

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DO AMBIENTE

**MANIPULAÇÃO DE EFLUENTES DE
BOVINICULTURA: PRÉ-TRATAMENTO
E APLICAÇÃO AO SOLO**

JOSÉ LUÍS DA SILVA PEREIRA

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Sanitária**

Orientadores: Prof. Doutor Henrique Trindade e Prof. Doutora Conceição Santos



LISBOA 2005

À Carla

Agradecimentos

Ao Sr. Prof. Doutor Henrique Trindade, Co-Orientador da Dissertação (Prof. Associado, Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro), pela elevada disponibilidade para discussão e esclarecimento de dúvidas, cedência de bibliografia, apoio no tratamento de dados, revisão do manuscrito e sugestões.

À Sr.^a Prof.^a Doutora Conceição Santos, Co-Orientadora da Dissertação (Prof.^a Auxiliar, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa), pela disponibilidade para discussão, esclarecimento de dúvidas, revisão do manuscrito e sugestões.

Ao Sr. Prof. Doutor João Coutinho (Prof. Catedrático, Departamento de Edafologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) pela realização das análises laboratoriais aos chorumes de bovinicultura e aos solos, e sugestões.

Ao Sr. Doutor David Fangueiro (Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) pela indispensável ajuda na execução do procedimento de campo e laboratorial.

À Sr.^a Doutora Dolores Báez (Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) pela cedência de bibliografia e sugestões para o cálculo das emissões gasosas de N.

Ao Sr. Prof. Doutor Nuno Tavares Moreira (Prof. Catedrático, Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) pelo interesse relativamente a este trabalho.

À D. Áurea (Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) pela ajuda na preparação do material para execução do trabalho experimental.

À Empresa MAPRIL, com sede no Porto, pelo fornecimento da PAM (VTA F 94[®]).

Ao Sr. Manuel Balazeiro, proprietário da exploração de bovinicultura leiteira intensiva onde decorreu parte do trabalho experimental, pelas facilidades concedidas.

Aos Colegas do Departamento de Zootecnia e Engenharia Rural e do Departamento de Produção Vegetal da Escola Superior Agrária de Viseu pelo incentivo para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, irmãos e amigos pelo incondicional apoio.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Financiamentos

O trabalho experimental da Dissertação foi financiado pelas seguintes entidades:

Separação de sólidos, injeção e tratamento de chorumes de explorações pecuárias leiteiras do Noroeste para a sua eficiente utilização agronómica e ambiental. Projecto AGRO n.º 177 financiado pelo IFADAP.

Compostagem da fracção sólida dos chorumes de explorações pecuárias leiteiras com fins agronómicos e ambientais. Projecto AGRO n.º 794 financiado pelo IFADAP.

Green Dairy - Atlantic Dairy Systems and Environment. Projecto INTERREG IIIB - ATLANTIC AREA financiado pelo FEDER.

Resumo

As crescentes preocupações ambientais para a redução das perdas de azoto em explorações de bovinicultura leiteira impõem o desenvolvimento de métodos de manipulação dos efluentes produzidos. Nesta Dissertação apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os principais processos de tratamento e valorização de efluentes de bovinicultura e um trabalho experimental que teve como objectivos avaliar a utilização dos floculantes PAM e bentonite na remoção de sólidos e nutrientes da fracção líquida do chorume, comparar as emissões de N_2O e degradação do N orgânico a partir de chorumes com e sem pré-tratamento após incorporação em solos agrícolas.

Após separação mecânica do chorume, foram adicionados à fracção líquida obtida os floculantes PAM e bentonite. A PAM apresentou maior capacidade de remoção de azoto, fósforo e matéria seca na fracção sobrenadante obtida.

Também se realizou um ensaio de incubação durante 94 dias, no qual foram medidas as emissões de N_2O e o teor de N mineral. Os tratamentos incorporados a solos foram: chorume bruto, fracções sólida e líquida, fracções sedimentada e sobrenadante com PAM. Os processos de pré-tratamento que conduziram à redução das emissões gasosas, relativamente ao chorume bruto, foram: fracção sólida (-25,6%), fracção líquida (-5,1%) e fracção sobrenadante com PAM (-10,3%).

Palavras-chave: bentonite, chorumes bovinos, mineralização de azoto, N_2O , PAM

Pereira, J.L. (2005). *Manipulação de efluentes de bovinicultura: pré-tratamento e aplicação ao solo*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 152 pp.

Abstract

The increasing of environmental concerns for the reduction of the N losses in dairy farming systems imposes the development of methodologies for dairy wastes management. This Dissertation presents a review about the main treatment and valorization processes of dairy wastes and describes an experiment carried out to evaluate the application to slurry liquid fraction of the flocculantes PAM and bentonite for remotion of solids and nutrients, to compare N₂O emissions and the kinetic of organic N net mineralization from treated and untreated cattle-slurry after its incorporation in agricultural soils.

After mechanical separation of the cattle-slurry, the liquid fraction obtained was subjected to chemical treatment with PAM and bentonite. PAM presented larger capacity for N, P and dry matter removal in slurry supernatant fraction.

Laboratory incubations of mixture soil/cattle-slurry were performed and the N₂O emissions and the mineral N content of soil were measured during 94 days. The untreated slurry was compared to the liquid and solid fractions obtained by mechanical separation of the whole slurry, and to the supernatant and sediment fractions obtained by chemical separation of the liquid fraction with PAM. Results obtained showed that slurry pre-treatment allows decreasing N₂O losses relatively to the untreated slurry: solid fraction (-25.6%), liquid fraction (-5.1%) and supernatant fraction with PAM (-10.3%).

Keywords: bentonite, cattle slurry, N mineralization, N₂O, PAM

Pereira, J.L. (2005). *Manipulação de efluentes de bovinicultura: pré-tratamento e aplicação ao solo (Dairy wastes management: pre-treatment and soil application)*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 152 pp.

Índice de Matérias

Agradecimentos	v
Financiamentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
1 Introdução	1
1.1. Os efluentes de bovinicultura e o Ambiente.....	1
1.2 Objectivos e estrutura da Dissertação.....	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2 Tratamento e valorização de efluentes de bovinicultura	5
2.1 Características dos efluentes de bovinicultura.....	5
2.1.1 Origem.....	5
2.1.2 Microrganismos patogénicos.....	10
2.2 Tecnologias de tratamento.....	12
2.2.1 Separação de sólidos-líquidos	13
2.2.1.1 Separação mecânica de sólidos	13
2.2.1.2 Separação de sólidos com recurso a agentes flocculantes.....	17
2.2.2 Compostagem	20
2.2.2.1 Factores que influenciam o processo.....	20
2.2.2.2 Tecnologias de compostagem.....	23
2.2.2.3 Utilização do composto	24
2.2.3 Digestão anaeróbia	25
2.2.3.1 Factores que influenciam o processo.....	27
2.2.3.2 Processos de digestão anaeróbia.....	29
2.2.4 Tratamento aeróbio da fracção líquida	33
2.2.4.1 Controlo de odores	34
2.2.4.2 Redução da matéria orgânica e controlo das formas azotadas	35
2.2.4.3 Sistemas de tratamento aeróbio	36

2.2.4.3.1 Sistema de tratamento aeróbio descontínuo.....	36
2.2.4.3.2 Sistema de tratamento aeróbio semi-contínuo (<i>fed-batch</i>)	36
2.2.4.3.3 Sistema de tratamento aeróbio contínuo	37
2.2.4.4 Sistemas de arejamento	38
2.2.4.5 Parâmetros de controlo.....	39
2.2.5 Lagunagem.....	40
2.2.5.1 Lagoas anaeróbias	41
2.2.5.2 Lagoas facultativas.....	43
2.2.6 Tratamento com macrófitas	43
2.3 Aplicação ao solo	46
2.3.1 Fluxos e perdas de azoto nos solos pela aplicação de efluentes de bovinicultura	49
2.3.1.1 Mineralização, imobilização e nitrificação de azoto.....	50
2.3.1.2 Dinâmica de transformação das formas azotadas de chorumes bovinos	51
2.3.1.3 Perdas de azoto.....	55
2.3.1.3.1 Lixiviação do ião nitrato	55
2.3.1.3.2 Volatilização de amoníaco	56
2.3.1.3.3 Emissões de N ₂ O.....	58
2.3.1.3.3.1 Processos de produção de N ₂ O	59
2.3.1.3.3.2 Redução das emissões de N ₂ O	60

TRABALHO EXPERIMENTAL

3 Separação de sólidos e nutrientes em chorumes bovinos	65
3.1 Introdução	65
3.2 Material e métodos.....	66
3.2.1 Caracterização e pré-tratamento do chorume.....	66
3.2.2 Metodologia analítica.....	67
3.2.3 Análise estatística.....	68
3.3 Resultados	68
3.3.1 Separação mecânica da fracção sólida do chorume	68
3.3.2 Separação de sólidos e nutrientes na fracção líquida do chorume	69
3.4 Discussão	74
3.4.1 Efeito da separação mecânica da fracção sólida do chorume	74
3.4.2 Efeito da aplicação dos agentes flocculantes	75
3.4.3 Eficiência dos processos de pré-tratamento do chorume	79
3.5 Conclusões	81

4 Aplicação de chorumes bovinos aos solos agrícolas: degradação de N orgânico e emissões gasosas de N₂O	83
4.1 Introdução.....	83
4.2 Material e métodos.....	84
4.2.1 Caracterização e preparação do solo.....	84
4.2.2 Tratamentos em ensaio e delineamento experimental.....	86
4.2.3 Condução do ensaio.....	87
4.2.4 Determinações laboratoriais.....	89
4.2.4.1 Determinação do teor de azoto mineral.....	89
4.2.4.2 Determinação do N ₂ O e perdas gasosas acumuladas.....	90
4.2.5 Análise estatística.....	91
4.3 Resultados.....	92
4.3.1 Concentração de azoto mineral nos tratamentos.....	92
4.3.2 Perdas gasosas de azoto por nitrificação e desnitrificação.....	96
4.3.3 Mineralização-imobilização de azoto a partir dos chorumes.....	98
4.4 Discussão.....	100
4.4.1 Efeito da aplicação de chorumes com e sem pré-tratamento sobre o teor de N mineral e as perdas gasosas de azoto por nitrificação e desnitrificação em solos agrícolas.....	100
4.4.2 Mineralização-imobilização de azoto do solo após aplicação dos chorumes.....	104
4.5 Conclusões.....	106
5 Discussão geral e conclusões finais: processos de pré-tratamento e valorização agronómica de chorumes	109
6 Referências bibliográficas	113
Anexo 1	139
Anexo 2	147

Índice de Figuras

Figura 1.1

Poluição potencial sobre os solos, água e ar a partir da actividade agrícola relacionada com a produção animal..... 1

Figura 2.1

Tipos de separadores mecânicos de sólidos para efluentes pecuários..... 15

Figura 2.2

Representação esquemática de um equipamento de separação mecânica de sólidos tipo prensa..... 16

Figura 2.3

Transformações microbiológicas e perfis de temperatura e pH durante o processo de compostagem devidamente controlado 22

Figura 2.4

Sistema de pilhas revolvidas 23

Figura 2.5

Sistema de pilhas estáticas arejadas com aspiração e insuflação de ar 24

Figura 2.6

Componentes principais de um sistema de digestão anaeróbia a implantar numa exploração de bovinicultura..... 27

Figura 2.7

CrITÉrios de escolha do tipo de digester para a produção de biogás para efluentes de bovinicultura..... 30

Figura 2.8

Representação esquemática de uma lagoa anaeróbia coberta com aproveitamento de biogás..... 30

Figura 2.9	
Representação esquemática de um digestor anaeróbio tipo fluxo em pistão	31
Figura 2.10	
Representação esquemática de digestores contínuos de mistura completa com e sem recirculação de sólidos	32
Figura 2.11	
Representação esquemática de um filtro anaeróbio e de um digestor híbrido, ambos com fluxo descendente.....	32
Figura 2.12	
Sistema contínuo de tratamento e opções para valorização agrícola do efluente	37
Figura 2.13	
Exemplos de sistemas de arejamento superficiais e sub-superficiais	38
Figura 2.14	
Representação esquemática de um sistema de lagunagem	40
Figura 2.15	
Representação esquemática de uma lagoa anaeróbia.....	42
Figura 2.16	
Representação esquemática de sistemas de zonas húmidas construídas.....	46
Figura 2.17	
Opções de tratamento de efluentes de bovinicultura	47
Figura 2.18	
Hipóteses para a manipulação e aplicação aos solos de chorumes de bovinicultura.....	48
Figura 2.19	
Fluxos e perdas de azoto veiculado por efluentes pecuários quando aplicados aos solos.....	50

Figura 4.1

Valores médios da evolução da concentração de azoto nítrico e amoniacal observados nos tratamentos T0, T1 e T2 durante a realização do ensaio..... 94

Figura 4.2

Valores médios da evolução da concentração de azoto nítrico e amoniacal observados nos tratamentos T3, T4 e T5 durante a realização do ensaio..... 95

Figura 4.3

Valores médios da evolução das emissões diárias de N₂O total a partir dos tratamentos durante a realização do ensaio 96

Figura 4.4

Valores médios da evolução das emissões acumuladas totais na forma de N₂O e N₂ a partir dos tratamentos durante a realização do ensaio 97

Figura 4.5

Valores médios da variação acumulada do teor de azoto mineral observados nos tratamentos durante a realização do ensaio 99

Índice de Quadros

Quadro 2.1

Representatividade das explorações por escalão e suas características nas regiões do EDM e BL 6

Quadro 2.2

Valores médios das necessidades diárias de ingestão água para animais bovinos 7

Quadro 2.3

Valores médios da quantidade de dejectos produzidos por animais bovinos 7

Quadro 2.4

Valores médios das necessidades de água para lavagem das instalações e da produção de urina para animais bovinos 7

Quadro 2.5

Composição média dos chorumes brutos de explorações de bovinicultura 8

Quadro 2.6

Teor em matéria seca, eficiência de remoção e redução do volume em processos de separação mecânica de efluentes pecuários 16

Quadro 2.7

Percentagem de sólidos e nutrientes separados em efluentes de suinicultura empregando PAM catiónica 20

Quadro 2.8

Valores recomendados relativos às condições de compostagem 21

Quadro 2.9

Características de funcionamento de digestores anaeróbios por lagoa coberta, fluxo em pistão, mistura completa, contacto e filtro anaeróbio 33

Quadro 2.10	
Principais mecanismos de remoção de contaminantes em zonas húmidas construídas.....	44
Quadro 2.11	
Redução da volatilização de NH ₃ após aplicação de chorume ao solo por diferentes técnicas.....	58
Quadro 2.12	
Práticas para o aumento da eficiência do N aplicado por fertilizações orgânica e mineral e valores esperados de redução da emissão total de N ₂ O	62
Quadro 3.1	
Rendimento do trabalho do separador mecânico de sólidos-líquidos tipo prensa	66
Quadro 3.2	
Características do chorume bruto e das suas fracções sólida e líquida obtidas através de separação mecânica por prensagem	69
Quadro 3.3	
Eficiência de remoção de nutrientes pela fracção sólida do chorume bruto através da separação mecânica por prensagem	69
Quadro 3.4	
Efeito da aplicação dos floculantes na fracção líquida do chorume na separação de N Kjeldahl, N amoniacal e N orgânico do efluente tratado.....	70
Quadro 3.5	
Efeito da aplicação dos floculantes na fracção líquida do chorume na separação de P total, P solúvel em água e K total.....	72
Quadro 3.6	
Efeito da aplicação dos floculantes na fracção líquida do chorume na separação de C orgânico solúvel em água, pH e matéria seca	73

Quadro 3.7

Valores de remoção de N Kjeldahl, N orgânico, P total, P solúvel em água e matéria seca do chorume bruto pela utilização da separação mecânica de sólidos seguida da aplicação dos agentes flocculantes 80

Quadro 4.1

Valores médios da análise granulométrica do solo da camada arável..... 85

Quadro 4.2

Valores médios da análise de rotina do solo da camada arável..... 85

Quadro 4.3

Características do chorume bruto, frações sólida e líquida e frações sobrenadante e sedimentada com PAM, em ensaio 86

Quadro 4.4

Quantidades das diferentes formas de N e C aplicadas pelos chorumes com e sem pré-tratamento 87

Quadro 4.5

Tratamentos em ensaio 87

Quadro 4.6

Razões C orgânico solúvel em água/Ctotal e N₂O/N₂ com origem na desnitrificação a partir dos tratamentos em ensaio 98

Quadro 4.7

Libertação de N incorporado pelos chorumes referente à testemunha e em % relativo ao N orgânico após 94 dias de ensaio, incluindo as perdas gasosas totais e as variações do azoto mineral 100

1.1 Os efluentes de bovinicultura e o Ambiente

A contribuição negativa para o ambiente com origem no azoto e outros nutrientes presentes nos efluentes pecuários tem sido motivo de preocupação crescente nos últimos anos (Burton e Turner, 2003). Os riscos potenciais de poluição de solos, água e ar encontram-se descritos na Figura 1.1.

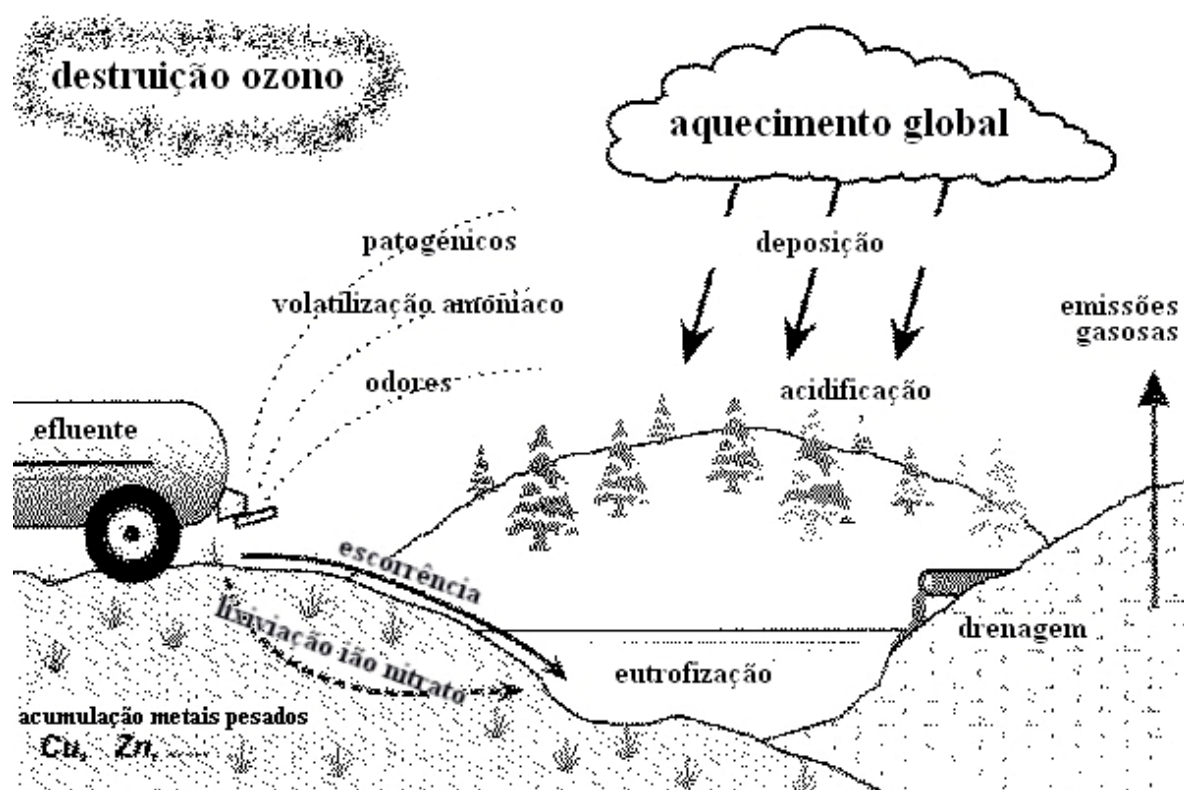


Figura 1.1

Poluição potencial sobre os solos, água e ar a partir da actividade agrícola relacionada com a produção animal (adaptado de Burton e Turner, 2003).

Os sistemas de produção intensiva de bovinicultura leiteira são apontados como das maiores fontes de poluição das águas superficiais e subterrâneas e da atmosfera (Jarvis, 1993).

As explorações de bovinicultura leiteira produzem basicamente três tipos de efluentes: os chorumes e estrumes, e as águas sujas. Os chorumes são constituídos por uma mistura de fezes, urina e água, com quantidades reduzidas de material da cama dos animais (cerca de 10% de matéria seca (MS)). Os estrumes são constituídos pelas fezes, urina e quantidades significativas de material utilizado para a cama dos animais (cerca de 25% MS) (Bicudo e Ribeiro, 1996a). As características destes efluentes dependem do tipo de instalação e do modo como os animais são criados (intensiva ou extensivamente), do tipo de material utilizado para a cama dos animais, do processo de remoção das instalações (arrastamento hidráulico, mecânico ou manual), das quantidades de água utilizadas nas operações de lavagem e da dieta alimentar (Trindade, 1997). As águas sujas resultam, principalmente, das operações de lavagem das salas de ordenha e áreas adjacentes e da mistura de águas pluviais com os dejectos nos parques de exercício descobertos.

Em Portugal existem cerca de 1 285 000 cabeças de gado bovino (incluindo as regiões Autónomas da Madeira e dos Açores), das quais 360 000 são vacas leiteiras. A quantidade total de efluentes produzidos pelo sector pecuário (bovinicultura, suinicultura e avicultura) em Portugal estima-se que seja cerca de 20 a 25 milhões de toneladas por ano e o sector da bovinicultura leiteira contribui para quase 25% do total. Por outro lado, nas regiões da Beira Litoral e Entre Douro e Minho localizam-se cerca de 70% das explorações leiteiras de Portugal Continental (INE, 2001).

Nos últimos 30 anos desenvolveu-se na região do Entre Douro e Minho um sistema agro-pecuário muito intensivo (Moreira, 1994), que resultou em elevadas densidades de animais em áreas reduzidas e conseqüentemente na produção de elevada quantidade de efluente recolhido das instalações pecuárias (por via líquida, sendo genericamente designado por chorume). Este efluente, na maioria das explorações, é armazenado em fossas de retenção por um período que não ultrapassa os 4 a 6 meses e é posteriormente aplicado sem tratamento aos solos agrícolas.

Estes efluentes apresentam um elevado potencial poluente devido à libertação de odores, volatilização de amoníaco, emissão de gases com elevado efeito de estufa e capacidade de destruição do ozono (N_2O e CH_4), contaminação das águas com compostos orgânicos, nitratos e fósforo (Trindade, 1999) e proliferação de microrganismos patogénicos (WHO, 1989). Em termos de carga orgânica expressa em CBO_5 , o sector da bovinicultura leiteira contribui com quase 20% da carga orgânica total (Costa *et al.*, 1983).

Várias medidas ou estratégias têm sido propostas com vista à optimização da utilização dos nutrientes veiculados pelos chorumes na produção vegetal e/ou diminuição dos prejuízos ambientais a eles associados (Trindade, 1997; Bicudo, 1999; Lopes, 1999; Pereira, 2000; Ribeiro, 2003a; Sousa, 2003). Exemplos dessas medidas são: formulação de dietas alimentares para os animais mais apropriadas, redução de efectivos animais de substituição, aumento da produtividade por animal e redução dos efectivos animais de produção, novas soluções no desenho e concepção das instalações pecuárias, pré-tratamento do chorume por processos físicos e químicos, utilização integrada do chorume e da fertilização mineral das culturas, metodologias com menor impacto ambiental na aplicação de chorume aos solos e alteração dos sistemas culturais.

Numa zona de agricultura intensiva, a gestão e reciclagem dos efluentes produzidos nas explorações é fundamental para que o sistema agrário seja sustentável e, por outro lado, para corrigir problemas que prejudicam o ambiente, nomeadamente a lixiviação do ião nitrato para os lençóis freáticos e emissões de N_2O e NH_3 para a atmosfera (Trindade, 1997). Desta forma, há necessidade de elaborar planos de gestão dos efluentes produzidos e dos nutrientes e também de controlar os odores (HouseBill, 2001).

1.2 Objectivos e estrutura da Dissertação

O trabalho aqui apresentado foi desenvolvido visando os seguintes objectivos: (i) estudar a viabilidade da utilização dos agentes flocculantes poliacrilamida (PAM) e bentonite, em explorações de bovinicultura leiteira, para remoção de sólidos e nutrientes da fracção líquida do chorume de forma a conseguir uma eficiente manipulação destes efluentes; (ii) comparar a cinética de degradação do azoto orgânico e as (iii) emissões gasosas de N subsequentes à incorporação de chorumes provenientes de explorações de bovinicultura intensiva do Entre Douro e Minho aos solos agrícolas, sujeitos ou não a processos de pré-tratamento.

Com a realização deste trabalho, pretendeu-se desenvolver práticas, que incluem a utilização de processos de pré-tratamento de chorumes de bovinicultura, que conduzam à redução das emissões gasosas e utilização eficiente pelas plantas do azoto veiculado pelo efluente aos solos. Por outro lado é fundamental a remoção de sólidos e nutrientes dos chorumes de bovinicultura porque amplia e facilita a posterior aplicação aos solos, reduz a volumetria das estruturas de armazenamento e os custos associados ao transporte do chorume, reduz a emissão de odores e facilita a aplicação de processos de tratamento parcial ou integral na fracção líquida do efluente.

No capítulo 2 são apresentados os principais processos de tratamento e valorização de efluentes de bovinicultura, sendo referidas as suas origem, características e presença de microrganismos, tecnologias de tratamento recomendadas (separação de sólidos-líquidos, compostagem, digestão anaeróbia, tratamento aeróbio da fracção líquida, lagunagem, tratamento vegetativo) e métodos de aplicação aos solos (incluindo fluxos e perdas de azoto devidos à sua aplicação).

No capítulo 3 e no capítulo 4 é apresentado o trabalho experimental conduzido inicialmente numa exploração de bovinicultura leiteira intensiva do Entre Douro e Minho, e numa segunda fase em meio laboratorial. Os estudos incidiram sobre a aplicação de agentes floculantes a efluentes de bovinicultura (capítulo 3) e estudo da cinética de degradação e das emissões gasosas do azoto veiculado por efluentes de bovinicultura com e sem prévio pré-tratamento (capítulo 4).

Por último, no capítulo 5, face aos resultados e conclusões apresentadas nos capítulos anteriores, sugerem-se e discutem-se várias estratégias e medidas para a manipulação de efluentes de bovinicultura de forma a reduzir as emissões gasosas e otimizar a sua utilização como fertilizante azotado nas explorações de agro-pecuária do Entre Douro e Minho.

Tratamento e valorização de efluentes de bovinicultura

2.1 Características dos efluentes de bovinicultura

2.1.1 Origem

No contexto da bovinicultura em Portugal Continental, as regiões da Beira Litoral (BL) e Entre Douro e Minho (EDM) albergam 70,2% das explorações leiteiras existentes, às quais está associado 67,8% do efectivo leiteiro total, o que corresponde a 48,8% do número de vacas leiteiras existente em Portugal continental e insular (INE, 2001).

Estas regiões têm sofrido alterações nas suas estruturas agrárias, onde, paralelamente ao aumento do número de explorações com superfície agrícola útil (SAU) superior a 20 ha, se verificou uma concentração de efectivos leiteiros por exploração. Segundo dados inventariados pelo Recenseamento Geral da Agricultura (INE, 2001) correspondente a 1989 e 1999, as regiões da BL e do EDM passaram a albergar respectivamente mais 23% e 27% de explorações leiteiras com SAU > 20 ha. No mesmo período constatou-se também uma concentração do efectivo leiteiro: no EDM, as explorações com mais de 20 cabeças, que em 1989 albergavam 25% dos bovinos de leite da região, passaram a dispor de 72% desse efectivo em 1999; panorama idêntico se constatou na BL onde, para o mesmo escalão e durante o mesmo período, a variação foi de 11% para 49%.

Apesar dos dados estatísticos apontarem para uma alteração da estrutura da bovinicultura de leite nestas duas regiões, a estrutura agrária aí dominante continua a ser minifundiária, aliada a uma produção intensiva que se baseia largamente no incremento do encabeçamento das unidades de produção, uma vez que o aumento da área média das explorações não acompanhou o crescimento do efectivo animal (D'Eça *et al.*, 2001).

A constatação desta situação torna cada vez mais necessária e urgente a intervenção ao nível da implementação de sistemas de gestão de efluentes e, mais concretamente, da aplicação de tecnologias de tratamento aos efluentes das explorações destas regiões.

Apresentam-se, no Quadro 2.1, as características predominantes das explorações de bovinicultura leiteira, no que respeita ao tipo de estabulação e regime de limpeza das instalações das regiões da BL e do EDM, 41,4% das quais se localizam na região da BL (D'Eça *et al.*, 2001).

Quadro 2.1

Representatividade das explorações por escalão e suas características nas regiões do EDM e BL (adaptado de D'Eça *et al.*, 2001).

Características das explorações	EDM		BL	
Efectivo bovino total	>80	38%	>80	29%
(n.º de animais)	49-80	31%	49-80	33%
Vacas leiteiras	29-49	30%	29-49	30%
(n.º de animais)	49-80	34%	49-80	31%
Recria/vacas leiteiras (%)	43%		32%	
Tipo de estabulação	Livre	81%	Livre	68%
	Fixa	19%	Fixa	32%
Frequência de limpeza da estabulação (livre)	30 dias de intervalo		2 dias de intervalo	
Sistema de limpeza da estabulação (livre)	Pá de arrasto			

Comparando as duas regiões, a dimensão do efectivo bovino não difere substancialmente. Embora com menos incidência na BL, o tipo de estabulação é geralmente livre, o que possibilita a sua limpeza por pá de arrasto. A frequência de limpeza apresenta uma diferença substancial sendo mais espaçada no EDM onde geralmente o piso do estábulo é em betão e ripado.

A manipulação dos efluentes é actualmente uma grande preocupação para os bovinicultores. O desenvolvimento da pecuária intensiva, com elevadas concentrações de animais em áreas restritas, tem originado uma concentração de grandes quantidades de estrumes e chorumes, entre outros resíduos, cuja evacuação e destino final constituem um problema preocupante (Bicudo, 1999).

Esta situação agrava-se principalmente em explorações com áreas relativamente pequenas onde a disponibilidade de terras de cultivo não é suficiente para assimilar a quantidade de resíduos produzida, com cumprimento dos limites impostos pela legislação e seguindo os princípios de fertilização racional dos solos.

Para além dos nutrientes (principalmente azoto (N), fósforo (P) e potássio (K)) e dos oligoelementos (metais pesados sob as formas de óxido de zinco e sulfato de cobre), os dejectos pecuários bovinos provenientes de explorações intensivas possuem ainda quantidades

substanciais de matéria orgânica, azoto amoniacal, compostos voláteis (responsáveis por maus cheiros) e agentes patogénicos que, não sendo geridos e processados adequadamente, trazem consequências nefastas para o meio ambiente (Mtnez-Almeida *et al.*, 2004).

As características e composição dos efluentes de bovinicultura produzidos dependem de vários factores, podendo citar-se: tipo e peso médio do animal, tipo de exploração, sistema de alojamento, dieta alimentar, sistema de distribuição de alimentos, consumos de água para ingestão e operações de lavagem das instalações, prática de desinfecção das instalações, sistema de limpeza das instalações e sistema de recolha e manipulação dos efluentes (Buxadé, 1998).

Nos Quadros 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam-se valores médios das necessidades de ingestão água, produção de dejectos e necessidades de água para lavagem das instalações de animais bovinos.

Quadro 2.2

Valores médios das necessidades diárias de ingestão água para animais bovinos (adaptado de Fuentes Yague, 1992).

Animal	Necessidades de água (L)
Vacas leiteiras (por litro de leite produzido)	4-5
Vitelos (menos 1 ano idade)	10-25
Bezerras (menos 1 ano idade)	10-14
Novilhos e novilhas (por 100 kg peso vivo)	8-10

Quadro 2.3

Valores médios da quantidade de dejectos produzidos por animais bovinos (adaptado de Fuentes Yague, 1992).

Animal	Idade (meses)	Dejecções (kg dia ⁻¹)
Bezerros	0-3	5
Bezerros	3-6	7
Novilhas de leite	6-15	14
Novilhas de leite e novilhas para carne	15-24	21
Vaca para carne	>24	28
Vaca leiteira	>24	45

Quadro 2.4

Valores médios das necessidades de água para lavagem das instalações e da produção de urina para animais bovinos com aptidão leite e carne (adaptado de Fuentes Yague, 1992).

Animal	Águas lavagem (L animal ⁻¹ dia ⁻¹)	Produção urina (L animal ⁻¹ ano ⁻¹)
Bovinos (leite)	50	5000
Bovinos (carne)	40	2500

A caracterização rigorosa dos chorumes de bovinicultura em estado bruto ou diluído é difícil devido à variabilidade induzida pelos factores apresentados anteriormente. No Quadro 2.5 apresentam-se valores médios relativos à composição de chorumes de bovinicultura.

Quadro 2.5

Composição média dos chorumes brutos de explorações de bovinicultura.

Parâmetros (Svoboda, 1995)	Valor (g L ⁻¹)	Microflora (Guillet, 1989)	10 ⁵ animal ⁻¹ dia ⁻¹
Sólidos totais	100	Coliformes totais	2400
Sólidos voláteis	85	Coliformes fecais	2400
Sólidos suspensos	84	Enterococcus	420
CQO	140	Streptococci	150
CBO ₅	23	E. Coli	3
Azoto total	4	Anaeróbios	500
Azoto orgânico	3	Aeróbios	100
Azoto amoniacal	1	Salmonelas	presença
Fosfato	2		
Potássio	5		

Uma gestão correcta dos efluentes de bovinicultura começa, antes de mais, na minimização da sua produção, nomeadamente através do controlo dos consumos de água na lavagem das instalações e redução dos desperdícios efectuados pelos animais (European IPPC Bureau, 2001).

A quantidade de águas sujas produzidas numa exploração é função, principalmente, dos níveis de precipitação e do regime e tipo de lavagens realizadas nas salas de ordenha e nos parques de exercício. A contribuição das águas pluviais pode ser significativa nos meses de Inverno, pelo que se deve minimizar, tanto quanto possível, a afluência destas águas nos parques descobertos. A instalação de sistemas de recolha e drenagem das águas pluviais nas instalações pecuárias, utilizando por exemplo algerozes, caleiras e ramais de descarga, pode contribuir para uma redução significativa do volume de águas sujas produzido na exploração (MAFF, 1991). A separação de sistemas de recolha e drenagem de águas sujas e pluviais constitui uma boa prática de gestão dos efluentes.

A água utilizada nas salas de ordenha varia entre 14 e 22 L animal⁻¹ dia⁻¹ para sistemas de lavagem com pressão e entre 27 a 45 L animal⁻¹ dia⁻¹ para sistemas sem pressão (Howat, 1988).

Nas explorações de grande dimensão, pode justificar-se a construção de um tanque separado para o armazenamento de águas sujas. Este tanque deve ser construído o mais

próximo possível da zona de produção destas águas, de modo a minimizar a ocorrência de contaminação com outro tipo de efluentes. Nas explorações de menor dimensão, onde a área de parques descobertos não é significativa, as águas sujas podem ser recolhidas e armazenadas junto com os chorumes (Bicudo e Ribeiro, 1996a).

A utilização de sistemas de arrastamento hidráulico das dejeções permite a automatização da operação de limpeza das instalações pecuárias, resultando no entanto num aumento substancial na quantidade de efluentes produzidos (Ribeiro, 2003b). Caso seja efectuada a recirculação destes efluentes, é possível reduzir bastante os volumes de água envolvidos nesta operação. Para que a recirculação se processe de forma adequada é necessária a consideração de sistemas de tratamento, de forma a assegurar a manutenção das condições higio-sanitárias das instalações e equipamentos (Baptista *et al.*, 2001) de bombagem e transporte dos efluentes.

Outra forma de controlo do consumo de água associado à limpeza das instalações consiste na adequação dos procedimentos de lavagem de ripados, pavimentos e equipamentos através, por exemplo, da utilização de mangueiras com dispositivos de controlo de caudal no respectivo bocal, ou na efectivação desta operação do modo mais rápido possível com sistemas de alta pressão (Ribeiro, 2003b).

A minimização das perdas de água da rede de bebedouros implantados nas instalações deve ser conseguida através da selecção do tipo e localização dos dispositivos (Buxadé, 1998). A utilização de bebedouros de nível constante (correctamente dimensionados) nas instalações para vacas leiteiras minimiza o desperdício de água.

A elaboração de planos de gestão de efluentes deve atender aos seguintes objectivos: manter níveis aceitáveis de saúde e de produção animal; assegurar uma gestão apropriada dos recursos de água, solo e ar de modo a proteger as águas superficiais e subterrâneas; minimizar odores, poeiras e microrganismos patogénicos; cumprir os regulamentos e a legislação local e da administração central (Bicudo 1999). Na sua elaboração devem ser analisados os seguintes aspectos: identificação das necessidades de água; características dos diferentes efluentes produzidos; análise do circuito a percorrer desde a produção até ao destino final, incluindo as estruturas de recolha, armazenamento e tratamento, de forma a detectarem-se diluições desnecessárias por lavagens mal executadas, infiltrações no sistema de drenagem, afluência de águas pluviais às estruturas de armazenamento e de tratamento (Bicudo, 1991a); programação das operações de transporte e espalhamento nos solos, épocas de aplicação, mão-de-obra e equipamento disponível (Trindade, 1997).

2.1.2 Microrganismos patogénicos

Os efluentes pecuários contêm normalmente uma vasta gama de microrganismos que estão presentes no trato digestivo dos animais, podendo muitos deles ser patogénicos. As principais categorias de microrganismos de origem fecal e com potencial patogénico são: as bactérias (*Salmonella spp.*, *Escherichia coli*, *Campylobacter spp.*, *Aeromonas hydrophila*, *Yersinia enterocolitica*, *Vibrio spp.*, *Leptospira spp.*, *Listeria spp.*), os protozoários (*Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia*, *Balantidium coli*) e os vírus (vírus da hepatite E, reovírus, rotavírus, adenovírus, calicivírus, vírus da influenza) (Sobsey *et al.*, 2001).

Há risco potencial destes microrganismos patogénicos serem transmitidos tanto aos animais saudáveis como ao próprio Homem directamente, durante as operações de lavagem das instalações pecuárias, transporte e, em particular, durante a aplicação não controlada dos efluentes aos solos (Strauch e Ballarini, 1994), como, indirectamente, através da contaminação das águas, forragens, pastagens, leite e carne (Bicudo *et al.*, 2000).

O número e o tipo de microrganismos patogénicos presentes nos efluentes dependem da espécie pecuária e localização da exploração (Bicudo *et al.*, 2000) e também da temperatura, do pH, dos teores de nutrientes e concentração de oxigénio no efluente (Ribeiro, 1999). A remoção efectiva dos microrganismos patogénicos implica a conjugação adequada da duração do processo de tratamento e da temperatura aplicada, podendo ser utilizados processos de tratamento aeróbios e anaeróbios.

Os organismos patogénicos exibem, de uma forma geral, tempos de sobrevivência menores que o período de crescimento da maioria das plantas, com excepção de algumas espécies de *Salmonella*, vírus e ovos de *Ascaris* e *Taenia*, caso sejam proporcionados a estes últimos condições ambientais favoráveis (humidade e baixa intensidade de luz). A sobrevivência dos agentes patogénicos nos solos é dependente da resistência dos microrganismos aos efeitos ambientais adversos, como a radiação solar, a secura e a predação biológica. É normalmente conseguida uma redução de 90 a 99% dos agentes patogénicos nos solos nos 10 a 20 dias seguintes à aplicação dos chorumes aos solos (WHO, 1989). A sobrevivência de patogénicos nas plantas tende a ser substancialmente menor do que nos solos (Bicudo e Ribeiro, 1996a).

Quando os efluentes pecuários são aplicados aos solos, os microrganismos são expostos às condições ambientais e a sua sobrevivência depende dos seguintes factores: tipo de efluente (sólido ou líquido), método de tratamento e manipulação, época do ano, factores ambientais (como pH, temperatura, teor de humidade e permeabilidade dos solos), presença

ou ausência de plantas, interações e tipo de microrganismos presentes nos solos (Burton e Turner, 2003).

De uma forma similar, a transmissão potencial de doenças para o Homem e animais pela aplicação de efluentes pecuários aos solos depende sobretudo dos seguintes factores: dose mínima que conduz à infecção, número e espécie de patogénicos, frequência e sazonalidade dos patogénicos presentes, efeito do esquema de tratamento a que o efluente é sujeito sobre o número de patogénicos, sobrevivência dos patogénicos quando sujeitos às condições ambientais, capacidade de remoção/inactivação dos patogénicos pelos solos após a aplicação do efluente (Bicudo *et al.*, 2000).

O impacto ambiental dos microrganismos patogénicos presentes nos efluentes tem que ser considerado quando se procede ao planeamento para melhorar a manipulação dos efluentes nas explorações, devendo ser aplicados aos solos numa forma que não conduza à contaminação de pessoas, animais, plantas e solos.

Práticas que conduzam à redução da prevalência, de patogénicos têm sentido económico (Pell, 1997) porque contribuem para a diminuição de potenciais problemas de Saúde Pública. Têm sido identificadas práticas, tais como: alteração da dieta alimentar dos animais (Diez-Gonzalez *et al.*, 1998), alteração dos sistemas de produção (Davies *et al.*, 1997a), alteração dos sistemas de estabulação animal (Davies *et al.*, 1997b); utilização de faixas com vegetação perene que funcionam como filtros na remoção de sedimentos em derivação, nutrientes e patogénicos originados por escorrências das instalações pecuárias ou no acondicionamento de estrumes (Coyne e Blevins, 1995; Coyne *et al.*, 1995; Hubbard *et al.*, 1999); processos de tratamento biológico como lagoas anaeróbias (Bicudo, 1996; Sobsey, 1998), digestão anaeróbia (Monteith *et al.*, 1986; Kearney *et al.*, 1993) e tratamento aeróbio (Lund e Nissen, 1983; Munch *et al.*, 1987) que conduzem a elevadas eficiências de remoção de microrganismos patogénicos; aplicação de processos de desinfecção dos efluentes (Haas *et al.*, 1995; Watkins *et al.*, 1996; Turner e Burton, 1997; Skjelhaugen e Donantoni, 1998).

Tem sido demonstrado que os efluentes pecuários têm certas propriedades bactericidas e viricidas devido, aparentemente, às actividades bacteriana e proteolítica existentes. Também o amoníaco produzido durante o período de armazenamento apresenta propriedades bactericidas, que podem ser influenciadas pela alteração do pH (Bohm, 1994; Haas *et al.*, 1995).

Na prática, o risco de transmissão de doenças aos seres humanos e animais através da aplicação dos chorumes em solo arável e pastagens pode ser minimizado através de um conjunto de medidas (WHO, 1989) tais como: o armazenamento dos efluentes antes da sua aplicação ter como duração mínima um período de 4 semanas; os animais não devem entrar

nas pastagens antes de se completarem 4 semanas após a aplicação; o emprego de doses reduzidas na aplicação de efluentes em pastagens e solos aráveis; o espalhamento dos efluentes ser realizado antes da sementeira ou nas primeiras fases de desenvolvimento das plantas.

2.2 Tecnologias de tratamento

Devido à composição dos efluentes de bovinicultura, é necessária a associação de diversos níveis de tratamento para a obtenção de efluentes tratados com a qualidade requerida pelos padrões de lançamento no meio hídrico receptor. Por outro lado, devido às características do sector (rendimento e dimensão das explorações) as soluções de tratamento a implantar não devem pôr em risco a viabilidade económica das explorações.

Os sistemas de tratamento podem ser empregues com os objectivos de redução de odores e/ou do potencial poluente ou para valorização a partir do aproveitamento energético (metano) (Lindley e Whitaker, 1996).

As estratégias para o tratamento com sucesso de efluentes pecuários são completamente distintas das empregues para os efluentes domésticos ou industriais. Pode-se recorrer a diversas tecnologias que se encontram disponíveis para o tratamento de efluentes industriais, e que podem ser adoptados para a resolução de problemas com efluentes pecuários. A estratégia usada para o tratamento de efluentes industriais baseia-se na combinação de processos de arejamento e clarificação que permitem a redução do potencial poluente para valores permitidos pelas normas de descarga no meio hídrico receptor. Contudo, a aplicação de uma solução de tratamento tão elaborada é certamente inapropriada para a maioria das explorações pecuárias. Todavia, a adaptação das tecnologias de tratamento de efluentes domésticos é provavelmente a base para a definição de tecnologias apropriadas para o tratamento dos efluentes pecuários (Vanotti *et al.*, 2000).

A definição do processo de tratamento deve considerar também custos de investimento e custos de exploração (energia requerida, produtos químicos, mão-de-obra, manutenção, controlo analítico e produção de lamas), área disponível para a implantação do sistema de tratamento, clima, legislação, tipo do meio receptor, proximidade de residências, direcção de ventos, estabilidade do terreno, assistência técnica e controlo operacional (Burton e Turner, 2003).

2.2.1 Separação de sólidos-líquidos

A separação de sólidos é uma operação que consiste, basicamente, na remoção de matéria orgânica e inorgânica contida nos chorumes (Zhang e Lei, 1998). Desta separação resultam: uma fracção líquida com 1% a 6% de matéria seca, que pode ser facilmente colectada, bombeada e submetida a tratamento; e uma fracção sólida com teor mais elevado de matéria seca, que apresenta elevada concentração de carbono e nutrientes, e pode ser utilizada como (i) fertilizante ou correctivo orgânico dos solos, (ii) material para as camas dos animais nas instalações, após secagem e isenção de microrganismos patogénicos, (iii) produção de composto, (iv) valorização energética e (v) matéria-prima para a alimentação animal (White, 1980; Holmberg *et al.*, 1983; Lo *et al.*, 1993).

As vantagens da separação de sólidos incluem: permitir uma mais eficiente gestão dos efluentes; possibilitar a exportação para fora da exploração de excedentes de nutrientes recicláveis (Kellog *et al.*, 2000; Trindade *et al.*, 2002); produzir uma fracção sólida que pode ser facilmente armazenada, após compostagem, causando poucos problemas de odores quando aplicada aos solos (Converse *et al.*, 2000).

A fracção líquida pode conter até cerca de 80% do valor fertilizante do efluente inicial, sendo normalmente de mais fácil manipulação, tanto no que diz respeito à operação de tanques e cisternas, como à operação do equipamento de irrigação para espalhamento dos efluentes nas parcelas agrícolas, apresentando ainda uma redução tanto de volume como de carga orgânica em relação ao efluente bruto (Bicudo e Ribeiro, 1996b).

2.2.1.1 Separação mecânica de sólidos

A separação de sólidos pode ser obtida através de processos como a sedimentação gravítica, a filtração, a centrifugação, a compressão ou a evaporação. Estes mecanismos são utilizados nas várias tecnologias que actualmente existem para a separação de sólidos, de onde se destacam os seguintes tipos: grades de retenção de detritos, tanques de sedimentação, tamisadores, filtros de banda, prensas e centrífugas.

Refira-se que, imediatamente antes e durante o processo de separação, os efluentes devem ser agitados continuamente de modo a minimizar-se a sedimentação de sólidos no tanque de recepção ou devido ao armazenamento dos chorumes e, desta forma, aumentar a eficiência do processo de separação (Metcalf e Eddy, 2003).

A gradagem é uma operação unitária para a remoção de sólidos grosseiros transportados nos efluentes, destinada a proteger equipamentos e sistemas de armazenamento

e tratamento localizados a jusante. Os sólidos e detritos de grandes dimensões são removidos através de grades constituídas por uma série de varões em aço galvanizado colocadas longitudinalmente em relação ao fluxo da caleira do efluente e inclinadas entre 30 a 45° em relação ao fundo do canal. O processo de limpeza das grades metálicas pode ser manual ou mecanizado (Metcalf e Eddy, 2003).

Os tanques de sedimentação são unidades de tratamento inseridas no canal ou troço do colector que transporta os efluentes, que permitem remover o material sólido através do processo de sedimentação. O princípio baseia-se na redução da velocidade do fluxo que permite a sedimentação discreta dos sólidos em suspensão (Eckenfelder, 1989).

Os tamisadores são equipamentos electromecânicos que permitem a remoção de sólidos em suspensão, de pequenas dimensões e com diferentes densidades através da filtração sobre uma tela metálica ou têxtil. Os modelos mais utilizados em Portugal, em efluentes pecuários, são de crivo vibratório e de tambor rotativo.

Na Figura 2.1 apresentam-se alguns modelos de separadores mecânicos de sólidos para pré-tratamento de efluentes pecuários.

Os tamisadores podem ser instalados sobre o terreno ou abaixo do nível do solo, podendo ser alimentados por gravidade ou através de um sistema de bombagem. A descarga é feita, geralmente, por gravidade. De uma maneira geral, apresentam baixas eficiências de remoção de matéria seca e de nutrientes relativamente aos modelos de separadores mais sofisticados (Bicudo, 1991b) como as centrífugas.

Os filtros de banda são constituídos essencialmente por um sistema de rolos e uma tela filtrante. A remoção do material sólido é realizada por expulsão da fracção líquida, através da compressão da tela pelos rolos. São especialmente indicados para a remoção de material sólido em efluentes com 6% a 8% de matéria seca (Burton e Turner, 2003).

Os separadores tipo prensa conjugam os mecanismos de separação gravítica de sólidos com a separação mecânica por compressão, através de um parafuso sem-fim. O parafuso está envolvido por uma tela de abertura reduzida, por onde se dá a expulsão da fracção líquida. A fracção sólida é empurrada para uma das extremidades da prensa e descarregada (Bicudo, 1991b). A alimentação é, em geral, feita para o interior da prensa por bombagem (Figura 2.2).

As centrífugas conjugam os mecanismos de centrifugação e compressão de sólidos com um parafuso sem-fim a alta velocidade. O efluente é centrifugado a alta velocidade de rotação, resultando na separação das partículas sólidas da fracção líquida. Estas partículas deslocam-se para a extremidade cónica da centrífuga e são espessadas e empurradas por um parafuso sem-fim que possui uma velocidade de rotação superior à da centrífuga. A fracção

líquida é colectada na parte cilíndrica e enviada para uma caixa de recepção (Metcalf e Eddy, 2003).

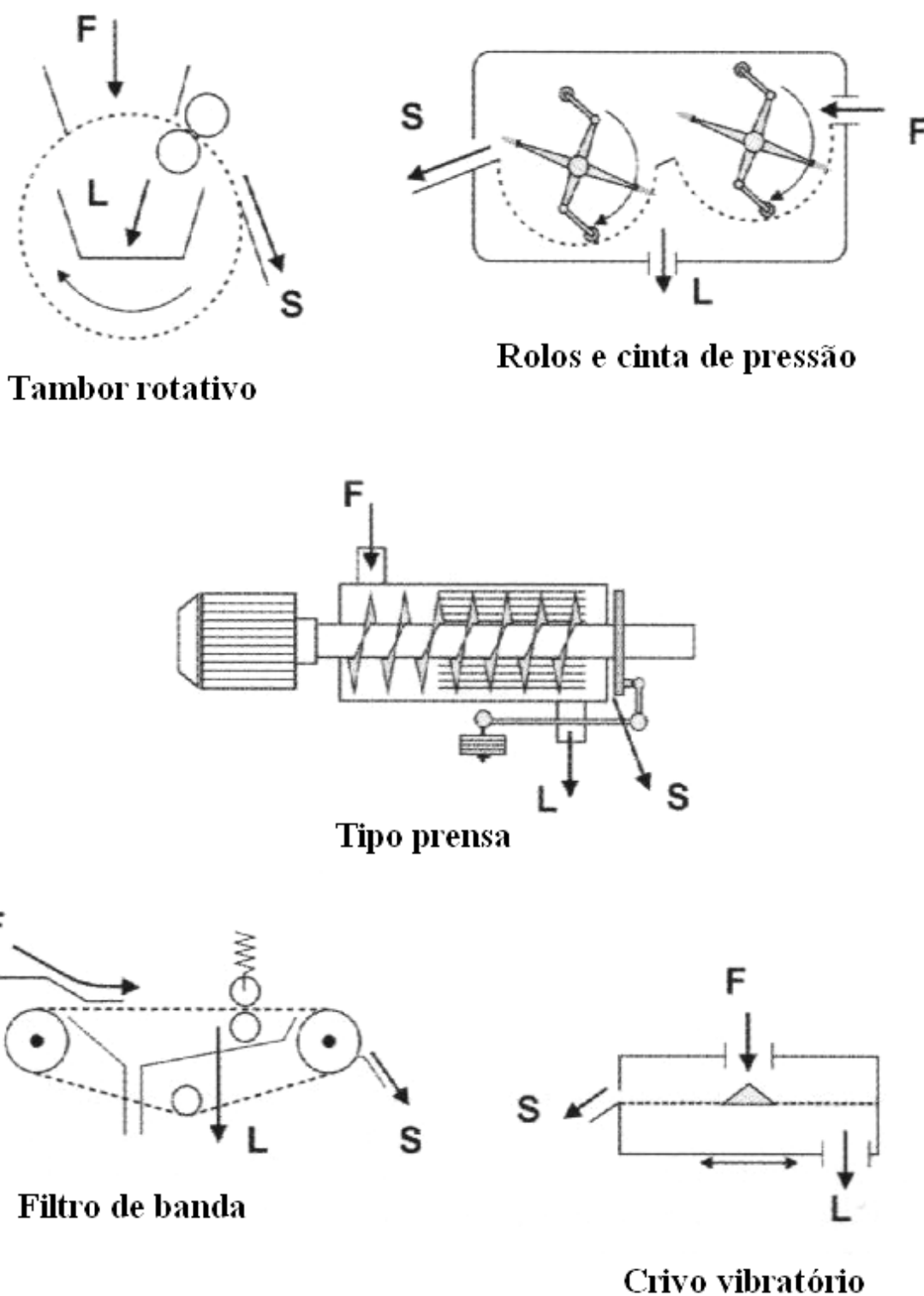


Figura 2.1

Tipos de separadores mecânicos de sólidos para efluentes pecuários. F representa a entrada do efluente. S representa a saída da fracção sólida e L representa a saída da fracção líquida (adaptado de Burton e Turner, 2003).

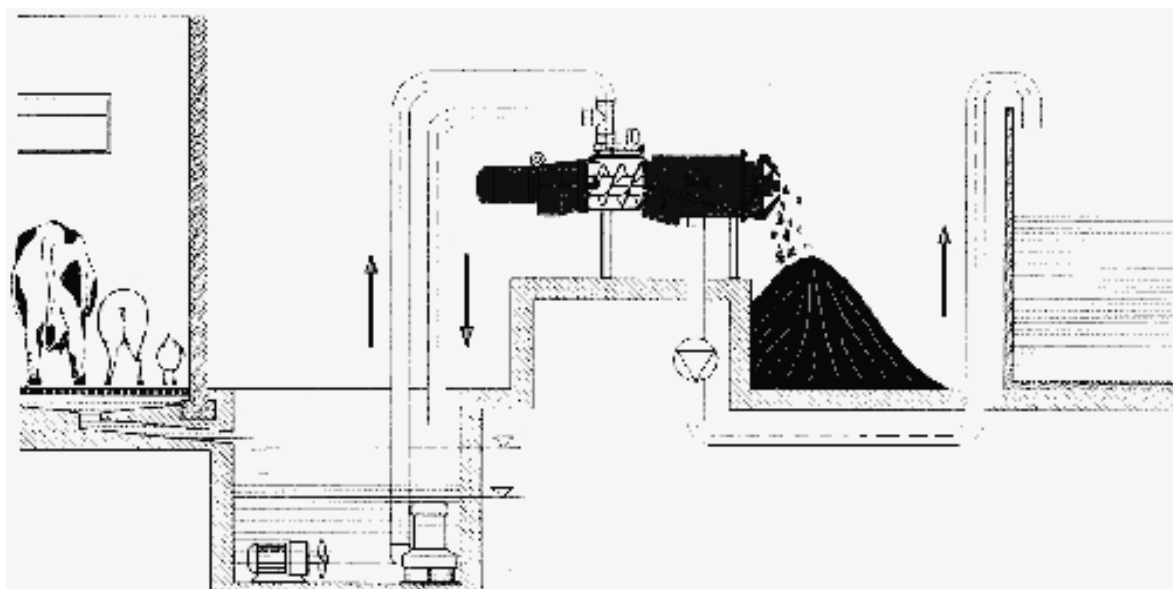


Figura 2.2

Representação esquemática de um equipamento de separação mecânica de sólidos tipo prensa (adaptado de Bicudo, 1991b).

No Quadro 2.6 apresentam-se, para alguns separadores mecânicos, as características em termos de eficiência de remoção em efluentes pecuários.

Quadro 2.6

Teor em matéria seca, eficiência de remoção e redução do volume em processos de separação mecânica de efluentes pecuários (adaptado de Hahne *et al.*, 1995).

Separador mecânico	Filtro banda	Centrífuga	Prensa
Teor em matéria seca (MS)			
Chorume bruto (%)	8,9	6,5 -8,3	8,9
Fracção sólida separada (%)	21,3		21,5
Eficiência de remoção			
MS (%)	62,0	67,0	58,2
Azoto total (%)	23,0	30-40	27,7
Fósforo total (%)	20,0	52,5-66,5	21,9
Redução de volume (%)	24,0	20-30	19,7

Em medições realizadas em explorações de bovinicultura leiteira no Concelho de Vila do Conde (Trindade *et al.*, 2002), a partir de um separador mecânico tipo prensa (modelo S650, PAC250500) com bomba de aspiração triturante, obtiveram-se valores médios de 12,4% de sólidos separados da massa de chorume bruto; teores de matéria seca do chorume, das fracções sólida e líquida separadas de, respectivamente, 80, 269 e 51 g MS kg⁻¹. Neste trabalho, foi observado que a eficiência na separação é muito dependente do teor inicial de MS do chorume bruto. Relativamente à quantidade de nutrientes presente inicialmente no

chorume bovino, a separação de sólidos possibilitou a remoção, para a fracção sólida, de cerca de 40% do total de fósforo solúvel em água, 10% a 20% do carbono total, azoto total, azoto orgânico solúvel em água, fósforo total, potássio, cálcio e magnésio, e 8% a 10% do azoto amoniacal, carbono orgânico solúvel em água e sódio.

Moore (1989) verificou que na fracção sólida obtida por separadores mecânicos estão contidos 25% do azoto e 20% do fósforo e potássio totais, cujos valores podem variar de acordo com o teor de sólidos no efluente de bovinicultura.

2.2.1.2 Separação de sólidos com recurso a agentes flocculantes

É possível proceder à remoção de quantidades substanciais de carbono e nutrientes de efluentes domésticos e industriais a partir de soluções de separação de sólido-líquido, recorrendo a processos de desidratação por prensagem e tamisação (Vanotti e Hunt, 1999).

Contudo, o maior problema básico emergente na separação de sólidos-líquidos em efluentes pecuários deriva de a maioria dos nutrientes na forma orgânica (azoto e fósforo) se encontrarem em finas partículas em suspensão que não são possíveis de remover pelos separadores mecânicos disponíveis (Hill e Tollner, 1980; Vanotti *et al.*, 2002a).

Zhang e Westerman (1997) referem que é necessário proceder à remoção de partículas com dimensões inferiores a 0,25 mm de maneira a conseguir-se uma redução efectiva de nutrientes e compostos responsáveis pela emissão de odores da fracção líquida dos efluentes pecuários. Todavia, a separação de sólidos em suspensão em efluentes pecuários por tamisação e prensagem apresenta eficiências baixas (5-15%), tornando-se necessária a aplicação de coagulantes químicos para promover a agregação das pequenas partículas de sólidos em flocos maiores que permitam a sedimentação gravítica (Sievers *et al.*, 1994).

Nos sistemas de tratamento de águas residuais domésticas são utilizados métodos biológicos e químicos de tratamento para remoção de fósforo, cuja aplicabilidade se demonstrou ser efectiva (Sedlak, 1991; Tchobanoglous e Burton, 1991). O sulfato de alumínio tem sido utilizado como agente flocculante para a separação de sólidos e precipitação química do fósforo, através da formação de fosfato de alumínio insolúvel (pH 2-9). Também têm sido usados sais de alumínio, ferro e cálcio e polímeros para promover a flocculação (Jones e Brown, 2000).

Westerman e Bicudo (1998) obtiveram remoções de ortofosfato em efluentes de suinicultura de 82% pela aplicação de cloreto de ferro, argila e polímeros. O processo de sedimentação gravítica e a aplicação de compostos de ferro e cálcio podem ser usados para reduzir os valores de fósforo total e outros nutrientes em efluentes de bovinicultura (Barrow *et*

al., 1997). Também a aplicação de polímeros orgânicos e cloreto de ferro promove a remoção de sólidos, pelo processo de coagulação química, em efluentes de bovinicultura, suinicultura e avicultura (Sievers *et al.*, 1994).

Trabalhos desenvolvidos com floculantes inorgânicos, como sulfato de alumínio ou de cálcio e sais de ferro, demonstraram que frequentemente estes compostos são bastante eficientes no processo de remoção, contudo a sua aplicação em efluentes pecuários é limitada porque são necessárias grandes quantidades de reagentes para o tratamento e, por outro lado, são geradas grandes quantidades adicionais de lamas (Loehr, 1973; Sievers *et al.*, 1994).

Por outro lado, tanto os polímeros orgânicos como os coagulantes inorgânicos são eficientes no processo de remoção em efluentes pecuários (Loehr, 1973; Vanotti e Hunt, 1999). Contudo, a grande vantagem dos polímeros orgânicos é que as quantidades necessárias de floculante são cerca de 10 vezes menores que as de coagulantes inorgânicos, o que minimiza a produção de lamas (SNF Floerger, 2000).

Uma grande variedade de floculantes orgânicos é fabricada actualmente pela copolimerização de monómeros, cuja carga iónica pode variar de 100% aniónica a 100% catiónica, dependendo do tipo de monómero utilizado (Pearse e Sartowski, 1984).

Em 1970 foram desenvolvidos os floculantes à base de poliacrilamidas (PAM) de elevado peso molecular, os quais são capazes de produzir elevadas taxas de sedimentação com o emprego de dosagens baixas (Avotins e Ryles, 1996).

As PAM são agentes floculantes que têm a capacidade de promover a separação de sólidos (e nutrientes) em líquidos com baixo teor dos mesmos. Apresentam elevado peso molecular, cadeias longas e são polímeros solúveis em água. As moléculas longas do polímero causam a destabilização da carga das partículas em suspensão, conduzindo à sua adsorção e formação de pontes entre as múltiplas partículas em suspensão, de que resultam novas e grandes partículas (flocos) que sedimentam. Características como o peso molecular, tipo e distribuição da densidade da carga contribuem para que estes polímeros apresentem múltipla utilização e desempenho em termos de características químicas. Por exemplo, as PAM são utilizadas de forma extensiva como agentes de sedimentação em efluentes de indústrias como processamento e embalamento de alimentos e papel, no tratamento de águas residuais domésticas, como agentes clarificantes na extração de açúcar, e no tratamento de água para consumo, e como agentes aglutinadores dos solos para reduzir a sua erosão pela irrigação (Barvenick, 1994).

Chastain *et al.* (1999) verificaram que 3,2 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio promovem a redução de 99% do fósforo total, quando o efluente de bovinicultura é previamente sujeito à separação de sólidos por tamisação, sendo também conseguidos idênticos níveis de redução

através da aplicação de 400 mg L^{-1} de PAM, em consequência da precipitação do fósforo solúvel. A combinação de PAM com cloreto de ferro conduz à remoção de níveis superiores a 99% do fósforo em efluentes de bovinicultura com 0,5% de sólidos totais, previamente sujeitos à separação de sólidos por tamisação (Zang e Lei, 1998). Trabalhos desenvolvidos por Vanotti *et al.* (1996) indicam que doses de 25 a 100 mg L^{-1} de PAM conduzem à remoção de cerca de 80% do azoto e fósforo orgânicos presentes em efluentes de suinicultura diluídos, mas não de fósforo em solução.

Por outro lado, Jones e Brown (2000), em ensaios laboratoriais, testaram produtos comerciais (Superfloc[®]) de PAM aniónicas e catiónicas como agentes flocculantes, com o objectivo de separar sólidos em efluentes de bovinicultura. Verificaram que as PAM aniónicas não apresentaram resultados satisfatórios, todavia com as PAM catiónicas obtiveram-se remoções interessantes. A dose de PAM encontrava-se linearmente correlacionada com a concentração de sólidos totais no efluente. Os mesmos autores verificaram a mesma relação entre o azoto e o fósforo orgânico removidos e a dose de PAM, mas o mesmo não se constatou relativamente à remoção de ortofosfato. Também, a combinação de PAM com sulfato de alumínio mostrou efeitos positivos na remoção de sólidos, azoto e fósforo orgânico e ortofosfato.

Vanotti e Hunt (1999) compararam polímeros de poliacrilamidas (PAM) aniónicas, catiónicas e neutras e verificaram que as catiónicas são mais eficientes no processo de remoção e, por outro lado, provavelmente uma melhor opção que a utilização de sulfato de alumínio para a separação de sólidos e nutrientes em efluentes de suinicultura. Em relação à utilização de PAM catiónicas, verifica-se que os polímeros orgânicos que possuam uma capacidade de carga moderada (20%) são mais eficientes que os polímeros com capacidade de carga muito alta. A reacção das PAM com o efluente é rápida e conduz à formação de grandes flocos castanhos-escuros que sedimentam rapidamente, deixando à superfície um sobrenadante clarificado. Os flocos formados pela aplicação de PAM catiónicas apresentam dimensões suficientes para serem retidos de maneira eficiente em processos físicos empregando crivos com malha de 1 mm de abertura (tamisação).

Em ensaios realizados em efluentes de suinicultura aplicando PAM catiónica (Vanotti *et al.*, 1999) observou-se que doses de 80 a 120 mg L^{-1} apresentaram eficiências superiores a 85% na remoção de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos suspensos voláteis (SSV), quando aplicadas a amostras de efluente com 2,2 a $15,8 \text{ g SST L}^{-1}$ (Quadro 2.7). Por outro lado, também se verificaram remoções de 80 e 85% de azoto e fósforo orgânico, respectivamente, todavia as concentrações de azoto e fósforo inorgânico não decresceram após a aplicação de PAM catiónica.

Quadro 2.7

Percentagem de sólidos e nutrientes separados em efluentes de suinicultura empregando PAM catiónica (adaptado de Vanotti *et al.*, 1999).

Parâmetros	Características do efluente antes de ser sujeito a pré-tratamento (mg L ⁻¹)	Separação por tamisação† (%)	Separação por tamisação após floculação com PAM catiónica‡ (%)
Sólidos suspensos totais	2200-15800	15,4	89,5
Sólidos suspensos voláteis	1700-12600	15,0	89,2
Carência bioquímica em oxigénio	600-31300	8,0	64,6
Azoto orgânico	210-1280	13,2	80,0
Fósforo orgânico	60-510	10,6	85,2

† Doses de PAM catiónica entre 80 a 120 mg L⁻¹ (média de 100 mg L⁻¹)

‡ Usado crivo com malha de 1 mm de abertura

A separação de sólidos em sistemas de produção animal corresponde à forma mais pragmática de reduzir os níveis de SSV e a carência bioquímica em oxigénio (CBO), com benefícios, por exemplo, na diminuição dos custos de tratamento por processos aeróbios, e também na diminuição de emissões de odores quando o efluente é armazenado ao ar livre (Vanotti *et al.*, 2000).

2.2.2 Compostagem

A compostagem consiste na decomposição biológica de matéria orgânica em condições aeróbias controladas, resultando na obtenção de um produto final biologicamente estável e isento de microrganismos patogénicos (Epstein, 1997), sendo por isso indicada para o tratamento do material sólido separado mecanicamente do chorume e do estrume existentes em explorações de bovinicultura leiteira.

O processo conduz ao consumo de oxigénio e libertação de calor, água e dióxido de carbono (Golueke, 1972). Este processo natural de decomposição pode ser acelerado amontoando-se os resíduos em pilhas de forma a conservarem parte do calor, de modo a que a temperatura suba e seja incrementada a velocidade das reacções biológicas (Pereira Neto, 1989).

2.2.2.1 Factores que influenciam o processo

Os factores que influenciam a degradação em aerobiose no processo de compostagem são: a estrutura do substrato, o arejamento, o teor de humidade, a relação carbono/azoto (C:N), o pH, a temperatura, a inoculação e os nutrientes. Para que o processo ocorra nas melhores condições é necessário, à partida, proceder à correcção dos parâmetros que

controlam o processo e adicionar ao resíduo materiais que permitam, por exemplo, obter valores óptimos de C:N (20-40), humidade (45-65%), porosidade (30-50%) e pH (6,5-9,6) (Epstein, 1997). No Quadro 2.8 apresentam-se valores recomendados para os factores condicionantes do processo de compostagem.

Quadro 2.8

Valores recomendados relativos às condições de compostagem (adaptado de Biddlestone *et al.*, 1994).

Factores	Valores
Razão carbono/azoto (C:N)	25:1 a 30:1
Dimensão das partículas (mm)	50
Teor de humidade (%)	50-60
Temperatura (°C)	55
Dimensões da pilha de resíduos	
Comprimento (m)	Variável
Altura (m)	1,5
Largura (m)	2,5

A fracção sólida do chorume bovino, separada mecanicamente, apresenta normalmente uma razão C:N muito baixa, um teor de humidade elevado e fraca resistência estrutural, que torna difícil o seu arejamento (Geiser, 1985). É necessário que sejam misturados com uma matriz sólida absorvente, que forneça carbono e uma estrutura adequada para a mistura, sendo a palha o material normalmente escolhido. Materiais como a serradura, cascas de pinheiro e outros resíduos ricos em carbono também podem ser utilizados como meio de suporte (Burton e Turner, 2003).

A compostagem dos resíduos orgânicos ocorre quando a matéria orgânica a decompor apresenta características adequadas e é-lhe fornecido o oxigénio necessário para a degradação biológica. O mecanismo fundamental de arejamento dos resíduos é a ventilação natural, que é favorecida pela dimensão das partículas (Haug, 1980). Deste processo oxidativo resulta a libertação de dióxido de carbono, água e calor, verificando-se um aumento da temperatura no interior da pilha de resíduos. A manutenção da temperatura em valores que beneficiem as taxas de reacção biológica (cerca de 55 °C) é conseguida com o revolvimento periódico da pilha ou por insuflação de ar (Tchobanoglous *et al.*, 1993). Por outro lado, o revolvimento permite a criação de porosidade dado que ao longo do processo os poros vão colmatando, e criam-se circuitos preferenciais no processo de arejamento (Silveira, 1987).

O processo de compostagem geralmente é dividido em diferentes fases (Figura 2.3), que incluem as fases mesófila, termófila, arrefecimento e maturação (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

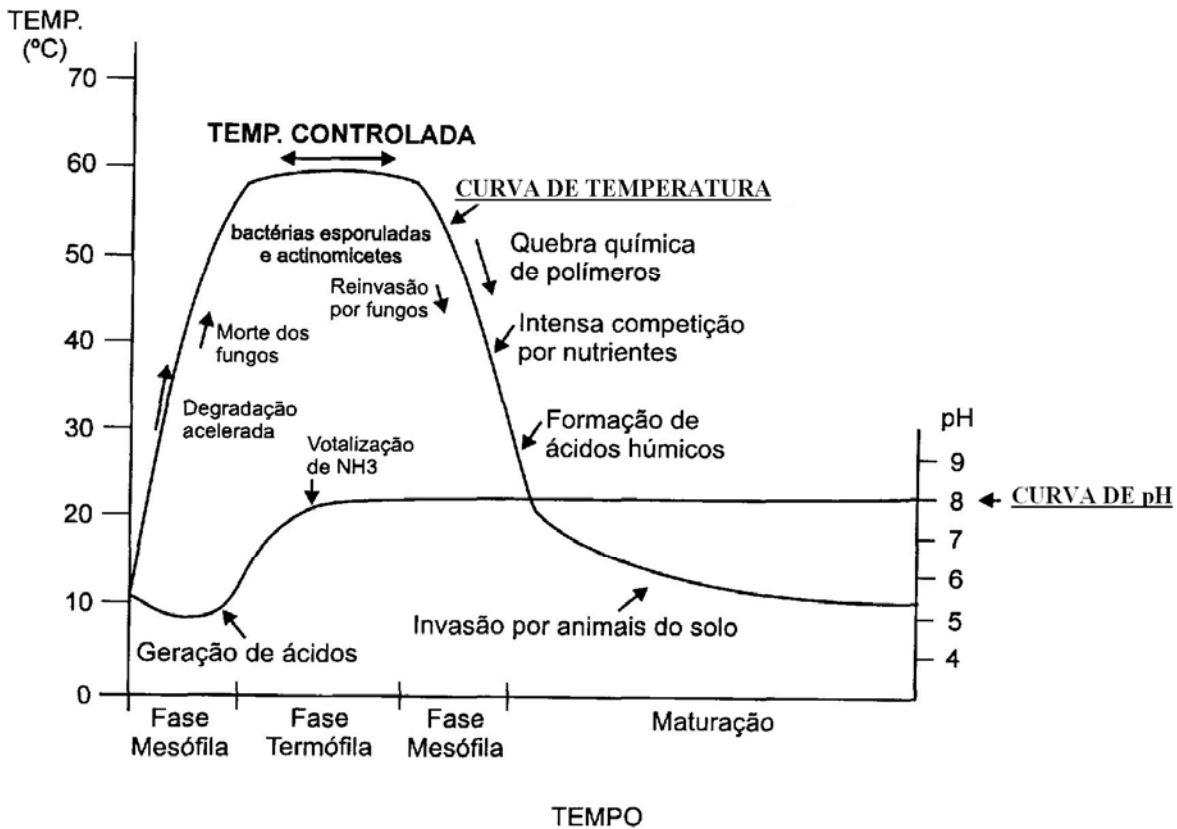


Figura 2.3

Transformações microbiológicas e perfis de temperatura e pH durante o processo de compostagem devidamente controlado (adaptado de Martinho e Gonçalves, 2000).

A diminuição contínua da temperatura da massa em compostagem é indicativa de que a matéria orgânica está praticamente estabilizada. O processo entra, então, numa fase de maturação, na qual ocorrem reacções químicas que conduzem à humificação dos resíduos. Após a maturação, é possível armazenar o composto sem que ocorra degradação anaeróbia com a conseqüente libertação de maus cheiros (Bicudo e Ribeiro, 1996b).

O processo de compostagem resulta na perda de aproximadamente 30 a 40% de matéria orgânica e na evaporação de parte da água presente nos resíduos. Assim, a massa de composto produzido é consideravelmente menor relativamente ao material orgânico inicial, o que acarreta diversas vantagens em termos de armazenamento (Biddlestone *et al.*, 1994; Schlak, 2000). Para além da estabilização da matéria orgânica, a compostagem apresenta ainda como vantagem o facto da elevada temperatura alcançada resultar na destruição de microrganismos patogénicos e na diminuição da viabilidade de sementes de plantas infestantes (Epstein, 1997).

2.2.2.2 Tecnologias de compostagem

O processo de compostagem pode ser conduzido em dois grandes grupos de sistemas, que se designam abertos e fechados (Biddlestone *et al.*, 1994).

Nos sistemas abertos (compostagem lenta), distinguem-se essencialmente duas tecnologias: sistema de pilhas revolvidas (*windrow*) e sistema de pilhas estáticas arejadas. Nos sistemas fechados (compostagem acelerada) a reacção de decomposição efectua-se em reactores fechados sob condições controladas (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

No sistema de pilhas revolvidas, como o nome indica, ocorre um revolvimento (manual ou mecânico) periódico das pilhas de resíduos (Figura 2.4). Estas deverão ser implantadas sobre uma superfície rígida, drenada e com saídas de água para humedificação, ser, de preferência, protegidas por uma cobertura e ter dimensões e geometria de forma a garantir a exposição de todo o material às elevadas temperaturas que predominam no interior da pilha (Biddlestone *et al.*, 1994).

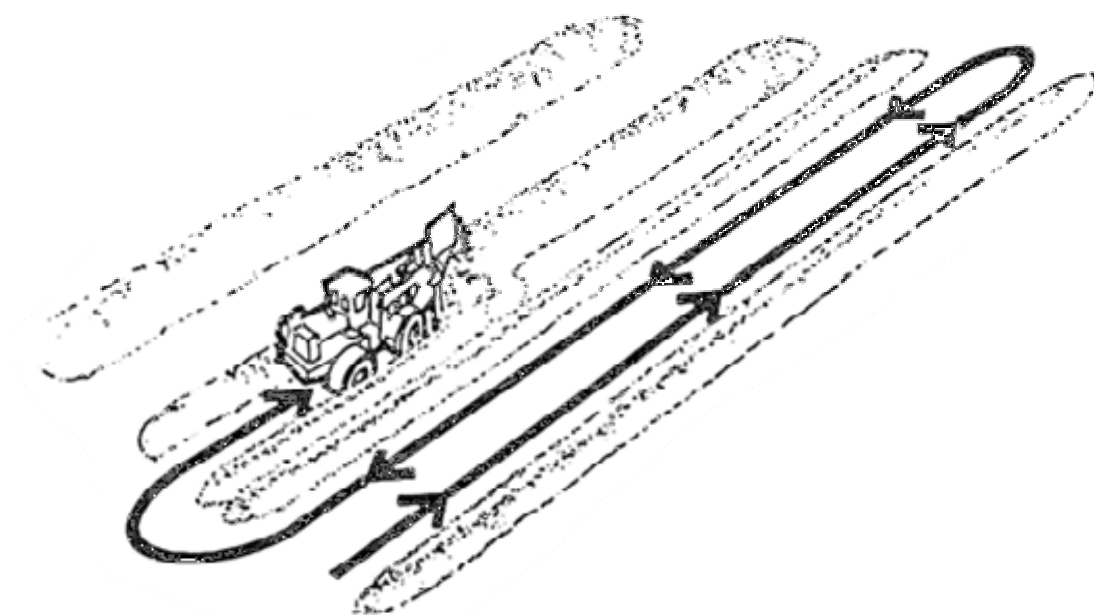


Figura 2.4

Sistema de pilhas revolvidas (adaptado de Martinho e Gonçalves, 2000).

O sistema de pilhas estáticas arejadas, o arejamento das pilhas do resíduo é assegurado por um tubo perfurado colocado na base de cada pilha, protegido por uma camada de palha e ligado a um compressor que acciona um sistema de sucção ou insuflação de ar. Os resíduos são colocados por cima da palha, formando uma pilha de secção triangular, e cobertos com uma camada de 15 a 20 cm de composto maturado, que, para além de permitir o

isolamento térmico necessário, funciona como filtro de odores (Figura 2.5) (Biddlestone *et al.*, 1994).

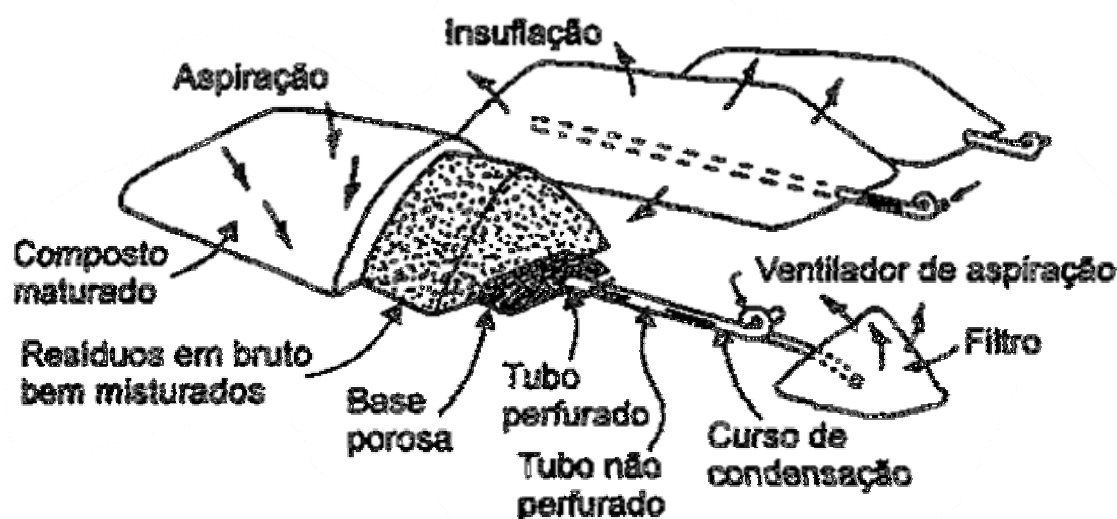


Figura 2.5

Sistema de pilhas estáticas arejadas com aspiração e insuflação de ar (adaptado de Martinho e Gonçalves, 2000).

Nos sistemas fechados, o processo desenvolve-se em reactores (horizontais ou verticais) de diversos tamanhos, formas, sistemas de alimentação e de insuflação de ar, e disposição dos resíduos no interior, na maior parte dos quais é possível controlar factores como a temperatura, as condições aeróbias e o teor de humidade. Os reactores têm por objectivo funcionar como catalizadores, ou seja, acelerar o processo de degradação (pode variar entre 1 e 6 dias). Contudo o composto obtido nestas unidades é imaturo, necessitando ainda de sofrer maturação em pilhas (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

Uma outra forma de tratamento, designada por vermicultura ou vermicompostagem, envolve uma primeira fase em que o material é compostado em pilhas estáticas, para facilitar a redução do número de organismos patogénicos, e uma segunda fase em que é misturado com material de suporte e disposto em leitos, onde sofre cerca de 30 a 60 dias de contacto com minhocas. O material fino obtido por vermicompostagem é semelhante a turfa, extremamente rico em nutrientes, apresentando uma boa capacidade de retenção de humidade e cheiro inofensivo (Pereira Neto, 1989).

2.2.2.3 Utilização do composto

O composto, quando aplicado aos solos para a produção vegetal, é primordialmente um condicionador do solo, devido ao seu teor em matéria orgânica, mas dado o seu teor em

nutrientes, também apresenta valor fertilizante, podendo eventualmente ser valorizado para o fabrico de adubos organo-minerais (Epstein, 1997).

O tratamento e estabilização da fracção sólida dos chorumes por compostagem, além dos benefícios sanitários, económicos e ambientais, tem ainda a vantagem do produto final apresentar características que permitem a sua utilização como correctivo orgânico, tais como: contribuir para a melhoria das características físicas, químicas e biológicas dos solos; ser útil como correctivo orgânico de variados tipos de solos; ser fonte de nutrientes principais e secundários para as plantas, pelo que permite reduzir as aplicações de adubos de síntese, com vantagens em termos económicos e ambientais constitui ainda uma excelente matéria-prima para o fabrico de adubos organo-minerais, permitindo obter produtos mais equilibrados em nutrientes e matéria orgânica em relação aos correctivos orgânicos tradicionais, com larga e garantida aplicação na recuperação de solos erosionados e na protecção e recuperação de solos com problemas de salinidade além disso evita o desenvolvimento de microrganismos patogénicos para as plantas (Zucconi e Bertoldi, 1991; Tisdale *et al.*, 1993).

Por outro lado, a produção cada vez mais reduzida de correctivos orgânicos tradicionais, leva a aconselhar uma utilização crescente de composto para fins agronómicos. Todavia, para que essa aplicação não tenha consequências negativas, o composto deve estar devidamente higienizado, ter um elevado grau de maturação que garanta a não formação de produtos fitotóxicos (Pereira Neto, 1989) e ter um teor admissível em metais pesados que não conduza à poluição dos solos (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

2.2.3 Digestão anaeróbia

Os sistemas de tratamento de efluentes por digestão anaeróbia são sistemas biológicos que operam na ausência de oxigénio. Estes sistemas são mais indicados para efluentes carregados ($1500 \text{ mg L}^{-1} \text{ CBO}_5$) e com elevada biodegradação (Kassam *et al.*, 2003). Nos últimos 25 anos, os processos de digestão anaeróbia têm sido desenvolvidos e aplicados a vários tipos de efluentes industriais e agrários (Burke, 2001).

A digestão anaeróbia é um processo natural em que há conversão da matéria orgânica numa mistura gasosa (biogás) constituída maioritariamente por metano e dióxido de carbono, no qual intervêm diferentes espécies bacterianas que cooperam entre si, auto-regulando o processo de digestão (Bicudo e Ribeiro, 1996c). Ocorre em três etapas, sendo a primeira constituída pela solubilização dos compostos orgânicos de maior peso molecular, a segunda pela formação de ácidos gordos voláteis e a terceira pela metanogénese (Demuynck *et al.*,

1984). Durante o processo de degradação da matéria orgânica em condições anaeróbias, entre 30 a 80% dos sólidos digeríveis são convertidos em biogás (ADENE, 2003).

A integração da digestão anaeróbia nos esquemas de tratamento de efluentes de bovinicultura, além da produção de biogás que pode ser utilizado na exploração como fonte de energia (aquecimento e electricidade) e/ou vendido, apresenta os seguintes benefícios: os microrganismos patogénicos são substancialmente reduzidos nas fracções líquida e sólida após digestão; os odores são reduzidos ou eliminados de forma significativa; há redução da emissão de gases com efeito estufa; destruição de sementes de plantas infestantes e estabilização da matéria orgânica presente no efluente (Moser e Mattocks, 2000; Burke, 2001).

Os processos anaeróbios possibilitam uma boa conversão de carbono orgânico em metano, ao mesmo tempo que retêm o azoto e o fósforo no produto final, tornando-o mais apropriado para a aplicação aos solos. O aumento do valor fertilizante dos chorumes após tratamento anaeróbio deve-se à conversão dos compostos insolúveis de azoto em sais de amónio, que são, por sua vez, mais fácil e rapidamente assimilados pelas plantas. Para além disso, um efluente bem digerido apresenta normalmente um odor pouco intenso, não devendo causar quaisquer problemas a esse nível durante o seu espalhamento nos solos (Bicudo e Ribeiro, 1996c).

Na Figura 2.6 apresentam-se os componentes principais de um sistema de digestão anaeróbia com aproveitamento de biogás para uma exploração de bovinicultura.

A aplicação do processo de digestão anaeróbia é geralmente limitada à existência de um efectivo pecuário mínimo, de forma a produzir-se uma quantidade de biogás suficiente para viabilizar economicamente o investimento. Por outro lado, o aproveitamento do biogás para aquecimento ou produção de energia eléctrica implica a aquisição e/ou adaptação de equipamentos específicos devido às características do biogás. Trabalhos realizados demonstram que a produção de energia eléctrica a partir do biogás só deverá ser equacionada em explorações de bovinicultura com mais de 500 vacas leiteiras (EPA, 2004).

Relativamente à implantação da digestão anaeróbia nas explorações de bovinicultura leiteira intensiva da Beira Litoral e Entre Douro e Minho, Soares *et al.* (2005) utilizaram o *software Agstar FARMWARE* (EPA, 2004) para estudar a viabilidade da instalação de um sistema de aproveitamento do biogás. Atendendo às características específicas das explorações (como o sistema de estabulação e a frequência e método de remoção dos efluentes das instalações pecuárias) verificaram que só é economicamente viável a referida instalação para um efectivo bovino superior a 525 vacas leiteiras.

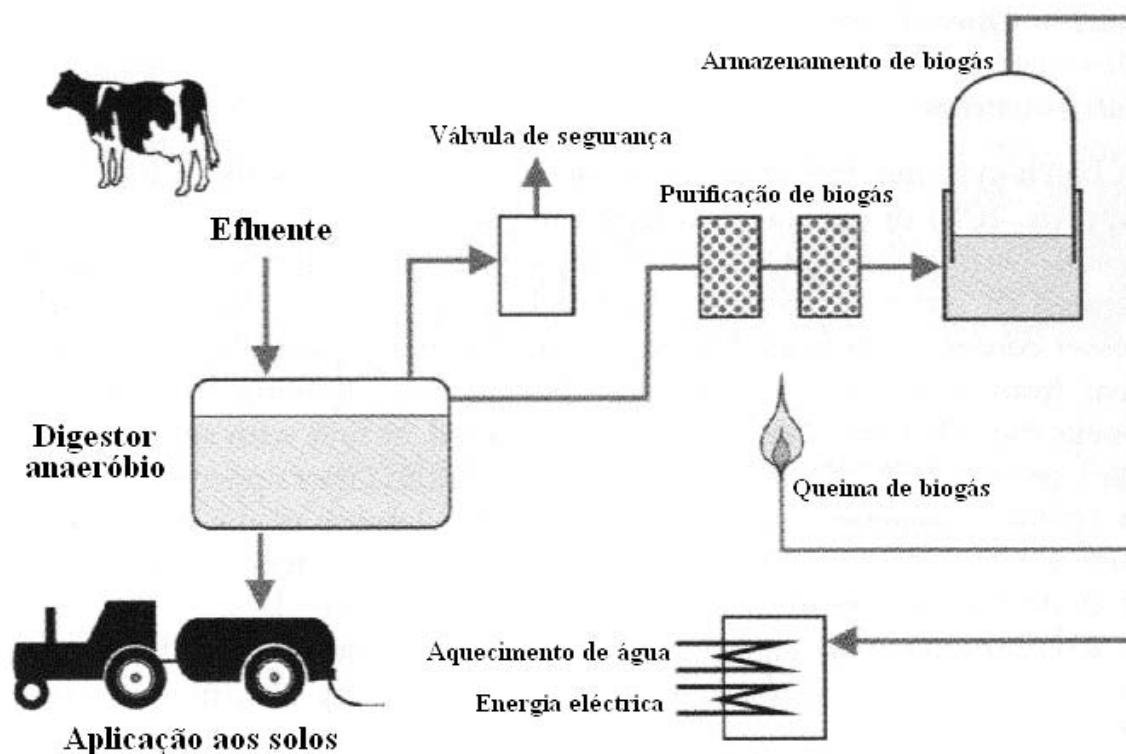


Figura 2.6

Componentes principais de um sistema de digestão anaeróbia a implantar numa exploração de bovinicultura (adaptado de Burton e Turner, 2003).

2.2.3.1 Factores que influenciam o processo

A taxa e a eficiência do processo de digestão anaeróbia são influenciadas pelos seguintes factores: temperatura, carga orgânica, tempo de retenção hidráulica e tempo de retenção dos sólidos (McCarty, 1964; Hill e Bolte, 1987; Speece, 1996; Burke, 2001), alcalinidade (Dugba e Zhang, 1999), pH (6,5 a 8,2) (McCarty, 1964), relação F/M, elementos tóxicos, nutrientes (carbono, azoto, fósforo) (Speece, 1996; Burke, 2001) e teor de amoníaco (Speece, 1996).

A produção de biogás é um dos indicadores mais evidentes do funcionamento do sistema de digestão anaeróbia. O parâmetro químico indicado para a realização de estimativas sobre a produção de biogás é a carência química de oxigénio (CQO), dado que existe uma relação estequiométrica entre a produção de metano e este parâmetro (Massé *et al.*, 2000). Segundo Grady e Lim (1980) são produzidos $0,35 \text{ m}^3$ de metano por cada kg de CQO removido através da digestão anaeróbia. Assim, conhecendo-se os teores de CQO à entrada e à saída de um digestor, e calculando a produtividade específica, é possível verificar a estabilidade do processo.

Da mesma forma, é possível fazer uma avaliação do potencial metanogénico do substrato orgânico em termos de sólidos voláteis e de produção de biogás. Estima-se, para o caso dos dejectos de bovinicultura leiteira, um valor de produção de biogás compreendido entre 0,2 e 0,3 m³ por kg de sólidos voláteis (SV) que entram no digestor, para um teor em metano do biogás de 60% a 65% (Demuyne *et al.*, 1984).

Caso o biogás produzido contenha elevados teores de sulfureto de hidrogénio, a sua libertação para a atmosfera originará odores desagradáveis. Por essa razão, o biogás deve ser tratado antes de ser utilizado. O tratamento consiste normalmente na eliminação do vapor de água e partículas em suspensão, através da passagem por uma coluna de água, e na remoção do gás sulfídrico, por filtração a seco com limalha de ferro previamente oxidada (Bicudo, 1991b). Mais recentemente, tem sido desenvolvido um sistema de remoção do sulfureto de hidrogénio através da injeção de ar atmosférico junto à interface ar/líquido, com um caudal reduzido, promovendo-se assim a oxidação dos sulfuretos no interior do digestor (Bicudo e Ribeiro, 1996c).

Os dados relativos à eficiência dos processos de digestão anaeróbia são bastante variáveis. Os valores mais consistentes são aqueles obtidos à escala laboratorial ou piloto onde o efeito da remoção da CQO é proporcional ao tempo de retenção (Massé *et al.*, 2000).

Para Pain *et al.* (1984), a digestão anaeróbia de chorumes sujeitos à separação prévia da fracção sólida resulta numa maior remoção de matéria orgânica relativamente à digestão do chorume bruto. Os mesmos autores obtiveram reduções de CQO no chorume bruto previamente separado de cerca de 65%, e apenas 26% no chorume bruto.

Contudo, a separação prévia de sólidos resulta numa menor produção de gás devido à menor quantidade de microrganismos. Apesar das condições verificadas no interior de um digestor anaeróbio favorecerem aparentemente o desenvolvimento destes microrganismos, em virtude de serem semelhantes aos existentes no trato digestivo dos animais por eles infectados, a presença em elevado número de outras bactérias melhor adaptadas ao meio em digestão contribui para a redução dos microrganismos patogénicos (Bicudo e Svoboda, 1995; Turner e Burton, 1997; Bicudo *et al.*, 1999).

A eliminação de bactérias e protozoários presentes no efluente será tanto mais eficiente quanto maior for a temperatura de digestão ou o tempo de retenção aplicados (Kemp *et al.*, 1995; Turner e Burton, 1997).

Os digestores anaeróbios para o tratamento de efluentes de bovinicultura são geralmente dimensionados para um tempo de retenção hidráulico entre 15 e 20 dias. Segundo Demuyne *et al.* (1984) os tempos de retenção hidráulico observados em digestores a

operarem à escala real são, em média, cerca de 30 dias. Contudo, o tempo necessário à estabilização do processo de digestão anaeróbia pode ser superior a 70 dias (Pain *et al.*, 1984).

2.2.3.2 Processos de digestão anaeróbia

As configurações de digestores anaeróbios que são utilizados no tratamento de efluentes de bovinicultura podem ser divididos em processos de baixa e alta carga. Os processos de baixa carga são lagoas anaeróbias cobertas, digestores de fluxo em pistão, e digestores contínuos de mistura completa que operam na gama mesofílica. Os digestores de alta carga incluem reactores contínuos de mistura completa que operam na gama termofílica, digestores anaeróbios de contacto, digestores híbridos e filtro anaeróbio (Burke, 2001).

Várias configurações de reactores continuam a ser investigadas em vários países, mas na prática existem basicamente três tipos de digestores a funcionar à escala real: lagoas anaeróbias, digestores de fluxo pistão e digestores de mistura completa (Bicudo e Ribeiro, 1996c; Burton e Turner, 2003).

Os digestores anaeróbios devem ser configurados de forma a resolverem as seguintes situações: promover o contacto entre a biomassa e as diferentes fracções da matéria orgânica; maximizar o potencial metanogénico dos efluentes; operar o processo em condições óptimas de temperatura, pH e humidade; digerir os efluentes ao custo mais baixo possível e de modo apropriado relativamente à localização e dimensão da exploração (Oleszkiewicz, 1996).

Para otimizar o investimento em sistemas de digestão anaeróbia o limite mínimo de produção de biogás é de pelo menos 1 m³ por m³ de digestor (Naveau, 1984).

Também na selecção do digestor anaeróbio a utilizar numa exploração de bovinicultura leiteira, deve ser tido em conta o método de remoção dos efluentes das instalações pecuárias e o grau de diluição (Figura 2.7).

Dos tipos de reactores anaeróbios que podem ser utilizados em efluentes de bovinicultura, o mais utilizado é a lagoa anaeróbia coberta. Nestes sistemas utilizam-se telas em HDPE (polietileno de alta densidade) ou Hypalon na cobertura da lagoa anaeróbia para o armazenamento do biogás, e dispositivos de extracção do gás (Figura 2.8). Estes sistemas funcionam como uma lagoa, onde o operador não exerce qualquer influência sobre a distribuição de sólidos, taxas de digestão e produção de biogás. Nos meses mais frios, o abaixamento da temperatura pode constituir um problema em termos de produção e valorização do biogás (Burke, 2001; Burton e Turner, 2003).

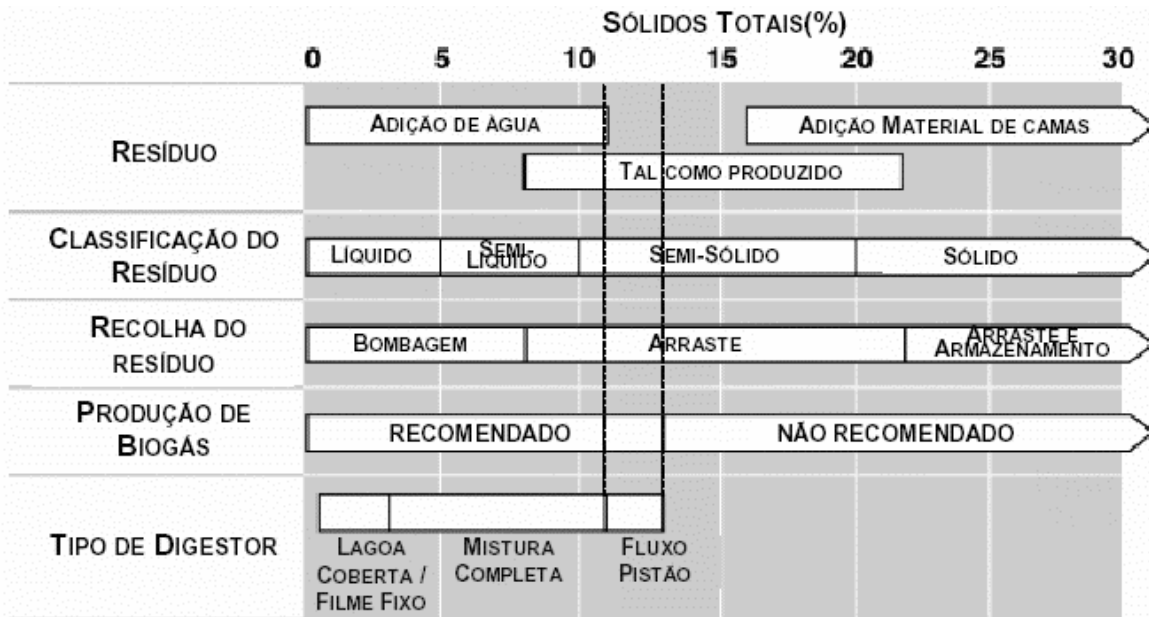


Figura 2.7

Critérios de escolha do tipo de digestor para a produção de biogás para efluentes de bovinicultura (adaptado de EPA, 2004).

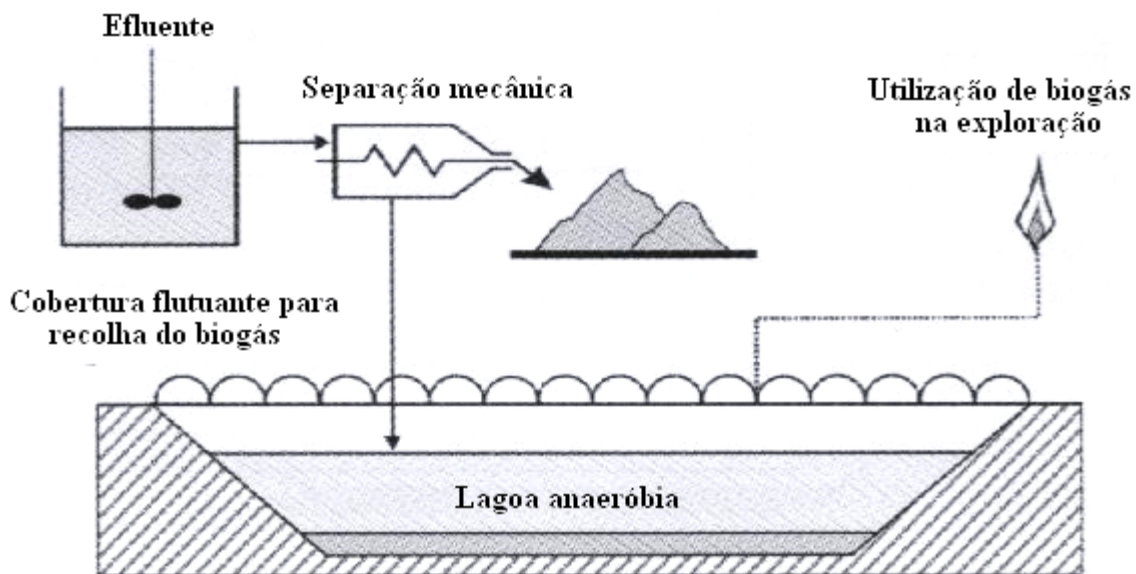


Figura 2.8

Representação esquemática de uma lagoa anaeróbia coberta (tela butílica de dupla camada com contra peso) com aproveitamento de biogás (adaptado de Piccinini, 1996).

No reactor de fluxo pistão (*plug flow*) a alimentação é feita num dos seus extremos, sendo o efluente depurado removido pelo lado oposto (Figura 2.9). O fluxo no interior do reactor move-se idealmente como um pistão, isto é, a carga é empurrada ao longo do digestor sem se misturar com a restante massa em digestão. Este tipo de digestor encontra-se particularmente bem adaptado ao tratamento de efluentes com elevado teor de sólidos (5-

10%) (Moser e Mattocks, 2000). A ausência de órgãos mecânicos e a simplicidade de concepção tornam este tipo de digestor bastante bem adaptado às explorações de bovinicultura (Burke, 2001).

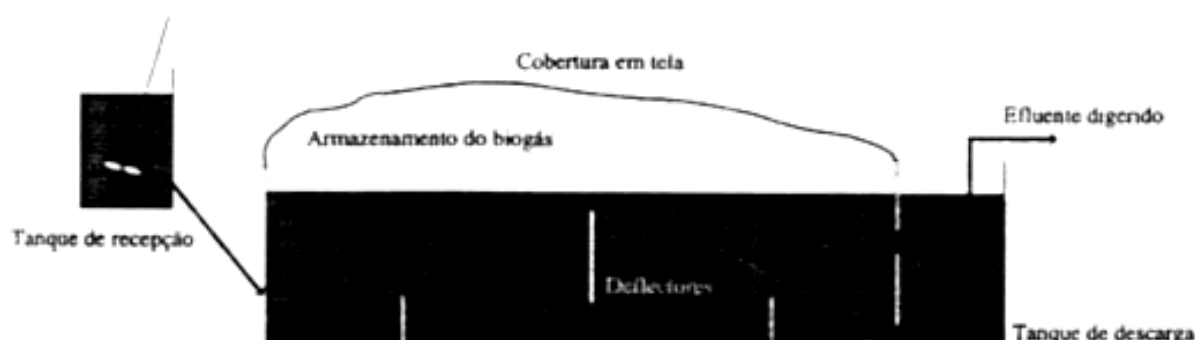


Figura 2.9

Representação esquemática de um digestor anaeróbio tipo fluxo em pistão (adaptado de Bicudo e Ribeiro, 1996c).

Nos digestores sem aquecimento, seja uma lagoa anaeróbia coberta ou digestor tipo fluxo em pistão, a produção de biogás nos meses de Inverno é bastante reduzida ($0,1$ a $0,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$), mas nos meses de Verão é possível obterem-se produções superiores a $10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Contudo, a instalação de dispositivos de aquecimento, por exemplo por água quente (Burton e Turner, 2003), permite aumentar a eficiência dos digestores em cerca de 50% (Piccinini, 1996).

Os digestores de mistura completa, com ou sem recirculação de sólidos (Figura 2.10), são bastante apropriados para o tratamento de efluentes com baixa concentração em sólidos totais (entre 1% e 4%). Nos digestores com recirculação de sólidos (digestores de contacto) a eficiência é incrementada quanto mais diluído for o efluente, sendo que os longos tempos de residência do material sólido permitem a obtenção de um efluente final de boa qualidade e elevada produção de biogás. Por outro lado, tratam-se de sistemas mais sofisticados e, conseqüentemente, de custos de investimento e de operação mais elevados (Bicudo e Ribeiro, 1996c).

Os filtros anaeróbios (Figura 2.11) podem ser utilizados para a digestão de efluentes com baixos teores de sólidos totais (até 2%) (Sanchez Hernandez e Rodriguez, 1992). O escoamento pode ser em fluxo ascendente ou descendente, sendo que a melhor configuração deve ser escolhida com base no teor de sólidos totais afluentes. A utilização deste tipo de digestores no tratamento de efluentes de bovinicultura permite uma redução significativa do volume do reactor e a obtenção de eficiências elevadas na remoção de matéria orgânica. As principais desvantagens estão relacionadas com a elevada concentração de sólidos finos

presentes nos efluentes, mesmo naqueles com elevado grau de diluição, que podem resultar em problemas de entupimento e criação de caminhos preferenciais (Demuyne *et al.*, 1984).

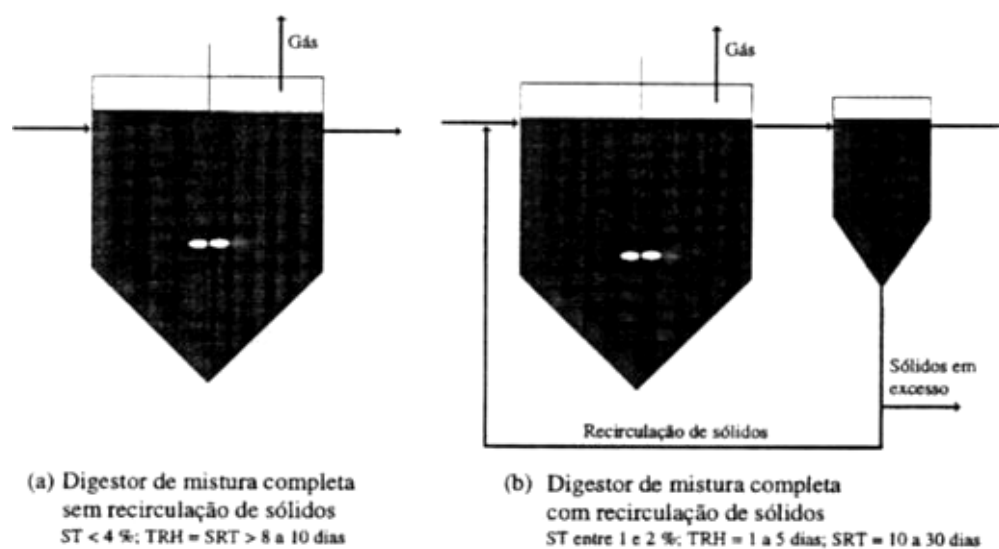


Figura 2.10

Representação esquemática de digestores contínuos de mistura completa com e sem recirculação de sólidos (adaptado de Bicudo e Ribeiro, 1996c).

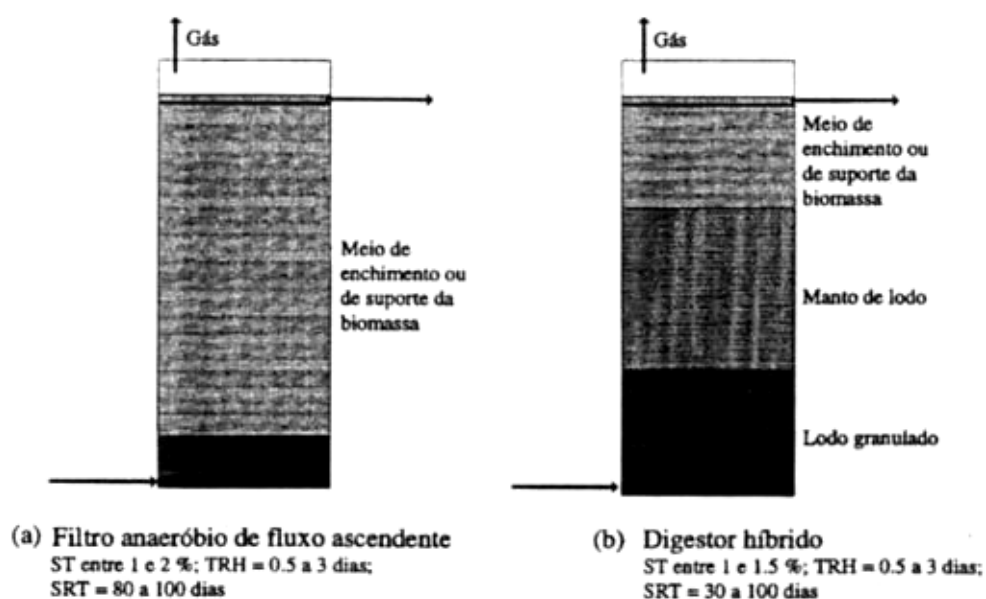


Figura 2.11

Representação esquemática de um filtro anaeróbico (a) e de um digestor híbrido (b), ambos com fluxo ascendente (adaptado de Bicudo e Ribeiro, 1996c).

No Quadro 2.9 encontram-se valores relativos às características de funcionamento e às eficiências de diversos tipos de digestores, quando aplicados ao tratamento de efluentes de bovinicultura leiteira.

Quadro 2.9

Características de funcionamento de digestores anaeróbios por lagoa coberta (Safley e Westerman, 1992; 1994), fluxo em pistão (Cortellini *et al.*, 1985), mistura completa (Demuynck *et al.*, 1984), contacto (Demuynck *et al.*, 1984) e filtro anaeróbio (Sanchez Hernandez e Rodriguez, 1992).

Parâmetros	Tipo de digestor				
	Lagoa coberta	Fluxo em pistão	Mistura completa	Contacto	Filtro anaeróbio
Temperatura (°C)	10-23	35	35	35	
Carga orgânica (kg SV m ⁻³ dia ⁻¹)	0,1-0,2	3-4,5	4,7	4,3	8-16
TRH (dias)	≥ 50	30-40	18	15	0,5-4,0
Produção gás (m ³ kg ⁻¹ SV)	0,39	0,37-0,41	0,27	0,33	0,25-0,45
Metano (%)	70		63	62	60
Eficiência de remoção CQO (%)			33		55-87
Eficiência de remoção SV (%)		40	33		46-78

Os digestores híbridos (Figura 2.11) têm sido utilizados extensivamente no tratamento de efluentes industriais com baixos teores de sólidos (entre 1% e 1,5%) (Oleszkiewicz e Olthof, 1982). Permitem a passagem de uma grande quantidade de sólidos ao mesmo tempo que promovem a retenção da biomassa floculante através da utilização de um meio de enchimento localizado no topo do reactor.

2.2.4 Tratamento aeróbio da fracção líquida

O tratamento aeróbio pode ser realizado com diferentes objectivos, dos quais se destacam o controlo da libertação de odores ofensivos, o controlo e remoção de formas azotadas e a estabilização da matéria orgânica. É particularmente eficaz na estabilização intermédia dos efluentes antes da sua aplicação aos solos e como processo de afinação da qualidade dos mesmos, de forma a permitir a sua descarga directa no meio hídrico receptor. Este processo de tratamento pode ser facilmente integrado em sistemas de lagoas de estabilização, existindo diversas opções quanto ao tipo de arejamento (natural ou forçado) e quanto ao âmbito do mesmo (completo ou superficial) (Ribeiro, 2003b).

A principal desvantagem reside nos elevados custos de operação e manutenção. De qualquer modo, a sua implantação deve ter sempre por base uma análise de benefício-custo, não comprometendo a viabilidade económica das explorações de bovinicultura.

O tratamento aeróbio de efluentes pecuários e de outros resíduos orgânicos é um processo de degradação e estabilização biológica. A biodegradação é acelerada pela optimização do fornecimento de oxigénio aos microrganismos presentes no efluente e pela elevação da temperatura até cerca de 40-60 °C, a qual pode ser facilmente alcançada em reactores providos de isolamento térmico (Burton e Turner, 2003).

O emprego de sistemas de tratamento aeróbio depende das características do chorume de bovinicultura e dos objectivos da manipulação do efluente produzido. Os mais indicados para o tratamento de efluentes concentrados (até 10% MS) são os sistemas de tratamento descontínuo, semi-contínuo e contínuo. O chorume tratado nestes sistemas é destinado à aplicação aos solos (Burton e Turner, 2003).

As condições ambientais e os processos biológicos que se desenvolvem nos sistemas de tratamento aeróbio, tais como temperatura elevada, altas concentrações de amónio, predação por outros microrganismos, são desfavoráveis à sobrevivência de microrganismos considerados patogénicos. Quanto mais elevada for a temperatura, mais rápida é a sua destruição. A eliminação quase total destes microrganismos pode ser alcançada em apenas algumas horas quando se opera na gama termofílica de temperatura (50-60 °C). O tratamento aeróbio contribui deste modo para a prevenção de disseminação de doenças e contaminação das culturas (Bicudo e Ribeiro, 1997).

2.2.4.1 Controlo de odores

Os odores ofensivos produzidos pelos efluentes pecuários são resultantes da existência de compostos dissolvidos, como os ácidos orgânicos, fenóis e proteínas de baixo peso molecular, cuja presença é reflectida nos elevados teores de CBO_5 normalmente verificados na fracção líquida dos chorumes. O teor de ácidos gordos voláteis pode ser utilizado como indicador da capacidade de produção de odores ofensivos pelos efluentes, sendo considerado que a emissão será reduzida para concentrações inferiores a 230 mg L^{-1} (Burton e Turner, 2003).

O controlo de odores está directamente associado à rápida degradação dos compostos orgânicos dissolvidos, levada a cabo por microrganismos presentes nos efluentes. Este processo é significativamente acelerado com o fornecimento de oxigénio, sendo possível atingir uma eficiência de remoção de 99% (Svoboda, 1995).

Os sólidos suspensos são degradados a uma velocidade bastante inferior, pelo que, quando o tratamento aeróbio tem por objectivo principal o controlo de odores, o efluente tratado não apresenta normalmente qualidade suficiente para a sua descarga directa no meio hídrico receptor (Bicudo e Ribeiro, 1997).

Através do tratamento aeróbio consegue-se reduzir a emissão de odores desagradáveis, durante e após o espalhamento dos chorumes no solo até cerca de 90% (MAFF, 1992) relativamente às emissões verificadas no processo de espalhamento de chorume não tratado.

O tempo de residência necessário para a diminuição de emissões de odores ofensivos será geralmente compreendido entre 1 e 2 dias nos sistemas com alimentação contínua e arejamento intermitente. Neste caso, a aplicação dos chorumes no solo deve ser realizada de seguida. O arejamento, quando efectuado durante um período mais longo, entre 3 e 5 dias, permite o armazenamento dos chorumes até 6 semanas antes do ressurgimento de odores ofensivos. Noutros sistemas de alimentação estes tempos de retenção podem ser mais elevados (Bicudo e Ribeiro, 1997).

A manutenção das condições aeróbias no chorume arejado é beneficiada pelo processo inicial de nitrificação, uma vez que os nitratos formados funcionam posteriormente como receptores finais de electrões em processos respiratórios, substituindo assim o oxigénio dissolvido. A nitrificação exige longos tempos de retenção, superiores a 3 dias, e um teor em oxigénio dissolvido durante o arejamento superior a 1-2% do nível de saturação, uma vez que as bactérias nitrificantes apresentam uma taxa de crescimento lenta e necessitam de condições aeróbias (Burton, 1992).

Nos efluentes nitrificados é minimizada a perda do seu valor fertilizante, dado que é induzida a emissão de amónia para a atmosfera.

2.2.4.2 Redução da matéria orgânica e controlo das formas azotadas

Explorações de bovinicultura leiteira de grande dimensão, que não dispõem de área de solos agrícolas suficiente para a aplicação dos chorumes produzidos, devem realizar o tratamento dos efluentes antes de serem descarregados no meio hídrico receptor. Neste caso, o tratamento aeróbio poderá vir a constituir uma alternativa interessante uma vez que o ambiente oxidante resultante do processo de arejamento conduz a uma degradação mais completa da matéria orgânica, com a formação de produtos finais como dióxido de carbono, água e outras moléculas simples. Deste modo, muitos dos produtos orgânicos relacionados com a formação de odores desagradáveis são degradados e os chorumes tornam-se mais estáveis (Bicudo e Ribeiro, 1997).

O arejamento contínuo, durante um período superior a 3 dias ou 4 dias, pode reduzir a carência química em oxigénio (CQO) até 60% e a carência bioquímica em oxigénio (CBO₅) em cerca de 90% (Burton, 1992). A porção não biodegradável do CQO está normalmente associada ao material insolúvel e pode ser reduzida através de processos de pré-tratamento (Bicudo, 1991b).

Os compostos azotados presentes nos efluentes pecuários podem apresentar-se na forma orgânica ou inorgânica, a qual inclui a amónia, os nitritos e os nitratos. A proporção

relativa dos diferentes compostos de azoto pode ser alterada durante o arejamento, estando estas alterações dependentes de factores como o tempo de retenção hidráulico (TRH), a temperatura e a concentração de oxigénio dissolvido (OD) no efluente (MAFF, 1992).

Assim, o processo de arejamento pode ser convenientemente operado de modo a permitir a conservação do azoto amoniacal dissolvido no chorume, a sua oxidação em nitrato ou a sua emissão para a atmosfera como azoto gasoso, satisfazendo assim diferentes objectivos de tratamento. O primeiro caso é indicado para a aplicação imediata do chorume ao solo, uma vez que a presença de azoto amoniacal corresponde a uma disponibilidade imediata de azoto para as plantas. No segundo caso, o nitrato funciona como um reservatório de oxigénio que é utilizado durante o armazenamento dos efluentes tratados, contribuindo para que os nitratos sejam reduzidos e o desenvolvimento de odores ofensivos. Por último o processo de desnitrificação, através do qual se dá a redução de nitrato a azoto gasoso, onde se pode se remover até 70% do azoto total do chorume, permite minimizar os problemas de poluição azotada (MAFF, 1992) sobre as águas superficiais e subterrâneas.

2.2.4.3 Sistemas de tratamento aeróbio

2.2.4.3.1 Sistema de tratamento aeróbio descontínuo

Trata-se do sistema de tratamento aeróbio mais simples e económico, no qual é colocado um determinado volume de chorume bruto num tanque e fornecido oxigénio através de um arejador durante um intervalo de tempo, após o qual se procede ao esvaziamento completo do reactor.

Neste sistema ocorre uma variação muito acentuada da actividade bacteriana, traduzida por um crescimento exponencial, seguida por um decréscimo marcado resultante da carência de nutrientes. Dada a elevada libertação de calor inicial, este sistema é extremamente eficaz na destruição de microrganismos patogénicos. Apresenta como inconvenientes uma predisposição para a formação de espumas na etapa inicial, a qual pode prejudicar os níveis de arejamento e agitação no tanque, e a impossibilidade de se realizar a nitrificação (Bicudo e Ribeiro, 1997).

2.2.4.3.2 Sistema de tratamento aeróbio semi-contínuo (*fed-batch*)

Neste sistema verifica-se uma variação no volume de chorume em tratamento devida ao enchimento do tanque ou lagoa e ao esvaziamento durante os períodos em que se faz a

aplicação do chorume aos solos. Estas variações no volume dos efluentes obrigam à utilização de arejadores flutuantes, que podem funcionar de forma contínua ou intermitente. Este sistema é bastante utilizado no controlo da emissão de odores. O sistema *fed-batch* não requer estruturas adicionais de armazenamento para além daquela que é utilizada no arejamento (Burton e Turner, 2003).

2.2.4.3.3 Sistema de tratamento aeróbio contínuo

O sistema de alimentação contínua, no qual o arejamento pode ser contínuo ou intermitente, apresenta algumas vantagens em relação ao sistema *fed-batch* nas quais se incluem um melhor controlo das diferentes formas azotadas presentes no chorume a tratar e a possibilidade de uma melhor conservação da energia calorífica produzida durante o processo de biodegradação (Bicudo e Ribeiro, 1997).

Dado que a produção de efluente tratado é contínua neste sistema e as necessidades de aplicação aos solos são pontuais, é necessária a existência de um tanque de armazenamento a jusante do tanque de arejamento (Figura 2.12).

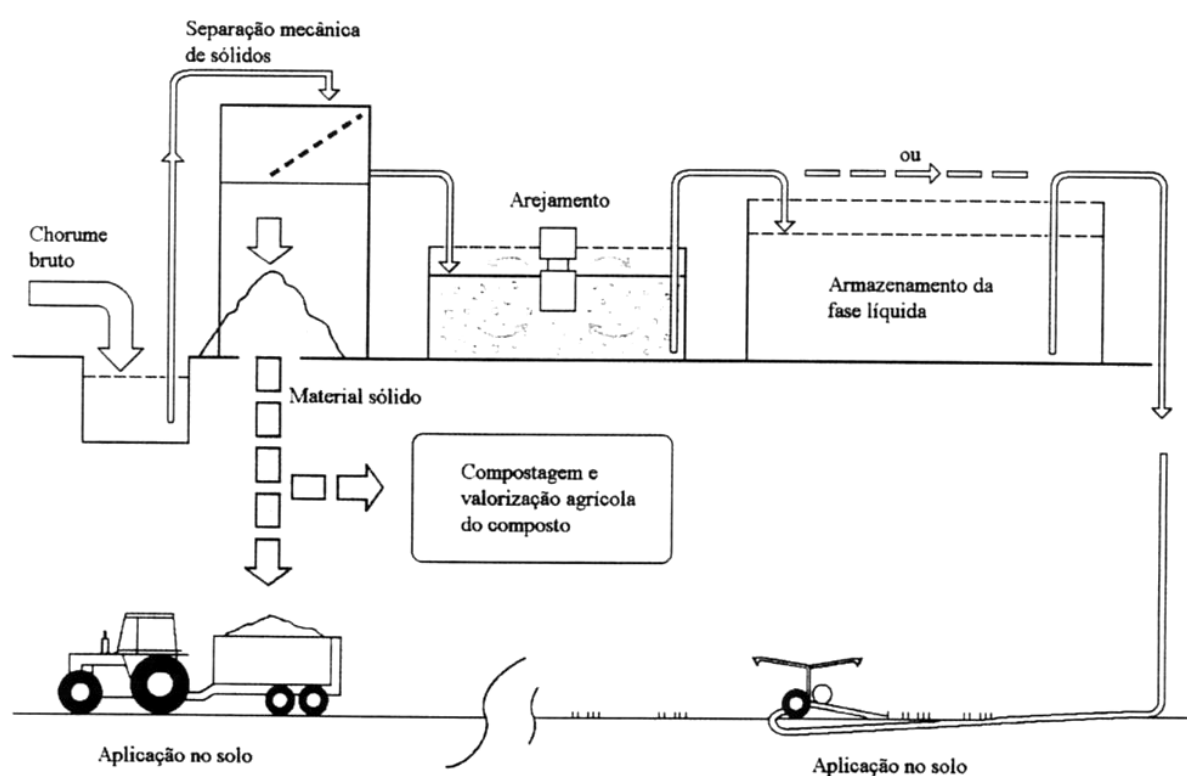


Figura 2.12

Sistema contínuo de tratamento e opções para valorização agrícola do efluente (adaptado de MAFF, 1992).

Durante o arejamento de chorumes podem ser produzidas quantidades elevadas de espuma. Daqui resulta a necessidade de existir um processo de controlo mecânico ou químico que evite a saída de espuma do tanque e contaminação da zona envolvente (Burton e Turner, 2003).

O chorume pode ser arejado em diferentes tipos de tanques e lagoas. Para otimizar a eficiência de agitação e arejamento, o tipo e a dimensão do reactor devem satisfazer, por um lado, as exigências relativas à duração do tratamento e, por outro lado, as características do arejador. Um tanque impermeabilizado e um arejador de elevada transferência de oxigénio são as opções preferidas. Os arejadores devem fornecer no mínimo 1 kg de OD por cada kW.h utilizado (MAFF, 1992).

2.2.4.4 Sistemas de arejamento

Os arejadores que melhor garantem um arejamento e agitação eficazes e que permitem uma maior conservação da energia calorífica produzida durante o processo de biodegradação da matéria orgânica são os sub-superficiais e do tipo *venturi-jet* (Figura 2.13).

Os arejadores sub-superficiais apresentam uma turbina de alta velocidade cuja acção resulta na mistura do ar com o líquido, sendo adequados para tanques ou lagoas com uma profundidade útil até 3 m. Este tipo de arejador pode apresentar um dispositivo para controlo parcial da formação de espumas. Quando aplicado em tanques fechados é possível a utilização de recirculação do ar de modo a minimizar as perdas térmicas resultantes do arejamento.

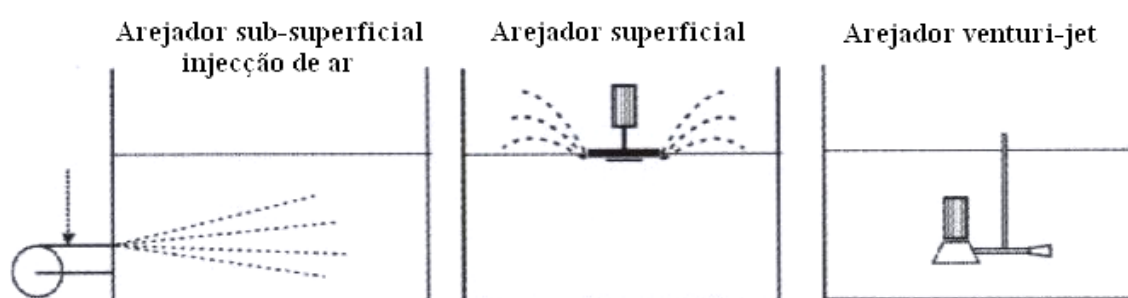


Figura 2.13

Exemplos de sistemas de arejamento superficiais e sub-superficiais (adaptado Burton e Turner, 2003).

O funcionamento de um arejador do tipo *venturi-jet* baseia-se na bombagem do efluente através de um tubo *venturi*, no qual é misturado com o ar aspirado. A agitação do volume do tanque é conseguida através da entrada do líquido arejado na base do reactor. Este arejador adapta-se a diferentes profundidades, podendo requerer o fornecimento de ar

comprimido quando a altura do líquido ultrapassa os 2,5 m. A eficiência do processo de arejamento aumenta na razão directa da altura do líquido (Burton e Turner, 2003).

2.2.4.5 Parâmetros de controlo

Os parâmetros que permitem controlar os processos de tratamento aeróbio estão relacionados com as características dos próprios processos. O tempo de retenção hidráulica (TRH), a temperatura e o oxigénio dissolvido (OD) são os parâmetros normalmente controlados.

A duração do tratamento em sistemas *fed-batch* depende da capacidade de armazenamento, dos graus de oxigenação e de tratamento. A dimensão do reactor e a produção diária de chorume determina a duração do sistema de tratamento contínuo.

O aumento da temperatura verificado durante o tratamento aeróbio deve-se ao facto da biodegradação da matéria orgânica incluir reacções exotérmicas, sendo afectado pela concentração do chorume bruto e pelo tipo de reactor/arejador. Nos sistemas *fed-batch* opera-se normalmente à temperatura ambiente, verificando-se uma ligeira subida da temperatura à medida que se processa o arejamento (Bicudo e Ribeiro, 1997).

A elevação da temperatura durante o tratamento em contínuo tem tendência a estabilizar entre os 20 °C e os 40 °C em lagoas ou tanques de grandes dimensões. Em tanques providos de isolamento térmico, a temperatura pode ser controlada com permutadores de calor e mantida a níveis adequados para se atingirem os níveis desejados de destruição dos microrganismos patogénicos. Os permutadores térmicos de propileno ou em aço inoxidável colocados no reactor são adequados para a passagem do calor produzido pelo chorume para a água. Para temperaturas inferiores a 50 °C é aconselhável a utilização de uma bomba que permita a circulação da água. As temperaturas da gama termofílica aumentam significativamente a taxa de destruição dos microrganismos patogénicos e, deste modo, contribuem para uma melhoria das condições sanitárias dos chorumes (Bicudo e Ribeiro, 1997).

O nível de arejamento pode ser definido através da medição da concentração de OD no chorume arejado, que corresponde a uma dada percentagem do valor de saturação. O tratamento aeróbio dos efluentes pecuários é geralmente realizado com níveis de arejamento compreendidos entre 1% e 10% de saturação. É neste intervalo que se verifica uma maior eficiência entre a energia fornecida e o acréscimo da actividade bacteriana. A determinação do nível de arejamento para valores inferiores a 10% pode ser realizada através da medição do

potencial redox que neste caso deverá estar compreendido entre +150mV e +400mV (Burton, 1992).

2.2.5 Lagunagem

A lagunagem é um processo natural de degradação da matéria orgânica baseado no desenvolvimento simbiótico de bactérias e algas. Este processo é bastante utilizado na estabilização dos efluentes pecuários em zonas onde a área de terreno não é factor limitante, apresentando como vantagens a sua simplicidade de funcionamento, construção, operação e os baixos custos de exploração associados (Ribeiro e Bicudo, 1997a).

Normalmente utiliza-se mais do que uma lagoa em série, de forma a aumentar a eficiência do processo de tratamento. A associação de uma ou mais lagoas em série e/ou em paralelo designa-se por sistema de lagunagem (Figura 2.14).

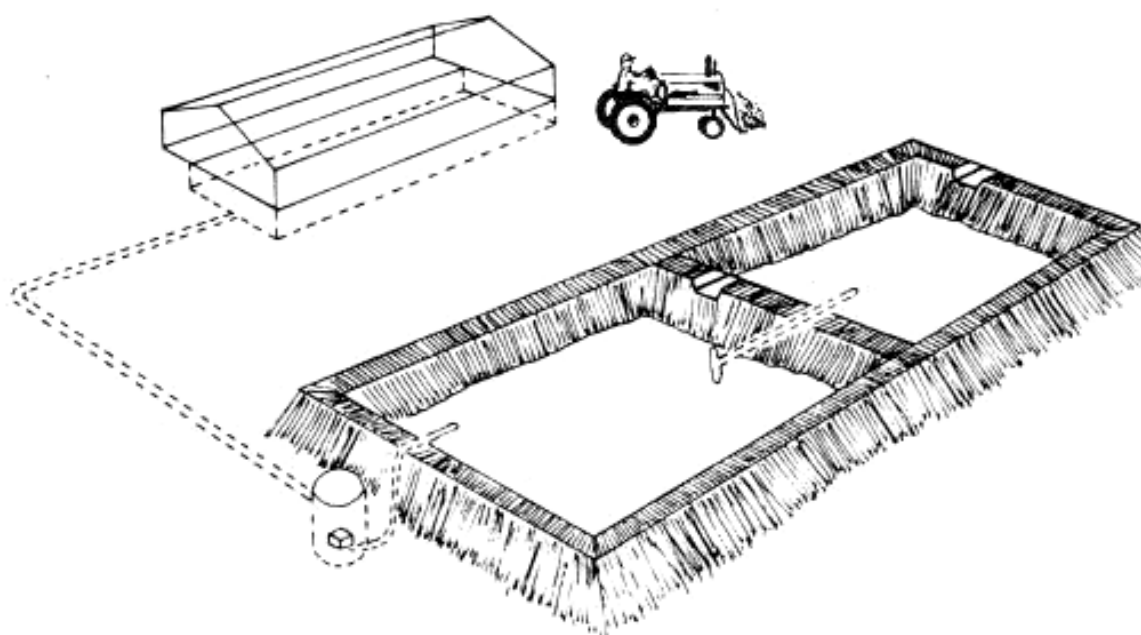


Figura 2.14

Representação esquemática de um sistema de lagunagem.

O processo de lagunagem pode ser utilizado com diferentes objectivos, nomeadamente para a estabilização prévia dos chorumes antes da sua aplicação aos solos ou para a melhoria das características dos efluentes, de modo a possibilitar a sua descarga no meio hídrico receptor. A estabilização do material orgânico é realizada a partir da acção de diferentes comunidades de microrganismos e em condições aeróbias ou anaeróbias, consoante o nível de oxigénio dissolvido no meio (Ribeiro, 2003b).

São utilizados dois tipos de lagoas: anaeróbias e facultativas. O tratamento numa ou mais lagoas anaeróbias do chorume bruto ou proveniente da operação de separação mecânica dos sólidos, resulta numa diminuição inicial da matéria orgânica e no controlo da libertação de odores. As lagoas facultativas podem eventualmente ser utilizadas no tratamento complementar dos efluentes provenientes de digestores e lagoas anaeróbias (Burton e Turner, 2003).

No entanto, o elevado teor em matéria orgânica normalmente apresentado por estes efluentes obriga à utilização de uma carga superficial extremamente reduzida, o que tem implicações do ponto de vista técnico e económico. Contudo, nas grandes explorações onde as águas de lavagem das salas de ordenha, e as águas sujas provenientes da mistura da precipitação com os dejectos existentes nos parques de exercício descobertos sejam, preferencialmente, conduzidas para circuitos de recolha separados dos restantes efluentes, as lagoas facultativas podem ser utilizadas com sucesso no tratamento deste tipo de efluentes (Ribeiro e Bicudo, 1997a).

2.2.5.1 Lagoas anaeróbias

As lagoas anaeróbias destinam-se a receber cargas orgânicas bastante elevadas, de modo a não permitir a permanência de oxigénio dissolvido na massa líquida. São, deste modo, particularmente adequadas ao tratamento de efluentes pecuários, que se caracterizam por apresentarem uma elevada concentração em material orgânico (Grady e Lim, 1980).

O recurso a lagoas anaeróbias no esquema de tratamento é vantajoso tanto como método para redução da carga orgânica dos efluentes de bovinicultura, como ferramenta de gestão para melhor integrar uma produção constante de efluentes com intervalos específicos para aplicação destes aos solos.

Nestes sistemas, até 75% do CBO₅ aplicado pode ser transformado em metano e dióxido de carbono. A produção de biogás só é significativa quando as temperaturas são superiores a 15 °C. Caso contrário as lagoas anaeróbias funcionam mais como tanques de sedimentação gravítica (Loerh, 1984).

O dimensionamento de lagoas anaeróbias deve ser realizado de forma a que o seu funcionamento resulte na instalação e na manutenção de um conjunto populacional microbiano adequado ao nível de depuração pretendido e no fornecimento de uma capacidade de armazenamento de efluentes compatível com o esquema seleccionado para a remoção do sobrenadante (Ribeiro, 2003b).

Paralelamente, deverá ser efectuada uma previsão em termos de profundidade que permita o encaixe do diferencial verificado entre os valores médios de precipitação e de evaporação registados durante o período de armazenamento do sobrenadante e, ainda, da contribuição resultante de situações críticas de precipitação. A duração prevista para as fases operativas de uma lagoa anaeróbia deve ser estabelecida logo na fase de projecto, através da definição de um volume disponível para o armazenamento das lamas que gradualmente se acumulam no fundo da lagoa (USDA-NRCS, 1992) (Figura 2.15). Geralmente as lagoas anaeróbias apresentam profundidades entre 3 m e 5 m (Saffley e Westerman, 1994)

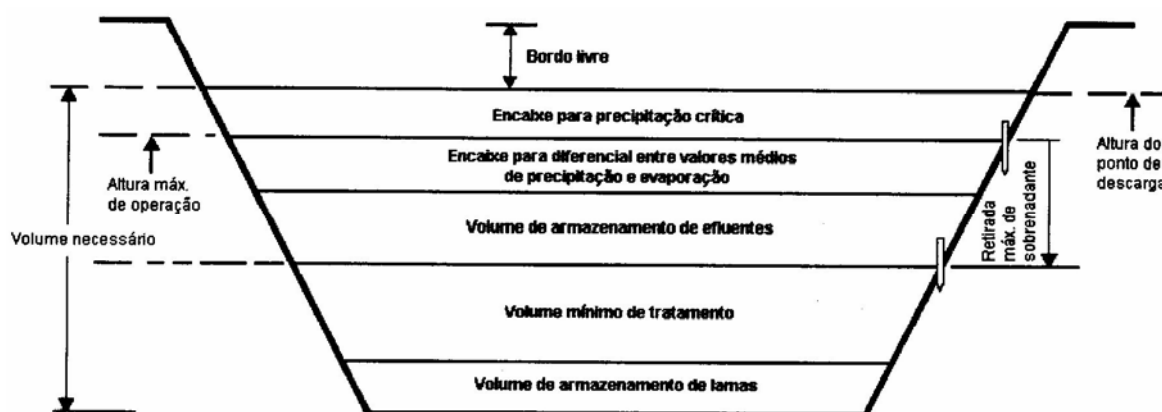


Figura 2.15

Representação esquemática de uma lagoa anaeróbia (adaptado de USDA-NRCS, 1992).

As lagoas anaeróbias destinadas ao tratamento de efluentes pecuários em regiões de climas temperados, devem ser dimensionadas para funcionar com uma carga orgânica volúmica diária entre $0,05 \text{ kg SV m}^{-3}$ e $0,06 \text{ kg SV m}^{-3}$. Em regiões com uma temperatura média anual mais elevada, é admissível a utilização de valores diários de carga orgânica volúmica que poderão atingir os $0,1 \text{ kg SV m}^{-3}$. Estes valores de carga orgânica poderão ser superiores, caso seja efectuada a separação prévia de sólidos e a sua redução para cerca de metade, caso se pretenda minimizar a produção de odores (USDA-NRCS, 1992). Por outro lado, Saffley e Westerman (1994) referem que as lagoas anaeróbias destinadas ao tratamento de efluentes de bovinicultura são geralmente dimensionadas com uma carga orgânica volúmica entre $0,1 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e $0,2 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, para um tempo de retenção hidráulica de 50 dias.

A eficiência do processo de remoção de matéria orgânica é elevada, podendo atingir um rendimento de cerca de 90% em termos de CBO_5 (USEPA, 2001). Embora a capacidade de depuração do processo seja elevada, o efluente final não apresenta normalmente características que satisfaçam as exigências relativas às normas de descarga em meios

receptores aquáticos. Nestas situações utiliza-se um processo de tratamento aeróbio complementar ou, preferencialmente, procede-se à aplicação dos efluentes aos solos. Por outro lado, nos sistemas de gestão de efluentes pecuários vocacionados para a valorização agrícola, não há vantagem significativa na utilização de mais que duas lagoas em série (Barker, 1996), tendo como função, a segunda lagoa, o armazenamento dos efluentes entre as épocas de aplicação aos solos.

2.2.5.2 Lagoas facultativas

As lagoas facultativas apresentam uma camada superficial aeróbia e uma camada de lamas sedimentadas no fundo totalmente anaeróbia. O tratamento dos efluentes ocorre não tanto por remoção da matéria orgânica mas pela reciclagem dos nutrientes. As bactérias (aeróbias, anaeróbias e facultativas) e microalgas são os elementos chave neste sistema. Observa-se a manutenção de uma camada superficial aeróbia devida à difusão de oxigénio atmosférico e à contribuição do processo fotossintético, sob a qual ocorre uma zona anaeróbia de profundidade variável (Loerh, 1984).

O dimensionamento das lagoas facultativas realiza-se com base na carga orgânica superficial. Os valores indicados para o tratamento de efluentes de bovinicultura devem estar compreendidos entre 30 kg CBO₅ ha⁻¹ dia⁻¹ a 40 kg CBO₅ ha⁻¹ dia⁻¹. A aplicação de cargas superficiais reduzidas, com efluentes de elevada concentração orgânica, é conseguida através do aumento da área das lagoas ou então procedendo a uma diluição prévia do efluente. Ambas as situações são desaconselháveis do ponto de vista técnico e económico, pelo que não é recomendado o uso de lagoas facultativas no tratamento de chorumes de bovinicultura. Por outro lado, podem ser utilizadas no tratamento de efluentes de baixa concentração orgânica, como é o caso das águas de lavagem das salas de ordenha e das águas sujas provenientes dos parques descobertos de exercício para os animais (Loerh, 1984). A profundidade deve estar compreendida entre 1,5 m e 2 m (Arthur, 1983).

2.2.6 Tratamento com macrófitas

Os sistemas de tratamento com macrófitas são soluções de baixo custo e vêm sendo empregues com sucesso para tratamento de águas residuais domésticas há mais de 20 anos (Kadlec e Knight, 1996). Mais recentemente têm sido propostos e utilizados para o tratamento de efluentes de bovinicultura (Hunt *et al.*, 1995; Tanner e Kloosterman, 1997; Knight *et al.*,

2000; Hunt e Poach, 2001; Reddy *et al.*, 2001; Hunt *et al.*, 2002), tendo apresentado resultados promissores.

O tratamento com macrófitas pode ser importante na gestão de efluentes pecuários, funcionando como etapa de afinação em esquemas de tratamento, permitindo superar desta forma restrições em termos de área de solos disponível em soluções em que se faz tratamento parcial ou, por outro lado, em situações em que se pretende o tratamento integral de forma a permitir a descarga do efluente tratado no meio hídrico receptor. Estes sistemas também podem ser explorados com vista à valorização da biomassa vegetal produzida, quer através da sua incorporação nos solos após estabilização ou utilização como combustível para, por exemplo, aquecimento das instalações pecuárias.

Conforme o tipo de plantas (enraizadas ou flutuantes) que servem de base ao funcionamento dos sistemas de macrófitas, estes sistemas podem ser classificados como zonas húmidas construídas ou lagoas de macrófitas flutuantes (Hunt *et al.*, 1995; Tanner e Kloosterman, 1997). Por outro lado, para efluentes de bovinicultura, podem funcionar em 1 ou 2 estágios (Tanner e Kloosterman, 1997; Burton e Turner, 2003).

A utilização de macrófitas em sistemas de cultura aquática controlada permite a remoção de material orgânico, sólidos em suspensão, nutrientes e metais pesados (Tanner e Kloosterman, 1997). A partir dos mecanismos de remoção de contaminantes (Quadro 2.10), ocorre remoção e transformação de nutrientes que incluem conversão pelos microrganismos (nitrificação e desnitrificação), decomposição, retenção de nutrientes pelas plantas na sua biomassa; sedimentação; volatilização e reacções de adsorção/fixação (Tchobanoglous, 1993).

Quadro 2.10

Principais mecanismos de remoção de contaminantes em zonas húmidas construídas (adaptado de Brix, 1994; Burgoon *et al.*, 1995; Tanner e Kloosterman, 1997).

Contaminante	Mecanismo de remoção
Sólidos em suspensão	Sedimentação, floculação e filtração/intercepção.
Matéria orgânica	Matéria orgânica particulada removida com os sólidos suspensos. Adsorção/absorção de matéria orgânica solúvel. Conversão bioquímica da matéria orgânica biodegradável. Volatilização de compostos voláteis.
Azoto orgânico	Azoto orgânico na forma particulada removido com os sólidos suspensos. Amonificação.
Amónia	Fixação nos minerais de argila por troca iónica, <i>stripping</i> , absorção radicular, volatilização (NH ₃), nitrificação.
Nitratos	Absorção microbiana e radicular, desnitrificação.
Fósforo orgânico e inorgânico	Sedimentação e adsorção/absorção nos biofilmes da matéria particulada orgânica ou inorgânica. Absorção radicular e microbiana do fósforo solúvel. Precipitação de fosfatos. Adsorção nos minerais de argila.
Coliformes	Remoção conjunta com os sólidos suspensos. Retenção nos biofilmes. Morte celular natural ou devida a antibióticos excretados pelas plantas.

As zonas húmidas construídas ou artificiais são sistemas biológicos de tratamento de efluentes em áreas inundadas ou saturadas contidas num leito artificial preenchido com solo natural ou artificial, que suporta o crescimento de algumas espécies de plantas (Hunter *et al.*, 2001). As plantas macrófitas emergentes mais utilizadas nas zonas húmidas artificiais são o caniço (*Phragmites spp.*), o junco (*Scirpus spp.*) e a tábua (*Typha spp.*) (Tanner e Kloosterman, 1997; Jesus, 2004).

Existem basicamente dois tipos diferentes de zonas húmidas construídas, que se distinguem pelo tipo de escoamento do líquido empregue (Tanner e Kloosterman, 1997). No primeiro, conhecido por sistema de fluxo superficial, o líquido permanece principalmente acima do nível do solo, que deverá ser bastante impermeável ou impermeabilizado. No segundo tipo, conhecido por sistema de fluxo sub-superficial, o líquido tem que atravessar uma camada de meio permeável (brita, gravilha, areia grossa e solo) que suporta o sistema radicular, sendo o nível do líquido mantido abaixo da superfície do terreno. Dentro dos sistemas de fluxo sub-superficial podem-se distinguir os sistemas de fluxo horizontal e os de fluxo vertical, variando pela localização da entrada e saída do efluente (Figura 2.16).

O sistema de fluxo superficial apresenta como vantagens o menor custo de instalação e a simplicidade de operação. Quanto ao sistema de fluxo sub-superficial apresenta um maior potencial de reacção, do qual resultam menores exigências em termos de área necessária à sua construção, para além de se verificarem menos problemas associados à produção de odores e proliferação de insectos vectores de doenças (Payne Engineering e CH2M Hill, 1997).

As zonas húmidas construídas, quando correctamente dimensionadas, podem reduzir eficazmente a carga de contaminantes presentes nos efluentes pecuários (Hunter *et al.*, 2001; Hunt *et al.*, 2003).

Tanner e Kloosterman (1997) apresentam metodologias para o dimensionamento de soluções empregando zonas húmidas construídas, cujos parâmetros a considerar em projecto são: carga de contaminantes (SST, CBO₅, azoto, fósforo e metais pesados); coeficientes de remoção dos contaminantes; carga hidráulica; tempo de retenção hidráulico (de acordo com a eficiência de remoção); taxa de inundação; área e geometria do leito; condutividade hidráulica do leito (dependente do tipo de enchimento utilizado); temperaturas da região; modelação do balanço hidrológico do sistema; conhecimento efectivo da(s) espécie(s) macrófita(s) a explorar.

A utilização de zonas húmidas construídas para a afinação de efluentes pecuários pode apresentar problemas durante a época estival, uma vez que a evapotranspiração normalmente verificada entre nós é bastante elevada. Esta situação pode ser ultrapassada através do armazenamento dos efluentes em estruturas de tratamento durante os meses mais

frios e, assim, garantir-se caudal suficiente para o funcionamento contínuo da zona húmida construída durante o período de crescimento das plantas macrófitas.

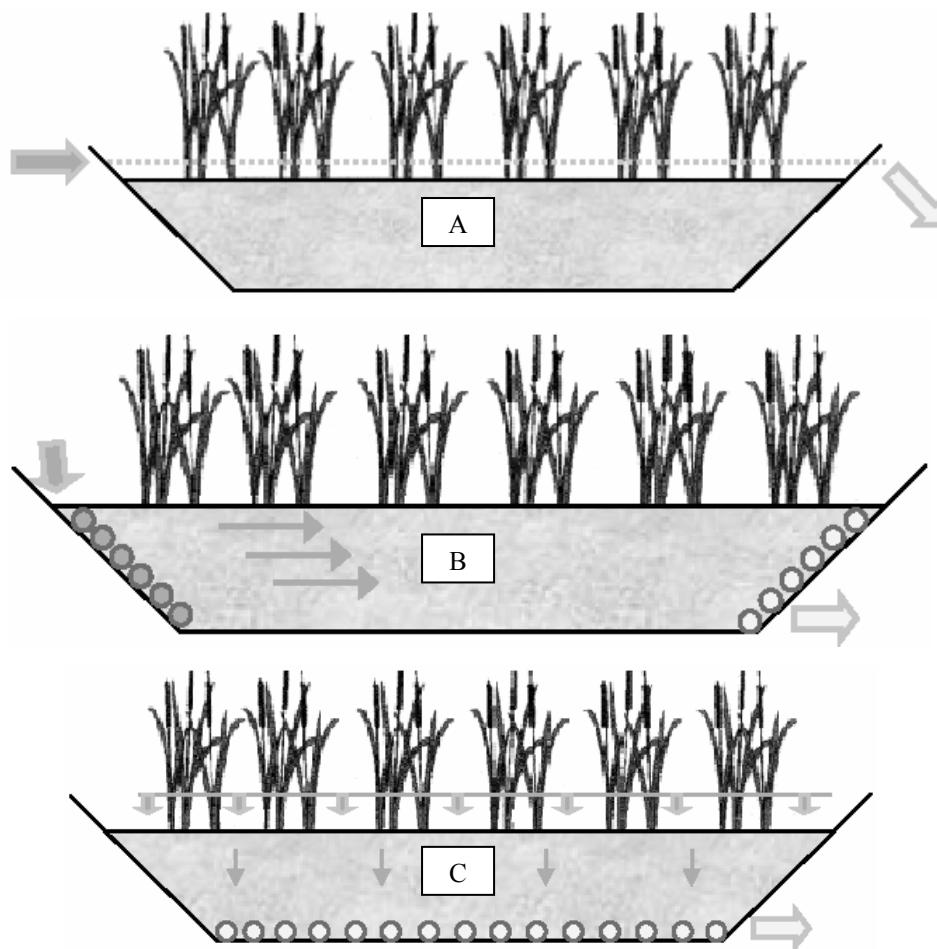


Figura 2.16

Representação esquemática de sistemas de zonas húmidas construídas com leito com fluxo superficial (A), leito sub-superficial horizontal (B) e leito sub-superficial vertical (C) (adaptado de Jesus, 2004).

Ao realizar-se o dimensionamento de zonas húmidas construídas tendo por base a época do ano mais favorável aos processos de depuração, é possível limitar a área necessária para a instalação deste tipo de estruturas de tratamento (Payne Engineering e CH2M Hill, 1997).

2.3 Aplicação ao solo

Os efluentes de bovinicultura leiteira podem ser aplicados aos solos desde que a aplicação seja realizada de forma controlada, com base no conhecimento dos fluxos dos nutrientes e na cinética de degradação dos efluentes aplicados aos solos (Pereira, 2000).

Por outro lado, poderá haver situações em que o processamento (ou tratamento parcial ou integral) dos efluentes possa a vir a ser vantajoso de diversos pontos de vista, e, em especial, no caso das grandes explorações que não dispõem de área de solos para aplicação da totalidade dos chorumes produzidos. Nestes casos, os efluentes podem ser processados por separação mecânica, digestão anaeróbia e tratamento aeróbio por compostagem, para se melhorarem as suas características de armazenamento e transporte e reduzir o seu potencial poluente (Ribeiro e Bicudo, 1997b).

Os problemas de armazenamento e transporte podem ser reduzidos através da separação das fracções sólida e líquida, com a utilização de separadores mecânicos como os tamisadores, filtros de banda, prensas e centrífugas. Estas operações podem ser empregues isoladamente quando se pretende apenas o armazenamento do efluente com menor concentração de sólidos, ou integradas numa instalação de tratamento biológico (Burton e Turner, 2003).

Na Figura 2.17 apresenta-se um conjunto de opções para o tratamento de efluentes de bovinicultura leiteira intensiva.

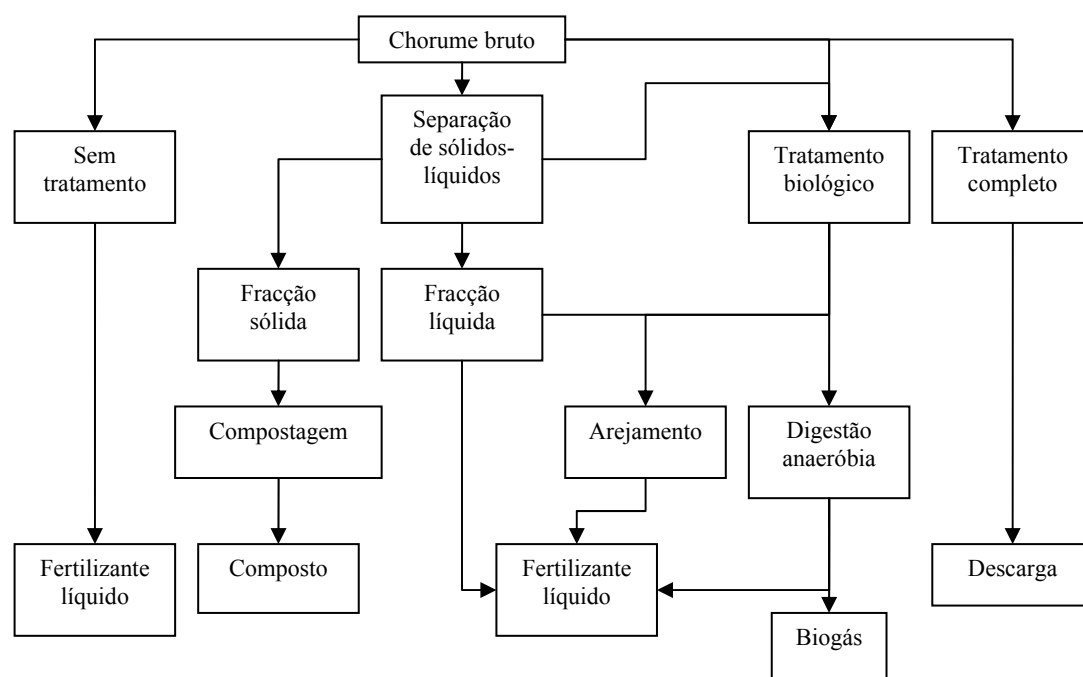


Figura 2.17

Opções de tratamento de efluentes de bovinicultura (adaptado de Bicudo, 1999).

As operações de transporte e distribuição de chorumes estão intimamente relacionadas. A translocação dos chorumes para o local de aplicação pode ser realizada por um sistema automatizado de tubagens (investimento inicial elevado), ou transporte com

tractor ou camião com cisterna (investimento inicial baixo, contudo custos de transporte aumentam com a distância a percorrer) (Figura 2.18).

A escolha da solução a utilizar para determinada exploração é função da localização da exploração, das estruturas de armazenamento e das parcelas agrícolas que recebem os chorumes (Burton e Turner, 2003).

No entanto, a aplicação dos efluentes de bovinicultura leiteira aos solos deve ser rodeada de cuidados especiais.

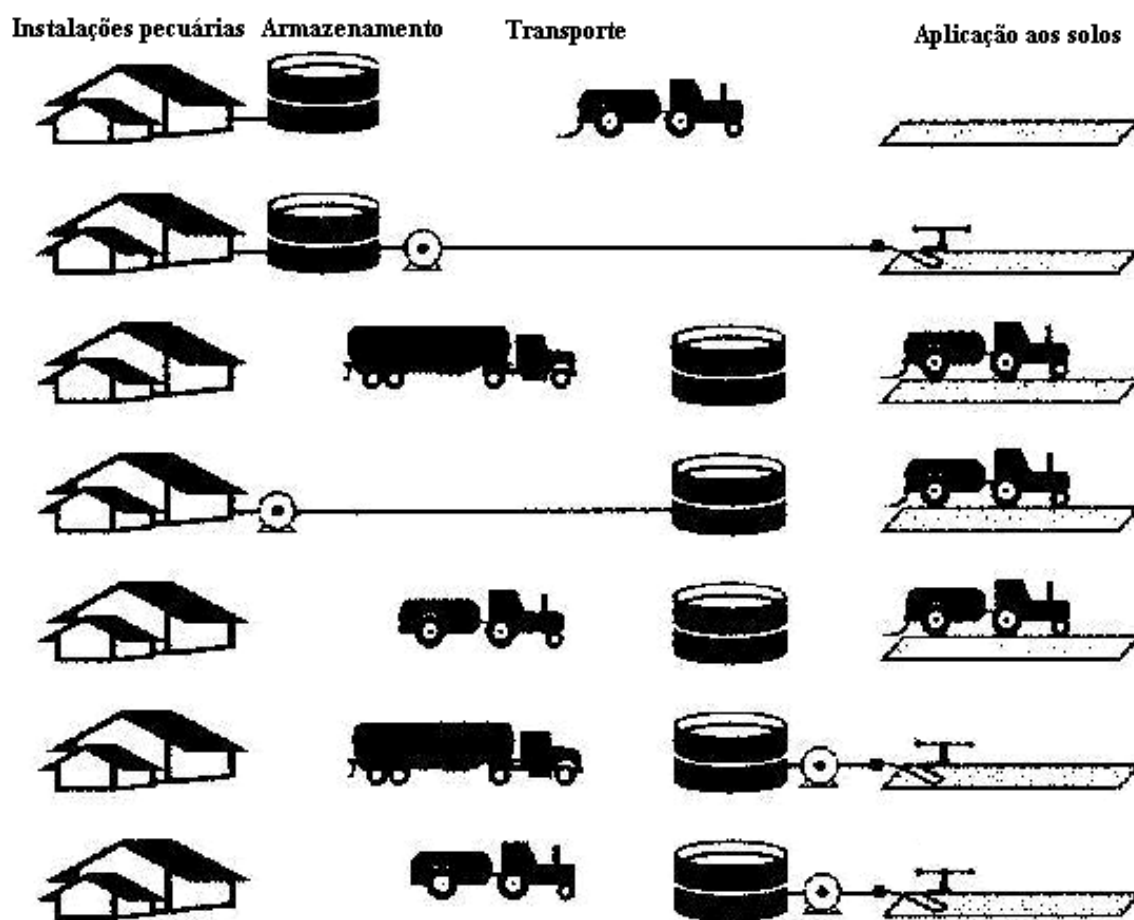


Figura 2.18

Hipóteses para a manipulação e aplicação aos solos de chorumes de bovinicultura. As estruturas de armazenamento podem estar localizadas na exploração ou próximo do local de aplicação aos solos. O transporte, de acordo com a conveniência, pode ser realizado por tractor ou camião-cisterna, ou por bombagem. A aplicação aos solos pode ser realizada por espalhamento ou fertirrigação (adaptado de Burton e Turner, 2003).

Da sua incorrecta realização, não obedecendo às quantidades, épocas e técnicas mais adequadas, podem resultar diversos problemas, dos quais se destacam: contaminação de águas superficiais e subterrâneas devido à lixiviação do ião nitrato (Trindade *et al.*, 1997), tornando-as impróprias para o consumo animal e humano; volatilização de NH_3 e formação de HNO_3

na atmosfera a partir de N_2O emitido pelos solos e/ou chorumes aplicados, resultando na formação e deposição de chuvas ácidas (Keeney, 1982); e foto-oxidação do ozono (O_3) na estratosfera pela presença de N_2O (Shepherd *et al.*, 1996), aumentando a incidência da radiação ultravioleta na superfície terrestre que conduz ao efeito de estufa e consequentemente ao aquecimento global (Keeney, 1982; Cotton e Pielke, 1995), e ao aumento de incidência de cancro de pele no Homem (Keeney, 1982).

O azoto é, depois da água, o factor de crescimento mais importante para as plantas (Forbes e Watson, 1992; Jarvis *et al.*, 1995). Por outro lado, este nutriente quando aplicado aos solos (nas formas orgânica ou inorgânica) está sujeito a um conjunto de transformações e processos que impõem especial atenção para minimizar as perdas e minimizar a eficiência do seu uso (Sims, 1995).

Relativamente ao fósforo, potássio, cálcio e magnésio também veiculados pelos chorumes de bovinicultura leiteira, os efeitos negativos para o meio ambiente (solo, ar e água) e para as plantas são mais reduzidos desde que sejam contabilizados nos planos de fertilização das culturas (Tisdale *et al.*, 1993; Quelhas dos Santos, 1996). Em termos de potenciais efeitos negativos, o problema mais significativo são as perdas de fósforo para o meio hídrico através do processo de erosão hídrica das parcelas agrícolas (Burton e Turner, 2003). Contudo, no sistema forrageiro intensivo, sobre o qual assenta a bovinicultura leiteira intensiva da região do Entre Douro e Minho, as perdas de solo por erosão hídrica não parecem significativas devido à topografia do terreno.

2.3.1 Fluxos e perdas de azoto nos solos pela aplicação de efluentes de bovinicultura

A aplicação de efluentes de bovinicultura brutos ou sujeitos a pré-tratamento aos solos conduz ao *input* de azoto nas formas orgânica e amoniacal ($N-NH_4^+$). Trindade (1997) encontrou um teor médio de 25% de $N-NH_4^+$ em chorume de explorações de bovinicultura leiteira intensiva no Entre Douro e Minho.

A adição de azoto orgânico aos solos pela aplicação de efluentes pecuários vai, por um lado aumentar o seu teor de matéria orgânica, e por outro lado ser convertido na forma amoniacal, que por sua vez pode ser assimilado pelas plantas, volatilizado ou utilizada pelos microrganismos do solo (Figura 2.19).

O azoto encontra-se no solo em formas minerais (inorgânicas) e orgânicas. As primeiras representam cerca de 2% a 5% do azoto total no solo, com diversas combinações químicas constituídas por moléculas e iões. As principais formas gasosas são o azoto molecular (N_2), o amoníaco (NH_3) e os óxidos de azoto. Os iões são fundamentalmente o

amonião (NH_4^+), o nitratião (NO_3^-) e o nitritião (NO_2^-) (Quelhas dos Santos, 1996). Young e Aldag (1982) referem a presença de alguns compostos químicos ou biológicos mas com menor importância.

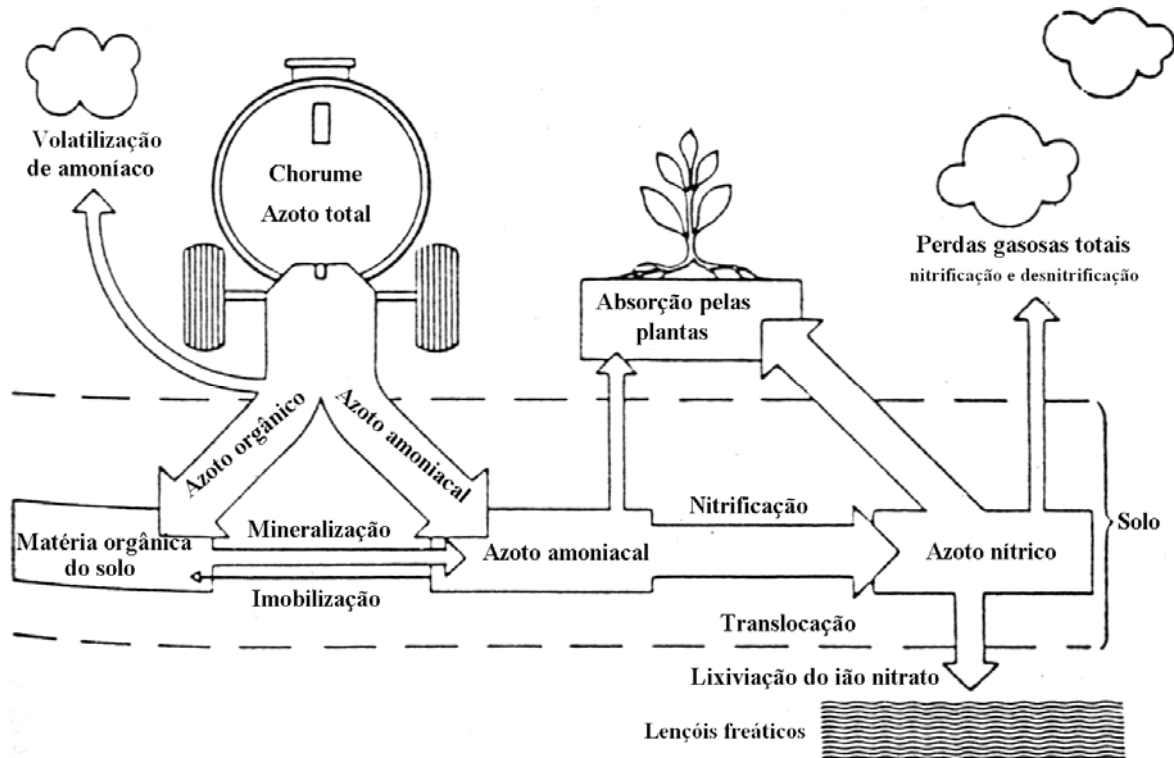


Figura 2.19

Fluxos e perdas de azoto veiculado por efluentes pecuários quando aplicados aos solos (adaptado de Amberger, 1990).

2.3.1.1 Mineralização, imobilização e nitrificação de azoto

Mineralização refere-se à conversão de formas orgânicas azotadas (proteínas, aminoácidos e ácidos nucleicos) em NH_4^+ (Sims, 1995). O processo é efectuado por organismos heterotróficos que utilizam o azoto orgânico como fonte de energia para o seu metabolismo (Jansson e Persson, 1982).

O azoto amoniacal pode ser convertido em NO_3^- por intermédio dos microrganismos autotróficos aeróbios, pelo processo que se designa por nitrificação (Haynes, 1986). As bactérias responsáveis pelo processo designam-se nitrificantes e pertencem, entre outros, aos géneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, o primeiro que oxida NH_4^+ a NO_2^- e o segundo NO_2^- a NO_3^- (Schmidt, 1982).

Imobilização representa a reacção inversa e implica a assimilação de formas inorgânicas de azoto (NH_3 e NH_4^+ preferencialmente, mas também NO_3^- e NO_2^-) (Trindade,

1997) por microrganismos do solo e a transformação destas formas minerais azotadas em componentes orgânicos que constituem a biomassa microbiana (Sims, 1995).

O balanço entre estas duas reacções biológicas determina a quantidade de azoto inorgânico que está disponível para a nutrição das plantas (Sims, 1995).

No processo de mineralização identificam-se duas fases: aminização e amonificação (Haynes, 1986), em que microrganismos heterotróficos são responsáveis pela mineralização do azoto orgânico e também pela imobilização do azoto mineral (Quelhas dos Santos, 1996). Estes dois processos estão intimamente ligados com as transformações do carbono no solo, nas quais este é disponibilizado servindo de fonte de energia aos microrganismos heterotróficos, determinando o predomínio da mineralização ou da imobilização (Jensen e Paustian, 1989).

A quantidade de azoto mineral (NH_4^+ e NO_3^-) presente em determinado momento no solo é o resultado do balanço entre a mineralização e a imobilização (processos que ocorrem em simultâneo) (Haynes, 1986; Jensen e Paustian, 1989; Jarvis *et al.*, 1996), portanto, quando há um aumento dos teores de azoto mineral com o tempo então ocorreu mineralização líquida, e, reciprocamente, falamos em imobilização líquida (Trindade, 1997).

A mineralização líquida é a quantificação que na perspectiva agronómica tem maior interesse prático, pois resulta da integração de um conjunto de processos que competem entre si, sendo estes primariamente controlados pelas interacções entre as diferentes populações microbianas, pelas condições ambientais e as próprias plantas (Jensen e Paustian, 1989).

2.3.1.2 Dinâmica de transformação das formas azotadas de chorumes bovinos

Em sistemas agrícolas intensivos são frequentemente adicionadas aos solos elevadas quantidades de estrumes e chorumes. As formas azotadas presentes são sobretudo NH_4^+ , ureia, ácido úrico e proteínas (totalmente ou parcialmente degradadas) (Jarvis *et al.*, 1996). A quantidade e a forma azotada predominante no estrume/chorume é variável e dependente de vários factores como: espécie animal, dieta alimentar (Chescheir *et al.*, 1986), sistema de alojamento e metodologia de aplicação nos solos (Beauchamp e Paul, 1989).

O valor fertilizante dos chorumes é, em muitas explorações de bovinicultura leiteira, subestimado, não só devido à variabilidade da composição nutritiva destes mas também devido à presença de elevadas quantidades de elementos fertilizantes na forma orgânica, cujo processo de mineralização é directamente condicionado pela aleatoriedade de variáveis ambientais (climáticas e edáficas), tornando a previsão bastante difícil (Shepherd *et al.*, 1996).

Sims (1986) divide as formas azotadas presentes nos estrumes/chorumes em inorgânicas e orgânicas. Apresenta uma fórmula de cálculo do azoto veiculado (assumindo-se que as formas inorgânicas e orgânicas veiculam azoto independentemente), sendo $N_{\text{veiculado}} = E_1N_i + E_2MN_0$, onde N_i = teor de N inorgânico, N_0 = teor de N orgânico, E_1 e E_2 representam os factores de eficiência que quantificam as perdas e M = proporção de azoto orgânico mineralizado.

A adição de materiais orgânicos ao solo pode originar efeitos indirectos como alterações das condições ambientais a que os microrganismos estão sujeitos (Haynes, 1986). Segundo este autor, estas alterações envolvem modificações no pH, arejamento e disponibilidade de nutrientes, afectando o balanço mineralização-immobilização de N e também a decomposição da matéria orgânica nativa do solo.

Devido à intensificação das explorações de bovinicultura leiteira houve mudanças nos sistemas de alojamento, resultando em soluções onde os dejectos dos animais são recolhidos por via líquida (chorumes) em detrimento dos estrumes (Opperman *et al.*, 1989). Segundo os mesmos autores, a aplicação destes materiais aos solos resulta num imediato aumento (i) do pH na subcamada dos solos onde é incorporado, aumento que se mantém temporariamente (dependendo das condições dos solos), (ii) do teor de azoto amoniacal e (iii) da população microbiana dos solos (bactérias viáveis, protozoários e nemátodes).

Na libertação do carbono e azoto resultantes da decomposição de resíduos orgânicos, o carbono é geralmente volatilizado sob a forma de CO_2 e/ou metano, enquanto que o azoto é tendencialmente conservado nos resíduos da decomposição e o excesso é libertado para o solo sob a forma de NH_4^+ (Haynes, 1986). Segundo o mesmo autor esta conservação é devida à exigência de azoto pela população decompositora do solo.

Em climas temperados cerca de 70% do carbono da maioria dos chorumes é perdido sob a forma de CO_2 durante o primeiro ano e mais 20% durante os 6 a 9 anos seguintes (Trindade, 1997).

Jarvis *et al.* (1996) referem dois pontos que determinam a qualidade do substrato: (i) composição e (ii) razão C:N. Em relação à origem Mengel e Kirkby (1978) estimaram as proporções dos 3 grupos de componentes azotados existentes nos resíduos orgânicos como: (i) fracção inorgânica (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), cuja presença é geralmente menor que 2%; (ii) compostos aminados solúveis (ácidos, amidas e amins), cuja presença equivale a cerca de 5%; (iii) proteínas e ácidos nucleicos que representam 90% a 95% no total. A representatividade destas 3 fracções é influenciada pelo desenvolvimento e nutrição das plantas (Jarvis *et al.*, 1996).

No solo os componentes azotados simples mineralizam-se mais rapidamente que os bioquimicamente mais complexos (Rubins e Bear, 1942), tendo a proporção relativa das diferentes formas azotadas nos resíduos das culturas um efeito determinante no resultado da decomposição (Waksman e Tenney, 1927).

A razão C:N é apontada como um factor importante da característica dos materiais, sendo um indicador a curto prazo do resultado previsível do balanço mineralização-imobilização quando se adicionam resíduos ao solo (Jarvis *et al.*, 1996), dando origem a mineralização líquida ou imobilização líquida (Haynes, 1986).

Quando os teores de azoto no substrato são baixos em relação aos teores de carbono há imobilização pelos microrganismos de azoto mineral do solo. Durante determinado período de tempo a biomassa do solo pode, pois, competir acentuadamente com as plantas (Trindade, 1997). Quando a razão C:N é baixa não há normalmente utilização de azoto mineral pelos microrganismos do solo.

Haynes (1986) apresenta vários valores de razão C:N em resíduos orgânicos, sendo os valores mais baixos referentes à biomassa, húmus do solo e resíduos de leguminosas. Valores elevados são característicos de resíduos de gramíneas e lenhosas. Não é possível estabelecer um valor crítico para a razão C:N que permita prever, pelo equilíbrio inicial de decomposição, se irá ocorrer mineralização ou imobilização (Trindade, 1997), embora Haynes (1986) e Tisdale *et al.* (1993) refiram que materiais com valores de razão C:N superiores a 20:1 ou 30:1 dão origem a imobilização líquida e resíduos com valores inferiores provocam mineralização líquida.

A qualidade do substrato é um factor crucial para a velocidade de decomposição dos resíduos orgânicos e a respectiva libertação de azoto mineral; além dos factores já mencionados outros aspectos importantes da qualidade do substrato incluem a concentração de várias classes de compostos orgânicos como polifenóis e, particularmente, lenhina (Haynes, 1986; Handayanto *et al.*, 1994, 1995).

Os materiais orgânicos adicionados ao solo recentemente têm um potencial para sofrerem mineralização bastante elevado (Jarvis *et al.*, 1996). Segundo Shen *et al.* (1989), resíduos frescos adicionados a solos cultivados são cerca de sete vezes mais decomponíveis que a matéria orgânica nativa do solo. Por outro lado, as doses de chorume aplicadas ao solo em anos anteriores têm influência sobre a avaliação da capacidade do solo fornecer azoto às culturas (Magdoff, 1992).

Também a aplicação de resíduos orgânicos pode incorporar elementos tóxicos (metais pesados) que podem inibir a mineralização do azoto orgânico (Haynes, 1986).

As técnicas de cultivo, assim como as técnicas e métodos utilizados nas mobilizações têm um efeito específico na estrutura do solo, influenciando a mineralização líquida (Jarvis *et al.*, 1996). Para Goss *et al.* (1993) o sistema de mobilização convencional (em que se executa lavoura), quando comparado com o método de sementeira directa, promove o aumento da taxa de mineralização líquida. Todavia, Powlson e Jenkinson (1981) não encontraram diferenças significativas quando compararam o sistema de mobilização convencional com o sistema de mobilização mínima. Porém, a compactação do solo influencia a mineralização líquida na medida em que provoca alteração (diminuição, por exemplo) devido à redução da porosidade do solo (Jarvis *et al.*, 1996).

O aumento da taxa de mineralização do azoto orgânico do solo também ocorre frequentemente quando se aplicam fungicidas, insecticidas e fumigantes nas doses recomendadas e herbicidas em doses elevadas (Goring e Laskowski, 1982). Este aumento ocorre aparentemente devido à morte de parte da população microbiana, induzida pela aplicação dos pesticidas, e posterior decomposição destes pelos sobreviventes (Haynes, 1986).

As fertilizações azotadas influenciam a mineralização devido à interferência no balanço mineralização-imobilização (Haynes, 1986; Jarvis *et al.*, 1996). Estes mesmos autores referem o efeito estimulante (*priming effect*) das fertilizações no processo de mineralização líquida do azoto orgânico.

O azoto orgânico mineralizável diminui exponencialmente com a profundidade do solo (Powers, 1980). Em vários trabalhos realizados, independentemente da metodologia utilizada e do tipo de solo estudado pelos autores, a maioria do azoto orgânico mineralizado provém dos primeiros 20 cm de perfil do solo (Cassman e Munns, 1980; Hadas *et al.*, 1986, 1989; Weier e MacRae, 1993; Trindade, 1997; Pereira, 2000). O processo de mineralização nos 20 cm superficiais do solo é altamente influenciado pela temperatura, humidade e textura (Jarvis *et al.*, 1996), pela periodicidade das mobilizações (influenciando o arejamento) e pela incorporação de resíduos orgânicos (Trindade, 1997). Entretanto, Schimel e Parton (1986) verificaram que 40% a 60% do azoto mineralizado na camada de solo referida provinham dos 2,5 cm superficiais. Kandeler *et al.* (1994) verificaram que a aplicação de chorume de bovinicultura a pastagens conduziu ao aumento da taxa de mineralização líquida de N até pelo menos 0,5 m de profundidade.

Foram desenvolvidos trabalhos em explorações de bovinicultura leiteira intensiva no Noroeste de Portugal sobre a aplicação de chorumes não tratados aos solos, como fonte potencial de azoto para as culturas forrageiras produzidas na região, nos quais se obtiveram resultados que permitem perceber o efeito da adição deste tipo de efluente aos solos.

A adição de chorume de bovinicultura aos solos não parece promover aumentos acentuados na taxa de mineralização líquida no período imediatamente a seguir, mas induz uma cinética de decomposição gradual e constante (Trindade, 1997).

A espessura de solo em que ocorre mineralização deve ser superior no período em que a percentagem de humidade é menos elevada, porque o arejamento é facilitado. A taxa de mineralização líquida nos 10 cm superficiais, ao longo do ano, evidencia 3 períodos com valores ligeiramente mais elevados: fim da Primavera/início do Verão, fim do Verão/início do Outono e início da Primavera (Trindade, 1997).

Por outro lado, as maiores aplicações de chorume correspondem disponibilizações de azoto mineral pelo processo de mineralização líquida do azoto orgânico mais elevadas, certamente pela elevada proporção de *pools* orgânicos facilmente degradáveis a curto prazo neste fertilizante. A cinética de degradação do chorume é influenciada pelo volume aplicado ao solo e é gradual ao longo do ciclo da cultura de milho forragem, acompanhando o ritmo de absorção de azoto pela cultura neste sistema cultural (Pereira, 2000).

O processo de mineralização líquida atinge valores elevados neste sistema cultural, sendo uma fonte relevante a ter em atenção na nutrição azotada das plantas. Durante o ciclo da cultura de milho forragem as taxas diárias médias de mineralização líquida foram de 1,3 mg N kg⁻¹ solo⁻¹ e 0,9 mg N kg⁻¹ solo⁻¹ em solos que receberam 375 e 187,5 kg N orgânico ha⁻¹, respectivamente. Estas aplicações conduziram à disponibilização pela camada de solo até 30 cm de profundidade de 227 kg N ha⁻¹ e 107 kg N ha⁻¹, tendo sido mineralizados 60,5% e 57,3% do N orgânico incorporado pela aplicação de chorume bovino. As produções vegetais obtidas foram idênticas às médias obtidas na região. Nestes solos as taxas de nitrificação líquida e mineralização líquida ocorreram à mesma velocidade durante o ciclo da cultura (Pereira, 2000).

2.3.1.3 Perdas de azoto

2.3.1.3.1 Lixiviação do ião nitrato

O ião nitrato (NO₃⁻) proveniente da mineralização de matéria orgânica do solo e de efluentes pecuários e agrícolas, ou adicionado sob a forma de fertilizantes e, em menor quantidade, resultante de deposição atmosférica, sofre lixiviação (arrastamento por lavagem) quando a água da chuva ou de rega se infiltra e atravessa o perfil do solo (Guillard *et al.*, 1995; Trindade, 1997). Este ião, caracteriza-se por apresentar elevada mobilidade no solo devido a possuir carga negativa (Tisdale *et al.*, 1993).

A quantidade de azoto nítrico lixiviado aumenta com o aumento da dose de azoto aplicada (Fuleky, 1989; Ditsch, *et al.*, 1993). As perdas são particularmente acentuadas quando a dose aplicada de fertilizante excede a capacidade de absorção de azoto pela cultura (Bergstrom e Brink, 1986; Barraclough *et al.*, 1992; Simon e Le Corre, 1992; Angle *et al.*, 1993). Por outro lado, uma quantidade considerável do ião nitrato lixiviado de solos cultivados pode ser proveniente da mineralização de matéria orgânica do solo (Kalenbrander, 1981; Simon e Le Corre, 1992).

A aplicação de estrumes ou chorumes conduz muitas vezes ao aumento das perdas por lixiviação de ião nitrato. Em parte este aumento das perdas deve-se a uma menor racionalização das doses de azoto aplicadas, por ausência ou insuficiente contabilização do azoto contido em estrumes e chorumes, sendo frequente a utilização de quantidades excessivas (Ritter *et al.*, 1990).

As perdas por lixiviação de ião nitrato parecem ser influenciadas pela data de aplicação do fertilizante orgânico (Trindade, 1997). Bertilsson (1988), em aplicações de chorume a solos sem vegetação no Outono, verificou que as perdas foram tanto maiores quanto mais cedo foi efectuada a aplicação do chorume, provavelmente devido à maior mineralização antes do início da lixiviação.

O movimento do ião nitrato ao longo do perfil do solo ocorre a uma proporção de 1 cm por cada 3-8 mm de precipitação verificada (Bartolini, 1989). Em solos franco-arenosos, verifica-se que a quantidade mínima de drenagem que permite a lixiviação completa do azoto nítrico presente no perfil do solo situa-se entre os 300 mm e 400 mm (Simon e Le Corre, 1992).

Segundo Trindade *et al.* (1997) a magnitude das perdas anuais por lixiviação de ião nitrato nas condições climáticas do Entre Douro e Minho depende fundamentalmente: da quantidade de azoto nítrico presente imediatamente antes do início do período em que ocorrem excessos de água no solo; da quantidade de azoto mineralizada durante o período de Outono e Inverno; e da capacidade das culturas de Inverno absorverem na sua biomassa azoto do solo.

2.3.1.3.2 Volatilização de amoníaco

A volatilização de amoníaco (NH₃) é uma transferência de massa de NH₃ gasoso da solução do solo (ou de materiais orgânicos) para a camada de ar em contacto com a superfície do solo, governada pela diferença de pressão parcial de NH₃ gasoso entre a solução do solo da camada mais superficial e o ar (Koelliker e Kissel, 1988). É essencialmente um processo

físico-químico sendo resultado do equilíbrio (descrito pela lei de Henry) entre a fase de NH_3 gasoso e o NH_3 em solução (Harrison e Webb, 2001).

A quantidade de amoníaco volatilizada após a adição de fertilizantes minerais ou orgânicos ao solo é função do reajuste de uma série de equilíbrios entre as diferentes formas de azoto presentes no sistema solo-atmosfera (Haynes e Sherlock, 1986; Harrison e Webb, 2001).

Na Europa Ocidental, cerca de 80% da volatilização de amoníaco tem origem na produção pecuária e cerca de 2/3 destas emissões provêm da aplicação dos chorumes aos solos, incluindo as dejeções depositadas pelos animais em pastoreio (Hartung, 1991), devido ao elevado teor em azoto amoniacal presente. A emissão de NH_3 com origem na produção animal pode ser subdividida nas perdas que ocorrem nas instalações pecuárias (alojamentos dos animais e armazenamento das dejeções), nas perdas decorrentes da aplicação de estrumes e chorumes aos solos e em perdas durante o pastoreio, estimando-se que em termos médios, na Europa, se repartam por aquelas fontes, respectivamente 47%, 43% e 10% do total das perdas da produção animal (MHSE, 1996).

A volatilização de NH_3 a partir de chorumes aplicados aos solos, quando não são imediatamente incorporados, apresenta uma evolução logarítmica em função do tempo e pode atingir emissões superiores a 80% do teor de azoto amoniacal presente (Amberger, 1990).

Os factores responsáveis pela volatilização de amoníaco para a atmosfera são os seguintes: concentração de sólidos totais no chorume porque condiciona de forma significativa a taxa de infiltração do efluente nos solos (Pain e Thompson, 1989; Morken e Sakshaug, 1998); teor de azoto amoniacal (Klarenbeek e Bruins, 1991); temperatura do ar elevada; compactação do solo (Amberger, 1990); velocidade do vento; pH do chorume e calagem dos solos. Este processo é reduzido com a ocorrência de precipitação após a distribuição do chorume (Menegon *et al.*, 1985; ECETOC, 1994).

O valor do pH do chorume exerce um efeito muito acentuado sobre as perdas por volatilização devido à influência deste parâmetro sobre o equilíbrio entre as formas de N- NH_4^+ e N- NH_3 em solução. Após a aplicação do chorume ao solo, o valor de pH da camada deste material que se forma à superfície do solo tende a elevar-se nas primeiras horas devido à libertação muito rápida de CO_2 , que por sua vez se deve ao estímulo da actividade microbiana resultante da adição de azoto. A volatilização de NH_3 actua no sentido contrário, pelo que o valor de pH estabiliza ou mesmo decresce ao fim de algumas horas, sendo o resultado final dependente das quantidades totais de carbono inorgânico ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$) e de azoto amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) presentes no chorume, podendo persistir por vários dias (Sommer e

Sherlock, 1996). Portanto, quanto mais elevado for o valor de pH inicial do chorume maiores serão as perdas.

Segundo Trindade (1997), uma proporção muito elevada das perdas que ocorrem quando se procede à aplicação de chorumes não tratados aos solos no Entre Douro e Minho, têm lugar nas primeiras horas após a aplicação; entre 50% a 82% das emissões totais de amoníaco verifica-se nas 10 horas iniciais.

A incorporação de chorumes, estrumes e lamas no solo reduz acentuadamente as perdas de azoto por volatilização de amoníaco a partir destes materiais (Kirchmann *et al.*, 1998; Morken e Sakshaug, 1998). Por outro lado, a diluição e acidificação do chorume com recurso a ácido nítrico é também uma forma que permite reduzir as perdas por volatilização (Frost *et al.*, 1990; Schils *et al.*, 1999).

As perdas de azoto por volatilização de NH₃ podem ser reduzidas através da adopção de técnicas de distribuição de chorumes aos solos, apresentadas no Quadro 2.11, tendo como comparação a distribuição convencional que consiste no espalhamento à superfície dos solos.

Quadro 2.11

Redução da volatilização de NH₃ após aplicação de chorume ao solo por diferentes técnicas (em comparação com a distribuição convencional à superfície, em percentagem) (Wouthers, 1995).

Técnicas de aplicação do chorume	Redução (%)
Injecção no solo	> 95
Distribuição à superfície seguida de incorporação mecânica	> 80
Distribuição em banda à superfície	50 - 80
Distribuição acompanhada e seguida de rega (diluição 1:3)	20 - 80
Acidificação e diluição (ácido nítrico) pH < 5,0	70 - 95
Acidificação e diluição (ácido nítrico) pH = 5,0-6,0	30 - 80

2.3.1.3.3 Emissões de N₂O

O óxido hiponitroso (N₂O) é um gás com efeito de estufa que apresenta um tempo de residência na atmosfera entre 110 e 150 anos (Hao *et al.*, 1987; Ko *et al.*, 1991) e uma capacidade de absorção de radiação térmica 206 vezes superior à do CO₂, possuindo por isso, em termos relativos, um poder de efeito de estufa muito mais elevado do que este gás e o metano (Duxbury *et al.*, 1993), contribuindo com cerca de 5% para o aquecimento global (Bowman, 1990). Também é responsável pela degradação da camada de ozono na estratosfera por foto-oxidação (Shepherd *et al.*, 1996), contribuindo para o aumento da incidência da radiação ultravioleta na superfície terrestre (Johnston, 1972; Crutzen, 1972, 1974; Feng *et al.*, 2003).

A concentração de N₂O na atmosfera, na década de 80, era de 285 ppb (Staufer e Neftel, 1988). O teor tem vindo a aumentar desde o século passado (275 ppb) (Machida *et al.*, 1995), e desde a década de 60 aumentou anualmente à razão de 0,22 ±0,02%, tendo atingido em 1996 a concentração de 311 ppb (Machida *et al.*, 1995; Battle *et al.*, 1996). A taxa anual actual de aumento da concentração de N₂O é de 0,6 ppb a 0,9 ppb (IPCC, 1992).

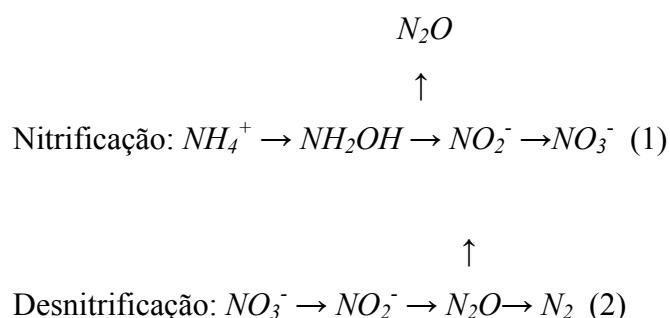
As emissões de N₂O, de uma forma directa ou indirecta, a partir dos sistemas agrícolas estimam-se actualmente em 6,2 Tg N-N₂O ano⁻¹ num total de emissões naturais e antropogénicas de 17,7 Tg N-N₂O ano⁻¹ (Kroeze *et al.*, 1999). Segundo Isermann (1994) cerca de 90% das emissões antropogénicas de N₂O têm origem na agricultura.

A aplicação de efluentes pecuários aos solos agrícolas contribui para a ocorrência de emissões directas e indirectas de N₂O em cerca de 0,22 Tg N-N₂O ano⁻¹ na Europa e de 1,49 Tg N-N₂O ano⁻¹ ao nível global (Mosier *et al.*, 1998).

Mosier *et al.* (1998) referem que as emissões globais de N₂O a partir da agricultura podem ser reduzidas em cerca de 0,39 Tg N-N₂O ano⁻¹ pela melhoria dos métodos de fertilização e em cerca de 0,15 Tg N-N₂O ano⁻¹ através da melhoria das técnicas de cultivo e irrigação.

2.3.1.3.3.1 Processos de produção de N₂O

O N₂O é produzido por processos microbiológicos nos solos por nitrificação (oxidação de NH₄⁺ a NO₃⁻) (1) e desnitrificação (redução de NO₃⁻ a N₂) (2) (Firestone e Davidson, 1989), sendo um produto intermédio dos dois processos (Dobbie e Smith, 2003).



A produção de N₂O (descrita pelo modelo *hole-in-pipe*) (Davidson, 1991) depende dos factores que controlam a quantidade do fluxo de azoto em forma de nitrato ou amónio através do solo. A produção de N₂O e o seu intercâmbio com a atmosfera dependem de: teores

de NH_4^+ e NO_3^- presentes no solo (Davidson, 1991; Dobbie e Smith, 2001); disponibilidade de matéria orgânica no solo facilmente degradável (Eaton e Patriquim, 1989); factores que controlam a quantidade de N disponível para os processos de nitrificação e desnitrificação como a temperatura e humidade (Bremner e Blackmer, 1978; Dobbie e Smith, 2001); taxas dos processos de nitrificação, desnitrificação e de produção de N_2O por estes dois processos (Dobbie e Smith, 2001); porosidade e volume dos poros cheios de água (WFPS) (ótimo a 60%), como intermediários na difusão de N_2O para a atmosfera a partir do corpo do solo (Davidson, 1991; Bowman 1998; Dobbie e Smith, 2001); disponibilidade de carbono orgânico para a desnitrificação e pH (Ellis *et al.*, 1998; Stevens *et al.*, 1998).

Devido às interacções entre os factores físicos, químicos e biológicos serem complexos, os fluxos de N_2O dos sistemas agrícolas apresentam variações espaciais e temporais muito acentuadas (Duxbury e McConnaughey, 1986).

2.3.1.3.3.2 Redução das emissões de N_2O

Conforme referido, a adição de fertilizantes azotados aos solos agrícolas aumenta a potencial emissão de N_2O (Granli e Bockman, 1994).

Medições realizadas por vários autores têm demonstrado que ocorrem elevadas perdas de N por desnitrificação que representam cerca de 80-200 g ha^{-1} dia^{-1} (Schwartz *et al.*, 1994) e de 130-800 g ha^{-1} dia^{-1} (Thompson, 1989; Allen *et al.*, 1996) após a aplicação de fertilizante mineral e chorume, respectivamente.

Durante os primeiros dias após a aplicação de chorume aos solos, foram observadas emissões elevadas de N_2O (Christensen, 1983; Comfort *et al.*, 1990). Estas emissões são induzidas pela aplicação de chorumes, devido às elevadas taxas dos processos de nitrificação e desnitrificação, desde que estes contenham teores consideráveis de NH_4^+ e carbono orgânico prontamente disponível (Granli e Bockman, 1994).

Rice *et al.* (1988) verificaram a ocorrência de emissões de N_2O após a injeção de chorumes nos solos. Também Paul *et al.* (1993) verificaram a existência de emissões de N_2O que foram estimuladas pela presença de NH_4^+ e carbono orgânico prontamente disponível. Outros estudos sugerem que a desnitrificação seja o processo dominante que conduz a emissões de N_2O (Artiola e Pepper, 1992; Loro *et al.*, 1997; Thornton *et al.*, 1997). Por outro lado, Dendooven *et al.* (1998a) verificaram que o N_2O produzido por nitrificação representou 33% do N_2O total emitido após a aplicação de efluente de suinicultura em solos argilosos.

Os chorumes apresentam um teor em água superior a 90% e depois da sua aplicação aos solos, a própria água por eles veiculada pode induzir emissões de N_2O imediatamente

após a aplicação, incorporação ou injeção aos solos (Davidson, 1992; Jorgensen *et al.*, 1998). Por exemplo, a aplicação de $50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de chorume corresponde a cerca de 4,5 mm de precipitação. Segundo Granli e Bockman (1994) o teor de humidade no solo tem uma influência elevada nos processos que conduzem a emissões de N_2O e na taxa emitida.

Todavia, como referem Clemens e Huschka (2001), o processo dominante que conduz a elevadas emissões de N_2O logo após a aplicação de chorume aos solos não está claro. Estudos laboratoriais e de campo mostraram que estas emissões de N_2O logo após a aplicação de chorume aos solos nem sempre se apresentam correlacionadas com o *input* de N mineral. Por exemplo, técnicas de aplicação de chorumes aos solos que diminuíram as perdas por volatilização de NH_3 em 90% não apresentaram um efeito significativo sobre a emissão de N_2O (Clemens *et al.*, 1997; Dendooven *et al.*, 1998b).

Clemens e Huschka (2001) verificaram que a emissão de N_2O pode ser reduzida de forma significativa quando os chorumes de bovinicultura são, previamente à aplicação aos solos, sujeitos a tratamento por digestão anaeróbia, pelo facto de terem encontrado uma influência elevada do teor em carência bioquímica de oxigénio no chorume sobre a emissão de N_2O .

Por outro lado, quando se procede à aplicação de um fertilizante mineral que contém NO_3^- em conjunto com chorume de bovinicultura, ou se a aplicação destes fertilizantes for espaçada alguns dias, o potencial para a ocorrência de desnitrificação é aumentado (Stevens e Laughlin, 2001). Estudos de campo recentes mostraram que as emissões de N_2O a partir de fertilizante mineral foram grandemente aumentadas nos primeiros dias após a aplicação de chorume de bovinicultura (Clayton *et al.*, 1997; McTaggart *et al.*, 1997; Stevens e Laughlin, 2001). O aumento da emissão de N_2O foi atribuído aos constituintes do chorume como os ácidos gordos voláteis, por serem uma fonte de carbono prontamente disponível para os microrganismos heterotróficos que intervêm na desnitrificação (Paul e Beauchamp, 1989).

Em algumas condições ambientais, a baixa eficiência de utilização dos fertilizantes azotados nos sistemas agrícolas deve-se, em primeiro plano, às elevadas perdas de azoto nas formas gasosas, encontrando-se a emissão de N_2O directamente relacionada com esses processos de perda (nitrificação e desnitrificação) (Minami, 1997).

A emissão de N_2O a partir de fertilizantes orgânicos e minerais pode ser reduzida recorrendo a práticas de produção vegetal que optimizem a capacidade natural das culturas de competirem com os processos que conduzem a perdas de azoto do sistema solo-planta (i.e., por volatilização de NH_3 , desnitrificação e lixiviação do ião nitrato), e apresentem efeitos directos na duração e diminuição desses processos (Doerge *et al.*, 1991).

É notório que qualquer método que incremente a eficiência da utilização da fertilização azotada vai promover a redução da emissão de N_2O , tendo sido demonstrada esta relação directa através de várias estratégias apresentadas em diversos trabalhos (Bremner e Blackmer, 1978; Aulakh *et al.*, 1984; Bronson *et al.*, 1992; Bronson e Mosier, 1993; Duxbury e Mosier, 1993).

No Quadro 2.12 apresentam-se estratégias que conduzem ao aumento da eficiência da utilização do N veiculado por fertilização orgânica e mineral e, conseqüentemente, à diminuição da emissão de N_2O .

Quadro 2.12

Práticas para o aumento da eficiência do N aplicado por fertilizações orgânica e mineral e valores esperados de redução da emissão total de N_2O (Buresh *et al.*, 1993; Granli e Bockman, 1994; McTaggart *et al.*, 1994; Peoples *et al.*, 1995).

Prática recomendada	Estimativa da diminuição da emissão de N_2O (Tg ano ⁻¹)
1. Aplicação de N de acordo com as necessidades das plantas	0,24
a. Realização de análises aos solos e plantas para determinar as necessidades de N requerido para as culturas	
b. Minimização de períodos sem culturas instaladas nos solos para evitar a acumulação de N mineral	
c. Optimização dos métodos de aplicação, distribuição e incorporação de fertilizantes minerais e chorumes aos solos	
d. Racionalização da aplicação de N de forma a reduzir a produção em regiões com excesso de produção agrícola	
2. Integração dos fluxos de N em sistemas agrícolas	0,14
a. Integração dos sistemas de produções animal e vegetal em termos de reutilização de estrumes e chorumes na produção vegetal	
b. Manutenção dos resíduos das culturas nos terrenos	
3. Utilização de técnicas avançadas de fertilização azotada	0,15
a. Empregar fertilizantes de libertação lenta	
b. Incorporação aos solos dos fertilizantes minerais e orgânicos (chorumes)	
c. Fertilizações foliares	
d. Utilização de inibidores de nitrificação	
e. Escolher o tipo de fertilizante de acordo com a distribuição da precipitação sazonal	
4. Optimização do sistema de mobilização, técnicas de irrigação e drenagem	0,15

O emprego de inibidores de nitrificação pode prolongar a permanência do azoto no solo ao ser diminuída a sua transformação em nitrato, evitando assim, a sua perda por nitrificação em forma de óxido de azoto ou por lixiviação do ião nitrato.

Os inibidores de nitrificação são compostos que retardam a oxidação bacteriana do N amoniacal amónia a nitrato nos solos durante um certo período de tempo, mediante a inibição

de bactérias do género *Nitrosomonas*. Normalmente, os inibidores de nitrificação influenciam o apenas o primeiro passo da reacção de nitrificação (Zerulla *et al.*, 2001).

Embora sejam conhecidas muitas substâncias, incluindo pesticidas, com efeito inibidor sobre a nitrificação, apenas três têm sido extensivamente utilizados comercialmente: nitrapirina [2-cloro-6-(triclorometil)piridina], DCD [dicianodiamida] (Mosier *et al.*, 1994) e DMPP [3,4-dimetilpirazol fosfato] (Zerulla *et al.*, 2001).

Hatch *et al.* (2005), em condições laboratoriais, verificaram que a adição de inibidores de nitrificação (DCD e DMPP) a chorumes de bovinicultura aplicados em solos do Noroeste de Portugal apresentou-se muito eficiente, podendo reduzir a emissão potencial de N₂O a partir deste efluente em cerca de 10 a 20 vezes.

Separação de sólidos e nutrientes em chorumes bovinos

3.1 Introdução

As vantagens e desvantagens, assim como, os processos e eficiência de remoção dos métodos de separação de sólidos e nutrientes, foram analisados na secção 2.2.1. Embora a utilização da separação mecânica de chorumes brutos (não tratados) conduza à remoção de sólidos e nutrientes da fracção líquida permitindo a redução da capacidade de armazenamento em cerca de 20% (MAFF, 1991; Burton e Turner, 2003), na fracção líquida obtida encontram-se, contudo teores consideráveis de nutrientes e sólidos, o que irá dificultar, por exemplo, o processo de tratamento ou a utilização do efluente para irrigação.

A aplicação de agentes flocculantes na fracção líquida após separação mecânica do chorume bruto, resulta na redução da concentração de sólidos e nutrientes na fracção sobrenadante, apresentando vantagens em termos de emissão de odores, armazenamento, tratamento parcial ou integral, aplicação aos solos e irrigação.

Diversos agentes flocculantes, ou combinações, têm sido indicados com utilização potencial em chorumes bovinos (Henriksen *et al.*, 1998a, 1998b; Zhang e Lei, 1998; Vanotti e Hunt, 1999; Converse *et al.*, 2000; Jones e Brown, 2000; Vanotti *et al.*, 2002a). Verifica-se que a maioria destes trabalhos foram desenvolvidos em condições laboratoriais ou em instalações piloto, permitindo sobretudo extrapolar para a escala real a aplicabilidade dos resultados. Contudo, dada a reconhecida variabilidade dos chorumes bovinos em termos de composição física e química entre explorações e sistemas agrícolas (Burton e Turner, 2003), torna-se necessária a experimentação à escala real.

O trabalho descrito neste capítulo foi realizado com o objectivo de estudar a viabilidade da utilização dos agentes flocculantes poliacrilamida (PAM) e bentonite, em explorações de bovinicultura leiteira, como forma de remoção de sólidos e nutrientes da fracção líquida do chorume para uma eficiente manipulação destes efluentes.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Caracterização e pré-tratamento do chorume

O trabalho experimental decorreu em Julho de 2004, na Freguesia da Junqueira, Concelho de Vila do Conde, numa exploração de bovinicultura leiteira intensiva representativa da região do Entre Douro e Minho. O sistema de alojamento das vacas leiteiras nessa exploração é em estabulação livre com cubículos (camas em serradura e ripado parcial). A remoção das dejeções da estabulação é realizada frequentemente (3 vezes por semana), por arrastamento mecânico, seguida de lavagem do pavimento.

O chorume bruto (sem tratamento) encontrava-se armazenado acerca de 5 meses em fossa de betão armado. Após ter sido sujeito a homogeneização através de um agitador mecânico montado em tractor agrícola, foi utilizado um separador mecânico de sólidos-líquidos tipo prensa (*screw press*) móvel (modelo S650, PAC2505009) com bomba de aspiração triturante montado em reboque elevatório até 3 metros.

No Quadro 3.1 apresentam-se dados sobre o rendimento de trabalho do equipamento utilizado na separação mecânica de sólidos-líquidos, determinados em ensaios conduzidos já anteriormente (Trindade *et al.*, 2002).

Quadro 3.1

Rendimento do trabalho do separador mecânico de sólidos-líquidos tipo prensa (modelo S650, PAC2505009).

	Chorume bruto (t h ⁻¹)	Fracção sólida (t h ⁻¹)	Fracção líquida (t h ⁻¹)	% sólidos separados (peso fresco)
Valor mínimo	7,2	1,0	5,6	2,0
Valor médio	19,2	1,3	17,9	12,4
Valor máximo	47,2	1,9	46,3	22,7

Numa primeira fase procedeu-se à separação mecânica da fracção sólida do chorume bruto, empregando o equipamento referido, sendo a fracção líquida obtida bombeada para recipientes com volume útil de 170 L (1 m altura). Foram recolhidas amostras do chorume bruto e fracções sólida e líquida obtidas para posterior análise ao teor de sólidos e nutrientes.

Numa segunda fase estudou-se o efeito da aplicação da PAM catiónica (VTA F 94[®]) (Vanotti e Hunt, 1999; Vanotti *et al.*, 2002a) e de bentonite (cálcica) (Henriksen *et al.*, 1998a, 1998b), como agentes floculantes para a sedimentação de sólidos e nutrientes presentes na fracção líquida do chorume. Após a fracção líquida do chorume ter sido previamente bombeada para os recipientes, definiram-se 3 tratamentos com 2 repetições: fracção líquida

(testemunha); adição de 200 mg L⁻¹ (0,02%) de PAM à fracção líquida; e adição de 2 g L⁻¹ (0,2%) de bentonite à fracção líquida.

Nos tratamentos com adição de agentes flocculantes, após a sua aplicação nos respectivos recipientes, procedeu-se a uma conveniente homogeneização por agitação mecânica. No decurso do trabalho foram recolhidas amostras (em frascos) à fracção sobrenadante de cada tratamento, que representa o efluente tratado, nos tempos 4, 20 e 30 horas.

Antes do enchimento dos recipientes com a fracção líquida do chorume, foi implantado 1 tubo em polietileno (1,0 cm de diâmetro) na parte superior dos recipientes através de uma estrutura metálica que permitiu a sua fixação na zona central de cada recipiente. O tubo foi colocado à profundidade de 0,5 m (medido a partir da superfície) da fracção líquida do chorume, de forma a permitir a recolha de amostras da fracção sobrenadante. Em cada recipiente, recolheu-se 1 L de amostra em cada tempo de medição, com recurso a uma bomba de vácuo, que permitiu, através do tubo em polietileno a extracção da mesma para um frasco de polietileno.

As amostras recolhidas foram imediatamente colocadas em malas térmicas refrigeradas e de seguida transportadas para o laboratório situado no Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, em Vila Real. Aí, as amostras foram ultracongeladas (-20 °C) para análise posterior (Esala, 1995; Dou *et al.*, 2001).

3.2.2 Metodologia analítica

Imediatamente após o descongelamento, as amostras de chorume foram homogeneizadas num misturador eléctrico durante cerca de 2 minutos, procedendo-se de seguida à determinação dos seguintes parâmetros: pH, percentagem de matéria seca (105 °C durante 24 horas), densidade, azoto Kjeldahl, azoto amoniacal, azoto nítrico, fósforo e potássio totais, carbono orgânico solúvel em água e fósforo solúvel em água.

A toma da amostra para análise foi de 5 g para o N Kjeldahl, P total e K total, sendo realizada em termos mássicos e não em termos volumétricos, pelo que o teor de nutrientes vem expresso em mg kg⁻¹ de efluente.

Para a determinação da concentração de N Kjeldahl, de P total e de K total as amostras dos chorumes foram sujeitas a digestão com uma mistura de H₂SO₄ + H₂O₂ + Se. O teor em N Kjeldahl foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular em autoanalisador de fluxo segmentado (Novozamsky *et al.*, 1983).

O teor de P total foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular em autoanalisador de fluxo segmentado (Houba *et al.*, 1994) utilizando o método do molibdato de amónio-ácido ascórbico. O teor de K total foi determinado por espectrofotometria de emissão de chama (Houba *et al.*, 1994). Os teores de C e P sóluvel em água foram determinados por espectrofotometria de absorção molecular em autoanalisador de fluxo segmentado (Houba *et al.*, 1994), após extracção com CaCl_2 (Novozamsky *et al.*, 1983).

A determinação do teor de N-NH_4^+ foi baseada na reacção de Berthelot, após extracção com CaCl_2 . O teor de N-NO_3^- foi determinado pelo reagente de Griess-Ilosvay após redução em coluna de cádmio, após extracção com CaCl_2 . O teor de N orgânico é a diferença entre os teores de N Kjeldahl e N-NH_4^+ nas amostras (Novozamsky *et al.*, 1983).

3.2.3 Análise estatística

Os resultados obtidos foram tratados por análise de variância utilizando um delineamento em factorial com 2 repetições (Little e Hills, 1978).

O método de separação das médias (*Least Significant Difference Test* (LSD)) foi utilizado para comparar as médias dos vários tratamentos e dos tempos de medição, assim como para efectuar considerações sobre os resultados obtidos (Little e Hills, 1978; Snedecor e Cochran, 1980).

A significância foi estabelecida para valores de probabilidade inferiores a 5%, 1% e 0,1% considerando-se respectivamente como significativos, muito significativos e altamente significativos.

3.3 Resultados

3.3.1 Separação mecânica da fracção sólida do chorume

As características do chorume bruto e das fracções sólida e líquida obtidas pela separação mecânica encontram-se no Quadro 3.2.

Quanto à composição do chorume bruto, verificou-se que apresentou teores elevados de N Kjeldahl e de K total e baixos de P total, e 30,5% do N Kjeldahl encontrava-se na forma amoniacal. A fracção sólida, após separação mecânica, apresentou teores de N Kjeldahl, N orgânico, P total, P solúvel em água e %MS mais elevados que os presentes na fracção líquida. Os restantes parâmetros apresentaram valores ligeiramente inferiores.

No Quadro 3.3 apresentam-se os valores de eficiência de remoção de nutrientes pela fracção sólida do chorume bruto através da separação mecânica. Esta eficiência de remoção foi determinada por balanço de massas para cada parâmetro, pelo método descrito por Converse *et al.* (2000) da seguinte forma: eficiência de remoção pela fracção sólida (%) = [(concentração no chorume bruto - concentração na fracção líquida) / (concentração na fracção sólida - concentração na fracção líquida)] × 100.

Quadro 3.2

Características do chorume bruto e das suas fracções sólida e líquida obtidas através de separação mecânica por prensagem.

Parâmetro	Unidades	Chorume bruto	Fracção sólida	Fracção líquida
N Kjeldahl	mg kg ⁻¹	3993	4859	3755
N orgânico	mg kg ⁻¹	2775	3853	2487
P total	mg kg ⁻¹	399	578	339
K total	mg kg ⁻¹	2387	2329	2503
N amoniacal	mg kg ⁻¹	1218	1006	1268
N nítrico	mg kg ⁻¹	<1	<1	<1
P solúvel em H ₂ O	mg kg ⁻¹	63	78	51
C orgânico solúvel em H ₂ O	mg kg ⁻¹	5943	5131	6723
Matéria seca (MS)	%	8,6	24,8	4,3
pH (direct/ 1:5 sólido)		8,1	8,1	7,8

Quadro 3.3

Eficiência de remoção de nutrientes pela fracção sólida do chorume bruto através da separação mecânica por prensagem.

Parâmetro	Eficiência de remoção
N Kjeldahl	22%
N orgânico	21%
P total	25%
P solúvel em H ₂ O	44%
Matéria seca	21%

3.3.2 Separação de sólidos e nutrientes na fracção líquida do chorume

Nos Quadros 3.4 a 3.6 apresentam-se os resultados da evolução dos teores de N Kjeldahl, P e K totais, N orgânico, N amoniacal, P solúvel em água, C orgânico solúvel em água, %MS e valor de pH, após a aplicação dos agentes flocculantes bentonite e PAM na fracção líquida do chorume bruto nos tempos 4, 20 e 30 horas.

A eficiência de remoção de sólidos e nutrientes na fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento foi determinada para cada parâmetro da seguinte forma: eficiência de

remoção (%) = [(concentração afluenta - concentração efluente) / concentração afluenta] × 100 (Vanotti e Hunt, 1999; Vanotti *et al.*, 2002a, 2002b).

Quadro 3.4

Efeito da aplicação dos floculantes na fracção líquida do chorume na separação de N Kjeldahl, N amoniacal e N orgânico do efluente tratado.

Tempo (horas)	N Kjeldahl (mg kg ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	N amoniacal (mg kg ⁻¹)	N orgânico (mg kg ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Fracção líquida do chorume bruto (testemunha)					
0	3755		1268	2487	
4	3800		1344	2456	
20	3188		1476	1712	
30	3251		1346	1905	
Fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento com bentonite					
4	3739		1448	2291	8%
20	3771		1448	2323	7%
30	3563	5%	1483	2080	16%
Fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento com PAM					
4	2029	46%	1330	699	72%
20	2237	41%	1237	1000	60%
30	2271	40%	1392	879	65%

Relativamente à evolução do N Kjeldahl na fracção líquida do chorume (testemunha) verificou-se que a concentração diminuiu entre as 4 e 20 horas, ocorrendo um ligeiro incremento nos restantes tempos de medição. Quanto à evolução do mesmo parâmetro, após a aplicação de bentonite verificou-se que a concentração diminuiu apenas às 30 horas, sendo o teor às 20 e às 30 horas mais elevado que o obtido nos mesmos tempos para o caso da testemunha (Quadro 3.4).

No tratamento onde se procedeu à aplicação de PAM os teores de N Kjeldahl são bastante inferiores aos valores obtidos nos outros tratamentos. A aplicação deste floculante conduziu à diminuição do teor de N Kjeldahl às 4 horas, verificando-se um ligeiro aumento na medição às 20 e às 30 horas (Quadro 3.4).

O agente floculante bentonite apresentou uma eficiência de remoção de N Kjeldahl bastante baixa (5%) e apenas às 30 horas, enquanto que a PAM apresentou uma eficiência de remoção de 46% às 4 horas, tendo esta diminuído ligeiramente às 20 (41%) e 30 (40%) horas (Quadro 3.4).

A análise de variância aos teores de N Kjeldahl revelou que os tratamentos apresentaram diferenças altamente significativas ($P < 0,001$), o tempo de medição e a interacção entre estes não apresentaram diferenças significativas ($P > 0,05$) (Quadro A1.1, Anexo 1). Pelo método de separação das médias (LSD) verificou-se que todos os tratamentos

apresentaram diferenças significativas entre si: (i) bentonite, (ii) fracção líquida e (iii) PAM (Quadro A1.2, Anexo 1), e obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas para os tempos de medição 4h = 20h = 30h (Quadro A1.3, Anexo 1).

Quanto à evolução do teor de N amoniacal (Quadro 3.4) verificou-se que as concentrações obtidas em todos os tratamentos não apresentaram diferenças relevantes entre si nem nos tempos de medição, embora no tratamento com bentonite se apresentem ligeiramente superiores.

Relativamente à análise de variância aos teores de N amoniacal à fracção sobrenadante, obtiveram-se diferenças altamente significativas ($P < 0,001$) nos tratamentos, diferenças significativas ($P < 0,05$) para o tempo de medição e muito significativas ($P < 0,01$) para a interacção entre estes (Quadro A1.4, Anexo 1). Pelo método de separação das médias (LSD) verificou-se que todos os tratamentos apresentaram diferenças significativas entre si e obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas para os tempos de medição: (i) 4h = 30h e (ii) 4h = 20h (Quadro A1.6, Anexo 1).

Quanto ao teor de N orgânico nos tratamentos verificou-se que apresenta evolução idêntica ao teor de N Kjeldahl. O floculante bentonite apresentou valores baixos de eficiência de remoção, que foram 8%, 7% e 16% nos tempos 4, 20 e 30 horas, enquanto que a PAM apresentou uma eficiência de remoção nos mesmos tempos de 72%, 60% e 65% (Quadro 3.4).

Relativamente à evolução do teor de P total, verificou-se que na fracção líquida do chorume houve variação da concentração nos tempos de medição. No tratamento com aplicação de bentonite ocorreu diminuição de P total até às 20 horas e um ligeiro aumento às 30 horas. De uma forma geral os teores de P total no tratamento com bentonite foram inferiores aos teores obtidos no tratamento testemunha nos tempos de medição. No tratamento com aplicação de PAM obteve-se redução mais acentuada do teor de P total na medição às 20 horas (Quadro 3.5).

Os valores de eficiência de remoção de P total variam ao longo dos tempos de medição. Tanto o tratamento com bentonite como o tratamento com PAM apresentaram remoções mais elevadas às 20 horas que foram de respectivamente 12% e 43% (Quadro 3.5).

Na análise de variância aos teores de P total à fracção sobrenadante, obtiveram-se diferenças altamente significativas ($P < 0,001$) nos tratamentos, diferenças muito significativas ($P < 0,01$) para o tempo de medição e a interacção entre estes não apresentou diferenças significativas ($P > 0,05$) (Quadro A1.7, Anexo 1). Pelo método de separação das médias (LSD) verificou-se que todos os tratamentos foram significativamente distintos entre si e obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas para os tempos de medição: (i) 4h = 30h e (ii) 20h (Quadro A1.9, Anexo 1).

Quadro 3.5

Efeito da aplicação dos floculantes na fracção líquida do chorume na separação de P total, P solúvel em água e K total do efluente tratado.

Tempo (horas)	P total (mg kg ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	P solúvel H ₂ O (mg kg ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	K total (mg kg ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Fracção líquida do chorume bruto (testemunha)						
0	339		51		2503	
4	429		60		2569	
20	374		47		2453	
30	456		45		2453	
Fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento com bentonite						
4	316	7%	61		2527	
20	300	12%	50		2512	
30	318	6%	51		2485	
Fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento com PAM						
4	325	4%	22	57%	2595	
20	193	43%	15	71%	2362	6%
30	281	17%	39	24%	2599	

Relativamente à evolução da concentração do P solúvel em água (Quadro 3.5), na fracção líquida do chorume observou-se diminuição deste parâmetro das 4 às 30 horas, enquanto que no tratamento com bentonite ocorreu diminuição das 4 às 20 horas. Quanto ao tratamento com PAM houve diminuição da concentração deste parâmetro até às 20 horas.

No tratamento com bentonite não houve remoção de P solúvel em água enquanto que no tratamento com PAM observaram-se valores de eficiência de remoção de 57%, 71% e 24%, respectivamente nos tempos 4, 20 e 30 horas (Quadro 3.5).

A análise de variância aos teores de P solúvel em água à fracção sobrenadante, revelou que os tratamentos apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$), o tempo de medição e a sua interacção não apresentaram diferenças significativas ($P > 0,05$) (Quadro A1.10, Anexo 1). Pelo método de separação das médias (LSD) obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas para os tratamentos: (i) bentonite = fracção líquida e (ii) PAM (Quadro A1.11, Anexo 1).

Relativamente à evolução dos teores de K total na fracção líquida do chorume ocorreu diminuição da concentração entre as 4 e as 20 horas mantendo-se de seguida constante até às 30 horas. No tratamento com bentonite a concentração deste parâmetro diminuiu das 4 às 30 horas enquanto que no tratamento com PAM ocorreu redução do teor das 4 às 20 horas. De uma maneira geral não ocorreu remoção de K total pelos floculantes, excepto no tratamento com PAM às 20 horas cuja eficiência de remoção foi de 6% (Quadro 3.5).

Relativamente à análise de variância aos teores de K total na fracção sobrenadante, não foram encontradas diferenças significativas ($P>0,05$) nos tratamentos, tempo de medição e na interacção entre estes (Quadro A1.13, Anexo 1).

A evolução do teor de C orgânico solúvel em água na fracção líquida do chorume e no tratamento com aplicação de bentonite não apresentou variações consideráveis ao longo do tempo de medição. Quanto ao tratamento com aplicação de PAM ocorreu diminuição da concentração das 0 às 4 horas e das 20 às 30 horas (Quadro 3.6).

A aplicação de bentonite não conduziu à remoção de C orgânico solúvel em água, enquanto que a aplicação de PAM permitiu a remoção deste parâmetro nos tempos 4 e 30 horas de respectivamente 19% e 9% (Quadro 3.6).

Quadro 3.6

Efeito da aplicação dos flocculantes na fracção líquida do chorume na separação de C orgânico solúvel em água (C org. sol.), pH e percentagem de matéria seca (MS) do efluente tratado.

Tempo (horas)	C org. sol. (mg kg ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	pH	MS (%)	Eficiência de remoção (%)
Fracção líquida do chorume bruto (testemunha)					
0	6723		7,8	4,3	
4	8961		7,9	4,3	
20	7826		7,9	3,7	
30	8158		8,0	4,4	
Fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento com bentonite					
4	8130		7,7	4,4	
20	8077		7,9	3,8	12%
30	8924		7,8	4,1	5%
Fracção líquida do chorume bruto sujeita a pré-tratamento com PAM					
4	5445	19%	7,9	3,0	30%
20	6898		8,2	2,6	40%
30	6151	9%	8,0	2,9	33%

Na análise de variância aos teores de C orgânico solúvel em água à fracção sobrenadante, encontraram-se diferenças muito significativas ($P<0,01$) nos tratamentos, mas no tempo de medição e na interacção entre estes não foram encontradas diferenças significativas ($P>0,05$) (Quadro A1.16, Anexo 1). Pelo método de separação das médias (LSD) obtiveram-se os seguintes grupos que não revelaram diferenças significativas para os tratamentos: (i) bentonite = fracção líquida e (ii) PAM (Quadro A1.17, Anexo 1) e para os tempos de medição não foram encontradas diferenças significativas ($P>0,05$) (Quadro A1.18, Anexo 1).

Relativamente à evolução do pH, os valores obtidos nos tratamentos não apresentaram variações relevantes em todos os tratamentos (Quadro 3.6). Este facto foi

confirmado pela análise de variância ao pH da fracção sobrenadante na qual não foram encontradas diferenças significativas ($P > 0,05$) para os tratamentos, tempos de medição e interacção entre estes (Quadro A1.19, Anexo 1).

Quanto à evolução da percentagem de matéria seca (MS), verificou-se que tanto na fracção líquida do chorume, como no tratamento com bentonite, ocorreu diminuição do teor das 4 às 20 horas, seguido de aumento das 20 às 30 horas. No tratamento com aplicação de PAM ocorreu diminuição da %MS até às 20 horas e ligeiro aumento das 20 às 30 horas. O tratamento com bentonite apresentou a eficiência de remoção de 12% e 5% respectivamente às 20 e 30 horas, enquanto que o tratamento com PAM apresentou valores de eficiência de remoção bastante superiores, que foram de 30%, 40% e 33% respectivamente às 4, 20 e 30 horas (Quadro 3.6).

Quanto à análise de variância à %MS presente na fracção sobrenadante, foram encontradas diferenças muito significativas ($P < 0,01$) para os tratamentos, diferenças significativas ($P < 0,05$) no tempo de medição e não foram encontradas diferenças significativas na interacção entre estes (Quadro A1.22, Anexo 1). Pelo método de separação das médias (LSD) obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas, para os tratamentos: (i) fracção líquida = bentonite e (ii) PAM (Quadro A1.23, Anexo 1); e tempos de medição (i) 4h = 30h e (ii) 30h = 20h (Quadro A.24, Anexo 1).

3.4 Discussão

3.4.1 Efeito da separação mecânica da fracção sólida do chorume

O chorume bruto utilizado neste trabalho apresentou características próximas dos valores médios observados em explorações de bovinicultura leiteira intensiva da região (Trindade, 1997; Trindade *et al.*, 2002), pelo que nos parece representativo.

Burton e Turner (2003) referem que a remoção mecânica de sólidos e nutrientes através de *screw press* apresenta as seguintes eficiências de remoção: 20-65% MS, 5-28% N Kjeldahl, 7-33% P total, 5-18% K total; e uma redução de volume de 5-25%.

Por outro lado Moore (1989) verificou que na fracção sólida obtida por separação mecânica encontram-se cerca de 25% do N Kjeldahl e 20% do P e K totais, podendo variar de acordo com o teor de sólidos presente no chorume, sendo que a eficiência de remoção diminuiu à medida que decresce o teor de sólidos no efluente que aflui ao separador mecânico. Isto deve-se ao facto da maioria dos nutrientes orgânicos do chorume se encontrarem nas finas partículas em suspensão, pelo que a separação através dos

equipamentos disponíveis no mercado não apresenta efeito na sua remoção (Vanotti e Hunt, 1999).

Os valores de eficiência de remoção de N Kjeldahl, P total e matéria seca (Quadro 3.3) obtidos neste trabalho são comparáveis aos obtidos nos trabalhos referidos anteriormente. Quanto ao P solúvel em água obtivemos valores de remoção pelo facto de algumas fracções do P solúvel estarem adsorvidas em moléculas orgânicas, ocorrendo remoção destes elementos ao mesmo tempo que há remoção de matéria orgânica.

Quanto à remoção de N amoniacal, K total e C orgânico solúvel em água, verificou-se que a separação mecânica não apresentou efeitos significativos na remoção destes nutrientes porque as concentrações nas fracções sólida e líquida são similares. Os resultados obtidos devem-se ao facto da separação mecânica apresentar um efeito reduzido sobre os nutrientes que se encontram dissolvidos (Burton e Turner, 2003).

3.4.2 Efeito da aplicação dos agentes flocculantes

Os resultados obtidos da fracção líquida do chorume (testemunha) quanto à evolução dos teores de N Kjeldahl, N orgânico, P e K totais, P solúvel em água, C orgânico solúvel e MS demonstraram que ao longo do tempo de medição houve variação (aumento e diminuição) das suas concentrações na fracção sobrenadante obtida (Quadros 3.4 a 3.6). Por outro lado verificou-se que o teor de N amoniacal não sofreu variações significativas no decurso do trabalho (Quadro 3.4). Relativamente ao teor de K total não foram encontradas diferenças significativas ($P > 0,05$) entre os tratamentos.

Estas variações ao longo dos tempos de medição no tratamento testemunha deveriam-se ao facto do chorume, quando em repouso apresentar tendência para a formação de três camadas: (i) a camada superficial, que é constituída por partículas orgânicas provenientes de fermentação anaeróbia e também de forragens não digeridas e restos de palhas, que apresentam densidade mais baixa que o líquido e por isso ascendem à superfície, formando uma crosta superficial (Burton e Turner, 2003); (ii) a camada intermédia, que se apresenta mais líquida, sendo formada principalmente por elementos solúveis: azoto orgânico, e elementos minerais solúveis (iões como o K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cl^-), entre outros compostos dissolvidos como os ácidos orgânicos, fenóis e proteínas de baixo peso molecular; e (iii) a camada profunda, que contém substâncias orgânicas e minerais (fosfatos, Ca^{2+} , Mg^{2+}) e azoto orgânico (Ramos-Callejo, 1995). Pelo referido anteriormente os chorumes apresentam variabilidade devido à sua constituição dificultando a sua amostragem e induzindo variância nos resultados (Dou *et al.*, 2001).

Relativamente ao tratamento com bentonite verificou-se que ocorreu remoção de N Kjeldahl, N orgânico, P total e MS. Para os restantes parâmetros não ocorreu remoção pela aplicação deste flocculante.

Trabalhos realizados em chorumes de suinicultura empregando bentonite cálcica como agente flocculante para a sedimentação de sólidos e consequentemente redução da MS, do teor de N Kjeldahl e também de N amoniacal na fase sobrenadante demonstraram resultados efectivos, quando sujeitos de seguida a troca iónica (Henriksen *et al.*, 1998a, 1998b). Contudo, apesar de nos trabalhos referidos anteriormente a elevada remoção conseguida ter sido atribuída à sequência dos 2 processos referidos anteriormente (aplicação de bentonite + troca iónica), salienta-se que apenas pela sedimentação com o flocculante bentonite (a 0,2%) ocorreu remoção de 8,1% N Kjeldahl, 0,04% N amoniacal e 28% MS.

A bentonite, além de agente flocculante (é utilizada na clarificação de vinhos e em ensaios com animais ruminantes para melhorar a eficiência da utilização dos nutrientes ingeridos), é uma argila que apresenta a capacidade de reter nutrientes como o N amoniacal e o cálcio devido à sua carga. Seria de esperar que este flocculante tivesse capacidade de remoção de N amoniacal, o que para as condições deste trabalho não se verificou porque apesar da bentonite ter uma certa capacidade de troca iónica, os efeitos apenas são significativos com a aplicação de doses de 10-12%. Por exemplo, uma dose de 20% pode reduzir 1 g L⁻¹ de azoto na fracção sobrenadante (Henriksen *et al.*, 1998a).

Quanto à utilização da bentonite como agente flocculante para a remoção de sólidos e nutrientes na fracção líquida do chorume parece-nos que, para as condições do ensaio, ocorreu baixa eficiência de remoção. As razões pelas quais este facto terá ocorrido foram as seguintes: (i) a dose de bentonite de 0,2%, embora seja recomendada, todavia, deveria ser função da %MS e da concentração de N Kjeldahl presente no efluente; (ii) embora a dose de bentonite possa atingir 0,8%, a aplicação de uma dose superior à utilizada (0,2%) conduz à formação de elevada quantidade de lamas (Henrikson *et al.*, 1998a) e, por outro lado, os custos com a aquisição do flocculante são elevados o que torna pouco atractiva a sua utilização. Face a estes condicionalismos, possivelmente a eficiência da bentonite poderia ter sido melhorada pela diluição prévia do efluente.

Relativamente aos períodos de tempo em que se iniciou a remoção, no tratamento com bentonite o tempo recomendado para que ocorra sedimentação efectiva pela aplicação deste flocculante é cerca de 24 horas (Henriksen *et al.*, 1998a).

Os resultados obtidos revelaram que, pela aplicação de bentonite, houve remoção de 5% N Kjeldahl e de 16% N orgânico apenas às 30 horas; e remoção a partir das 20 horas de 12% P total e 12% MS, que se prolongou até às 30 horas, mas com diminuição da eficiência de

remoção sendo, neste tempo de medição, respectivamente de 6% e 5%. Parece-nos que seria de esperar o aumento da eficiência de remoção devido à aplicação da benonite entre as 20 e as 30 horas para o P total e a MS e não a diminuição da eficiência como se verificou. A explicação desta constatação não é evidente, mas poderá estar relacionada com o facto de termos utilizado neste trabalho um efluente muito carregado (4,3% MS), o que induz à presença de variabilidade (Dou *et al.*, 2001) e também, eventualmente, ter ocorrido retenção pelo floculante de materiais orgânicos que permaneceram em suspensão durante o período em que decorreu o ensaio.

A elevada capacidade de remoção de azoto Kjeldahl (85%), fósforo orgânico (92%), carbono orgânico e sólidos pelo agente floculante PAM (Vanotti e Hunt, 1999), é devida a este conseguir remover as finas partículas em suspensão e os nutrientes orgânicos associados, ocorrendo sedimentação muito rápida (Vanotti e Hunt, 1999; Jones e Brown, 2000; Vanotti *et al.*, 2002a), todavia não afecta as formas inorgânicas de azoto (Vanotti e Hunt, 1999) e fósforo (Vanotti *et al.*, 1996; Jones e Brown, 2000) como foi observado no tratamento com PAM pelo facto de não ter sido removido N amoniacal durante o ensaio (Quadro 3.4).

Quanto aos resultados obtidos no tratamento com PAM, ocorreu maior remoção de N Kjeldahl (46%), N orgânico (72%) e C orgânico solúvel em água (19%) às 4 horas que nos tempos de medição 20 e 30 horas, embora os valores de eficiência de remoção para esses tempos sejam ligeiramente inferiores (Quadros 3.4 e 3.6). Por outro lado não foram encontradas diferenças significativas ($P > 0,05$) entre os tempos de medição para o N Kjeldahl e o C orgânico solúvel em água, pelo método de separação de médias (LSD). Relativamente à remoção de P total, P solúvel em água e MS verificou-se que a eficiência foi mais elevada às 20 horas cujos valores foram respectivamente de 43%, 71% e 40% (Quadros 3.5 e 3.6). Contudo para o P solúvel em água não foram encontradas diferenças significativas ($P > 0,05$) entre os tempos de medição, pelo método de separação de médias (LSD).

Quando se aplica PAM há sedimentação instantânea, ocorrendo remoção de azoto orgânico, fósforo orgânico e sólidos (Vanotti e Hunt, 1999; Converse *et al.*, 2000; Jones e Brown, 2000; Vanotti *et al.*, 2002a); portanto parece-nos que esta situação terá ocorrido neste tratamento, sobretudo para o N Kjeldahl, N orgânico e C orgânico solúvel em água. Contudo verificou-se que a sedimentação ainda se prolongou até às 20 horas, principalmente para o P total e a matéria seca.

Quanto à dose de PAM (VTA F 94[®]) aplicada, foi empregue a dose recomenda pelo fabricante. Vanotti *et al.* (2000) obtiveram remoções de 80% e 85,2% respectivamente de azoto e fósforo orgânico pela aplicação de uma dose de 100 mg L⁻¹. Também Vanotti e Hunt (1999) obtiveram remoções dos mesmos parâmetros respectivamente em 85% e 92% pela

aplicação de 140 mg L⁻¹ PAM. Todavia é de salientar que, nestes trabalhos, a fracção líquida do chorume utilizada apresentava teores de azoto e fósforo muito inferiores (cerca de 50%), assim como de sólidos, aos da fracção líquida do chorume empregue no presente trabalho.

Em outros trabalhos realizados com aplicação de agentes flocculantes (PAM e bentonite) para a remoção de sólidos e nutrientes da fracção líquida de chorumes de bovinicultura, verificamos que as concentrações de nutrientes e MS (0,5-1,0%) nos efluentes (Henriksen *et al.*, 1998a, 1998b; Vanotti e Hunt, 1999; Converse *et al.*, 2000; Jones e Brown, 2000; Vanotti *et al.*, 2002a) são bastante inferiores aos do chorume utilizado neste trabalho (4,3% MS).

A não ocorrência de sedimentação instantânea pela aplicação de PAM parece estar relacionada com o facto do efluente utilizado neste ensaio ter teores de sólidos e nutrientes muito mais elevados que o efluente utilizado nos estudos referidos anteriormente, pelo que a sua aplicação em efluentes com estas características implica o aumento do tempo de sedimentação até às 20 horas para que ocorra remoção de materiais mais dificilmente sedimentáveis, contribuindo para uma remoção de fósforo e matéria seca da fracção sobrenadante.

Tomando em consideração os resultados estatísticos obtidos, a capacidade de remoção dos agentes flocculantes pela aplicação de PAM apresentou reduções da fracção sobrenadante de 41-46% de N Kjeldahl, 60-72% de N orgânico, 43% de P total, 71% de P solúvel em água, 9-19% de C orgânico solúvel em água e 30-40% de MS. A aplicação da bentonite conduziu a remoções de 5% de N Kjeldahl, 16% de N orgânico, 6-12% de P total e 5-12% de MS.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a PAM apresentou valores bastante mais elevados que a bentonite de remoção de azoto, fósforo, carbono orgânico solúvel em água e matéria seca da fracção sobrenadante; embora estes valores sejam inferiores aos referidos anteriormente noutros trabalhos com PAM. Por outro lado a bentonite, nas condições deste trabalho, apresentou resultados pouco promissores. De referir que os flocculantes inorgânicos como sulfato de alumínio, sais de cálcio e de ferro são bastante eficientes no processo de remoção, contudo quando aplicados em efluentes pecuários são necessárias grandes quantidades de reagentes para o tratamento e, também, geram elevadas quantidades de lamas adicionais, quando comparados com flocculantes orgânicos (Loehr, 1973; Sievers *et al.*, 1994; Vanotti e Hunt, 1999).

Parece-nos que o facto de termos utilizado um efluente tão carregado teve efeito na capacidade de remoção dos agentes flocculantes em estudo, todavia este cenário possibilita a compreensão dos seus efeitos numa situação à escala real.

Por último, será de supor que a utilização de PAM em efluentes bovinos com características idênticas ao utilizado neste trabalho não permite o aproveitamento das potencialidades deste agente floculante, pelo facto do efluente a tratar apresentar elevadas concentrações de sólidos e nutrientes. Não obstante, mesmo nas condições deste trabalho a PAM apresentou resultados interessantes.

Como forma de melhorar a capacidade de remoção de sólidos e nutrientes pela aplicação de PAM, nestas condições, apresentamos as seguintes considerações:

(i) redução da concentração de sólidos e nutrientes nos chorumes, pela utilização de separadores mecânicos de sólidos com maior eficiência de remoção (existem disponíveis no mercado modelos com maior eficiência que o modelo utilizado);

(ii) substituição do material da cama das vacas leiteiras (nas instalações pecuárias) por, por exemplo, tapetes de borracha. O material utilizado na exploração onde decorreu o trabalho, assim como na grande maioria das explorações da região, é a serradura que vai sendo removida dos cubículos das vacas leiteiras juntamente com as dejeções, e as quantidades utilizadas são consideráveis (cerca de 20-25 kg animal⁻¹ mês⁻¹);

(iii) estudar o efeito da aplicação de maiores doses de PAM.

3.4.3 Eficiência dos processos de pré-tratamento do chorume

No Quadro 3.7 apresentam-se os valores da remoção de N Kjeldahl, N orgânico, P total, P solúvel em água e MS do chorume bruto pela utilização, em primeiro lugar, da separação mecânica de sólidos e posteriormente da aplicação dos agentes floculantes bentonite e PAM. A selecção destes parâmetros deve-se ao facto de terem sido aqueles sobre os quais os agentes floculantes aplicados apresentaram eficiência de remoção.

De uma maneira geral verificou-se que a utilização da separação mecânica de sólidos no chorume bruto seguida da aplicação dos agentes floculantes conduziu à remoção de compostos de azoto e de fósforo e de matéria seca. Por outro lado, a tecnologia de pré-tratamento por separação mecânica seguida da aplicação de PAM apresentou valores bastante mais elevados em termos de eficiência de remoção que a tecnologia de separação mecânica seguida da aplicação de bentonite, para todos os parâmetros.

Quanto à remoção de N Kjeldahl e N orgânico (Quadro 3.7) pela separação mecânica seguida da aplicação de PAM obtiveram-se remoções mais elevadas às 4 horas de respectivamente 49% e 75%, embora para os tempos de medição 20 e 30 horas a eficiência de remoção apenas seja ligeiramente mais baixa. No caso da tecnologia de separação mecânica

seguida da aplicação de bentonite obtiveram-se remoções mais elevadas de N Kjeldahl (11%) e N orgânico (25%) às 30 horas.

Quadro 3.7

Valores de remoção de N Kjeldahl, N orgânico, P total, P solúvel em água e matéria seca do chorume bruto pela utilização da separação mecânica de sólidos seguida da aplicação dos agentes floculantes.

Tempo (horas)	Parâmetro	Chorume bruto (afluente)	Prensagem + PAM		Prensagem + bentonite	
			Efluente tratado	Eficiência de remoção† (%)	Efluente tratado	Eficiência de remoção† (%)
4	N Kjeldahl (mg kg ⁻¹)	3993	2029	49%	3563	11%
20			2237	44%		
30			2271	43%		
4	N orgânico (mg kg ⁻¹)	2775	699	75%	2291	17%
20			1000	64%		
30			879	68%		
4	P total (mg kg ⁻¹)	399	325	19%	316	21%
20			193	52%		
30			281	30%		
4	P solúvel em H ₂ O (mg kg ⁻¹)	63	22	65%		
20			15	76%		
30			39	38%		
4	Matéria seca (%)	8,6	3,0	65%	3,8	56%
20			2,6	70%		
30			2,9	66%		

† Eficiência de remoção (%) = [(concentração afluente - concentração efluente) / concentração afluente] × 100 (Vanotti e Hunt, 1999; Vanotti *et al.*, 2002a, 2002b)

Relativamente ao P total a eficiência de remoção foi mais elevada às 20 horas, cujos valores foram de 52% e 25% respectivamente para a separação mecânica seguida da aplicação de PAM e para a separação mecânica seguida da aplicação de bentonite. Quanto ao P solúvel em água a separação mecânica seguida da aplicação de bentonite não apresentou capacidade de remoção deste parâmetro, mas a separação mecânica seguida da aplicação de PAM apresentou o valor mais elevado de eficiência de remoção às 20 horas que foi de 76% (Quadro 3.7).

Quanto à remoção de matéria seca (Quadro 3.7), a separação mecânica seguida da aplicação de PAM apresentou o valor mais elevado de eficiência de remoção às 20 horas cujo valor foi de 70%, no entanto às 4 e 30 horas a remoção foi inferior em apenas cerca de 5 pontos percentuais. A separação mecânica seguida da aplicação de bentonite apresentou uma eficiência de remoção de matéria seca de 56% às 20 horas e ligeiramente inferior (4%) às 30 horas.

3.5 Conclusões

A separação mecânica do chorume bruto conduziu à eficiência de remoção pela fracção sólida obtida de 22%, 21%, 25%, 44% e 21% respectivamente para o N Kjeldahl, N orgânico, P total, P solúvel em água e matéria seca.

O agente flocculante PAM apresentou valores bastante mais elevados que o flocculante bentonite de remoção de azoto, fósforo, carbono orgânico solúvel em água e matéria seca da fracção líquida do chorume bovino.

A aplicação dos agentes flocculantes PAM e bentonite na fracção líquida de chorumes de bovinicultura, com elevadas concentrações de sólidos e nutrientes, reflectiu-se na capacidade de remoção pelos mesmos.

A aplicação de PAM conduziu à remoção da fracção sobrenadante de 41-46% de N Kjeldahl, 60-72% de N orgânico, 43% de P total, 71% de P solúvel em água, 9-19% de C orgânico solúvel em água e 30-40% de matéria seca. A aplicação da bentonite conduziu a remoções de 5% de N Kjeldahl, 16% de N orgânico, 6-12% de P total e 5-12% de matéria seca.

A tecnologia de pré-tratamento por separação mecânica de sólidos do chorume bruto seguida da aplicação do agente flocculante conduziu à remoção de compostos de azoto e de fósforo e de matéria seca. No caso da separação mecânica seguida da aplicação de PAM obtiveram-se remoções no efluente tratado de 44-49% de N Kjeldahl, 64-75% de N orgânico, 52% de P total, 76% de P solúvel em água e 70% de matéria seca. Quando o chorume bovino foi sujeito à tecnologia de pré-tratamento por separação mecânica seguida da aplicação de bentonite obtiveram-se remoções do efluente tratado de 11% de N Kjeldahl, 25% de N orgânico, 20-25% de P total e 52-56% de matéria seca.

Relativamente ao tempo óptimo para a remoção, com a tecnologia de pré-tratamento por separação mecânica seguida da aplicação do agente flocculante PAM, verificou-se que as melhores eficiências ocorreram após 4 ou 20 horas conforme os parâmetros; enquanto que com a tecnologia de pré-tratamento por separação mecânica seguida da aplicação de bentonite as melhores eficiências de remoção ocorreram às 20 ou 30 horas.

Aplicação de chorumes bovinos aos solos agrícolas: degradação de N orgânico e emissões gasosas de N₂O

4.1 Introdução

O N₂O é um gás com elevado efeito de estufa e que conduz à destruição da camada do ozono na estratosfera. Para cumprir o protocolo de Kyoto, os Países da União Europeia têm que reduzir entre 2008-2012 as emissões de gases com efeito de estufa em 8%, relativamente aos níveis emitidos em 1990.

Nos primeiros dias após a aplicação de chorumes de bovinicultura aos solos podem ocorrer elevadas emissões de N₂O (Comfort *et al.*, 1990; Clemens e Huschka, 2001). Estas emissões são originadas principalmente pelos processos de nitrificação e desnitrificação induzidos pela aplicação de chorumes aos solos agrícolas, porque contêm teores elevados de NH₄⁺ e carbono orgânico prontamente disponível (Granli e Bockman, 1994; Ellis *et al.*, 1998).

O processo de nitrificação nos solos é responsável pela conversão de NH₄⁺ em NO₃⁻, ocorrendo emissão de N₂O. O NO₃⁻ nitrificado pode ser perdido do sistema por desnitrificação, conduzindo a emissões de N₂O e N₂ (Hatch *et al.*, 2005).

A adição de elevadas quantidades de matéria orgânica facilmente degradável pode também elevar o potencial de desnitrificação de uma forma indirecta, por estimularem a respiração microbiana, acelerando o consumo de oxigénio, o que facilita o desenvolvimento de condições anaeróbias (Beauchamp *et al.*, 1989). Também pelo facto dos chorumes de bovinicultura apresentarem um teor em água de cerca de 90%, só a humidade veiculada pode induzir a emissões de N₂O, porque o teor de humidade no solo e o arejamento influenciam muito acentuadamente o processo (Bowman, 1998).

O estudo da cinética de libertação do azoto mineral e das emissões gasosas em chorumes de bovinicultura com pré-tratamento permite estabelecer práticas para a sua aplicação aos solos agrícolas, que conduzam à diminuição das perdas de azoto e maximização do seu potencial fertilizante, porque o pré-tratamento por separação mecânica e química de sólidos e nutrientes permite a obtenção de fracções sólida e líquida com composição distinta, que podem apresentar dinâmicas diferentes após a aplicação aos solos.

Neste capítulo apresentamos o trabalho experimental realizado em laboratório com os objectivos de (i) comparar a cinética de degradação do azoto orgânico e as (ii) emissões gasosas de N devido à incorporação a solos agrícolas de chorumes sujeitos ou não a processos de pré-tratamento, provenientes de explorações de bovinicultura leiteira intensiva da região do Entre Douro e Minho.

4.2 Material e métodos

O trabalho experimental decorreu entre Julho e Outubro de 2004 em laboratório, no Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro em Vila Real, onde se procedeu à definição dos tratamentos, instalação e condução de um ensaio de incubação aeróbia durante 94 dias e realização das determinações laboratoriais. No decurso do ensaio de incubação realizaram-se medições para avaliar o teor de azoto mineral no solo e as emissões gasosas de N, resultantes da aplicação de chorumes de bovinicultura com e sem pré-tratamento.

4.2.1 Caracterização e preparação do solo

O solo utilizado no ensaio corresponde à camada arável (0-20 cm) e foi recolhido numa parcela pertencente à exploração de bovinicultura leiteira intensiva, na Freguesia da Junqueira, Concelho de Vila do Conde. A parcela está situada a uma altitude aproximada de 50 metros com declive de 2-3%. No momento da recolha do solo para incubação em laboratório esta parcela estava ocupada com a cultura de milho forragem que se encontrava no estado de desenvolvimento de floração.

O solo desta parcela caracteriza-se pela sua elevada profundidade (superior a 1 m), boa drenagem interna e baixo risco de perdas por erosão. O material litológico originário destes solos é derivado essencialmente de granitos.

Este tipo de solo pertence predominantemente à subunidade taxonómica regossolos úmbricos espessos (RGuo) (FAO/UNESCO, 1988), mas devido à elevada influência antrópica também podem coexistir antrossolos.

Segundo Agroconsultores/Geometral (1995) o tipo de solos predominante na parcela onde foram recolhidos caracteriza-se como sendo constituído por materiais não consolidados não tendo outro horizonte de diagnóstico além de um A úmbrico (i.e., escuro, rico em matéria orgânica, ácido e com agregação grumosa ou granulosa), com 25-60 cm de espessura, franco-arenoso ou arenoso franco; horizonte C constituído por material resultante da alteração e desagregação da rocha subjacente; rocha dura e contígua (R) a profundidade superior a 50 cm.

Efectuou-se no início da realização do ensaio a determinação da composição granulométrica e dos parâmetros da análise de rotina da camada de solo até 20 cm de profundidade, cujos resultados se apresentam nos Quadros 4.1 e 4.2.

Quadro 4.1

Valores médios da análise granulométrica do solo da camada arável (0-20 cm).

Terra fina (< 2 mm) (% em peso)	76,2
Areia grossa†	27,2
Areia fina†	44,9
Limo†	21,4
Argila†	6,5
Densidade aparente‡	1,15
Classe de textura	Franco-arenosa

† % em peso na terra fina

‡ determinada pelo método de Keen-Raczovski (10 repetições)

Quadro 4.2

Valores médios da análise de rotina do solo da camada arável (0-20 cm).

MO (%)	2,5
pH H ₂ O	5,8
pH KCl	5,1
P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)†	117
K ₂ O (mg kg ⁻¹)†	157

† assimilável (método Egner-Riehm)

No laboratório o solo foi sujeito a crivagem com malha metálica de 2 mm com a finalidade de garantir uma maior homogeneidade e eliminar os resíduos vegetais de maior dimensão. Posteriormente foi determinada a quantidade de água necessária para alcançar um teor de humidade de 28% (correspondendo a 60% WFPS, percentagem de poros cheios de água), situação que favorece os processos de emissão de N₂O por nitrificação e desnitrificação

e, também, a mineralização do azoto orgânico, tendo-se realizado um ensaio para determinação da capacidade de campo (Merino *et al.*, 2001).

4.2.2 Tratamentos em ensaio e delineamento experimental

Procedeu-se à mistura dos resíduos orgânicos (chorumes) com o solo e de seguida colocaram-se as amostras em caixas de polietileno. Durante o decurso do ensaio os recipientes em polietileno onde foram colocadas as amostras foram mantidos em condições ambientais controladas, ou seja, numa câmara de crescimento à temperatura de 20 °C, na ausência de luz e com o teor de humidade do solo de 28%.

O resíduo orgânico utilizado foi chorume bovino bruto que foi sujeito a pré-tratamento, na exploração, conforme descrito no capítulo 3. Os efluentes utilizados no ensaio foram os seguintes: (i) chorume bovino bruto; (ii) fracção sólida do chorume bruto; (iii) fracção líquida do chorume bruto; (iv) fracção sedimentada após tratamento com PAM da fracção líquida do chorume bruto; (v) fracção sobrenadante após tratamento com PAM da fracção líquida do chorume bruto.

As amostras das fracções sobrenadante (cerca de 5 L) e sedimentada (cerca de 5 L) com PAM, utilizadas como tratamentos neste ensaio de incubação, foram recolhidas no final do ensaio de separação de sólidos e nutrientes. No Quadro 4.3 encontram-se as composições das diferentes fracções dos chorumes utilizadas no ensaio de incubação.

Quadro 4.3

Características do chorume bruto, fracções sólida e líquida e fracções sobrenadante e sedimentada com PAM, em ensaio.

Parâmetro	Chorume bruto	Fracção sólida†	Fracção líquida†	PAM	
				F. sedimentada	F. sobrenadante
C total (mg kg ⁻¹)	26841	81939	12375	11297	7000
N Kjeldahl (mg kg ⁻¹)	3993	4859	3755	4013	2237
C:N	7	17	3	3	3
P total (mg kg ⁻¹)	399	578	339	484	193
K total (mg kg ⁻¹)	2387	2329	2503	2286	2562
N amoniacal (mg kg ⁻¹)	1218	1006	1268	1280	1137
N nítrico (mg kg ⁻¹)	<1	<1	<1	<1	<1
P sol. H ₂ O (mg kg ⁻¹)	63	78	51	55	15
C org. sol. H ₂ O (mg kg ⁻¹)	5943	5131	6723	6687	6898
MS (%)	8,6	24,8	4,3	3,8	2,5
pH (direct/ 1:5 sólido)	8,1	8,1	7,8	7,3	8,2

† fracções do chorume bruto após separação mecânica de sólidos

A toma da amostra para análise das diferentes fracções do chorume foi realizada em termos mássicos e não em termos volumétricos, pelo que o teor de nutrientes vem expresso em mg kg⁻¹ de efluente.

Por outro lado, foram determinadas as quantidades das diferentes fracções do chorume a incorporar aos solos (em volume) de maneira a obter uma dose em campo equivalente a 120 kg N Kjeldahl ha⁻¹ considerando uma profundidade de 10 cm.

No Quadro 4.4 encontram-se os teores aplicados de azoto e carbono aos tratamentos em ensaio.

Quadro 4.4

Quantidades (mg kg⁻¹ solo seco⁻¹) das diferentes formas de N e C aplicadas pelos chorumes com e sem pré-tratamento.

Tratamento	N Kjeldahl	N orgânico	N amoniacal	C orgânico solúvel	C total
Chorume bruto	126,2	87,7	38,5	187,8	848,1
Fracção sólida†	153,5	121,8	31,8	162,1	2588,0
Fracção líquida†	118,7	78,6	40,0	212,5	391,7
PAM - F. sedimentada	126,8	86,4	40,5	211,3	357,6
PAM - F. sobrenadante	70,7	34,8	35,9	218,0	221,3

† fracções do chorume bruto após separação mecânica de sólidos

Obtiveram-se 6 tratamentos, resultando da combinação dos cinco tipos de resíduos orgânicos e a testemunha (solo sem adição de resíduo orgânico) (Quadro 4.5).

No delineamento experimental foi utilizado um desenho em factorial com 5 repetições.

Quadro 4.5

Tratamentos em ensaio.

Tratamento	Designação
Solo sem resíduo (testemunha)	T0
Solo + chorume bruto	T1
Solo + fracção sólida do chorume	T2
Solo + fracção líquida do chorume	T3
Solo + fracção sedimentada (com PAM)	T4
Solo + fracção sobrenadante (com PAM)	T5

4.2.3 Condução do ensaio

As combinações dos tratamentos em ensaio (solo + resíduo orgânico) foram sujeitas a incubação durante 94 dias (o período de incubação decorreu de 28 de Julho a 31 de Outubro

de 2004). Durante este período foram realizadas medições às emissões de N₂O, empregando-se diferentes concentrações de acetileno de forma a identificar a proveniência dessas mesmas emissões (Ryden *et al.*, 1987) e ao teor de azoto mineral (Standford e Smith, 1972).

Durante o período de incubação foram realizadas 12 medições, para determinação das emissões de N₂O nos tratamentos, correspondendo aos tempos 1, 2, 4, 5, 9, 13, 16, 22, 35, 49, 73 e 94 dias.

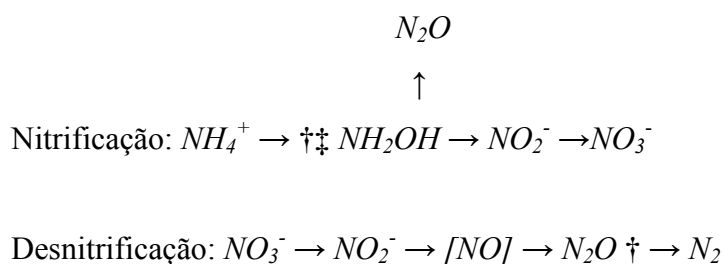
Para a medição das emissões de N₂O nos tratamentos, foram recolhidas periodicamente amostras às caixas de polietileno (que se encontravam em incubação) que foram colocadas noutras caixas herméticas de polietileno (1,8 L) para incubação nas mesmas condições ambientais.

Em cada medição e para cada tratamento e repetição, foram realizadas 3 tipos de incubações, ou seja:

- (i) na ausência de acetileno (C₂H₂) (testemunha),
- (ii) com acetileno a 0,01%,
- (iii) com acetileno a 2%.

Para isso, foram utilizadas caixas herméticas (1,8 L) de polietileno com septos, sendo colocados em cada uma 200 g da mistura (solo + resíduo orgânico).

As reacções implicadas no processo de perdas gasosas de azoto e os pontos em que o acetileno inibe estas reacções (Mosier e Klemetsson, 1994; Ellis *et al.*, 1998; Merino *et al.*, 2001) são as seguintes:



Onde:

- † inibido com acetileno a 1-10%
- ‡ inibido com acetileno a 0,01-0,1%

A utilização do acetileno permitiu identificar e determinar a proveniência das perdas gasosas de N₂O pelas seguintes razões:

(i) a incubação na ausência de acetileno permite determinar o N₂O produzido normalmente pelos processos de nitrificação e desnitrificação,

(ii) a incubação com 0,01% de acetileno permite determinar o N₂O produzido apenas por desnitrificação dado inibir a produção de N₂O por nitrificação (Ryden *et al.* 1977),

(iii) a incubação com 2% de acetileno permite determinar o total de azoto perdido pelo processo de desnitrificação (N₂O + N₂) acumulado na forma de N₂O (Ryden *et al.*, 1987; Hatch *et al.*, 1990, 1991; Trindade, 1997).

A diferença entre os valores obtidos em (i) e (ii) permitiu determinar o N₂O produzido por nitrificação. A diferença entre (iii) e (ii) permitiu determinar as perdas de N₂ com origem na desnitrificação.

A injeção de acetileno nas caixas herméticas (1,8 L) realizou-se através de uma seringa com agulha hipodérmica, e após 30 minutos da injeção retiraram-se amostras da atmosfera gasosa das caixas (tempo T₀). As caixas herméticas foram mantidas na mesma câmara de crescimento onde se encontravam as combinações dos tratamentos em ensaio.

As amostras foram incubadas durante 24 horas e após este período de tempo retiraram-se amostras (10 ml) da atmosfera gasosa das caixas herméticas (tempo T₁), recorrendo a uma seringa com agulha hipodérmica. As amostras foram armazenadas em tubos de vácuo (*Vacutainer*[®]) para posterior análise da concentração de N₂O por cromatografia de gases (Mosier e Klemmedtsson, 1994; Ellis *et al.*, 1998; Merino *et al.*, 2001). As taxas de emissão de N₂O e N₂ foram calculadas pela diferença das concentrações de N₂O nos tempos T₁ e T₀.

4.2.4 Determinações laboratoriais

4.2.4.1 Determinação do teor de azoto mineral

Durante o período de incubação foram recolhidas amostras de solo das caixas que incubaram na ausência de acetileno para a medição da evolução do teor em N mineral e determinação da taxa de mineralização. A partir da diferença entre o teor de azoto mineral (N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻) no final e início dos 94 dias de incubação determinou-se o azoto mineralizado nas amostras da mistura solo/resíduo (Standford e Smith, 1972).

Neste ensaio o azoto mineral é a soma do N-NH₄⁺ com o N-NO₃⁻ pelo que não inclui o N-NO₂⁻ pelo facto de ser uma forma existente nos solos com presença insignificante pelo que não foi determinado (Standford e Smith, 1972; Tisdale *et al.*, 1993; Quelhas dos Santos, 1996; Coutinho, comunicação pessoal).

Foram realizadas colheitas de amostras correspondentes aos 0, 5, 13, 22, 35, 49, 73 e 94 dias de incubação. As razões pelas quais se utilizaram as amostras da mistura que

incubaram em ausência de acetileno, para medição do teor de azoto mineral, devem-se ao facto do acetileno ser um potente inibidor da nitrificação conduzindo à acumulação do produto final da mineralização líquida do azoto orgânico (N-NH₄⁺) (Hatch *et al.*, 1990, 1991; Gill *et al.*, 1995; Trindade, 1997).

No mesmo dia da recolha das amostras da mistura retirou-se uma subamostra com cerca de 30 g que foi ultracongelada (-20 °C) até ao momento da realização da análise do teor de azoto mineral. A outra parte da subamostra foi sujeita a secagem em estufa, a 105 °C, durante 24 horas para a determinação do teor de humidade.

A determinação do teor de humidade foi utilizada para monitorizar, durante o ensaio, a evolução da humidade nas amostras e incluída no cálculo dos teores de N amoniacal, N nítrico (Hatch *et al.*, 1990, 1991; Trindade, 1997) e emissões de N₂O (Mosier e Klemmedtsson, 1994).

A ultracongelação (-20 °C) de amostras facilita o procedimento laboratorial e o seu efeito na medição dos teores de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻, quando comparados com amostras frescas, não é significativo desde que se efectue a análise no máximo até 4 horas após a descongelação (Esala, 1995).

Para determinar o teor de azoto mineral nas amostras, a 15 g de cada amostra adicionou-se 30 ml de KCl 2M (Mulvaney, 1996) e seguidamente agitou-se durante 1 hora para a extracção de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻. Logo após foram centrifugadas durante 10 minutos a 3000 rpm, retirando-se o sobrenadante para determinação da concentração de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ por métodos de espectrofotometria de absorção molecular em analisador automático de fluxo segmentado (Houba *et al.*, 1994). A determinação do teor de N-NH₄⁺ foi baseada na reacção de Berthelot e o teor de N-NO₃⁻ foi determinado pelo reagente de Griess-Ilosvay após redução em coluna de cádmio (Novozamsky *et al.*, 1983).

O teor de carbono total presente nas amostras das fracções dos chorumes foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular em autoanalisador de fluxo segmentado, após digestão com uma mistura de H₂SO₄ + H₂O₂ + Se (Novozamsky *et al.*, 1983).

4.2.4.2 Determinação do N₂O e perdas gasosas acumuladas

A concentração de N₂O foi determinada através de um cromatógrafo de gases (modelo DANI 86.10), provido de um detector de ⁶³Ni de captura electrónica. A presença de elevadas quantidades de acetileno nas amostras cria problemas cromatográficos, que são ultrapassados empregando um sistema de *backflush* em que se dispõem duas colunas em

paralelo (Poropack N 1,0 m x 1/8" d.i. e Poropack Q 2,0 m x 1/8" d.i. de secção, ambas com granulometria de 80/100 mesh) conectadas a uma válvula de 10 vias (Hall e Dowdell, 1981).

Este sistema permite, uma vez que o N₂O passe pela coluna de Poropack N (retarda o CO₂ e C₂H₂) mudar a válvula de posição, fazendo com que o pico do acetileno seja desviado do detector. A separação do N₂O continua na coluna de Poropack Q (responsável pela separação do ar, azoto e oxigénio do N₂O). Também foi utilizada uma pré-coluna de Drierita com 280 mm de comprimento e com a mesma secção para eliminar o vapor de água que as amostras continham (Hall e Dowdell, 1981).

O volume de injeção foi de 5 ml, a temperatura do injector, do forno e do detector foram fixadas em 110 °C, 40 °C e 323 °C respectivamente, e o fluxo do gás portador (N₂) em 40 ml min⁻¹. Entre cada 10 amostras foram injectados padrões de referência de 10 ppmv (Hall e Dowdell, 1981).

A emissão do N₂O foi calculada tendo em conta o incremento do N₂O em cada caixa, quando comparado com o valor inicial no início da incubação e atendendo aos factores que promovem a difusão do gás no corpo do solo, conforme descrito por Mosier e Klemetsson (1994).

As perdas acumuladas totais obtidas ao longo do ensaio resultaram de um somatório das emissões resultantes dos dias em que foram efectuadas medições e estimadas para o intervalo entre incubações sucessivas. Para isso foi assumido um valor médio da emissão obtida entre incubações e multiplicou-se pelo número de dias decorridos entre elas.

4.2.5 Análise estatística

Os resultados obtidos foram tratados por análise de variância utilizando um delineamento em factorial com 5 repetições, considerando como factores os tratamentos e os diferentes períodos de incubação (Little e Hills, 1978).

O método de separação das médias (*Least Significant Difference Test (LSD)*) foi utilizado para comparar as médias dos tratamentos e dos períodos de incubação, assim como para efectuar considerações sobre os resultados obtidos (Little e Hills, 1978; Snedecor e Cochran, 1980).

A significância foi estabelecida para valores de probabilidade inferiores a 5%, 1% e 0,1% considerando-se respectivamente como significativos, muito significativos e altamente significativos.

4.3 Resultados

4.3.1 Concentração de azoto mineral nos tratamentos

Os resultados da evolução da concentração de azoto nítrico (N-NO₃⁻) e amoniacal (N-NH₄⁺), medidos durante o trabalho experimental nos tratamentos são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

Na Figura 4.1a observa-se que durante o período de tempo estudado, houve diminuição do teor de azoto mineral no tratamento sem aplicação de chorume (tratamento T0). Em relação à concentração de azoto amoniacal verificou-se que os valores obtidos foram reduzidos (inferiores a 2 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹) desde o início do ensaio até aos 73 dias de incubação, tendo aumentado ligeiramente a partir desse período para valores de cerca de 4,3 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹. A concentração inicial de N-NO₃⁻ foi de cerca de 62 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹, que foi diminuindo progressivamente até aos 22 dias, onde atingiu valores constantes até ao final do ensaio, sendo a concentração mais frequente de cerca de 30 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹.

O teor de azoto amoniacal, após a aplicação do chorume bruto (tratamento T1) (Figura 4.1b), apresentou valores de concentração de cerca de 55 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ que foram diminuindo até aos 35 dias para valores entre 3,2 e 6,1 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹, que se mantiveram até ao final do ensaio. Quanto ao teor de azoto nítrico, observou-se que ocorreu diminuição abrupta da concentração inicial (cerca de 39 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹) até aos 5 dias onde atingiu valores de cerca de 17 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹, tendo-se verificado a partir desse período um aumento progressivo da concentração até ao final da incubação, onde atingiu valores de cerca de 57 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹.

Após a aplicação da fracção sólida do chorume (tratamento T2) (Figura 4.1c), o teor de azoto amoniacal apresentou uma diminuição até aos 13 dias, que correspondeu a uma variação da concentração inicial de 38 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ para 16 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹. Posteriormente, os teores desta forma mineral diminuíram para cerca de metade e a partir dos 35 dias mantiveram-se aproximadamente constantes até ao final do ensaio. Quanto ao teor de azoto nítrico verificou-se uma diminuição bastante acentuada nos primeiros 5 dias de incubação que correspondeu a uma variação da concentração inicial de 54 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ para 12 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹. De seguida houve aumento da concentração até cerca de 21 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ aos 13 dias e posterior diminuição até aos 49 dias (cerca de 12 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹), e novamente aumento da concentração até ao final do ensaio, onde foram atingidas concentrações de cerca de 23 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹.

Relativamente ao tratamento onde se procedeu à aplicação da fracção líquida do chorume bruto (tratamento T3), o teor de azoto amoniacal apresentou valores de concentração inicial de cerca de 58 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ que foram diminuindo até aos 49 dias para valores inferiores a 5 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹, que se mantiveram até ao final do ensaio (Figura 4.2a). Quanto ao teor de azoto nítrico verificou-se que a concentração inicial de cerca de 43 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ diminuiu abruptamente ao final de 5 dias para cerca de 7 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹. A partir deste período observou-se um aumento da concentração, cujos valores variaram entre 25 e 45 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹, excepto na medição aos 35 dias em que atingiu um teor de 19 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹.

Na Figura 4.2b observa-se que a concentração inicial do teor de azoto amoniacal, após a aplicação da fracção sedimentada com PAM da fracção líquida do chorume (tratamento T4), foi 60 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ tendo diminuído constantemente até aos 49 dias, após o que atingiu teores entre 1,5 e 4,7 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ até ao final do ensaio. O teor de azoto nítrico apresentou uma diminuição da concentração inicial (51 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹) aos 35 dias onde se verificou um teor mínimo de 29 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹. A partir deste período ocorreu um aumento da concentração até ao final do ensaio, atingindo a concentração de 67 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹.

Após a aplicação da fracção sobrenadante com PAM da fracção líquida do chorume (tratamento T5), o teor de azoto amoniacal apresentou um valor de cerca de 66 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹. Posteriormente ocorreu diminuição progressiva da concentração até aos 49 dias após o que atingiu teores entre 2,7 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ e 4,5 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ até ao final do ensaio. Relativamente ao azoto nítrico verificou-se que a concentração inicial de 45 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ diminuiu abruptamente ao final de 5 dias para cerca de 5 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹. A partir desse período observou-se um aumento progressivo da concentração, tendo atingido no fim do ensaio o teor de 71 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ (Figura 4.2c).

A análise de variância ao teor de azoto amoniacal revelou diferenças altamente significativas (P<0,001) para os tratamentos, período de incubação e a sua interacção (Quadro B2.1, Anexo 2). Pelo método de separação das médias (LSD) obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas (P<0,05) para os tratamentos aos 94 dias de incubação: (i) T2, (ii) T1, (iii) T4 = T3 = T0 = T5 (Quadro B2.2, Anexo 2).

Relativamente ao teor de azoto nítrico, a análise de variância realizada apresentou diferenças altamente significativas (P<0,001) para os tratamentos, período de incubação e a sua interacção (Quadro B2.3, Anexo 2). Pelo método de separação das médias (LSD) sobre os valores médios durante o período de incubação obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas (P<0,05) para os tratamentos aos 94 dias de incubação: (i) T5 = T4, (ii) T4 = T1, (iii) T3 e (iv) T0 = T2 (Quadro B2.4, Anexo 2).

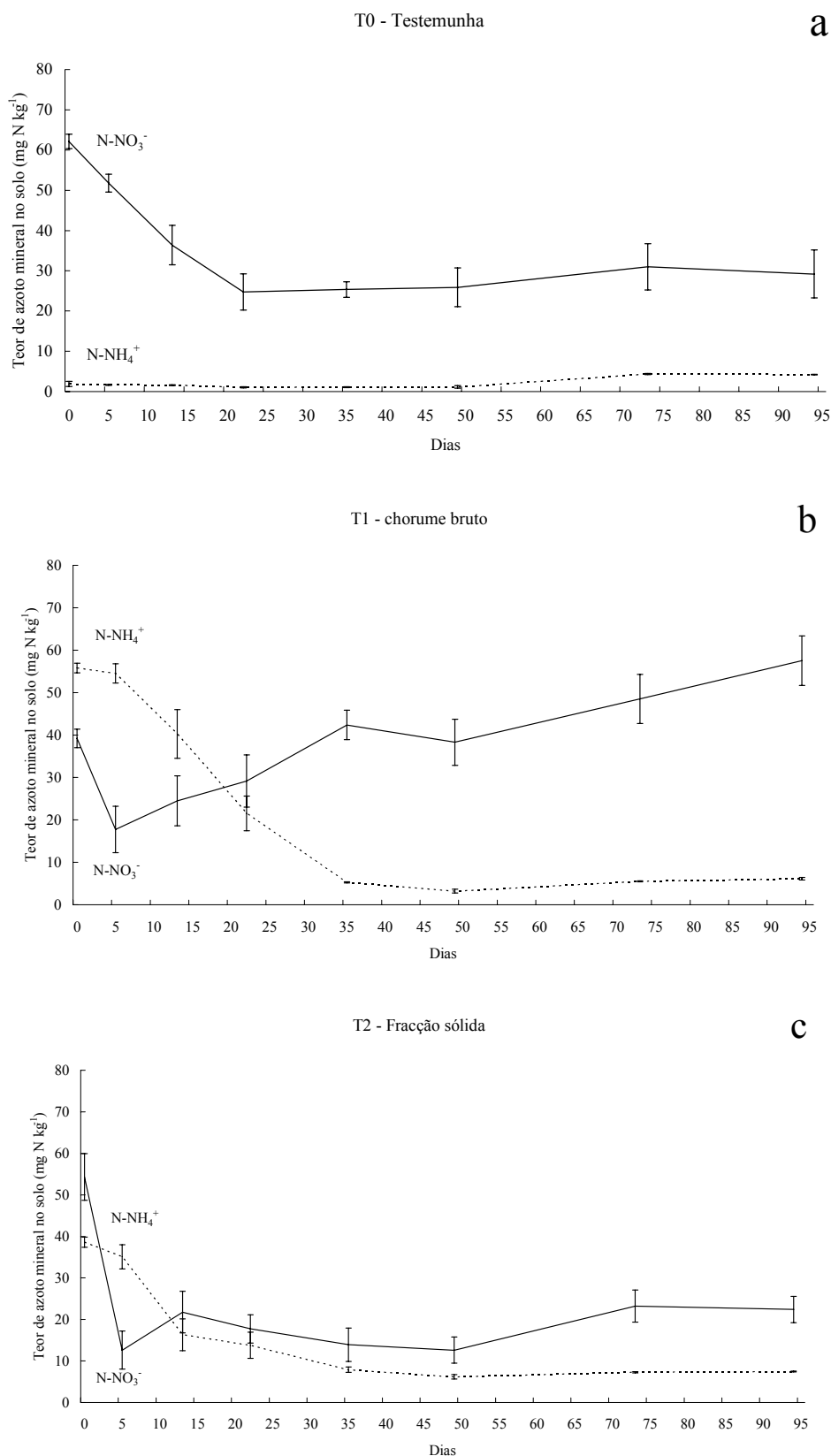


Figura 4.1

Valores médios da evolução da concentração de azoto nítrico (N-NO₃⁻) e amoniacal (N-NH₄⁺) observados nos tratamentos T0 (a), T1 (b) e T2 (c) durante a realização do ensaio. As barras verticais representam o erro padrão da média (graus de liberdade = 4).

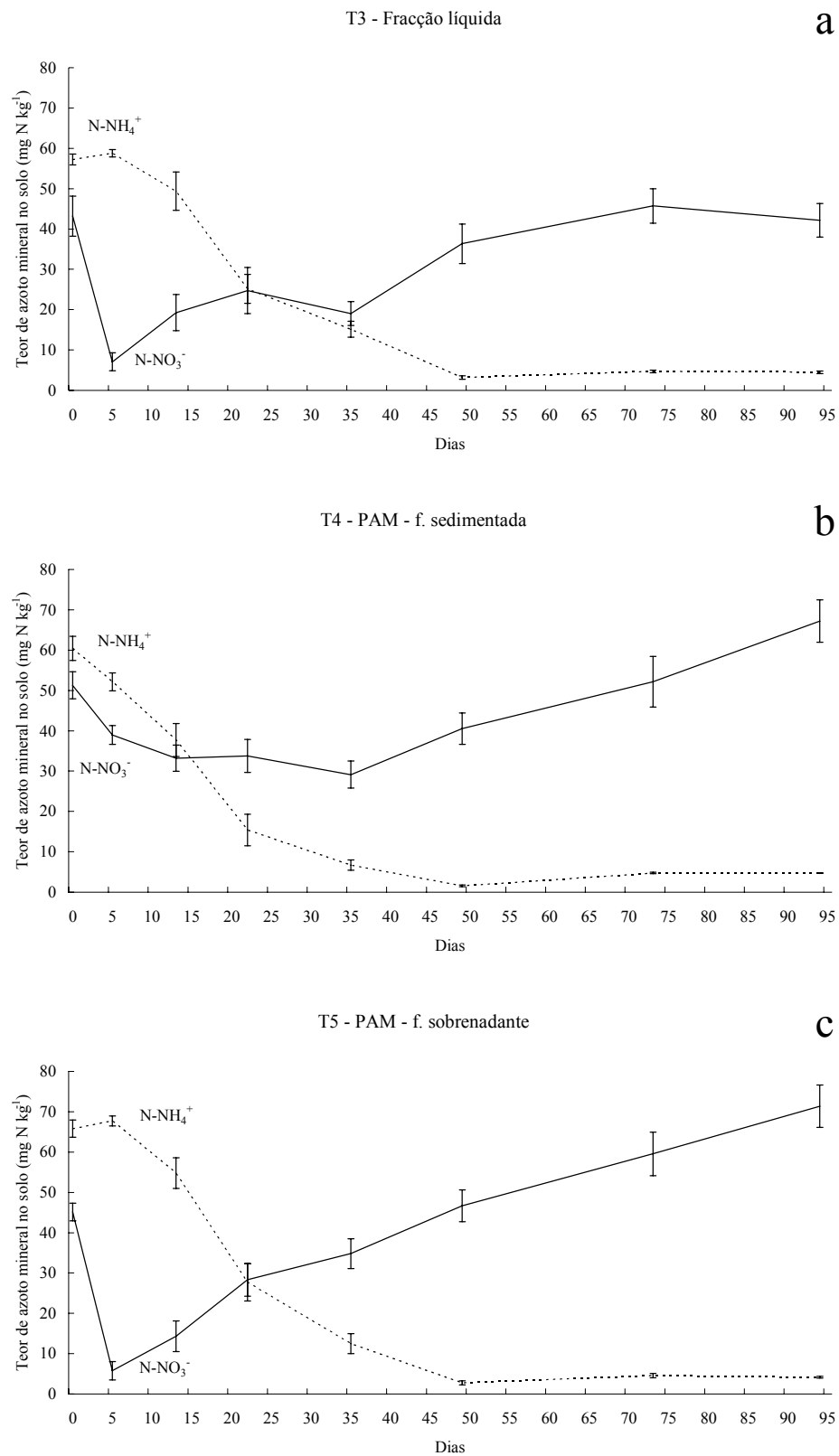


Figura 4.2

Valores médios da evolução da concentração de azoto nítrico (N-NO₃⁻) e amoniacal (N-NH₄⁺) observados nos tratamentos T3 (a), T4 (b) e T5 (c) durante a realização do ensaio. As barras verticais representam o erro padrão da média (graus de liberdade = 4).

4.3.2 Perdas gasosas de azoto por nitrificação e desnitrificação

Os resultados das emissões diárias de N₂O total a partir dos tratamentos em ensaio encontram-se na Figura 4.3 para os dias em que se efectuaram as determinações.

Quanto à evolução das emissões diárias de N₂O total (emitido por nitrificação e desnitrificação), a aplicação de chorumes de bovinicultura com e sem pré-tratamento conduziu a um acréscimo elevado das emissões nos primeiros 4 dias após a aplicação dos tratamentos (Figura 4.3). De referir que, um dia após a aplicação dos chorumes, as emissões de N₂O total obtidas relativamente à testemunha (T0) foram incrementadas em +849,8 µg N-N₂O kg⁻¹ dia⁻¹ no chorume bruto, +883,0 µg N-N₂O kg⁻¹ dia⁻¹ na fracção sólida, +875,8 µg N-N₂O kg⁻¹ dia⁻¹ na fracção líquida, +976,1 µg N-N₂O kg⁻¹ dia⁻¹ na fracção sedimentada com PAM e +927,9 µg N-N₂O kg⁻¹ dia⁻¹ na fracção sobrenadante com PAM.

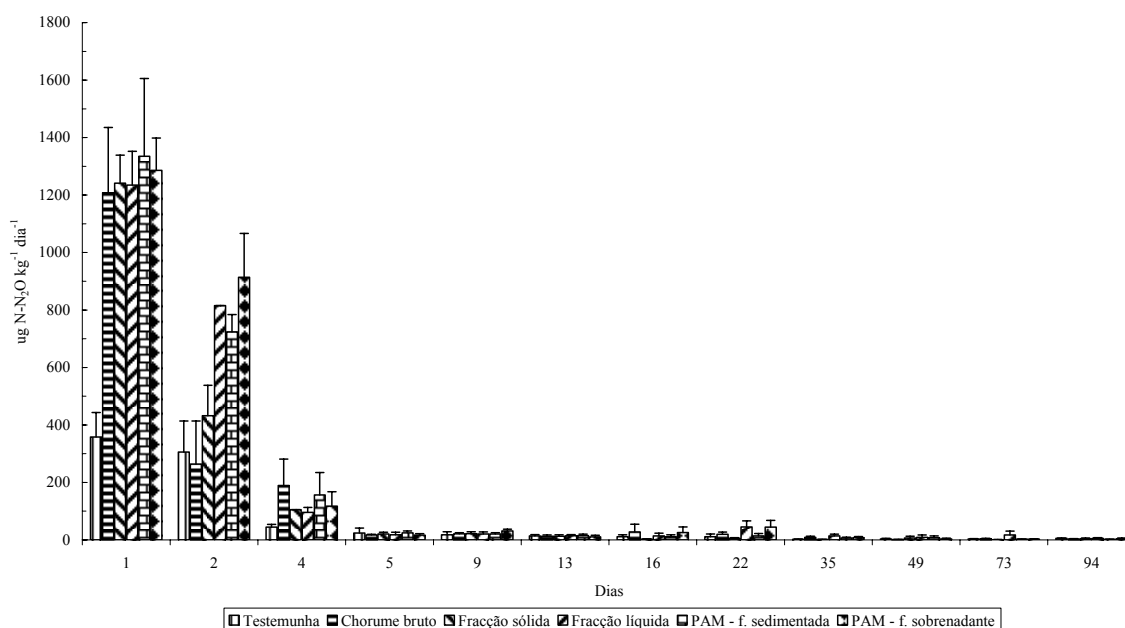


Figura 4.3

Valores médios da evolução das emissões diárias de N₂O total a partir dos tratamentos durante a realização do ensaio. As barras verticais representam o erro padrão da média (graus de liberdade = 4).

A análise de variância aos valores de emissões diárias de N₂O total revelou diferenças significativas ($P < 0,05$) para os tratamentos, diferenças altamente significativas ($P < 0,001$) para o período de incubação e diferenças muito significativas ($P < 0,01$) para a interacção (Quadro B2.5, Anexo 2). Pelo método de separação das médias (LSD) obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$), para os tratamentos: (i) T5 =

T4 = T3, (ii) T4 = T3 = T2, (iii) T1 e (iv) T0 (Quadro B2.6, Anexo 2) e os períodos de incubação (i) 1.º dia, (ii) 2.º dia, (iii) 4.º dia e (iv) 5.º dia = 9.º dia = 13.º dia = 16.º dia = 22.º dia = 35.º dia = 49.º dia = 73.º dia = 94.º dia (Quadro B2.7, Anexo 2).

Na Figura 4.4 encontram-se os valores médios das perdas gasosas totais (N₂O + N₂) acumuladas durante os 94 dias, as obtidas na forma de N₂O total, N₂, e a origem do N₂O emitido (nitrificação e desnitrificação) a partir dos tratamentos em ensaio.

Relativamente às emissões acumuladas totais durante os 94 dias de ensaio (Figura 4.4), verificou-se que as perdas de N₂O por nitrificação foram praticamente nulas, pelo que ocorreram principalmente pelo processo de desnitrificação sendo obtidos como produto final N₂O e N₂. Quanto às perdas gasosas totais (N₂O + N₂ total) nos tratamentos, verificou-se que a aplicação de efluente conduziu a um acréscimo nas perdas obtidas na testemunha de +4913,4 µg N kg⁻¹ no chorume bruto, +4426,8 µg N kg⁻¹ na fracção sólida, +4443,7 µg N kg⁻¹ na fracção líquida, +5278,8 µg N kg⁻¹ na fracção sedimentada com PAM e +2461,6 µg N kg⁻¹ na fracção sobrenadante com PAM.

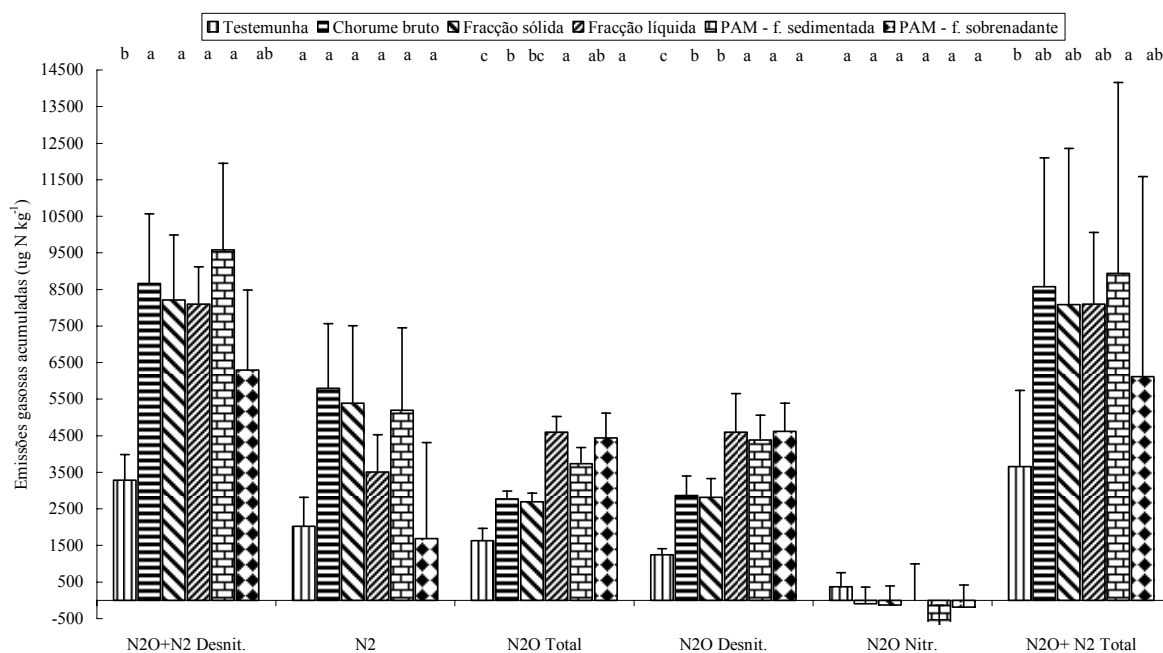


Figura 4.4

Valores médios da evolução das emissões acumuladas totais na forma de N₂O e N₂ (total, e com origem na desnitrificação e na nitrificação) a partir dos tratamentos durante a realização do ensaio. As barras verticais representam o erro padrão da média (graus de liberdade = 4). Para a mesma forma de emissão, colunas com valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05), segundo o método de separação das médias (LSD).

As perdas gasosas totais (PGT) provenientes da nitrificação e desnitrificação (tanto na forma de N₂ como de N₂O), tendo em conta o N Kjeldahl veiculado pela aplicação dos chorumes (Quadro 4.4), [ou seja, calculando a % de N Kjeldahl perdido por nitrificação e desnitrificação = (PGT de cada tratamento - PGT do tratamento testemunha) / N Kjeldahl aplicado em cada tratamento) × 100], representaram perdas de 3,9%, 2,9%, 3,7%, 4,2% e 3,5%, respectivamente, no tratamento com chorume bruto, fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante do N Kjeldahl incorporado pelos chorumes.

No Quadro 4.6 apresentam-se os valores de razão C orgânico solúvel em água/C total e de razão entre o N₂O/N₂ proveniente da desnitrificação do total de azoto emitido. Comparando com os restantes tratamentos em ensaio, a proporção de N₂O emitida foi mais elevada na fracção sobrenadante com PAM (T5) onde a proporção de C orgânico solúvel em água também foi elevada.

Quadro 4.6

Razões C orgânico solúvel em água/C total e N₂O/N₂ com origem na desnitrificação a partir dos tratamentos em ensaio.

Tratamento	C org. sol. H ₂ O/C total	N ₂ O/N ₂
Chorume bruto (T1)	0,22	0,49
Fracção sólida (T2)	0,06	0,52
Fracção líquida (T3)	0,54	1,31
PAM-f. sedimentada (T4)	0,59	0,84
PAM-f. sobrenadante (T5)	0,99	2,75

4.3.3 Mineralização-imobilização de azoto a partir dos chorumes

Na Figura 4.5 encontram-se os valores médios da variação acumulada do azoto mineral decorrente da adição dos chorumes (tendo em consideração as perdas gasosas e efectuada a subtracção da concentração de N mineral inicial), nos tratamentos no decurso do período de incubação.

Aparentemente, verificou-se que em todos os tratamentos ocorreu imobilização do azoto mineral incluindo a testemunha, sendo para este mais baixa que nos restantes tratamentos. Por outro lado, nos tratamentos com aplicação de chorumes, observou-se imobilização de azoto mineral até aos 35 dias no caso dos tratamentos fracção líquida, PAM - fracção sobrenadante e PAM - fracção sedimentada, e até aos 49 dias para o chorume bruto e fracção sólida. A partir destes períodos, respectivamente, ocorreu aumento do teor de N mineral, que representa menor mineralização líquida (Figura 4.5).

A análise de variância à concentração de azoto mineral revelou diferenças altamente significativas ($P < 0,001$) para os tratamentos, período de incubação, enquanto que a sua interacção apresentou diferenças significativas ($P < 0,05$) (Quadro B2.14, Anexo 2). Pelo método de separação das médias (LSD) obtiveram-se os seguintes grupos que não apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$) para os tratamentos aos 94 dias de incubação: (i) T0 = T1 = T5 = T4 e (ii) T3 = T2 (Quadro B2.15, Anexo 2).

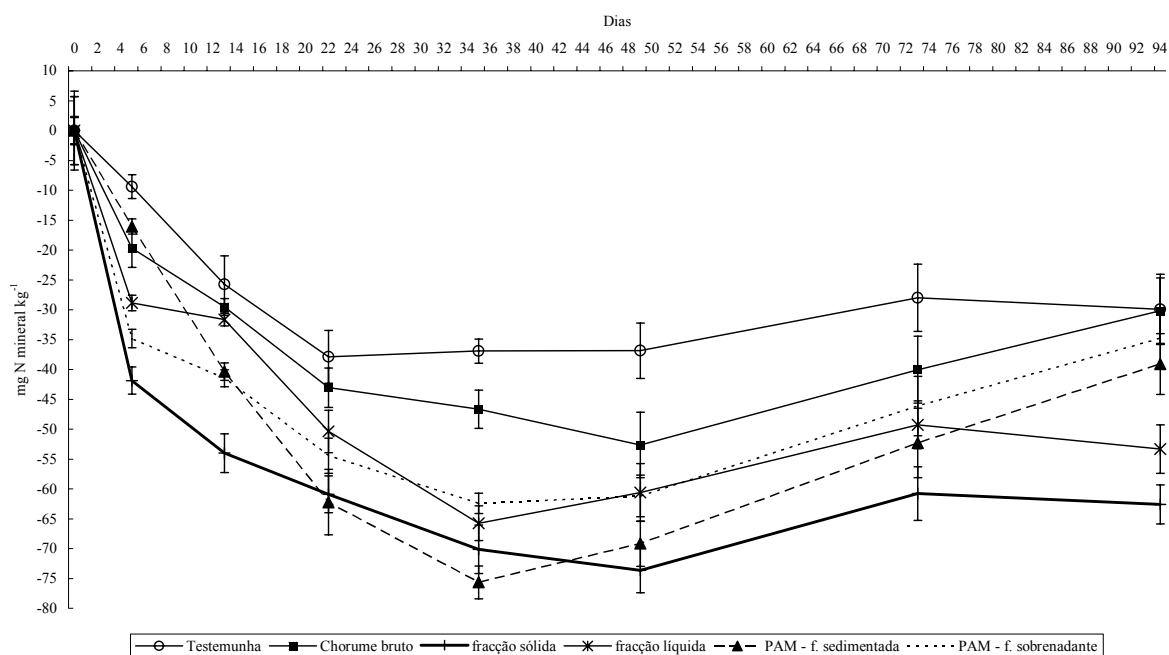


Figura 4.5

Valores médios da variação acumulada do teor de azoto mineral observados nos tratamentos durante a realização do ensaio. As barras verticais representam o erro padrão da média (graus de liberdade = 4).

No Quadro 4.7 encontram-se os valores de N mineral ($N-NH_4^+ + N-NO_3^-$) no início e final do ensaio e o N mineral libertado pelos chorumes durante o ensaio (incluindo as perdas gasosas e efectuada a diferença do valor da testemunha) expresso em valor absoluto e %N veiculado por cada tipo de chorume.

Na testemunha, onde não se aplicou qualquer material orgânico, ocorreu redução do teor de N mineral em $-26,9 \text{ mg N kg}^{-1} \text{ solo seco}^{-1}$, incluindo as perdas gasosas, representando a ocorrência de imobilização neste tratamento.

Considerando o valor de imobilização ocorrido na testemunha como a contribuição do N orgânico do solo e subtraindo-o aos restantes tratamentos (com aplicação de efluentes), no final do ensaio obteve-se a mineralização líquida de $4,2 \text{ mg N kg}^{-1} \text{ solo seco}^{-1}$ no tratamento com chorume bruto. Imobilização líquida de $-28,1$, $-18,8$, $-4,0$ e $-2,4 \text{ mg N kg}^{-1} \text{ solo seco}^{-1}$, respectivamente, no tratamento com fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante.

Quadro 4.7

Libertação de N incorporado pelos chorumes (mg kg⁻¹ solo seco⁻¹) referente à testemunha (N mineralizado-imobilizado) e em % relativo ao N orgânico (%N mineralizado-imobilizado) após 94 dias de ensaio, incluindo as perdas gasosas (N₂O + N₂ total) e as variações do azoto mineral (N min).

Tratamento	N min inicial (1)	N min final (2)	N ₂ O+N ₂ total (3)	2-1+3	N mineralizado-imobilizado	N orgânico aplicado	%N mineralizado-imobilizado
Chorume bruto (T1)	95,0	63,7	8,6	-22,7	4,2	87,7	4,8
Fracção sólida (T2)	92,9	29,8	8,1	-55,0	-28,1	121,8	-23,1
Fracção líquida (T3)	100,4	46,6	8,1	-45,7	-18,8	78,6	-23,9
PAM-f.sedimentada (T4)	111,7	71,9	8,9	-30,9	-4,0	86,4	-4,6
PAM-f.sobrenadante (T5)	110,9	75,5	6,1	-29,3	-2,4	34,8	-6,9
Testemunha (T0)	64,0	33,4	3,7	-26,9			

Em termos percentuais, representa que foi recuperado 4,8% do N orgânico veiculado pelo chorume bruto e ocorreu imobilização de -23,1%, -23,9%, -4,6% e -6,9%, respectivamente, no tratamento com incorporação da fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante.

4.4 Discussão

4.4.1 Efeito da aplicação de chorumes com e sem pré-tratamento sobre o teor de N mineral e as perdas gasosas de azoto por nitrificação e desnitrificação

As diferenças entre os tratamentos nas quantidades de N Kjeldahl aplicados deveram-se ao facto da dose em campo (equivalente a 120 kg N Kjeldahl ha⁻¹) ter sido definida, com base no teor médio de N Kjeldahl presente em chorumes bovinos da região.

O teor de azoto nítrico do solo utilizado no ensaio de incubação apresentou-se bastante elevado (cerca de 62 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹), como se pode observar na Figura 4.1a, que corresponde à testemunha. Justifica-se por termos utilizado um solo fertilizado segundo as práticas culturais da região (fertilização mineral e aplicação de chorume bruto à sementeira) de uma parcela agrícola onde decorria o cultivo de milho forragem. A utilização do solo nestas condições também permite observar o efeito da aplicação das fracções líquidas de chorume para potencial fertirrigação.

Na testemunha verificou-se que o teor de azoto nítrico diminuiu até aos 22 dias de incubação (Figura 4.1a), sendo atribuída esta redução às perdas de N por desnitrificação

sobretudo nos primeiros 4 dias (Figuras 4.3 e 4.4) e ao processo de imobilização que se verificou no decurso do ensaio.

Tem sido observado que a utilização de solos perturbados em incubações, conduz à presença de raízes cortadas, que não ficando retidos na crivagem sofreram decomposição (Hatch *et al.*, 1990). Os raízes, e também exsudações radiculares das plantas presentes, têm uma razão C:N elevada, pelo que a sua decomposição a curto prazo provoca imobilização líquida (Ross *et al.*, 1985; Trindade, 1997), situação que nos parece ter ocorrido para as condições do ensaio.

A aplicação de chorumes conduziu ao aumento do teor de azoto amoniacal. Os teores iniciais obtidos após a aplicação dos chorumes nos tratamentos foram reduzidos para valores de cerca de 7 mg N-NH₄⁺ kg⁻¹ ao fim de 35 dias (Figuras 4.1 e 4.2). A redução dos teores de azoto amoniacal pode dever-se aos processos de emissão de NH₃, à nitrificação e à imobilização (Haynes, 1986). Os resultados obtidos demonstram que as emissões de N₂O por nitrificação são praticamente nulas (Figura 4.4).

Também, se verificou que nos primeiros 13 dias, em todos os tratamentos com aplicação de chorume e/ou as fracções separadas, ocorreu redução simultânea do teor de azoto nítrico que, por um lado, revelou a presença de elevada imobilização de N-NH₄⁺ nesse período, e nitrificação a partir desse ponto até ao final do ensaio (Figuras 4.1 e 4.2). De salientar que, para Ragab *et al.* (1994), quando ocorre imobilização de azoto mineral os microrganismos mostram preferência pela forma amoniacal do azoto.

O facto das emissões de N₂O por nitrificação serem praticamente nulas é difícil de explicar, porque ocorreu elevada redução de N-NH₄⁺, particularmente nos primeiros 13 dias, e, também, porque os nossos resultados diferem dos resultados obtidos (em condições idênticas) por Merino *et al.* (2001) pelo facto de nesses trabalhos desenvolvidos a aplicação de chorumes bovinos ter conduzido maioritariamente a perdas por nitrificação, enquanto que a aplicação ao solo só de azoto mineral conduziu maioritariamente a perdas por desnitrificação.

Contudo, Ellis *et al.* (1998), em ensaios idênticos, verificaram que as perdas por desnitrificação são bastante mais elevadas que as perdas de N₂O por nitrificação, referindo que o N₂ formado representa uma porção significativa das perdas gasosas devidas à aplicação de chorumes de bovinicultura.

Também Clemens e Huschka (2001) verificaram que as emissões de N₂O são devidas predominantemente ao processo de desnitrificação, encontrando-se relacionadas não com o *input* de N-NH₄⁺, mas com o *input* de carbono orgânico prontamente disponível e a presença de N-NO₃⁻ que é utilizado para a oxidação de substâncias orgânicas, induzindo as emissões de N₂O.

A aplicação de chorumes de bovinicultura com e sem pré-tratamento conduziu a um acréscimo elevado das emissões nos primeiros 4 dias após a sua aplicação, sendo essas emissões bastante mais elevadas nos primeiros 2 dias (Figura 4.3). Ellis *et al.* (1998), em ensaios após a aplicação de chorumes de bovinicultura, obtiveram perdas bastante elevadas por desnitrificação nos primeiros 5 dias.

Por outro lado, o teor de azoto nítrico nos mesmos tratamentos reduziu-se abruptamente nesse mesmo período (Figuras 4.1b, 4.1c e 4.2), porque as perdas durante os 94 dias de incubação ocorreram quase exclusivamente pelo processo de desnitrificação (Figura 4.4), representando nos primeiros 5 dias (N₂O + N₂ total) de 39,7%, 47,4%, 71,7%, 51,6% e 43% das perdas gasosas totais, respectivamente, no chorume bruto, fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante. No tratamento testemunha, durante o mesmo período de tempo aquelas perdas gasosas representaram 34,2% das perdas gasosas totais nos 94 dias de incubação.

Comparando os tratamentos quanto às emissões gasosas acumuladas, obtiveram-se diferenças altamente significativas ($P < 0,001$) para o N₂O total e o N₂O por desnitrificação (Quadros B2.12 e B2.13, Anexo 2). Por outro lado, verificou-se que nos tratamentos onde ocorreram maiores *inputs* de carbono orgânico solúvel em água (que representa o carbono prontamente disponível) e também que apresentaram menor percentagem de matéria seca (Quadro 4.4) ocorreram maiores perdas gasosas do N Kjeldahl incorporado pelos chorumes.

Weier e MacRae (1993) referem que acréscimos do teor de C total podem conduzir ao aumento da desnitrificação, contudo são vários os autores que apontam para que mais que o C total, o C prontamente disponível na forma de ácidos voláteis é o que pode ter uma maior relação com as perdas por desnitrificação (Beauchamp *et al.*, 1989; Paul e Beauchamp, 1989; Misselbrook *et al.*, 1998).

Desta forma se percebe o facto da fracção sólida apresentar menores emissões (2,9%), a fracção sedimentada com PAM ser o tratamento com emissões (4,2%) mais elevadas, que foram derivadas da dose de N Kjeldahl incorporado pelos chorumes em cada um dos tratamentos em ensaio; o chorume bruto apresentar emissões (3,9%) superiores ao primeiro e inferiores ao segundo, a fracção líquida apresentar emissões (3,7%) inferiores à fracção sólida e superiores à fracção sedimentada com PAM, e a fracção sobrenadante com PAM apresentar emissões (3,5%) inferiores à fracção líquida.

Um aspecto importante relativo ao impacte ambiental da desnitrificação está relacionado com a razão N₂O/N₂ do total de azoto emitido. A proporção de N₂O emitida tende a ser superior quando se verificam as seguintes situações: valores mais reduzidos de pH do solo, aumento da concentração de nitratos, redução da disponibilidade de compostos

carbonados degradáveis (carbono orgânico prontamente disponível), diminuição da temperatura do solo e redução das condições de anaerobiose (Whitehead, 1995).

A fracção sólida obtida por separação mecânica apresentou uma razão baixa de C orgânico solúvel em água/C total (0,06), na qual a disponibilidade de carbono orgânico prontamente disponível é reduzida, enquanto que na fracção líquida obtida a disponibilidade de carbono orgânico foi superior (razão C orgânico solúvel em água/C total = 0,54). Esta disponibilidade de carbono orgânico reflectiu-se na proporção de N₂O emitida em cada uma das fracções obtidas porque a fracção sólida apresentou uma proporção mais baixa de N₂O emitida (razão N₂O/N₂ = 0,52) que a fracção líquida (razão N₂O/N₂ = 1,31).

As fracções sedimentada e sobrenadante resultantes da aplicação do agente floculante PAM apresentaram uma relação idêntica entre a razão C orgânico solúvel em água/C total e a razão N₂O/N₂ à verificada nas fracções sólida e líquida, ou seja, a proporção de N₂O emitida pela fracção sobrenadante foi superior (razão N₂O/N₂ = 2,75) à proporção de N₂O emitida pela fracção sedimentada (razão N₂O/N₂ = 0,84) que parece estar relacionada com a presença de uma proporção mais elevada de carbono orgânico prontamente disponível na fracção sobrenadante (Quadro 4.6).

Os processos de pré-tratamento que conduziram à redução das emissões gasosas totais, após a aplicação aos solos, comparativamente ao chorume bruto, foram: (i) fracção sólida em 25,6%; (ii) fracção líquida em 5,1%; e (iii) fracção sobrenadante com PAM em 10,3%.

Todavia, parece-nos que seria de esperar maiores reduções das emissões gasosas a partir da fracção sobrenadante com PAM, devido à elevada remoção de sólidos e nutrientes que é esperada pela utilização deste agente floculante (Vanotti *et al.*, 2002a), atribuindo-se esta diferença ao facto da redução na concentração do sobrenadante não ter sido a teoricamente esperada (conforme descrito no capítulo 3) e também à elevada proporção de carbono orgânico solúvel em água.

Os processos de pré-tratamento, a que foram sujeitas as diferentes fracções dos chorumes, apresentaram efeito na redução das emissões de N₂O total. É de referir que para uma diminuição das emissões mais efectiva, quando se procede à aplicação dos chorumes aos solos, vários trabalhos têm demonstrado o efeito positivo da aplicação de inibidores de nitrificação (Pain *et al.*, 1990; Pain *et al.*, 1994; McTaggart *et al.*, 1997; Dittert *et al.*, 2001; Hatch *et al.*, 2005). Por exemplo, Merino *et al.* (2001) obtiveram uma redução na produção de N₂O de 78,6% pelo processo de desnitrificação através da incorporação de DCD ao chorume de bovinicultura e também, Pain *et al.* (1990) obtiveram uma redução em 70% nas perdas gasosas totais (N₂O + N₂) por desnitrificação.

Por outro lado, Clemens e Huschka (2001), em ensaios laboratoriais obtiveram reduções de 39,7% nas emissões de N₂O por desnitrificação quando o chorume de bovinicultura é previamente sujeito a digestão anaeróbia porque este processo conduziu à alteração das populações microbianas, influenciando desta forma a actividade microbiana no solo, responsável pelas emissões de N₂O após a aplicação do chorume digerido.

4.4.2 Mineralização-imobilização de azoto do solo após aplicação dos chorumes

Vários trabalhos (Trindade, 1997; Lopes, 1999; Pereira, 2000) têm demonstrado que a aplicação de chorume de bovinicultura ao solo, nas condições do Entre Douro e Minho, conduz a disponibilizações de azoto mineral pelo processo de mineralização líquida do azoto orgânico elevadas e constantes, certamente pela elevada proporção de *pools* orgânicos facilmente degradáveis a curto prazo neste fertilizante. Trindade (1997) em ensaios conduzidos na mesma região, em medições na camada de solo até 10 cm encontrou valores entre 58 e 78% de mineralização líquida do N orgânico aplicado anualmente sob a forma de chorume bruto. Também, Pereira (2000) verificou que a aplicação de 250 kg N total ha⁻¹ conduziu à mineralização líquida de 57,3% do N orgânico aplicado sob a forma de chorume bruto pela camada de solo até 30 cm durante a cultura de milho forragem.

De salientar que, para as condições de campo há factores de variação que influenciam a mineralização do azoto orgânico como variações da temperatura e do teor de humidade e presença de plantas (Haynes, 1986). A presença de plantas tem uma influência importante na mineralização do azoto orgânico (Jarvis *et al.*, 1996), tanto pela excreção de exsudados radiculares (Haller e Stolp, 1985), como pela acção mecânica das raízes na exposição da matéria orgânica inacessível (Haynes, 1986), e por outro lado pela competição das raízes com os microrganismos heterotróficos pelo azoto mineral do solo (Jingguo e Bakken, 1989; Bremer e Kuikman, 1997).

Em ensaios laboratoriais, com o objectivo de quantificar as perdas gasosas pelos processos de nitrificação e desnitrificação, potenciam-se estes processos mantendo o teor de humidade do solo a cerca de 60% WFPS (percentagem de poros cheios de água), valor que conduz a emissões máximas (Merino *et al.*, 2001). Por outro lado, a manutenção do teor de humidade em valores constantes poderá não ser o mais efectivo sobre o processo de mineralização porque o humedecimento de um solo seco e a alternância de períodos de secagem e humedecimento provocam um estímulo na decomposição do azoto orgânico presente no solo (Sorensen, 1974; Pilbeam *et al.*, 1993; Appel, 1996).

A razão C:N dos resíduos orgânicos é um factor considerado importante na determinação do resultado da decomposição a partir do qual ocorre mineralização líquida ou imobilização líquida de azoto. Os resíduos orgânicos utilizados no ensaio conduzido caracterizam-se por terem valores baixos de razão C:N. O chorume bruto e a fracção sólida apresentaram valores de razão C:N de respectivamente 7 e 17, enquanto que a fracção líquida, a PAM - fracção sedimentada e a PAM - fracção sobrenadante apresentaram uma razão C:N de 3.

Haynes (1986) e Tisdale *et al.* (1993) referem que materiais orgânicos com razão C:N inferior a 20:1 ou 30:1 tendem a originar mineralização líquida de azoto, contudo os resultados obtidos no ensaio conduzido indicam que ocorreu mineralização líquida de 4,8% do N orgânico veiculado pelo chorume bruto, e imobilização de -23,1%, -23,9%, -4,6% e -6,9%, respectivamente, no tratamento com incorporação da fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante.

Também a disponibilidade de compostos carbonados facilmente degradáveis pode ter influenciado o balanço mineralização-imobilização devido à proporção de carbono orgânico solúvel em água presente em cada um dos tratamentos aplicados. O chorume bruto e a fracção sólida apresentaram valores de razão C orgânico solúvel em água/C total de respectivamente 0,22 e 0,06, enquanto que a fracção líquida, a PAM - fracção sedimentada e a PAM - fracção sobrenadante apresentaram valores de respectivamente 0,54, 0,59 e 0,99.

Em ensaios similares aos apresentados neste trabalho, têm sido obtidos valores baixos de mineralização e verificada imobilização pela aplicação de chorume bruto de bovinicultura. Merino *et al.* (2001) em ensaios onde procederam à medição das emissões de N₂O pela aplicação de chorume bruto em pastagens obtiveram diminuição do teor de azoto mineral, tendo atribuído esta diminuição à imobilização de azoto amoniacal. Clemens e Huschka (2001), em ensaio laboratorial, verificaram que o teor de N-NH₄⁺ e de CBO₅, existente em chorume bovino bruto aplicado ao solo, foram responsáveis pelo acréscimo das emissões de N₂O e também essa mesma aplicação conduziu a elevada imobilização de azoto durante o ensaio.

Também, Ribeiro (2003a) num ensaio laboratorial com a aplicação de 60 kg N total ha⁻¹ obteve mineralização líquida para o chorume bruto e fracção líquida de, respectivamente, 11,6% e 33,1% do N incorporado e imobilização de cerca de -47,7% para o caso da fracção sólida.

Fernandes *et al.* (2004), em ensaios de fertirrigação com a fracção líquida de chorume bovino à cultura de milho forragem no Entre Douro e Minho, observaram diminuição da produção da cultura devido à aplicação de duas fertirregas espaçadas 15 dias, havendo o *input*

de 50 kg N total ha⁻¹ em cada. Estes autores justificam a redução da produção de milho forragem pela elevada imobilização de azoto mineral devido à aplicação da fracção líquida do chorume.

A comparação dos resultados obtidos por nós com os resultados obtidos nos trabalhos referidos anteriormente, permite apontar três razões principais para a sua justificação:

(i) elevada imobilização devido à adição de materiais orgânicos com elevado teor em carbono facilmente degradável. Os resultados obtidos sugerem que é de esperar uma elevada imobilização devido à aplicação da fracção sólida do chorume devido à presença de materiais com elevado teor em carbono. A aplicação da fracção líquida do chorume conduziu à imobilização de azoto. A imobilização é mais efectiva pela aplicação da fracção líquida; seguida da fracção sobrenadante com PAM por apresentar características idênticas à anterior, embora com concentrações de azoto inferiores; e a fracção sedimentada com PAM com menor imobilização pelo facto de conter as finas partículas em suspensão que foram sedimentadas pela PAM.

(ii) ocorrência de taxas de desnitrificação elevadas, possibilitadas por teores de azoto nítrico elevados e pela presença de substâncias carbonadas de fácil degradação.

(iii) as emissões de N₂O com origem na nitrificação foram reduzidas possivelmente pelo facto do azoto amoniacal ter sido predominantemente imobilizado em vez de ter sofrido oxidação a nitrato.

4.5 Conclusões

A incorporação de chorumes de bovinicultura aos solos conduziu a perdas de azoto, quase exclusivamente pelo processo de desnitrificação, que foram bastante mais elevadas nos primeiros 5 dias após a aplicação.

As perdas gasosas (N₂O + N₂ total) nos primeiros 5 dias após a aplicação dos tratamentos, representaram 39,7%, 47,4%, 71,7%, 51,6% e 43% das perdas gasosas totais durante o ensaio, respectivamente, no chorume bruto, fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante. Na testemunha (sem aplicação de chorume), naquele período aquelas perdas gasosas representaram 34,2% das perdas gasosas totais nos 94 dias de incubação.

As perdas gasosas totais provenientes da nitrificação e desnitrificação (tanto na forma de N₂ como de N₂O) representaram perdas de 3,9%, 2,9%, 3,7%, 4,2% e 3,5% do N Kjeldahl veiculado pela aplicação dos resíduos, respectivamente, no tratamento com chorume bruto, fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante.

Nos tratamentos onde ocorreram maiores *inputs* de carbono orgânico solúvel (que representa o carbono prontamente disponível) e também que apresentaram menor percentagem de matéria seca ocorreram maiores perdas gasosas do N Kjeldahl incorporado pelos chorumes.

Os processos de pré-tratamento que conduziram à redução das emissões gasosas totais após a sua aplicação ao solo foram a fracção sólida em 25,6%, a fracção líquida em 5,1% e a fracção sobrenadante com PAM em 10,3%.

Após 94 dias de incubação aeróbia, ocorreu mineralização líquida de 4,8% do N orgânico veiculado pelo chorume bruto, e imobilização de -23,1%, -23,9%, -4,6% e -6,9%, respectivamente, no tratamento com incorporação da fracção sólida, fracção líquida, PAM - fracção sedimentada e PAM - fracção sobrenadante.

A aplicação da fracção sólida do chorume bruto ao solo conduziu a elevada imobilização do azoto orgânico; a fracção líquida obtida (sujeita ou não a prévia sedimentação com PAM) também promoveu imobilização, a qual foi mais acentuada nos 35 dias seguintes à sua incorporação.

Discussão geral e conclusões finais: processos de pré-tratamento e valorização agronómica de chorumes

A bovinicultura leiteira é responsável por emissões de N_2O , volatilização de NH_3 , e contaminação das águas superficiais e subterrâneas devido à lixiviação do ião nitrato, tanto devido a fertilizações minerais excessivas, como pela aplicação desadequada de chorumes não tratados nas parcelas agrícolas associadas a este sistema agrícola na região do Norte Litoral de Portugal.

Para a minimização do impacte ambiental referido anteriormente tem sido feito um esforço para caracterizar e estabelecer práticas agrícolas quanto aos métodos e épocas de aplicação dos chorumes, épocas de sementeira e fertilização racional das culturas com vista à optimização do potencial fertilizante dos chorumes de bovinicultura e minimização das perdas do sistema solo-planta (Trindade, 1997; Lopes, 1999; Di Nunzio, 2000; Pereira, 2000; Fernandes *et al.*, 2004).

Contudo há outros aspectos que influenciam a manipulação dos efluentes produzidos nas explorações de bovinicultura, tais como: o excedente de chorumes produzidos nas explorações; a necessidade de reciclar os nutrientes presentes nos chorumes; as potenciais restrições em termos de épocas e doses a aplicar aos solos, tal como acontece noutros países da União Europeia; as preocupações em termos de Saúde Pública devido à potencial proliferação de microrganismos patogénicos; o bem-estar devido à emissão de odores quando da aplicação aos solos; e a gestão dos efluentes a nível da exploração (capacidade de armazenamento, épocas, doses e forma de aplicação). Por estas razões pode tornar-se necessário a implantação de soluções de tratamento parcial dos chorumes para a melhoria das características do efluente para posterior aplicação aos solos e como forma de gestão dos efluentes produzidos a nível das explorações.

Acresce, como forma de contribuir para a manipulação e valorização agronómica de chorumes de bovinicultura, reduzindo os efeitos negativos sobre o ambiente e otimizando a sua utilização como fertilizante azotado para as culturas, apresentar as seguintes práticas que resultam deste trabalho:

◇ **Utilização da fracção sólida do chorume bruto.**

Os resultados obtidos indicam que a fracção sólida do chorume bruto obtida por separação mecânica permitiu a redução das perdas gasosas totais ($N_2O + N_2$ total) em 25,6% quando aplicada aos solos agrícolas, relativamente ao chorume bruto.

Também, há elevada imobilização (-23,1%) do N orgânico veiculado, o que permite, em termos de manipulação dos chorumes produzidos na exploração, a sua aplicação aos solos nos períodos em que poderá interessar promover este processo como forma de minimizar perdas de azoto por lixiviação do ião nitrato.

No caso da região do Entre Douro e Minho a aplicação da fracção sólida do chorume é particularmente interessante à sementeira da cultura de Inverno (Setembro/Outubro) pelo facto de neste período existir nos solos azoto nítrico que não foi absorvido pela cultura precedente (milho forragem), ocorrência de precipitação elevada durante as estações do Outono e Inverno e o facto das plantas instaladas só apresentarem capacidade significativa para absorver azoto na sua biomassa a partir de Fevereiro/Março, pelo que é de todo o interesse fomentar a imobilização de azoto para a redução das perdas por lixiviação do ião nitrato.

Por outro lado, a separação mecânica da fracção sólida permite reduzir o volume necessário para armazenamento da fracção líquida obtida em 20% (Burton e Turner, 2003), facilita a exportação de nutrientes em excesso para fora da exploração (utilização da fracção sólida com ou sem prévia compostagem noutras actividades agrícolas, como por exemplo na horticultura e floricultura) e uma reutilização da fracção sólida como material para as camas das vacas leiteiras nas instalações pecuárias. A separação mecânica permitiu a remoção pela fracção sólida do chorume de 22% do N Kjeldahl, 21% do N orgânico, 25% do P total, 44% do P solúvel em água e 21% de matéria seca.

◇ **Aplicação do agente floculante PAM.**

A aplicação de PAM conduziu à remoção da fracção sobrenadante obtida de 41-46% de N Kjeldahl, 60-72% de N orgânico, 43% de P total, 71% de P solúvel em água, 9-19% de C orgânico solúvel em água e 30-40% de matéria seca. Esta fracção quando aplicada aos solos

agrícolas, conduziu à redução das perdas gasosas totais ($\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$) em 10,3%, relativamente ao chorume bruto.

A tecnologia de pré-tratamento por separação mecânica de sólidos no chorume bruto seguida da aplicação do agente flocculante conduziu à remoção de compostos de azoto, de fósforo e de matéria seca. No caso da separação mecânica seguida da aplicação de PAM obtiveram-se remoções do efluente tratado de 44-49% de N Kjeldahl, 64-75% de N orgânico, 52% de P total, 76% de P solúvel em água e 70% de matéria seca.

O emprego de PAM na fracção líquida do chorume bruto permitiu a obtenção de uma fracção sobrenadante com menor teor em sólidos e nutrientes, apresentando como vantagens a possível facilidade em termos de aplicação por fertirrigação (sólidos e nutrientes presentes) ou para a incorporação directa nos solos, permitindo a aplicação de maiores volumes.

Como forma de melhorar a capacidade de remoção de sólidos e nutrientes pela aplicação de PAM, recomenda-se: a redução da concentração de sólidos e nutrientes nos chorumes, pela utilização de separadores mecânicos de sólidos com elevada eficiência de remoção; e a não utilização de serradura nas camas das vacas leiteiras, substituindo-a por tapetes de borracha ou a utilização da fracção sólida do chorume (previamente sujeita a secagem e desinfecção).

◇ **Utilização da fracção líquida do chorume bruto.**

A utilização da fracção líquida do chorume (sujeita ou não a prévia sedimentação com PAM) para fertirrigação das culturas deve ser objecto de estudo específico dado que, pelos resultados obtidos, parece promover imobilização que é mais acentuada nos 35 dias seguintes à sua incorporação.

◇ **Efeito dos processos de pré-tratamento na redução das emissões de N_2O .**

Os processos de pré-tratamento que conduziram à redução das emissões gasosas totais após a sua aplicação aos solos foram a fracção sólida em 25,6%, a fracção líquida em 5,1% e a fracção sobrenadante com PAM em 10,3%, quando comparadas com as perdas gasosas totais devido à aplicação de chorume bruto. Todavia serão conseguidas reduções efectivas das emissões se forem adicionados inibidores de nitrificação. Merino *et al.* (2001) referem reduções de 78,6% pela aplicação de DCD.

◇ **Melhoria da manipulação dos chorumes em explorações de bovinicultura.**

Utilização de processos de digestão anaeróbia de baixo custo nas explorações, como por exemplo lagoas anaeróbias. A introdução da digestão anaeróbia é extremamente vantajosa

em termos de manipulação dos chorumes na exploração, porque permite a estabilização da matéria orgânica presente no chorume e conseqüentemente é obtido um fertilizante e/ou correctivo com melhores características para utilização agronómica, reduz de forma efectiva a emissão de odores (Burton e Turner, 2003) e é responsável pela redução em 39,7% das emissões de N₂O após a aplicação aos solos (Clemens e Huschka, 2001).

Também apresenta a vantagem de melhor integrar uma produção constante de efluentes com intervalos específicos para aplicação destes aos solos.

Apesar da bibliografia não ser unânime quanto às vantagens da separação prévia da fracção sólida do chorume a montante da lagoa anaeróbia, devido à potencial diminuição da produção de biogás (Burke, 2001; Burton e Turner, 2003), é de todo o interesse esta separação de sólidos porque há redução da taxa de acumulação de lamas na lagoa anaeróbia (USEPA, 2001) e do volume necessário em 20% (Burton e Turner, 2003), diminuindo os custos da solução de tratamento.

O aproveitamento de biogás para produção de energia eléctrica só apresenta viabilidade económica em explorações de bovinicultura com efectivos superiores a 500 vacas leiteiras (EPA, 2004; Soares *et al.*, 2005), que para o caso das regiões do Entre Douro e Minho e da Beira Litoral corresponde a um número muito reduzido de explorações (INE, 2001).

Uma hipótese para permitir a valorização energética, assim como a organização da produção de composto a partir da fracção sólida, deste efluente nestas regiões é equacionar a existência de sistemas colectivos (que funcionem de forma cooperativa) que podem ser bastante interessantes do ponto de vista económico e operativo, onde se procede à reunião do excedente de chorumes de explorações de bovinicultura geograficamente próximas.

Referências bibliográficas

- ADENE (2003). *Estudo de viabilidade do tratamento centralizado de resíduos agropecuários no Concelho de Montemor-o-Novo*. Projecto PIGS - Projecto Integrado para a Gestão de Suiniculturas (Programa LIFE-AMBIENTE), Agência para a Energia (ADENE).
- Agroconsultores/Geometral (1995). *Carta de solos e carta de aptidão da terra de Entre Douro e Minho*. Agroconsultores e Geometral. Direcção Regional de Agricultura do Entre Douro e Minho, 94 pp.
- Allen, A.G.; Jarvis, S.C.; and Headon, D.M. (1996). N₂O emissions from soil due to the inputs of N from excreta return by livestock on grazed grassland in the UK. *Soil Biology and Biochemistry* **28**:597-607.
- Amberger, A. (1990). Use of organic wastes as fertilizers and its environmental implications. **In** *Fertilization and the Environment*. R. Merckx; H. Vereecken and R. Vlassak (eds.), Leuven University Press, pp. 314-329.
- Angle, J.S.; Gross, C.M.; Hill, R.L. and McIntosh, M.S. (1993). Soil nitrate concentrations under corn as affected by tillage, manure, and fertilizer applications. *Journal of Environmental Quality* **22**:141-147.
- Appel, T. (1996). Non-biomass soil organic N - the substrate for N mineralization flushes following soil drying-rewetting. **In** *Transactions of the 9th Nitrogen Workshop*, Technische, Universitat Braunschweig, Braunschweig, September 1996, pp. 19-22.
- Arthur, J.P. (1983). *Notes on the design and operation of waste stabilization ponds in warm climates of developing countries*. The International Bank for Reconstruction and Development - The World Bank, USA, 106 pp.

- Artiola, J. and Pepper, L. (1992). Denitrification activity in the root zone of a sludge-amended desert soil. *Biology and Fertility of Soils* **13**: 200-205.
- Aulakh, M.; Rennie, D.A. and Paul, E.A. (1984). Gaseous nitrogen losses from soils under zero-till as compared with conventional-till management systems. *Journal of Environmental Quality* **13**:130-136.
- Avotins, P.V. and Ryles, R.G. (1996). *Superfloc H.X., a new technology for alumina industry*. Cytec Industries, Inc., pp. 1-11.
- Baptista, J.M. et al. (2001). *Uso eficiente da água*. Proposta de Programa Nacional, Relatório 263/01 NES (3 Vol.), LNEC, Lisboa.
- Barker, J. (1996). *Lagoon design and management for livestock waste treatment and storage*. EBAE 103-83, North Caroline State University, North Caroline Cooperative Extension Service, 9 pp.
- Barraclough, D.; Jarvis, S.C.; Davies, G.P. and Willians, J. (1992). The relation between fertilizer nitrogen applications and nitrate leaching from grazed grassland. *Soil Use and Management* **8**:51-56.
- Barrow, J.T.; Van Horn, H.H.; Anderson, D.L. and Nordstedt, R.A. (1997). Effects of FE and CA additions to dairy wastewaters on solids and nutrient removal by sedimentation. *Applied Engineering in Agriculture* **13**:259-267.
- Bartolini, R. (1989). *La fertilidade de los solos, terrenos, plantas, fertilizantes*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, pp. 71-80.
- Barvenik, F.W. (1994). Polyacrylamide characteristics related to soil applications. *Soil Science* **158**:235-243.
- Battle, M.; Bender, M.; Sowers, T.; Tans, P.P.; Butler, J.H.; Elkins, J.W.; Ellis, J.T.; Conway, T.; Zhang, N.; Lang, P. and Clarke, A.D. (1996). Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the Soule Pole. *Nature* **383**:231-235.
- Beauchamp, E.G. and Paul, J.W. (1989). A Simple Model to Predict Manure N Availability to Crops in the Field. **In** *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils*. J.Aa Hansen and K. Henriksen (eds.), Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, pp. 140-149.
- Beauchamp, E.G.; Trevors, J.T. and Paul, J.W. (1989). Carbon sources for bacterial denitrification. *Advances in Soil Science* **10**:113-142.
- Bergstrom, L. and Brink, N. (1986). Effects of differentiated applications of fertilizer N on leaching losses and distribution of inorganic N in soil. *Plant and Soil* **93**:333-345.
- Bertilsson, G. (1988). Lysimeter studies of nitrogen leaching and nitrogen balances as affected by agricultural practices. *Acta Agric. Scand.* **38**:3-11.

- Bicudo, J.R. (1991a). *O sector da suinicultura na perspectiva do ambiente - Caracterização do sector da suinicultura em Portugal*. Vol. I, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 57 pp.
- Bicudo, J.R. (1991b). *O sector da suinicultura na perspectiva do ambiente - Aspectos técnicos do tratamento e destino final dos efluentes de suinicultura*. Vol. II, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 167 pp.
- Bicudo, J.R. (1996). Anaerobic and aerobic treatment of dilute pig slurry. **In** *Proceedings of EU-funded Concerted Action Workshop*. C.H. Burton (ed.), Rennes, France, 28-30 November, Silsoe Research Institute, UK, pp. 43-63.
- Bicudo, J.R. (1999). A exploração leiteira compatível com o ambiente. *Holstein* **15**:56-62.
- Bicudo, J.R.; Classen, J.J.; Goldsmith Jr., C.D. and Smith, T. (1999). Effects of aeration cycles and hydraulic retention time on the sequencing batch treatment of flushed swine manure. *Advances in Environmental Research* **3**(1):58-73.
- Bicudo, J.R.; Goyal, S.M. and Zhu, J. (2000). Animal production, manure management and pathogens: a review. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp. 507-521.
- Bicudo, J.R. e Ribeiro, R. (1996a). Efluentes produzidos nas explorações de gado leiteiro: características e efeitos poluentes. *Holstein* **4**:38-44.
- Bicudo, J.R. e Ribeiro, R. (1996b). Efluentes produzidos nas explorações de gado leiteiro: tecnologias de tratamento - separação de sólidos e compostagem. *Holstein* **5**:42-46.
- Bicudo, J.R. e Ribeiro, R. (1996c). Efluentes produzidos nas explorações de gado leiteiro: tecnologias de tratamento - digestão anaeróbia. *Holstein* **6**:52-57.
- Bicudo, J.R. e Ribeiro, R. (1997). Efluentes produzidos nas explorações de gado leiteiro: tecnologias de tratamento - tratamento aeróbio. *Holstein* **7**:42-46.
- Bicudo, J.R. and Svoboda, I.F. (1995). Effects of intermittent-cycle extended-aeration treatment on the fate of nutrients, metals and bacterial indicators in pig slurry. *Bioresource Technology* **54**:63-72.
- Biddlestone, A.J.; Gray, K.R. and Thayanithy, K. (1994). Composting and reed beds for aerobic treatment of livestock wastes. **In** *Pollution in livestock production systems*. (A. Dewi *et al.*, eds.), CAB International Wallingford, pp. 345-360.
- Bohm, R. (1994). Environmental effects of cleaning and disinfection in animal husbandry - first results of ecotoxicological testing. **In** *Proceedings of the 8th International Congress on Animal Hygiene*. St Paul, MN, pp. 28-31.
- Bouwman, A.F. (1990). *Soils and the Greenhouse Effect*. Wiley, Chichester, UK.

- Bouwman, A.F. (1998). Nitrogen oxides and tropical agriculture. *Nature* **392**:866-867.
- Bremer, E. and Kuikman, P. 1997. Influence of competition for nitrogen in soil in net mineralization of nitrogen. *Plant and Soil* **190**:119-126.
- Bremner, J.M. and Blackmer, A.M. (1978). Nitrous oxide: emissions from soils during nitrification of fertilizer nitrogen. *Science* **199**:295-296.
- Brix, H. (1994). Functions of macrophytes in constructed wetlands. *Water Science Technology* **29**:71-78.
- Bronson, K.F. and Mosier, A.R. (1992). Nitrous oxide emissions and methane consumption in wheat and corn-cropped systems. **In** *Agriculture Ecosystem Effects on Trace Gases and Global Climate Change*. L.A. Harper; A.R. Mosier; J.M. Duxbury and D.E. Rolston (eds.), ASA Special Publ. N^o 55, American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, pp. 133-144.
- Bronson, K.F.; Mosier, A.R. and Bishnoi, S.R. (1992). Nitrous oxide emissions in irrigated corn as affected by encapsulated calcium carbide and nitrapyrin. *Soil Science Society of America Journal* **56**:161-165.
- Buresh, R.J.; Chua, T.T.; Castillo, E.G.; Liboon, S.P. and Garrity, D.P. (1993). Fallow and Sesbania effects on soil nitrogen dynamics in lowland rice-based cropping systems. *Agronomy Journal* **85**:316-321.
- Burgoon, P.S.; Reddy, K.R. and DeBusk, T.A. (1995). Performance of subsurface flow wetlands with batch-load and continuous-flow conditions. *Water Environ. Research* **67**:855-862.
- Burke, D. (2001). *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook. Options for recovering beneficial products from dairy manure*. Environmental Energy Company, 6007 Hill Street, Olympia, WA 98516, USA, 54 pp.
- Burton, C.H. (1992). A review of the strategies in the aerobic treatment of pig slurry: purpose, theory and method. *Journal of Agricultural Engineering Research* **53**:249-272.
- Burton, C.H. and Turner, C. (2003). *Manure management. Treatment strategies for sustainable agriculture*. 2nd edition, Silsoe Research Institute, Silsoe, UK, 451 pp.
- Buxadé, C. (1998). *Alojamientos e Instalaciones (II)*. Monografía II, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 450 pp.
- Cassman, K.G. and Munns, D.N. (1980). Nitrogen mineralization as affected by soil moisture, temperature and depth. *Soil Science Society of America Journal* **44**:1233-1237.

- Chastain, J.P.; Vanotti, M.B. and Wingfield, M.M. (1999). *Effectiveness of liquid-solid separation for treatment of flushed dairy manure: A case study*. Presented at the July 18-21, 1999 ASAE Annual Meeting. Paper No. 994046. ASAE, 2950 Niles 994046. ASAE, 2950 Niles Rd., St Joseph, MI 49085-9659 USA.
- Chescheir, G.M. III; Westerman, P.W. and Safley, L.M.Jr. (1986). Laboratory methods for estimating available nitrogen in manures and sludges. *Agricultural Wastes* **18**:175-195.
- Christensen, S. (1983). Nitrous oxide emission from a soil under permanent grass: seasonal and diurnal fluctuations as influenced by manuring and fertilization. *Soil Biology and Biochemistry* **5**: 531-536.
- Clayton, H.; McTaggart, I.P.; Parker, J.; Swan, L. and Smith, K.A. (1997). Nitrous oxide emissions from fertilized grassland: A 2-year study of the effects of N fertilizer form and environmental conditions. *Biology and Fertility of Soils* **25**:252-260.
- Clemens, J. and Huschka, A. (2001). The effect of biological oxygen demand of cattle slurry and soil moisture on nitrous oxide emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **59**:193-198.
- Clemens, J.; Vandré, R.; Kaupenjohann, M. and Goldbach, H. (1997). Ammonia and nitrous oxide emissions after landspreading of slurry as influenced by application technique and dry matter-reduction. II Short term nitrous oxide emissions. *Z Pflanzenernähr Bodenk* **160**: 491-491.
- Comfort, S.D.; Kelling, K.A.; Keeney, D.R. and Converse, J.C. (1990). Nitrous oxide production from injected dairy manure. *Soil Science Society of America Journal* **54**: 421-427.
- Converse, J.C.; Koegel, R.G. and Straub, R.J. (2000). Nutrient separation of dairy manure. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp. 118-131.
- Cortellini, L.; Piccinini, S.; Bonazzi, G.; de Poli, F. and Tilche, A. (1985). The biogas Project in Emília-Romagna, Italy: Treating of animal wastes in full-scale plants. **In** *International Biosystems*. (D.L. Wise, ed.), CRC Press, Florida, Vol II, pp. 223-265.
- Costa, A.S.V.; Soveral Dias, J.C.; Sempiterno, C.M.L. e Dias, R.M.S. (1983). *Protecção das águas doces, costeiras e estuarinas contra a poluição causada por nitratos – contribuição para o estudo das fontes poluidoras de origem agro-pecuária*. Laboratório de Química Agrícola Rebelo da Silva, Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Direcção Geral do Ambiente, Relatório n.º 41/94 - NHS, 59 pp.

- Cotton, W.R. and Pielke, R.A. (1995). *Human impacts on weather and climate*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 288 pp.
- Coyne, M.S. and Blevins, R.L. (1995). Fecal bacteria in surface runoff from poultry-manured fields. **In** *Animal waste and the land-water interface*. K. Steele (ed.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 77-87.
- Coyne, M.S.; Gilfillen, R.A.; Rhodes, R.W. and Blevins, R.L. (1995). Soil and fecal coliform trapping by grass filter strips during simulated rain. *Journal of Soil and Water Conservation* **50**:405-408.
- Crutzen, P.J. (1972). SSTs - A threat to the earth's ozone shield. *Ambio* **1**:41-51.
- Crutzen, P.J. (1974). Estimates of possible variations in total ozone due to natural causes and human activities. *Ambio* **3**:201-210.
- D'Eça, P. et al. (2001). *Estudo de Caracterização do Impacte Ambiental da Produção Intensiva de Leite nas Regiões de Entre Douro e Minho e da Beira Litoral*. FENALAC, Porto.
- Davidson E.A. (1991). Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. **In** *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halo-methanes*. J.E. Rogers and W.B. Whitman (eds.), American Society for Microbiology, Washington, DC, pp. 219-235.
- Davidson, E.A. (1992). Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil. *Soil Science Society of America Journal* **56**: 95-102.
- Davies, P.R.; Morrow, W.E.M.; Jones, F.T.; Deen, J.; Fedorka-Cray, P.J. and Harris, I.T. (1997a). Prevalence of Salmonella in finishing swine raised in different production systems in North Carolina, USA. *Epidemiological Infection* **119**:237-234.
- Davies, P.R.; Morrow, W.E.M.; Jones, F.T.; Deen, J.; Fedorka-Cray, P.J. and Gray, J.T. (1997b). Risk of shedding Salmonella organisms by market-age hogs in a barn with open-flush gutters. *Journal of American Veterinary Medical Association* **210(3)**:386-389.
- Demuyneck, M.; Nyns, E.J. and Palz, W. (1984). *Biogas plants in Europe. A practical handbook*. D. Reidel Publ., Dordrecht, Holand.
- Dendooven, L.; Bonhomme, E.; Merckx, R. and Vlassak, K. (1998a). N dynamics and sources of N₂O production following pig slurry application to a loamy soil. *Biology and Fertility of Soils* **26**: 224-228.
- Dendooven, L.; Bonhomme, E.; Merckx, R. and Vlassak, K. (1998b). Injection of pig slurry and its effects on dynamics of nitrogen and carbon in a loamy soil under laboratory conditions. *Biology and Fertility of Soils* **27**: 5-8.

- Di Nunzio, S. (2000). *Adubação azotada racional da cultura de milho com base em análises do solo e das plantas*. Relatório Final de Estágio, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 67 pp.
- Diez-Gonzalez, F.; Callaway, T.R.; Kizoulis, M.G. and Russel, J.B. (1998). Grain feeding and the dissemination of acid-resistant *Escherichia coli* from cattle. *Science* **281**:1666-1668.
- Ditsch, D.C.; Alley, M.M.; Kelley, K.R. and Lei, Y.Z. (1993). Effectiveness of winter rye for accumulating residual fertilizer N following corn. *Journal of Soil and Water Conservation* **48**:125-132.
- Dittert, K.; Bio, R.; King, R.; Chadwick, D. and Hatch, D. (2001). Use of novel nitrification inhibitor to reduce nitrous oxide emissions from ¹⁵N-labelled dairy slurry injected in to the soil. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **15**:1291-1296.
- Dobbie, K.E. and Smith, K.A. (2001). The effects of temperature, water filled pore space and land use on N₂O emissions from an imperfectly drained gleysol. *European Journal of Soil Science* **52**: 667-673.
- Dobbie, K.E. and Smith, K.A. (2003). Impact of different forms of N fertilizer on N₂O emissions from intensive grassland. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **67**:37-46.
- Doerge, T.A.; Roth, R.L. and Gardner, B.R. (1991). *Nitrogen Fertilizer Management in Arizona*. College of Agriculture, University of Arizona, Tucson, USA, 87 pp.
- Dou, Z.; Galligan, D.T.; Allshouse, R.D.; Toth, J.D.; Ramberg Jr., C.F. and Ferguson, J.D. (2001). Manure sampling for nutrient analysis: variability and sampling efficacy. *Journal of Environmental Quality* **30**:1432-1437.
- Dugba, P.N. and Zhang, R. (1999). Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - termophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology* **68**:225-233.
- Duxbury, J.M.; Harper, L.A. and Mosier, A.R. (1993). Contributions of agroecosystems to global climate change. **In** *Agricultural Ecosystems Effects on Trace Gases and Global Climate Change*. L.A. Harper; A.R. Mosier and J.M. Duxbury (eds.), ASA Special Publication n^o 55, ASA, CSSA, SSSA, Madison, Wisconsin, USA, pp. 1-18.
- Duxbury, J.M. and McConnaughey, P.K. (1986). Effect of fertilizer source on denitrification and nitrous oxide emissions in a maize field. *Soil Science Society of America Journal* **50**:644-648.
- Duxbury, J.M. and Mosier, A.R. (1993). Status and issues concerning agricultural emissions of greenhouse gases. **In** *Agricultural Dimensions of Global Climate Change*. H.M. Kaiser and T.E. Drennen (eds.), St Louis Press, Delray Beach, FL, USA, pp. 229-258.

- Eaton, L.J. and Patriquin, D.G. (1989). Denitrification in lowbush blueberry soils. *Canadian Journal of Soil Science* **69**:303-312.
- ECETOC (1994). *Ammonia Emissions to Air in Western Europe*. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), Technical Report No. 62, Brussels, Belgium.
- Ekenfelder, W. (1989). *Industrial Water Pollution Control*. 2nd ed., MacGraw-Hill, New York, USA, pp. 10-287.
- Ellis, S.; Yamulki, S.; Dixon, E.; Harrison, R. and Jarvis, S.C. (1998). Denitrification and N₂O emissions from a UK pasture soil following the early spring application of cattle slurry and mineral fertiliser. *Plant and Soil* **202**:15-25.
- EPA (2004). *Agstar Handbook*. Environmental Protection Agency (EPA), USA.
- Epstein, E. (1997). *The Science of Composting*. Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster, USA, 487 pp.
- Esala, M.J. (1995). Changes in the extractable ammonium - and nitrate- nitrogen contents of soil samples during freezing and thawing. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **26**:61-68.
- European IPPC Bureau (2001). Reference document on best available techniques for intensive rearing of poultry and pigs. Draft dated July 2001, European Commission, Joint Research Centre, Technologies for Sustainable Development.
- FAO/UNESCO (1988). *FAO/UNESCO – Soil Map of the World. Revised Legend*. World Soil Resources Report 60. FAO, Rome.
- Feng, K.; Yan, F.; Hutsch, B.W. and Schubert, S. (2003). Nitrous oxide emission as affected by liming an acidic mineral soil used for arable agriculture. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **67**:283-292.
- Fernandes, A.; Trindade, H.; Coutinho, J. and Moreira, N. (2004). Effect of rate of cattle-slurry at sowing, number of fertigation with slurry-liquid fraction and rate of mineral-N top-dressings on yield and N removal by forage maize. **In** *Controlling nitrogen flows and losses*. D.J. Hatch; D.R. Chadwick; S.C. Jarvis and J.A. Rocker (eds.), Wageningen Academic Publishers, Institute of Grassland and Environmental Research (IGER), Devon, UK, pp. 168-170.
- Firestone, M.K. and Davidson, E.A. (1989). Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil. **In** *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*. M.O. Andreae and D.S. Schimel (eds.), John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 7-21.

- Forbes, J.C. and Watson, R.D. (1992). *Plants in Agriculture*. Cambridge University Press, Cambridge, England, pp. 14-38.
- Frost, J.P.; Stevens, R.J. and Laughlin, R.J. (1990). Effect of separation and acidification of cattle slurry on ammonia volatilization and on efficiency of slurry nitrogen for herbage production. *Journal of Agriculture Science* **115**:49-56.
- Fuentes Yague, J. L. (1992). *Construcciones para la Agricultura y la Ganaderia*. 6.^a edición, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 414 pp.
- Fuleky, G. (1989). Nitrate movement in a brown forest soil as affected by nitrogen fertilization. **In** *Protection of Water Quality from Harmful Emissions with Special Regard to Nitrate and Heavy Metals*. Proceedings of the 5th International Symposium of CIEC, 1-4 September, 1987. E. Welte and Szabolcs (eds.), Balatonfured, Hungary, CIEC, Budapest, pp. 123-126.
- Geiser, D.B. (1985). *Livestock wastes facilities handbook*. MPWS-18, Midwest Plan Service, Iowa State University, Ames, Iowa, USA.
- Gill, K.; Jarvis, S.C. and Hatch, D.J. (1995). Mineralization of nitrogen in long-term pasture soils: effects of management. *Plant and Soil* **172**:153-162.
- Golueke, C.G. (1972). *Compostig. A study of the process and its principles*. Rodale Press, Emmaus, PA.
- Goring, C.A.I. and Laskowski, D.A. (1982). The effects of pesticides of nitrogen transformations in soils. **In** *Nitrogen in Agricultural Soils*. F.J. Stevenson (ed.), ASA, CSSA, SSSA, Agronomy Monograph n^o 22, Madison, Wisconsin, USA, pp. 689-720.
- Goss, M.K.; Howse, K.R.; Lane, P.W.; Christian, D.G. and Harris, G.L. (1993). Losses of nitrate nitrogen in water draining from under autumn-sown crops established by direct drilling or mouldboard ploughing. *Journal of Soil Science* **44**:35-48.
- Grady, C.L. and Lim, H.C. (1980). *Biological Wastewater Treatment: Theory and applications*. Pollution Engineering and Technology, #12, Marcel Dekker Inc., USA.
- Granli, T. and Bockman, O.C. (1994). Nitrous oxide from agriculture. *Norwegian Journal of Agricultural Science, Supplement No.* **12**:1-128.
- Guillard, K.; Griffin, G.F.; Allison, D.W.; Rafley, M.M.; Yamartino, W.R. and Pietrzyk, S.W. (1995). Nitrogen utilization of selected cropping systems in the U.S. Northeast: I-dry-matter yield, N uptake; apparent N recovery and N use efficiency. *Agronomy Journal* **87**:193-190.
- Guillet, M. (1989). *Qualité de l'environnement et productions animales*. Informations Techniques des Services Vétérinaires, France, pp. 253-259.

- Haas, B.; Ahl, R.; Bohm, R. and Strauch, D. (1995). Inactivation of viruses in liquid manure. *Rev. Tech. Off. Int. Epiz.* **14**(2):435-445.
- Hadas, A.; Feijenbaun, S.; Feigin, A. and Portnoy, R. (1986). Distribution of nitrogen forms and availability indices in profiles of differently managed soil types. *Soil Science Society of America Journal* **50**:308-313.
- Hahne, J.; Beck, J. and Oeschner, H. (1995). *Mechanical separation processes*. 2nd Meeting of the EU Concerted Action CT94 1897. University of Hohenheim, Stuttgart, 18-20 October.
- Hall, K.C. and Dowdell, R.J. (1981). An isothermal gas chromatographic method for the simultaneous estimation of oxygen, nitrous oxide, and carbon dioxide content of gases in the soil. *Journal of Chromatographic Science* **19**:107-111.
- Haller, Th. and Stolp, H. 1985. Quantitative estimation of root exsudation of maize plants. *Plant and Soil* **86**:207-216.
- Handayanto, E.; Cadish, G. and Giller, K.E. (1994). Nitrogen release from prunings of legume hedgerow trees in relation to quality of the prunings and incubation method. *Plant and Soil* **160**:237-248.
- Handayanto, E.; Cadish, G. and Giller, K.E. (1995). Manipulation of quality and mineralization of tropical legume tree prunings by varying nitrogen supply. *Plant and Soil* **176**:149-160.
- Hao, W.M.; Wofsy, M.B.; Beer, J.M. and Togan, A.M. (1987). Sources of atmospheric nitrous oxide from combustion. *Journal of Geophysical Research* **92**:3098-3104.
- Harrison, R. and Webb, J. (2001). A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions. *Advances in Agronomy* **73**:65-108.
- Hartung, J. (1991). Influence of housing and livestock on ammonia release from buildings. **In** *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming*. Elsevier Applied Science, pp. 22-29.
- Hatch, D.J.; Jarvis, S.C. and Philipps, L. (1990). Field measurement of nitrogen mineralization using soil core incubation and acetylene inhibition of nitrification. *Plant and Soil* **124**:97-107.
- Hatch, D.J.; Jarvis, S.C. and Reynolds, S.E. (1991). An assessment of the contribution of net mineralization to N cycling in grass swards using a field incubation method. *Plant and Soil* **138**:23-32.

- Hatch, D.J.; Trindade, H.; Cardenas, L.; Carneiro, J.; Hawkins, J.; Scholefield, D. and Chadwick, D. (2005). Laboratory study of the effects of two nitrification inhibitors on greenhouse gas emissions from a slurry-treated arable soil: impact of diurnal temperature cycle. *Biology and Fertility of Soils* **41**:225-232.
- Haug, R.T. (1980). *Compost process design criteria. Part I - Feed Conditioning*. BioCycle August 1986, pp. 38-43.
- Haynes, R.J. (1986). The Decomposition process: Mineralization, Immobilization, Humus Formation, and Degradation. **In** *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System*. R.J. Haynes (ed.), Academic Press, Physiological Ecology, London, UK, pp. 52-126.
- Haynes, R.J. and Sherlock, R.R. (1986). Gaseous losses of nitrogen. **In** *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System*. R.J. Haynes (ed.), Academic Press, Physiological Ecology, London, UK, pp. 242-302.
- Henriksen, K.; Berthelsen, L. and Matzen, R. (1998a). Separation of liquid pig manure by flocculation and ion exchange. Part 1: laboratory experiments. *Journal of Agricultural Engineering Research* **69**:115-125.
- Henriksen, K.; Berthelsen, L. and Matzen, R. (1998b). Separation of liquid pig manure by flocculation and ion exchange. Part 2: pilot-scale system. *Journal of Agricultural Engineering Research* **69**:127-131.
- Hill, D.T. and Bolte, J.P. (1987). Modelling fatty acid relationships in animal waste anaerobic digesters. *Transactions of the ASAE* **30(2)**:502-508.
- Hill, D.T. and Tollner, E.W. (1980). *Chemical and physical properties of flushed swine waste after screening*. ASAE Paper No. 80-4056. St Joseph, Mich., ASAE.
- Holmberg, R.D.; Hill, D.T.; Prince, T.J. and Van Dyke, N.J. (1983). Potential of solid-liquid separation of swine wastes for methane production. *Transactions of the ASAE* **26(6)**:1803-1807.
- Houba, V.J.G.; Novozamsky, I. and Tenminghoff, E. (1994). *Soil Analysis Procedures*. Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
- HouseBill, I. (2001). Agriculture Odor Management Act House Bill 262.
- Howat, D. (1988). *Dirty water disposal*. SAC Technical Note T108.
- Hubbard, R.K.; Entry, J.A. and Thies, J.E. (1999). *Movement of coliform bacteria through riparian buffer systems receiving swine lagoon wastewater*. Presented at ASAE Annual international Meeting in Toronto, Canada, July 19-21, Paper No. 992100, ASAE, 2950 Niles Rd., St Joseph, MI.

- Hunt, P.G.; Matheny, T.A. and Szogi, A.A. (2003). Denitrification in constructed wetlands used for treatment of swine wastewater. *Journal of Environmental Quality* **32**:727-735.
- Hunt, P.G. and Poach, M.E. (2001). State of the art for animal wastewater through aquatic macrophytes: The role in wastewater treatment in constructed wetlands. *Water Science Technology* **44**:19-25.
- Hunt, P.G.; Szogi, A.A.; Humenik, F.J.; Rice, J.M.; Matheny, T.A. and Stone, K.C. (2002). Constructed wetlands for treatment of swine wastewater from an anaerobic lagoon. *Transactions of the ASAE* **45**:639-647.
- Hunt, P.G.; Thom, W.O.; Szogi, A.A. and Humenik, F.J. (1995). Chemical and settling treatment of dairy wastewater for solids separation and phosphorus removal. **In** *Agricultural and Food Processing Waste*. Proceedings of the 7th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp. 53-65.
- Hunter, R.G.; Combs, D.L. and George, D.B. (2001). Nitrogen, phosphorous, and organic removal in simulated wetland treatment systems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **41**:274-281.
- INE (2001). *Recenseamento Geral da Agricultura 1999. Principais resultados*. Instituto Nacional de Estatística (INE), Portugal.
- IPCC (1992). *Greenhouse gases: sources and sinks*. Watson, R.T.; Meira Filho, L.G.; Sanhueza, E.; Janetos, A.; Houghton, J.T.; Callender, B.A. and Varney, S.K. (eds.), Intergovernmental Panel on Climatic Change (IPCC), Climatic Change 1992, The Supplementary Reports to the IPCC Scientific Assessment, pp. 25-46.
- Isermann, K. (1994). Agriculture's share in the emission of trace gases affecting the climate and some cause-oriented proposals for sufficiently reducing this share. *Environ. Poll.* **83**:95-111.
- Jansson, S.L. and Persson, J. (1982). Mineralization and immobilization of soil nitrogen. **In** *Nitrogen in Agricultural Soils*. F.J. Stevenson (ed.), ASA, CSSA, SSSA, Agronomy Monograph n^o 22, Madison, Wisconsin, USA, pp. 229-252.
- Jarvis, S.C. (1993). Nitrogen cycling and losses from dairy farms. *Soil Use and Management* **9**:99-105.
- Jarvis, S.C.; Scholefield, D. and Pain, B. (1995). Nitrogen Cycling in Grazing Systems. **In** *Nitrogen Fertilization in the Environment*. P.E. Bacon (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 381-419.

- Jarvis, S.C.; Stockdale, E.A.; Shepherd, M.A. and Powlson, D.S. (1996). Nitrogen Mineralization in Temperate Agricultural Soils: Processes and Measurement. *Advances in Agronomy* **57**:187-235.
- Jensen, A. and Paustian, K. (1989). Session I: Nitrogen and Carbon Transformations. **In** *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils*. J.Aa Hansen and K. Henriksen (eds.), Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, pp. 359-364.
- Jesus, M. (2004). *Tratamento de águas residuais domésticas em zonas húmidas artificiais*. Relatório de Estágio, Engenharia do Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 48 pp.
- Jingguo, W. and Bakken, L.R. (1989). Nitrogen Mineralization in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil, Effect of Spatial Distribution of N-rich and N-poor Plant Residues. **In** *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils*. J.Aa Hansen and K. Henriksen (eds.), Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, pp. 81-97.
- Johnston, H. (1972). Newly recognized vital nitrogen cycle. *Proceedings in the National Academic Science USA* **69**:2369-2372.
- Jones, R.M. and Brown, S.P. (2000). Chemical and settling treatment of dairy wastewater for solids separation and phosphorus removal. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp 132-141.
- Jorgensen R.N.; Jorgensen, B.J. and Nielsen, N.E. (1998). N₂O emission immediately after rainfall in a dry stuble field. *Soil Biology and Biochemistry* **30**: 545-546.
- Kadlec, R.H. and Knight, R.L. (1996). *Treatment wetlands*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. lia Publishers, Orlando, FL.
- Kalenbrander, G.J. (1981). Leaching of nitrogen in agriculture. **In** *Nitrogen Losses and Surface Run-off from Landspreading of Manures*. J.C. Brogan (ed.), Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk, The Hague, pp. 199-216.
- Kandeler, E.; Eder, G. and Sobotik, M. (1994). Microbial biomass, N mineralization and the activities of various enzymes in relation to nitrate leaching and root distribution in a slurry amended grassland. *Biology and Fertility of Soils* **18**:7-12.
- Kassam, Z.A.; Yerushalmi, L. and Guiot, S.R. (2003). A market study on the anaerobic wastewater treatment systems. *Water, Air, and Soil Pollution* **143**:179-192.
- Kearney, T.E.; Larkin, M.J. and Levett, P.N. (1993). The effect of slurry storage and anaerobic digestion on survival of pathogenic bacteria. *Journal of Applied Bacteriology* **74**:86-93.

- Keeney, D.R. (1982). Nitrogen-availability indices. **In** *Methods of Soil Analysis*. Part 2, Second Edition, A.L. Page; R.H. Miller and D.R. Keeney (eds.), Agronomy 9, Madison, Wisconsin, USA, pp. 711-733.
- Kellog, R.L.; Lander, C.H.; Moffitt, D.C. and Gollehon, L.C. (2000). *Manure nutrients relative to the capacity of cropland and pastureland to assimilate nutrients: spatial and temporal trends for the United States*. NRCS and ERS GSA Publ. N.^{er} nps 00-0579. Washington, D.C.: USDA.
- Kemp, J.S.; Wright, S.E.; Coop, R.L.; Mawdsley, J.L.; Merry, R.J.; Pain, B.F.; Theodorou, M.K.; Read, I.A.; Svoboda, I.F.; Bukhari, Z. and Smith, H.V. (1995). *Protozoan, bacterial and viral pathogens, farm wastes and water quality protection*. MAFF Open Contract CSA 2064, Final Report, 35 pp.
- Kirchmann, H.; Esala, M.; Morken, J.; Ferm, M.; Bussink, W.; Gustavsson, J. and Jakobsson, C. (1998). Ammonia emissions from agriculture. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **51**:1-3.
- Klarenbeek, J.B. and Bruins, M.A. (1991). Ammonia emissions after land spreading of animal slurries. **In** *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming*. V.C. Nielson, J.H. Voorburg and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, London, UK, pp. 107-115.
- Knight, R.L.; Payne, V.W.E. Jr.; Borer, R.E.; Clarke, R.A. Jr. and Pries, J.H. (2000). Constructed wetland for livestock wastewater management. *Ecological Engineering* **15**:41-55.
- Ko, M.K.W.; Sze, N.D. and Weinstein, D.K. (1991). Use of satellite data to constrain the model-calculated atmospheric lifetime for N₂O: implications for other trace gases. *Journal of Geophysical Research* **96**:7547-7552.
- Koelliker, J.K. and Kissel, D.E. (1988). Chemical equilibria affecting ammonia volatilization. **In** *Ammonia Volatilization from Urea Fertilizers*. B.R. Bock and D.E. Kissel (eds.), Bull. Y-206, National Fertilizer Development Center, Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama, pp. 37-52.
- Kroeze, C.; Mosier, A.R. and Bouwman, A.F. (1999). Closing the global N₂O budget: a retrospective analysis 1500-1994. *Global Biogeochem. Cycles* **13**:1-8.
- Lindley, J.A. and Whitaker, J.A. (1996). *Agricultural Buildings and Structures*. The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, 636 pp.
- Little, T.M. and Hills, F.J. (1978). *Agricultural Experimentation. Design and Analysis*. John Wiley and Sons, New York, USA, 302 pp.

- Lo, K.V.; Lau, A. and Liao, P.H. (1993). Composting of separated solid swine wastes. *Journal of Agricultural Engineering Research* **54(4)**:307-317.
- Loerh, R.C. (1984). *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 2nd ed., 467 pp.
- Lopes, J. (1999). *Efeito da aplicação de fertilizantes orgânico e mineral à cultura de milho sobre a taxa de mineralização de azoto orgânico durante o cultivo*. Relatório Final de Estágio, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 78 pp.
- Loro, P.J.; Bergstrom, D.W. and Beauchamp, E.G. (1997). Intensity and duration of denitrification following application of manure and fertilizer to soil. *Journal of Environmental Quality* **26**: 706-713.
- Lund, E. and Nissen, B. (1983). The survival enteroviruses in aerated and non-aerated cattle and pig slurry. *Agricultural Wastes* **7**:221-233.
- Machida, T.; Nakazawa, T.; Fujiii, Y.; Aoki, S. and Watanabe, O. (1995). Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years. *Geophys. Res. Lett.* **22(21)**:2921-2924.
- MAFF (1991). *Code of good agricultural practice for the protection of water*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food and Welsh Office Agriculture Department (MAFF), UK, 79 pp.
- MAFF (1992). *Code of good agricultural practice for the protection of air*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food and Welsh Office Agriculture Department (MAFF), UK, 74 pp.
- Magdoff, F.R. 1992. Minimizing nitrate leaching in agricultural production: How good can we get? *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **23**:2103-2109.
- Martinho, M.G. e Gonçalves, M.G. (2000). *Gestão de Resíduos*. N.º 196, Universidade Aberta, Lisboa, pp. 148-162.
- Massé, D.I.; Croteau, F. and Danesh, S. (2000). Scale-up evaluation of psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp. 353-361.
- McCarty, P.L. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals, Part Three, Toxic material and their control, process design*. Public Works Journal for October, pp. 91-94.
- McTaggart, I.; Clayton, H. and Smith, K. (1994). Nitrous oxide flux from fertilized grassland: strategies for reducing emissions. **In** *Non-CO₂ Greenhouse Gases*. J. Can Ham *et al.* (eds.), Kluwer Academics Publishers, The Netherlands, pp. 421-426.

- McTaggart, I.P.; Douglas, J.T.; Clayton, H. and Smith, K.A. (1997). Nitrous oxide emission from slurry and mineral nitrogen fertilizer applied to grassland. **In** *Gaseous nitrogen emissions from grasslands*. S.C. Jarvis and B.F. Pain (ed.), CAB International, Oxford, UK, pp. 201-209.
- Menegon, G.; Pivotti, F. and Xiccato, G. (1985). Fundamentos da tecnologia agrária. 1.º volume, Publicações Europa-América, Mem Martins, pp. 81-219.
- Mengel, K. and Kirkby, E.A. 1978. *Principles of Plant Nutrition*. International Potash Institute, Switzerland.
- Merino, P.; Estavillo, J.M.; Besga, G.; Pinto, M. and González-Murua, C. (2001). Nitrification and denitrification derived N₂O production from a grassland soil under application of DCD and Actilith F2. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **60**:9-14.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. 4rd ed., International Edition, MacGraw-Hill, New York, USA, 1819 pp.
- MHSE (1996). *Report on Abatement Techniques to Reduce Ammonia Emissions from Agriculture Livestock*. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (MHSE), Division of Agriculture, The Hague, The Netherlands.
- Minami, K. (1997). Atmospheric methane and nitrous oxide: sources, sinks and strategies for reducing agricultural emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **49**:203-211.
- Misselbrook, T.H.; Chadwick, D.R.; Pain, B.F. and Headon, D.M. (1998). Dietary manipulation as a means of decreasing N losses and methane emissions and improving herbage N uptake following application of pig slurry to grassland. *Journal of Agricultural Science* **130**:183-191.
- Monteith, H.D.; Shannon, E.E. and Derbyshire, J.B. (1986). The inactivation of a bovine enterovirus and a bovine parvovirus in cattle manure by anaerobic digestion, heat treatment, gamma irradiation, ensilage and composting. *Journal of Hygiene* **97**:175-184.
- Moore, J. (1989). Dairy manure solid separation. **In** *Dairy Manure Management*. Proceedings from the Dairy Management Symposium, Syracuse, NY (NRAES-31), Cornell University, Ithaca, NY.
- Moreira, N. (1994). Situação e perspectivas da produção forrageira intensiva no Entre Douro e Minho. *Pastagens e Forragens* **14/15**:31-40.
- Morken, J. and Sakshaug, S. (1998). Direct ground injection of waste slurry to avoid ammonia emission. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **51**:59-63.

- Moser, M.A. and Mattocks, R.P. (2000). Benefits, costs and operating experience at ten agricultural anaerobic digesters. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp 346-352.
- Mosier, A.R.; Bronson, K.F.; Freney, J.R. and Keerthisinghe, D.G. (1994). Use of nitrification inhibitors to reduce nitrous oxide emission from urea fertilized soils. **In** *CH₄ and N₂O. Global Emissions and Controls from Rice Fields and Other Agricultural and Industrial Sources*. K. Minami *et al.* (eds.), NIAES Series 2, Tsukuba, Japan, pp. 197-207.
- Mosier, A.R.; Duxbury, J.M.; Freney, J.R.; Heinemeyer, O. and Minami, K. (1998). Assessing and mitigating N₂O emissions from agricultural soils. *Climatic Change* **40**:7-38.
- Mosier, A.R. and Klemetsson, L. (1994). Measuring denitrification in the field. **In** *Methods of soil analysis. Part 2. Microbiological and biochemical properties*. R.W Weaver *et al.* (eds.), Number 5 in the Soil Science Society of America Book Series, SSSA, Madison, USA, pp. 1047-1065.
- Mtnez-Almeida, J.; Luna, A.M. e Barrera, J. (2004). *O tratamento de efluentes zootécnicos: presente e futuro. Casos práticos*. Gestão de Efluentes Zootécnicos, Departamento de Engenharia do Ambiente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria, Leiria, Abril de 2004.
- Mulvaney, R.L. (1996). Nitrogen - inorganic forms. **In** *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. J.M Bigham (ed.), Number 5 in the Soil Science Society of America Book Series, SSSA, Madison, USA, pp. 1123-1184.
- Munch, B.; Laersen, H.E. and Aalbaek, B. (1987). Experimental studies on the survival of pathogenic and indicator bacteria in aerated and non-aerated cattle and pig slurry. *Biological Wastes* **22**:49-65.
- Naveau, H. (1984). Anaerobic digestion in EEC. **In** *Anaerobic digestion of sewage sludge and organic agricultural wastes*. A.M. Bruce; A. Kouzeli-Katsiri and P.J. Newman (eds.), Elsevier Applied Science Publ., London, pp. 4-12.
- Novozamsky, I.; Houba, V.J.G.; Van Eck, R. and Van Vark, W. (1983). A novel digestion technique for multi-element plant analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **14**:239-249.
- Oleszkiewicz, J.A. (1996). *Anaerobic digestion of swine wastes: an overview*. Seminário para a apresentação e discussão do plano de adaptação à legislação ambiental pelo sector da suinicultura. LNEC, FPAS, 22 e 23 de Janeiro, Lisboa.

- Oleszkiewicz, J.A. and Olthof, M. (1982). Anaerobic treatment of food industry wastewater. *Food Technology* **36**:78-82.
- Opperman, M.H.; Cherrett, C.P.; Wood, M. and Harris, P.J. (1989). Responses of Soil Microorganisms to the Addition of Cattle Slurry. **In** *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils*. J.Aa Hansen and K. Henriksen (eds.), Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, pp. 47-58.
- Pain, B.F.; Misselbrook, T.H. and Rees, Y.J. (1994). Effects of nitrification inhibitor and acid addition to cattle slurry on nitrogen losses and herbage yields. *Grass and Forage Science* **49**:209-215.
- Pain, B.F. and Thompson, R.B. (1989). Ammonia volatilization from livestock slurries applied to land. **In** *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils*. J.Aa Hansen and K. Henriksen (eds.), Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, pp. 202-212.
- Pain, B.F.; Thompson, R.B.; Rees, Y.J. and Skinner, J.H. (1990). Reducing gaseous losses of nitrogen from cattle slurry applied to grassland by the use of additives. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **50**:141-153.
- Pain, B.F.; West, R.; Oliver, B. and Hawkes, D.L. (1984). Mesophilic anaerobic digestion of dairy cow slurry on a farm scale: first comparisons between digestion before and after solids separation. *Journal of Agricultural Engineering Research* **29**:249-256.
- Paul, J.W. and Beauchamp, E.G. (1989). Effect of carbon constituents in manure on denitrification in soil. *Canadian Journal of Soil Science* **69**:49.61.
- Paul, J.W.; Beauchamp, E.G. and Zhang, X. (1993). Nitrous and nitric oxide emissions during nitrification and denitrification from manure amended soil in the laboratory. *Canadian Journal of Soil Science* **69**: 49.61.
- Payne Engineering and CH2M Hill (1997). *Constructed wetlands for animal waste treatment. A manual of performance, design, operation with case histories*. Report no. 855-B-97-001. United States Environmental Protection Agency, June 1997.
- Pearse, M.J. and Sartowski, Z. (1984). *Applications of special chemicals (flocculants and dewatering aids) for red mud separation and hydrate filtration*. BAUXITE, Society of Mining Engineers, pp. 775-787.
- Pell, A.N. (1997). Manure and microbes: public and animal health? *Journal of Dairy Science* **80**:2673-2681.
- Peoples, M.B.; Mosier, A.R. and Freney, J.R. (1995). Minimizing gaseous loss of nitrogen. **In** *Nitrogen Fertilization in the Environment*. P.E. Bacon (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 565-602.

- Pereira, J.L. (2000). *Comparação de métodos in situ de quantificação da mineralização líquida de azoto durante a cultura de milho forragem em solos com diferentes doses de chorume à sementeira*. Relatório Final de Estágio, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 86 pp.
- Pereira Neto, J.T. (1989). Conceitos modernos de compostagem. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES* **2**:104-109.
- Piccinini, S. (1996). Biogas recovery from pig slurry: simplified systems. III Meeting of the EU Concerted Action CT 94 1897 – Processing strategies for farm livestock slurry to minimize pollution and to maximize nutrient utilization. CRPA, Reggio Emilia, 18 to 20 of April.
- Pilbeam, C.J.; Mahapatra, B.S. and Wood, M. (1993). Soil matric potential effects on gross rates of nitrogen mineralization in an orthic ferralsol from Kenya. *Soil Biology and Biochemistry* **25**:1409-14013.
- Powers, R.F. 1980. Mineralizable soil nitrogen as an index of nitrogen availability to forest trees. *Soil Science Society of America Journal* **44**:1314-1320.
- Powlson, D.S. and Jenkinson, D.S. (1981). A comparison of the organic matter, biomass, adenosine triphosphste and mineralizable nitrogen contents of ploughed and direct-drilled soils. *Journal of Agricultural Science* **97**:713-721.
- Quelhas dos Santos, J. (1996). *Fertilização. Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. 2.^a Edição, Publicações Europa- América, Lisboa, pp. 40-58.
- Ragab, M.; Aldag, R.; Mohamed, S. and Mehana, T. (1994). Denitrification and nitrogen immobilization as affected by organic matter and different forms of nitrogen added to an anaerobic water-sediment system. *Biology and Fertility of Soils* **17**:219-224.
- Ramos-Callejo, A. (1995). *La contaminación en una explotación de vacuno de leche (I)*. Frisona Española, EUIT Agrícola, Dpto. de Producción Animal - UPM, pp. 116-124.
- Reddy, G.B.; Hunt, P.G.; Phillips, R.; Stone, K.C. and Grubbs, A. (2001). Treatment of swine wastewater in marsh–pond–marsh constructed wetlands. *Water Science Technology* **44**:545-550.
- Ribeiro, N. (2003a). *Efeito do uso dos inibidores da nitrificação em chorumes sobre as perdas gasosas e azoto mineral do solo*. Relatório Final de Estágio, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 63 pp.
- Ribeiro, R. (1999). *Chorumes: características e efeitos poluentes*. Seminário Impacte do Sector Agrícola e Pecuário no Ambiente, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 24 e 25 de Março, pp. 25-38.

- Ribeiro, R. (2003b). *Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de suinicultura em lagoas de estabilização*. Teses de Mestrado LNEC, TM 10, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 105 pp.
- Ribeiro, R. e Bicudo, J. R. (1997a). Efluentes produzidos nas explorações de gado leiteiro: tecnologias de tratamento - lagunagem. *Holstein* **8**:35-39.
- Ribeiro, R. e Bicudo, J. R. (1997b). Efluentes produzidos nas explorações de gado leiteiro: tecnologias de tratamento - aplicação no solo. *Holstein* **9**:39-44.
- Rice, C.W.; Sierzege, P.E.; Tiedje, J.M. and Jacobs, L.W. (1988). Stimulated denitrification in the microenvironment of a biodegradable organic waste injected into soil. *Soil Science Society of America Journal* **52**:102-108.
- Ritter, W.F.; Chirnside, A. F. and Mand Scarborough, R.W. (1990). Soil nitrate profiles under irrigation on coastal plain soils. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* **116**:738-751.
- Ross, D.J.; Speir, T.W.; Tate, K.R. and Orchard, V.A. (1985). Effects of sieving on estimations of microbial biomass and carbon and nitrogen mineralization under pasture. *Australian Journal of Soil Research* **23**:319-324.
- Rubins, E.J. and Bear, F.E. (1942). Carbon: nitrogen of fertilizer materials in relation to the availability of their nitrogen. *Soil Science* **54**:411-423.
- Ryden, J.C.; Lund, L.J. and Pratt, P.F. (1977). Direct infield measurement of nitrous oxide flux from soil. *Agronomy Abstracts* 35 pp.
- Ryden, J.C.; Skinner, J.H. and Nixon, D.J. (1987). Soil core incubation system for the field measurement of denitrification using acetylene-inhibition. *Soil Biology and Biochemistry* **19**:753-757.
- Safley, L.M. and Westerman, P.W. (1992). Performance of a low temperature lagoon digester. *Bioresource Technology* **41**:167-175.
- Safley, L.M. and Westerman, P.W. (1994). Low temperature digestion of dairy and swine manure. *Bioresource Technology* **47**:165-171.
- Sanchez Hernandez, E. and Rodriguez, X. (1992). Treatment of settled cattle wastewaters by downflow anaerobic filter. *Bioresource Technology* **40**:77-79.
- Schils, R.L.M.; van der Meer, H.G.; Wouters, A.P.; Geurink, J.H. and Sikkema, K. (1999). Nitrogen utilization from diluted and undiluted nitric acid treated cattle slurry following surface application to grassland. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **53**:269-280.
- Schimel, D.S. and Parton, W.J. (1986). Microclimatic controls of nitrogen mineralization and nitrification in shortgrass steppe soils. *Plant and Soil* **93**:347-357.

- Schlak, P. (2000). Composting unamended poultry manure. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp. 610-614.
- Schmidt, E.L. (1982). Nitrification in soil. **In** *Nitrogen in Agricultural Soils*. F.J. Stevenson (ed.), ASA, CSSA, SSSA, Agronomy Monograph n^{er} 22, Madison, Wisconsin, USA, pp. 253-288.
- Schwartz, J.; Kapp, M.; Benckiser, G. and Ottow, J.C.G. (1994). Evaluation of denitrification losses by the acetylene inhibition technique in a permanent ryegrass field fertilised with animal slurry or ammonium nitrate. *Biology and Fertility of Soils* **18**:327-333.
- Sedlak, R. (1991). Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater, principles and practice. 2nd ed., Lewis Publishers, New York, USA, pp. 8-37.
- Shen, S.M.; Hart, P.B.S.; Powlson, D.S. and Jenkinson, D.S. (1989). The nitrogen cycle in the Broadbalk Wheat Experiment: ¹⁵N-labelled fertilizer residues in the soil and in the soil microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry* **21**:529-533.
- Shepherd, M.A.; Stockdale, E.A.; Powlson, D.S. and Jarvis, S.C. (1996). The influence of organic nitrogen mineralization on the management of agricultural systems in the UK. *Soil Use and Management* **12**:76-85.
- Sievers, D.M.; Jenner, M.W. and Hanna, M. (1994). Treatment of dilute manure wastewaters by chemical coagulation. *Transactions of the ASAE* **37(2)**:597-601.
- Silveira, A. (1987). *Contribuição para o estudo da influência da relação carbono/azoto no processo de compostagem*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, pp. 1-30.
- Simon, J. C. and Le Corre, L. (1992). Fertilisation des cultures annuelles et lessivage de l'azote nitrique. *Fourrages* **129**:3-10.
- Sims, J.T. (1986). Nitrogen transformations in a poultry manure amended soil: temperature and moisture effects. *Journal of Environmental Quality* **15**:59-63.
- Sims, J.T. (1995). Organic Wastes as Alternative Nitrogen Sources. **In** *Nitrogen Fertilization in the Environment*. P.E. Bacon (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 487-535.
- Skjelhaugen, O.D. and Donantoni, L. (1998). Combined aerobic and electrolytic treatment of cattle slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research* **70**:209-219.
- Snedecor, G.W. and Cochran, W.G. (1980). *Statistical Methods*. 7th edition. The Iowa State University Press, Ames, Iowa, USA, pp. 44-45 e 83-106.
- SNF Floerger (2000). Water soluble polymers - flocculation coagulation. 42028 Saint-Etienne, Cedex I, France: SNF Floerger S.A.

- Soares, M.; Castanheira, E.; Costa, M.L.; Ribeiro, C. e Dias Pereira, C. (2005). A digestão anaeróbia no tratamento de efluentes de origem bovina: viabilidade em explorações da Beira Litoral e Entre Douro e Minho. CERNAS, Escola Superior Agrária de Coimbra, Coimbra, 11 pp.
- Sobsey, M.D. (1998). Pathogens, fecal indicators and animal waste. **In** *Proceedings of the Annual NC Water Resources Research Conference*. April 1, Raleigh, NC.
- Sobsey, M.D.; Khatib, L.; Hill, V.; Alocija, E. and Pillai, S. (2001). *Pathogens in animal wastes and the impacts of waste management practices on their survival, transport and fate*. A National Center for Manure and Animal Waste Management White Paper Summary, Ames, IA, MidWest Plan Service, USA.
- Sommer, S.G. and Sherlock, R.R. (1996). pH and buffer component dynamics in the surface layers of animal slurries. *Journal of Agriculture Science* **127**:109-118.
- Sorensen, L.H. (1974). Rate of decomposition of organic matter in soil as influenced by repeated air drying-rewetting and repeated additions of organic material. *Soil Biology and Biochemistry* **6**:287-292.
- Sousa, R. (2003). *Efeito do tipo de sementeira, de fertilizante e do uso de inibidores de nitrificação nas perdas gasosas de azoto por óxido hiponitroso (N₂O)*. Relatório Final de Estágio, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 78 pp.
- Speece, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville, TN, Archae Press, Tennessee, USA.
- Standford, G. and Smith, S.J. (1972). Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Science Society of America Proceedings* **36**:465-472.
- Stauffer, B.R. and Neftel, A. (1988). What have we learned from the ice cores about the atmospheric changes in the concentrations of nitrous oxide, hydrogen peroxide and other species. **In** *The Changing Atmosphere*. F.S. Rowland and S.A Isaksen (eds.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 63-77.
- Stevens, R.J. and Laughlin, R.J. (2001). Cattle slurry affects nitrous oxide and di-nitrogen emissions from fertilizer nitrate. *Soil Science Society of America Journal* **65**:1307-1314.
- Stevens, R.J.; Laughlin, R.J. and Malone, J.P. (1998). Soil pH affects the processes reducing nitrate to nitrous oxide and di-nitrogen. *Soil Biology and Biochemistry* **30**:1119-1126.
- Strauch, D. and Ballarini, G. (1994). Hygienic aspects of the production and agricultural use of animal wastes. *Journal of American Veterinary Medical Association* **41**:176-228.
- Svoboda, I.F. (1995). *Aerobic Treatment of Livestock Slurries*. SAC Technical Note - Environmental Series n.º 2, 5 pp.

- Tanner, C.C. and Kloosterman, V.C. (1997). Guidelines for Constructed Wetland Treatment of Farm Dairy Wastewaters in New Zealand. NIWA Science and Technology Series No. 48, New Zealand, 68 pp.
- Tchobanoglous, G. (1993). Constructed wetlands and aquatic plant systems: research, design, operational, and monitoring issues. **In** *Constructed wetlands for water quality improvement*. G.A. Moshiri (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 23-34.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment Disposal, Reuse*. Metcalf & Eddy, 3rd ed., Irwin MacGraw-Hill, Boston, Massachusetts, USA, pp. 5-870.
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H. and Vigil, S.A. (1993). *Integrated Solid Waste Management. Engineering Principles and Management Issues*. International Edition, MacGraw-Hill, New York, USA, pp. 302-320.
- Thompson, R.B. (1989). Denitrification in slurry treated soil: occurrence at low temperatures, relationship with soil nitrate and reduction by nitrification inhibitors. *Soil Biology and Biochemistry* **21**:875-882.
- Thornton, F.C.; Shuprali, N.J.; Bock, B.R. and Reddy, K.C. (1997). N₂O and NO emissions from poultry litter and urea applications to Bermuda Grass. *Atmos Environ* **32**:1623-1630.
- Tisdale, S.I.; Nelson, W.I.; Beaton, J.D. and Havlin, J.L. (1993). *Soil Fertility and Fertilizers*. 5th ed., Macmillan Publishing Company, New York, USA, pp. 540-607.
- Trindade, H. (1997). *Fluxos e Perdas de Azoto em Explorações Forrageiras de Bovinicultura Leiteira no Noroeste de Portugal*. Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 213 pp.
- Trindade, H. (1999). *Valorização agrícola e ambiental de chorumes*. Seminário Impacte do Sector Agrícola e Pecuário no Ambiente, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 24 e 25 de Março, pp. 39.
- Trindade, H., Coutinho, J. e Moreira, N. (2002). *Separação de sólidos de chorumes bovinos por tamisação: rendimento de separação e da remoção de nutrientes*. Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Ciência do Solo - Resumo das Comunicações, Escola Superior Agrária de Ponte de Lima, Ponte de Lima, 5 a 7 de Setembro de 2002.
- Trindade, H.; Coutinho, J.; Van Beusichem, M.L.; Scholefield, D. and Moreira, N. (1997). Nitrate leaching from sandy loam soils under a double-cropping forage system estimated from suction-probe measurements. *Plant and Soil* **195**:247-256.
- Turner, C. and Burton, C.H. (1997). The inactivation of viruses in pig slurries: a review. *Bioresource Technology* **61**:9-20.

- USDA-NRCS (1992). *Agricultural Waste Management Field Handbook*. Natural Resources Conservation Service, United States Department of Agriculture, USA, April 1992.
- USEPA (2001). *Development document for the proposed revisions to the national pollutant discharge elimination system regulation and the effluent guidelines for concentrated animal feeding operations*. EPA 821-R-01-003, United States Environmental Protection Agency, Office of Water, January 2001.
- Vanotti, M.B. and Hunt, P.G. (1999). Solids and nutrient removal from flushed swine manure using polyacrylamides. *Transactions of the ASAE* **42(6)**:1833-1840.
- Vanotti, M.B.; Hunt, P.G. and Rashash, D.M.C. (1999). Nutrient separation from liquid manure using PAM. **In** *ASA/CSSA/SSSA Annual Meeting Abstracts*, Madison, Wisconsin, USA, pp. 33.
- Vanotti, M.B.; Hunt, P.G. and Szogi, A.A. (1996). *Solids and nutrient removal from swine wastewater using polyacrylamides*. Presented at the July 15, 1996, ASAE Annual International Meeting. Paper no. 96-4052. ASAE, 2950 Niles Rd., St. Joseph, MI 49085-9659 USA.
- Vanotti, M.B.; Rashash, D.M. and Hunt, P.G. (2002a). Solid-liquid separation of flushed swine manure with PAM: effect of wastewater strength. *Transactions of the ASAE* **45(6)**:1959-1969.
- Vanotti, M.B.; Rice, J.M.; Ellison, A.Q.; Hunt, P.G.; Humenik, F.J. and Baird, C.L. (2002b). *Solids-liquids separation of swine manure with polymer treatment and sand filtration*. ASAE Meeting Paper No. 024158. St Joseph, Mich.: ASAE.
- Vanotti, M.B.; Rice, J.M.; Howell, S.L.; Hunt, P.G. and Humenik, F.J. (2000). Advanced treatment system for liquid swine manure using solid-liquid separation and nutrient removal unit processes. **In** *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes*. Proceedings of the 8th International Symposium, The American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA, pp. 393-400.
- Waksman, S.A. and Tenney, F.G. (1927). The composition of natural organic materials and their decomposition in soil. II. Influence of age of plant upon the rapidity and nature of its decomposition- rye plants. *Soil Science* **24**:317-334.
- Watkins, B.D.; Hengenuhle, S.M.; Person, H.L.; Yokoyama, M.T. and Masten, S.J. (1996). Ozonation of swine manure wastes to control odors and reduce concentrations of pathogens and toxic fermentation metabolites. **In** *Proceedings Intln. Conf. Air Pollution from Agr. Oper.*, Kansas City, MO, Febr. 7-9, pp. 379-386.

- Weier, K.L. and MacRae, I.C. (1993). Net mineralization, net nitrification and potentially available nitrogen in the subsoil beneath a cultivated crop and a permanent pasture. *Journal of Soil Science* **44**:451-458.
- Westerman, P.W. and Bicudo, J.R. (1998). *Tangential flow separation and chemical enhancement to recover suine manure solids and phosphorus*. Presented at July 12-16, 1998 ASAE Annual Meeting. Paper No. 984114. ASAE, 2950 Niles Rd., St Joseph, MI 49085-9659 USA.
- White, R.K. (1980). The role of liquid-solid separation in today's livestock waste management systems. *Journal of Animal Science* **50(2)**:356-359.
- Whitehead, D.C. (1995). *Grassland Nitrogen*. CAB International, Wallingford, UK, pp. 101-103.
- WHO (1989). *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. World Health Organization (WHO), Technical Report Series n^o 778, Geneva.
- Wouters, A.P. (1995). New application techniques make slurry again a valuable nutrient. **In** *Applied Research for Sustainable Dairy Farming*. Proceedings of the Symposium, 31 May - 2 June. W. Luten, H. Snoek, S. Schukking and M. Verboon (eds.), Research Station for Cattle, Sheep and Horse Husbandry, Lelystad, The Netherlands, pp. 13-18.
- Young, J.L. and Aldag, R.W. (1982). Inorganic forms of nitrogen in soils. **In** *Nitrogen in Agricultural Soils*. F.J. Stevenson (ed.), ASA, CSSA, SSSA, Agronomy Monograph n^o 22, Madison, Wisconsin, USA, pp. 43-66.
- Zang, R.H. and Lei, F. (1998). Chemical treatment of animal manure for solid-liquid separation. *Transactions of the ASAE* **41**:1103-1108.
- Zang, R.H. and Westerman, P.W. (1997). Solid-liquid separation of animal manure for odor control and nutrient management. *Applied Engineering in Agriculture* **13(5)**:657-664.
- Zerulla, W.; Barth, T.; Dressel, J.; Erhardt, K.; Von Locquenghein, K.H.; Pasda, G.; Radle, M. and Wissemeyer, H. (2001). 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) - a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. *Biology and Fertility of Soils* **34**:79-84.
- Zucconi, F. and Bertoldi, M. (1991). Specifications for solid waste compost. **In** *The Biocycle Guide to the Art and Science of Composting*. J.G. Press, USA.

ANEXO 1

Quadro A1.1

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de N Kjeldahl na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	7773561	3886781	197,62	0,0001***
Repetições (B)	1	12220,1	12220,1	0,62	0,4746
Tempo de medição (C)	2	85274,1	42637,1	2,17	0,2303
A×B	2	148029	74014,4	3,76	0,1204
A×C	4	486511	121628	6,18	0,0527
B×C	2	91923,4	45961,7	2,34	0,2127
A×B×C	4	78671,2	19667,8		
Total	17	8676190			

Legenda:^aFV = Factor de variação^bGL = Graus de liberdade^cSQ = Soma de quadrados^dQM = Quadrados médios^eF = Valor de F calculado^fProb. = Nível de probabilidade

*significativo

**muito significativo

***altamente significativo

Quadro A1.2

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N Kjeldahl na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamento	Média
Fracção líquida	3413,2B
Bentonite	3691,2A
PAM	2179,0C

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.3

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N Kjeldahl na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	3189,3A
20 horas	3065,5A
30 horas	3028,3A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.4

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de N amoniacal na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	91115,1	45557,6	89,46	0,0005***
Repetições (B)	1	28960,2	28960,2	56,87	0,0017
Tempo de medição (C)	2	8800,78	4400,39	8,64	0,0353*
A×B	2	36840,4	18420,2	36,17	0,0027
A×C	4	86534,2	21633,6	42,48	0,0016**
B×C	2	3063,44	1531,72	3,01	0,1595
A×B×C	4	2036,89	509,222		
Total	17	257351			

Quadro A1.5

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N amoniacal na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamentos	Média
Fracção líquida	1388,7B
Bentonite	1459,7A
PAM	1286,3C

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.6

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N amoniacal na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	1374,0AB
20 horas	1353,5B
30 horas	1407,2A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.7

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de P total na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	74676,8	37338,4	112,22	0,0003***
Repetições (B)	1	6536,06	6536,06	19,64	0,0114
Tempo de medição (C)	2	17023,4	8511,72	25,58	0,0053**
A×B	2	16402,1	8201,06	24,65	0,0056
A×C	4	8391,56	2097,89	6,31	0,0511
B×C	2	2519,44	1259,72	3,79	0,1195
A×B×C	4	1330,89	332,722		
Total	17	126880			

Quadro A1.8

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de P total na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamentos	Média
Fracção líquida	419,67A
Bentonite	311,33B
PAM	266,17C

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.9

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de P total na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tratamento	Média
4 horas	356,67A
20 horas	289,00B
30 horas	351,50A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.10

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de P solúvel em água na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	2928,11	1464,06	16,08	0,0122*
Repetições (B)	1	29,3889	29,3889	0,32	0,6003
Tempo de medição (C)	2	357,444	178,722	1,96	0,2547
A×B	2	51,4444	25,7222	0,28	0,7678
A×C	4	673,556	168,389	1,85	0,2831
B×C	2	221,444	110,722	1,22	0,3868
A×B×C	4	364,222	91,0556		
Total	17	4625,61			

Quadro A1.11

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de P solúvel em água na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamentos	Média
Fracção líquida	50,667A
Bentonite	53,833A
PAM	25,333B

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.12

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de P solúvel em água na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	47,667A
20 horas	37,167A
30 horas	45,000A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.13

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de K total na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	2190,33	1095,17	0,16	0,8543
Repetições (B)	1	1458,00	1458,00	0,22	0,6648
Tempo de medição (C)	2	44386,3	22193,2	3,32	0,1413
A×B	2	45870,3	22935,2	3,43	0,1356
A×C	4	48818,3	12204,6	1,83	0,2871
B×C	2	35841,0	17920,5	2,68	0,1826
A×B×C	4	26737,7	6684,42		
Total	17	205302			

Quadro A1.14

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de K total na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamentos	Média
Fracção líquida	2491,7A
Bentonite	2507,8A
PAM	2518,5A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro A1.15

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de K total na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	2563,5A
20 horas	2442,3A
30 horas	2512,2A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)

Quadro A1.16

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de C orgânico solúvel em água na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	1,905E+07	9523651	42,77	0,0020**
Repetições (B)	1	1451240	1451240	6,52	0,0631
Tempo de medição (C)	2	164608	82304,0	0,37	0,7124
A×B	2	1386911	693455	3,11	0,1529
A×C	4	4206716	1051679	4,72	0,0809
B×C	2	332686	166343	0,75	0,5301
A×B×C	4	890665	222666		
Total	17	2,748E+07			

Quadro A1.17

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de C orgânico solúvel em água na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamentos	Média
Fracção líquida	8377,0A
Bentonite	8315,0A
PAM	6164,5B

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)

Quadro A1.18

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de C orgânico solúvel em água na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	7512,2A
20 horas	7600,2A
30 horas	7744,2A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)

Quadro A1.19

Análise de variância dos resultados obtidos do valor de pH na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	0,16778	0,08389	3,18	0,1491
Repetições (B)	1	0,00222	0,00222	0,08	0,7861
Tempo de medição (C)	2	0,08778	0,04389	1,66	0,2981
A×B	2	0,12111	0,06056	2,29	0,2169
A×C	4	0,05222	0,01306	0,49	0,7439
B×C	2	0,08111	0,04056	1,54	0,3198
A×B×C	4	0,10556	0,02639		
Total	17	0,61778			

Quadro A1.20

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do valor de pH na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamentos	Média
Fracção líquida	7,9333A
Bentonite	7,7833A
PAM	8,0167A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)**Quadro A1.21**

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do valor de pH na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	7,8167A
20 horas	7,9833A
30 horas	7,9833A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)**Quadro A1.22**

Análise de variância dos resultados obtidos da %MS na fracção sobrenadante dos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Tratamentos (A)	2	6,99610	3,49805	43,05	0,0020**
Repetições (B)	1	0,53389	0,53389	6,57	0,0624
Tempo de medição (C)	2	1,18743	0,59372	7,31	0,0462*
A×B	2	0,58708	0,29354	3,61	0,1270
A×C	4	0,22917	0,05729	0,71	0,6284
B×C	2	0,59574	0,29787	3,67	0,1246
A×B×C	4	0,32499	0,08125		
Total	17	10,4544			

Quadro A1.23

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos da %MS na fracção sobrenadante por tratamento.

Tratamento	Média
Fracção líquida	4,1467A
Bentonite	4,1417A
PAM	2,8217B

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)**Quadro A1.24**

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos da %MS na fracção sobrenadante para o tempo de medição.

Tempo de medição	Média
4 horas	3,9667A
20 horas	3,3550B
30 horas	3,7883AB

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes ($P < 0,05$)

ANEXO 2

Quadro B2.1

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de N amoniacal nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	4379,53	1094,88	28,74	0,0000
Tratamentos (B)	5	20274,7	4054,95	106,44	0,0000***
Periodo de incubação (C)	7	71538,7	10219,8	268,26	0,0000***
A×B	20	2194,72	109,736	2,88	0,0001
A×C	28	6576,81	234,886	6,17	0,0000
B×C	35	21471,8	613,479	16,10	0,0000***
A×B×C	140	5333,62	380,973		
Total	239	131770			

Legenda:^aFV = Factor de variação^bGL = Graus de liberdade^cSQ = Soma de quadrados^dQM = Quadrados médios^eF = Valor de F calculado^fProb. = Nível de probabilidade

*significativo

**muito significativo

***altamente significativo

Quadro B2.2

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N amoniacal por tratamento aos 94 dias.

Dias de incubação	Média
T0	4,2044C
T1	6,1350B
T2	7,4419A
T3	4,4773C
T4	4,7037C
T5	4,1410C

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro B2.3

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de N nítrico nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	47412,2	11853,1	122,66	0,0000
Tratamentos (B)	5	10858,9	2171,77	22,47	0,0000***
Periodo de incubação (C)	7	25248,8	3606,98	37,33	0,0000***
A×B	20	2516,43	125,821	1,30	0,1874
A×C	28	10044,4	358,729	3,71	0,0000
B×C	35	23556,4	673,040	6,96	0,0000***
A×B×C	140	13528,6	966,329		
Total	239	133166			

Quadro B2.4

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N nítrico por tratamento aos 94 dias.

Tratamento	Média
T0	29,190D
T1	57,525B
T2	22,386D
T3	42,156C
T4	67,202AB
T5	71,359A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro B2.5Análise de variância dos resultados obtidos das emissões diárias de N₂O total nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	5	783795	156759	9,69	0,0000
Tratamentos (B)	4	166345	41586,2	2,57	0,0389*
Periodo de incubação (C)	11	3,821E+07	3473831	214,66	0,0000***
A×B	20	305739	15287,0	0,94	0,5312
A×C	55	4,66E+06	84716,2	5,23	0,0000
B×C	44	1,189651	27037,5	1,67	0,0089**
A×B×C	220	3,560189	16182,7		
Total	359	4,888E+07			

Quadro B2.6LSD - comparação de médias dos resultados obtidos das emissões diárias de N₂O total por tratamento.

Tratamento	Média
T0	66,669D
T1	148,02C
T2	154,46B
T3	191,92AB
T4	193,21AB
T5	205,35A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro B2.7LSD - comparação de médias dos resultados obtidos das emissões diárias de N₂O total para o tempo de medição.

Dias de incubação	Média
1	1110,5A
2	575,87B
4	117,99C
5	20,021D
9	22,194D
13	13,175D
16	15,421D
22	23,054D
35	6,7707D
49	5,1566D
73	5,0951D
94	4,0106D

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)

Quadro B2.8

Análise de variância dos resultados obtidos das emissões acumuladas de N₂O + N₂ por desnitrificação nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	1,156E+08	2,890E+07	2,24	0,1013
Tratamentos (B)	5	1,284E+08	2,569E+07	1,99	0,1242
A×B	20	2,583E+08	1,291E+07		
Total	29	5,024E+08			

Quadro B2.9

Análise de variância dos resultados obtidos das emissões acumuladas de N₂ nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	1,330E+08	3,326E+07	2,27	0,0976
Tratamentos (B)	5	8,031E+07	1,606E+07	1,10	0,3932
A×B	20	2,931E+08	1,465E+07		
Total	29	5,065E+08			

Quadro B2.10

Análise de variância dos resultados obtidos das emissões acumuladas de N₂O por nitrificação nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	2,332E+07	5830258	5,38	0,0042
Tratamentos (B)	5	2704892	540978	0,50	0,7731
A×B	20	2,167E+07	1083427		
Total	29	4,769E+07			

Quadro B2.11

Análise de variância dos resultados obtidos das emissões acumuladas das perdas gasosas totais (N₂O + N₂ total) nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	1,769E+08	4,421E+07	2,91	0,0475
Tratamentos (B)	5	1,009E+08	2,019E+07	1,33	0,2918
A×B	20	3,036E+08	1,518E+07		
Total	29	5,814E+08			

Quadro B2.12

Análise de variância dos resultados obtidos das emissões acumuladas de N₂O total nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	7338640	1834660	2,62	0,0658
Tratamentos (B)	5	3,304E+07	6607206	9,43	0,0001***
A×B	20	1,401E+07	700581		
Total	29	5,439E+07			

Quadro B2.13

Análise de variância dos resultados obtidos das emissões acumuladas de N₂O por desnitrificação nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	3,087E+07	7717176	6,48	0,0016
Tratamentos (B)	5	4,563E+07	9126762	7,66	0,0004***
A×B	20	2,382E+07	1190774		
Total	29	1,003E+08			

Quadro B2.14

Análise de variância dos resultados obtidos do teor de N mineralizado-imobilizado nos tratamentos.

^a FV	^b GL	^c SQ	^d QM	^e F	^f Prob.
Repetições (A)	4	22327,4	5581,84	43,80	0,0000
Tratamentos (B)	5	18312,2	3662,43	28,74	0,0000***
Periodo de incubação (C)	7	82399,4	11771,3	92,36	0,0000***
A×B	20	4354,39	217,719	1,71	0,0385
A×C	28	15416,3	550,583	4,32	0,0000
B×C	35	7816,23	223,321	1,75	0,0120*
A×B×C	140	17843,0	127,450		
Total	239	168469			

Quadro B2.15

LSD - comparação de médias dos resultados obtidos do teor de N mineralizado-imobilizado por tratamento aos 94 dias.

Tratamento	Média
T0	-29,955A
T1	-30,177A
T2	-62,603B
T3	-53,340B
T4	-39,073A
T5	-34,808A

Valores seguidos pela mesma letra não são significativamente diferentes (P<0,05)