,871				210,666			
	204,086	203,484	11,751	5,775	94,872	104,955	9,657	9,201	220,942	211,808	8,621	4,070
	191,443				114,121				203,815			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	91,638				90,939				94,851			
	100,219	97,473	5,056	5,187	92,455	89,239	4,324	4,845	110,436	101,519	8,032	7,912
	100,561				84,324				99,270			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	1,745				2,160				1,731			
	1,766	1,753	0,011	0,643	2,041	2,092	0,061	2,912	1,829	1,815	0,079	4,338
	1,748				2,076				1,886			
% COT am seca 75°C (ms)	23,409				14,152				15,639			
	24,072	23,580	0,433	1,835	13,070	13,726	0,577	4,201	15,448	15,302	0,428	2,800
	23,259				13,956				14,820			
razão C/N		13,453				6,560				8,430		

Anexo 10 - Características das amostras do Grupo 9

Nome amostra	36F				53F				98F			
	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro	Valores	Média	DP	%erro
Humidade (%)	16,750				37,212				44,256			
	17,400	17,371	0,608	3,498	37,873	37,545	0,331	0,881	44,776	43,925	1,056	2,404
	17,964				37,550				42,744			
Hresidual (%)	2,463				3,004				1,317			
	2,402	2,393	0,074	3,089	2,907	3,000	0,091	3,028	1,290	1,328	0,045	3,402
	2,316				3,089				1,378			
N-NH4 Extr H2O, dest NaOH	160,718				157,237				197,607			
	149,329	142,580	22,293	15,636	203,660	180,698	23,215	12,848	186,729	199,420	13,687	6,863
	117,691				181,197				213,923			
N-NH4 Extr H2O, dest MgO	143,001				137,770				85,207			
	117,691	131,190	12,739	9,710	148,252	147,753	9,743	6,594	77,955	80,372	4,187	5,209
	132,877				157,237				77,955			
pH Extr H2O	6,920				6,970				7,350			
	6,850	6,870	0,044	0,634	6,970	6,963	0,012	0,166	7,410	7,360	0,046	0,623
	6,840				6,950				7,320			
CE (mS/cm) Extr H2O	3,780				3,690				2,440			
	3,810	3,783	0,025	0,665	3,860	3,783	0,086	2,279	2,840	2,627	0,201	7,665
	3,760				3,800				2,600			
N-NH4 Extr KCl, dest NaOH	65,787				92,458				96,969			
	66,290	66,019	0,254	0,385	86,588	88,106	3,827	4,343	96,730	94,970	3,259	3,431
	65,981				85,271				91,209			
N-NH4 Extr KCl, dest MgO	66,451				59,878				64,979			
	58,083	61,464	4,409	7,173	54,452	58,782	3,899	6,633	56,261	61,990	4,963	8,005
	59,859				62,015				64,729			
N-NO3 Extr H2O, dest NaOH	745,379				467,219				290,065			
	475,828	611,658	134,788	22,037	444,757	456,238	11,240	2,464	279,188	270,123	25,702	9,515
	613,767				456,737				241,117			
N-NO3 Extr KCl, dest NaOH	113,631				151,455				115,963			
	125,636	114,673	10,480	9,139	165,141	162,092	9,487	5,853	124,367	126,205	11,274	8,933
	104,753				169,680				138,285			
Nt (g/kg) am seca 75°C (ms)	1,539				1,629				1,968			
	1,425	1,508	0,073	4,861	1,613	1,596	0,044	2,731	1,896	1,859	0,132	7,075
	1,561				1,547				1,713			
% COT am seca 75°C (ms)	17,297				19,246				24,668			
	18,833	17,820	0,877	4,924	16,890	18,272	1,229	6,728	21,312	23,729	2,110	8,892
	17,331				18,678				25,205			
razão C/N		11,815				11,446				12,766		