



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa



VALORIZAÇÃO AGRONÓMICA/ENERGÉTICA DE LAMAS DE ETAR:

Estudo do Caso da ETAR de Beirolas

ADUCABE MENDONÇA BANCESSI

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientador: Professor Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro

Co-orientador: Professora Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte.

Júri:

Presidente: Doutor Ernesto José de Melo Pestana de Vasconcelos. Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Mestre Ana Paula Bernardo Fialho de Sousa Rodrigues Teixeira, Responsável pelo Sub-Sistema de Beirolas, da SIMTEJO S.A., na qualidade de especialista.

Lisboa, 2009

Aos meus pais e a Engenheira Maria Teresa de Carvalho Vasconcelos

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro e à Professora Doutora Elizabeth D'Almeida Duarte, os meus orientadores da presente dissertação, pelo apoio prestado no decorrer do trabalho cujo desafio era ambicioso, sobre uma área que em Portugal está, ainda, a dar os primeiros passos, representando, por isso, uma oportunidade de desenvolver um projecto com uma aplicação prática de enorme utilidade para a melhoria do desempenho dos sistemas de valorização dos resíduos provenientes das estações de tratamento de águas residuais e, conseqüentemente, da qualidade do meio receptor.

Agradeço também aos membros do Departamento de Química Agrícola e Ambiental DQAA/ISA, em especial àqueles que se encontravam na mesma altura em processo de preparação de dissertação, pela ajuda e intercâmbio de ideias e material para a elaboração do trabalho e deste documento. Um agradecimento especial ao Engenheiro Domingos Figueiredo, Sr.º Carlos Manuel Simões Fonseca, à Sr.ª Dona Maria Isabel Almeida Pina Vaz de Carvalho, Maria Madalena Quelhas Simão e a Sr.ª Dona Maria de Lurdes Soares Carapinha Moreira, pela interminável ajuda, assim como a atenção e o tempo dispensado ao longo deste trabalho.

Gostaria de expressar um agradecimento à SIMTEJO, Saneamento Integrado do Municípios do Tejo e Trancão, S.A., na pessoa da Doutora Ana Paula Teixeira, a disponibilidade para esclarecimento de dúvidas, cedência de dados e visita às infra-estruturas.

Por último, uma palavra especial para Engenheira Maria Teresa Vasconcelos, pela compreensão, incentivo, carinho, motivação e por estar *sempre* presente.

Resumo

Com o presente trabalho pretende-se avaliar potencial de valorização agronómica de 4 tipos de lamas de ETAR com diferentes características: lama mista (Lmista), lama mista desidratada (Lmista d), lama digerida anaerobicamente (Ldig) e lama digerida estabilizada com cal (Ldigcal). Estas lamas foram aplicadas (dose equivalente a 10 ton de matéria seca ha⁻¹) à camada superficial de um Podzol Háplico e, através de dois ensaios de incubação aeróbica, avaliou-se: as emissões de CO₂ a partir das misturas solo/lama, a mineralização do azoto orgânico das lamas e o efeito da aplicação das lamas em diferentes características do solo.

As maiores emissões do CO₂ foram obtidas com as lamas mistas, enquanto que as digeridas anaerobicamente foram as que originaram menores emissões. O tratamento das lamas com cal provocou um aumento das emissões de CO₂ e um aumento da mineralização do N. Desta forma, observou-se que o tratamento com cal originou condições mais favoráveis à mineralização da matéria orgânica das lamas. A aplicação de lamas ao solo originou acumulação de C no solo, aumento significativos do pH, mais acentuado na lama tratada com cal, e aumentos significativos da disponibilidade de nutrientes vegetais, nomeadamente, N, P K e Ca. Os teores de metais pesados nas lamas não excederam os valores-limite impostos pela legislação em vigor, não sendo de prever riscos associados aos mesmos.

Palavra-chave: Lama de ETAR, mineralização, azoto e carbono.

Abstract

This work aims to evaluate the use of 4 different sewage sludges as a fertilizer: mixed sewage sludge (primary+secondary sludge), dehydrated mixed sewage sludge; anaerobically digested sewage sludge and anaerobically digested sewage sludge treated with quicklime (CaO). Two aerobic incubations were performed with mixtures of sludge and the top layer of a Haplic Pdzol, at a rate equivalent to 10 ton dry matter ha⁻¹. During 140 days, the CO₂-C emissions and the mineral N in soil were periodically measured. At the end of the incubation period, several soil properties were evaluated.

The higher CO₂-C emission was found in the mixed sludges while the anaerobic sludge presented the lower value. The treatment of anaerobic sludge with lime led to an increase of CO₂-C emission and nitrogen mineralization from the sludge, indicating that lime treatment promoted more favorable conditions to sludge mineralization. At the end of the incubation period, sludge-amended soil had higher pH, more evident on the lime-treated sludge, and higher amounts of available nutrients, namely, nitrogen, phosphorus, potassium and calcium. The balance between applied carbon and C-CO₂ emission, proved that sewage sludge increases carbon accumulation in soil.

Keywords: sewage sludge, mineralization, nitrogen and carbon.

Extend abstract

This work aims to evaluate the use of 4 different sewage sludges as a fertilizer: mixed sewage sludge (primary+secondary sludge), dehydrated mixed sewage sludge; anaerobically digested sewage sludge and anaerobically digested sewage sludge treated with quicklime (CaO). The level of heavy metal in the 4 studied sludges was lower than the legal limits.

Two laboratory aerobic incubations, under temperature and soil moisture controlled conditions (25°C and soil with 60% of the maximum water holding capacity) were performed during 140 day. In both experiments, sludges were mixed with the top layer of a Haplic PdZol, at a rate equivalent to 10 ton dry matter ha⁻¹. Sludge were previously freeze-dried in order to reduce the moisture content of the original sludges without affecting, in a significant way, their biological and biochemical characteristics. A control treatment, soil without sludge, was also used.

The C-CO₂ emission incubation experiment was performed with 60 g soil and 0,20g (dry matter) of sludge in a sealed "reactor" where the CO₂ evolved was trapped in NaOH 1M. Periodically the NaOH solution was replaced in the reactor and the emitted CO₂ was measured. Nitrogen mineralization experiment was performed with 600 g of soil and 2,00 g (dry matter) of sludge, and, periodically, samples of soil were collected and analyzed for nitrate and ammonium content. At the end of the incubation period, several soil properties were evaluated: pH, available P and K, exchangeable Ca, Ng, K and Na, and extractable Fe, Cu, Zn and Mn.

The lower CO₂-C cumulative emission during the 140 day was found in the control treatment with a total emission of 337.1 mg CO₂-C- kg⁻¹ soil. Mixed sludge treatments showed the higher CO₂-C emission (777.2 e 866.8 mg C-CO₂ kg⁻¹ soil), while the anaerobic sludge treatment presented the lower sludge value (531.4 mg C-CO₂ kg⁻¹). The treatment of anaerobic sludge with lime led to an increase of CO₂-C emission (a total emission of 681.8 mg C-CO₂ kg⁻¹) and nitrogen mineralization from the sludge, indicating that lime treatment promoted more favorable conditions to sludge mineralization. The percentage of the total carbon applied by the sludges, that was mineralized during the experiment, was 41.8, 46.5, 17.6, and 40.4%, respectively for the mixed sludge; dehydrated mixed sludge; anaerobic sludge and lime-treated anaerobic sludge.

At the end of the incubation period, the pH of the control treatment was 5.14, significantly lower than the pH of sludge-amended treatments, 5.57, 5.63, 5.55 and 6.71, respectively, for mixed sludge; dehydrated mixed sludge; anaerobic sludge and lime-treated anaerobic sludge. Higher amounts of available nutrients, namely, nitrogen, phosphorus, potassium and calcium, were also found in the sludge treatments, when compared with control treatment.

The balance between applied carbon and C-CO₂ emission, proved that, for all studied sludges, an application equivalent to 10 ton of dry matter per hectare promoted carbon accumulation in soil. The higher accumulation of C was found in the anaerobic digested sludge treatment, with an accumulated amount of C equivalent to 2.74 ton C ha⁻¹. Mixed sludges and lime-treated anaerobic sludges promoted the accumulation of 1.84, 1.83 and 1.53 ton C ha⁻¹, respectively.

Índice Geral

Agradecimentos.....	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Extend abstract.....	v
CAPÍTULO 1.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objectivos	2
1.3. Estrutura.....	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Produção das lamas de ETAR nos centros urbanos	4
2.2. Disposições legais para utilização das lamas de ETAR.....	6
2.3. Tratamento da água na fase líquida	10
2.3.1. Pré-tratamento	10
2.3.2. Tratamento Primário	10
2.3.3. Tratamento Biológico	11
2.4. Metodologia a adoptar em termos de valorização	12
2.4.1. Valorização Energética	12
2.4.1.1. Etapas do processo de Digestão Anaeróbia	12
2.4.1.2. Valorização da energia eléctrica – Tarifários de venda – legislação... ..	18
2.4.2. Valorização Agronómica de Lamas de ETAR	18
2.4.2.1. Matéria orgânica/Carbono orgânico.....	19
2.4.2.2. Azoto	23
2.4.2.3. Teor de azoto nas lamas de ETAR	24
2.4.2.4. Mineralização do azoto orgânico	25
2.4.2.5. Medição e Previsão da Mineralização do Azoto	28
2.4.2.6. Perdas de azoto	29
2.4.2.7. Razão carbono/azoto	31
2.4.2.8. Outros nutrientes vegetais.....	32
2.4.2.9. Elementos potencialmente perigosos	33

CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Materiais utilizados	35
3.1.1. Lamas	35
3.1.2. Esquema de tratamento Geral da ETAR de Beirolas	37
3.1.2.1. Linhas de tratamento e operações associadas	38
3.1.2.2. Processo de tratamento das lamas no subsistema de Beirolas	39
3.1.2.3. Fases do tratamento de lamas	40
3.1.2.4. Avaliação das características qualitativas das taxas de fluxo de volume de lamas geradas na ETAR de Beirolas	45
3.1.3. Solo	48
3 2. Metodologias utilizadas	49
3.2.1. Mineralização do azoto orgânico e efeito sobre as características do solo	49
3.2.2. Emissão de dióxido de carbono (CO ₂)	50
3.2.3. Caracterização analítica das lamas	52
3.4. Tratamento estatístico	52
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Estimativa da produção do biogás.....	53
4.1.1. Estimativa do biogás produzido na ETAR de Beirolas	53
4.2. CARBONO.....	55
4.2.1. Evolução da emissão de dióxido de carbono (CO ₂)	55
4.2.2. Mineralização do carbono das lamas e acumulação no solo.....	57
4.3. AZOTO.....	59
4.3.1. Evolução do azoto mineral.....	59
4.3.2. Mineralização líquida aparente do azoto.....	63
4.4. pH	64
4.5. Fósforo e potássio extraíveis.....	66
4.6. Bases de troca.....	67
4.7. Ferro, manganês, zinco e cobre extraíveis.....	69
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	70
Referência bibliográfica	72

ANEXO I	I
ANÁLISE DE VARIÂNCIA	I
Análise de terra pH em água	I
Análise de terra pH em KCl	I
Análise de terra K ₂ O extraível Egnér-Rhiem (mg K ₂ O/kg terra).....	II
Análise de terra P ₂ O ₅ extraível Egnér-Rhiem (mg P ₂ O ₅ /kg terra)	II
Análise de terra Potássio de troca (cmol(+)/kg terra)	II
Análise de terra sódio de troca (cmol(+)/kg terra)	III
Análise de terra Magnésio de troca (cmol(+)/kg terra)	III
Análise de terra Cálcio de troca (cmol(+)/kg terra).....	III
Análise de terra Manganês extraível “Lakanen” (mg/kg terra).....	IV
Análise de terra Ferro extraível “Lakanen” (mg/kg terra).....	IV
Análise de terra Zinco extraível “Lakanen” (mg/kg terra).....	IV
Análise de terra Cobre extraível “Lakanen” (mg/kg terra).....	V
ANEXO II	VI
TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS (LSD, p<0,05).....	VI
ANEXO III	VII
EVOLUÇÃO DO AZOTO MINERAL AO LONGO DO PERÍODO DE INCUBAÇÃO .VII	
ANEXO IV.....	VIII
ANÁLISES DE VARIÂNCIA DO AZOTO	VIII

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS UTILIZADOS

ETAR - Estações de Tratamento de Águas Residuais
DQAA - Departamento de Química Agrícola e Ambiental
ISA – Instituto Superior de Agronomia
SIMTEJO - Saneamento Integrado do Municípios do Tejo e Trancão, S.A.
CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio
CQO – Carência Química de Oxigénio
SST – Sólidos Suspensos Totais
NTK – Azoto Kjeldahl
CF – Coliformes Fecais
N-NH₄ – Azoto amoniacal
N-NO₃ – Azoto nítrico
Nt – Azoto Total
UV – Ultra Violeta
DA – Digestão Anaeróbia
GEE – Gases de Efeito Estufa
CH₄ – Metano
MV – Matérias Voláteis
H₂S – Sulfureto de Hidrogénio
AGV – Ácidos Gordos Voláteis
TAC – Taxa de alcalinidade
Q – Caudal
MS – Matéria Seca
H₂ – Hidrogénio
CaCO₃ – Carbonato de Cálcio
EDP – Energia de Portugal
DL – Decreto-lei
Zn – Zinco
Cu – Cobre
Ni – Níquel
Cd – Cádmió
B – Boro
N – Azoto
P – Fósforo
K – Potássio
Ca – Cálcio

Mg – Magnésio
S – Enxofre
Fe – Ferro
Mn – Manganês
Cl – Cloro
Mo – Molibdénio
Pb – Chumbo
Cr – Crómio
NPM – azoto potencialmente mineralizavel
 $K_2Cr_2O_7$ – Dicromato de Potássio
 H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico
 Ag_2SO_4 – Sulfato de Prata
Na – Sódio
Co - Cobalto
 NH_4^+ - Ião amónio
 NO_3^- - Ião Nitrato
 NO_2^- - Ião nitrito
 O_2 – Oxigénio
NaOH – Hidróxido de Sódio
 CO_3^{2-} - Ião carbonato
 OH^- - Ião hidróxido
HCl – Acido Clorídrico
 CO_2 – Dióxido de Carbono
AdP – Águas de Portugal
EE – Estação Elevatória
CaO – Oxido de Cálcio
ST – Sólidos Totais
SVT – Sólidos Voláteis Totais
SFT – Sólidos Fixos Totais
Lmista – Lama Mista
Lmista d – Lama mista desidratada
Ldig – Lama Digerida
Ldig.cal – Lama Digerida Calada
KCl – Cloreto de Potássio
LRU – Lama Residual Urbana

ÍNDICE DE QUADROS

Quando 2.1 – Composição típica de uma água residual doméstica não tratada	5
Quadro 2.2 – Resumo referente aos instrumentos legais nacionais relacionados com a valorização das lamas depuradas nas ETAR	7
Quadro 2.3 – Valores-limite da concentração de metais pesados nos solos e nas lamas destinadas a agricultura	8
Quadro 2.4 - Valores limite de concentração de compostos orgânicos e dioxinas nas lamas destinadas à agricultura, produzidas em estações de tratamento de águas residuais urbanas que recebam águas residuais de outras origens para além da doméstica	9
Quadro 2.5 – Composição de lamas obtidas em diferentes ETAR	19
Quadro 2.6 – Efeito do processo de tratamento das lamas sobre a proporção entre o azoto orgânico e o amoniacal nos bio sólidos	24
Quadro 2.7 – Teores de azoto total em lamas de ETAR	25
Quadro 2.8 – Teores de azoto mineral em lamas de ETAR	25
Quadro 2.9 – Percentagem de mineralização do azoto orgânico de lamas de ETAR	27
Quadro 2.10 – Efeito do processo de tratamento das lamas sobre a taxa de Mineralização do azoto orgânico no ano de aplicação dos bio sólidos	27
Quadro 3.1 – Síntese das linhas de tratamento	38
Quadro 3.2 – características do subsistema de Beirolas	45

Quadro 3.3 – Composição das lamas utilizada no ensaio laboratorial	46
Quadro 3.4 – Caracterização das lamas liofilizadas utilizadas neste ensaio	47
Quadro 3.5 – características do solo utilizado na incubação	48
Quadro 3.6 – Modalidades e respectivas quantidades de terra, água e lamas utilizadas no ensaio de mineralização do azoto	49
Quadro 3.7 – Modalidades e respectivas quantidades de terra, água e lamas utilizadas no ensaio de incubação para avaliação das emissões de CO ₂	51
Quadro 4.1 – Dados utilizados para o cálculo do biogás	53
Quadro 4.2 – Estimativa da produção da biogás no subsistema de Beírolas	54
Quadro 4.3 - C-CO ₂ emitido a partir da lama (mg C kg ⁻¹ solo), quantidade de C aplicado (mg C kg ⁻¹ solo) e mineralização aparente do C (%)	57
Quadro 4.4 – Acumulação de C no solo	58
Quadro 4.5 – Valores médios do N mineral (mg N kg ⁻¹ solo) nas diferentes modalidades, em diferentes tempos de amostragem	60
Quadro 4.6 – dos valores médios do N amoniacal nas diferentes modalidades, nos primeiros 28 dias de incubação (mg N-NH ₄ ⁺ kg ⁻¹ solo)	61
Quadro 4.7 – Quantidade de N orgânico aplicado através das lamas (mg N kg ⁻¹ solo) e mineralização líquida aparente do azoto (MLAN, %)	63

Quadro 4.8 - Valores médios de pH em água e pH em KCl, registados nas diferentes modalidades ensaiadas (Ldig cal, Ldig, Lmista, Lmista d e solo)	65
Quadro 4.9 - Valores médios de K_2O e P_2O_5 , registados nas diferentes modalidades ensaiadas (Ldigcal, Ldig, Lmista, Lmista d e solo)	66
Quadro 4.10 - Valores médios das bases de troca, observados nas diferentes modalidades	68
Quadro 4.11 - Valores médios de ferro, manganês, zinco e cobre extraíveis pelo método de Lakanem e Ervio	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – esquema de processo de digestão anaeróbia	14
Figura 2.2 - fluxograma dos digestores anaeróbios para a produção do biogás na ETAR de Beirolas	15
Figura 2.3 - gasómetros para armazenamento do biogás instalados na ETAR de Beirolas –	16
Figura 2.4 – grupo de co-geração para a produção de energia eléctrica centrifugadora para a desidratação da lama em Beirolas	17
Figura 3.1 – limites da intervenção da Empresa SimTejo	35
Figura 3.2 – Esquema geral do funcionamento do sub-sistema de Beirolas	37
Figura 3.3 – Diagrama de funcionamento do flotador da ETAR de Beirolas	41
Figura 3.4 – Centrifugadora para a desidratação da lama em Beirolas	44
Figura 3.5 – visão geral de ensaio de mineralização do azoto segundo uma incubação aeróbia sem lixiviação	50
Figura 3.6 – visão geral de ensaio de mineralização de carbono segundo Uma incubação aeróbia estática em sistema fechado	51
Figura 4.1 – valores médios representativos da evolução da mineralização do azoto mineral, expresso em mg N kg ⁻¹ solo, registados nas diferentes modalidades ensaiadas (Solo, Lmista, Lmista d, Ldig. e Ldigcal), ao longo de 140 dias de incubação	55
Figura 4.2 – valores médios representativos da evolução da respiração microbiana, expressos em mg C-CO ₂ /kg solo, registados nas diferentes modalidades ensaiadas (solo, Lmista, Lmista d, Ldig e Ldigcal) ao longo de 140 dias de incubação aeróbia	59

CAPÍTULO 1

1.1. Introdução

No decurso do processamento de efluentes domésticos nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR) são produzidas lamas de depuração, que resultam da remoção da matéria orgânica do efluente e do crescimento de microrganismos (material biológico não estabilizado). O destino a dar a estas lamas é um problema real e uma questão desde há muito discutida. Existem três destinos principais para as lamas na União Europeia: reciclagem (50%), incineração (18%), depósito em aterro (25%) correspondendo 93% das lamas produzidas. Em Portugal aproximadamente 70% das lamas são encaminhadas para aterro sanitários, sendo apenas 30% aplicadas na agricultura. Tendo em conta as restrições impostas em termos europeus torna-se imperativo adoptar uma forma de gestão das lamas, promovendo a sua valorização através de um processo de reciclagem e, simultaneamente, evitar os riscos para a saúde pública (Castanheira *et al.*, s/data).

A utilização agrícola de lamas de ETAR tem sido objecto de um crescente interesse por parte de alguns sectores económicos, é ambientalmente adequada e aceite. Esta prática assenta na necessidade de reposição de matéria orgânica no solo, com o objectivo de manter um nível de fertilidade que permita o razoável rendimento das produções agrícolas. Assim, a utilização de lamas de ETAR poderá ter um importante efeito positivo na fertilização do solo, actuando não só como correctivo orgânico (em Portugal, como se sabe, predominam largamente os solos ácidos e pobres em matéria orgânica) mas também como veículos de nutrientes essenciais. Contudo, além dos nutrientes (azoto, potássio em K_2O e fósforo em P_2O_5) e até correctivos alcalinizantes, as lamas contêm uma série de outros constituintes, orgânicos e inorgânicos, potencialmente nocivos para o ambiente. Como exemplos de constituintes poluentes, normalmente transportados pelas lamas, encontram-se os metais pesados, Cu, Zn, Ni, Hg, Cd, Cr, Pb, (sobretudo quando ocorre contaminação por descarga industriais), microrganismos patogénicos, micropoluentes orgânicos, nomeadamente policlorobifenilos (PCB), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e alguns pesticidas. De entre os metais pesados, o zinco e o cobre, apesar de serem micronutrientes, são os elementos que nos casos estudados no país têm sido encontrados em teores mais próximos do limite máximo aconselhável, podendo constituir um factor limitante da aplicação das lamas (Pinto, 1995).

No que diz respeito ao aproveitamento do biogás, este tem assumido nos últimos anos um papel bastante relevante no contexto da geração de energia com base em fontes renováveis. No entanto, o aproveitamento do biogás para produção de energia eléctrica em Portugal encontra-se ainda pouco desenvolvido.

O biogás é um dos principais produtos da degradação da matéria orgânica, sendo produzidas quantidades bastante significativas deste gás a partir de processos naturais.

O reconhecimento que os componentes principais do biogás (metano e dióxido de carbono), contribuem para o efeito de estufa, e de que uma quantidade significativa de energia pode ser poupada, se utilizarmos o seu conteúdo energético, através do processo de valorização deste produto, como uma fonte rentável.

O processo de co-geração, entendido como a produção combinada de energia eléctrica e térmica, é considerado, em termos gerais, como uma tecnologia com um grande potencial para o aumento de eficiência energética e para a redução do impacte ambiental, uma vez que reduz as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera. Para além das evidentes vantagens ambientais que esta solução apresenta, existem ainda outras relativas à menor quantidade de combustível exigido quando comparado com um sistema convencional de produção de energia eléctrica, e ao aproveitamento de energia térmica residual produzida.

1.2. Objectivos

O principal objectivo da presente dissertação consiste na avaliação do potencial de valorização agronómica de 4 tipos de lamas urbanas provenientes da ETAR de Beirolos com diferentes características. Para isso efectuou-se ensaios de incubação aeróbia, utilizando quatro modalidades: lama mista (Lmista), lama mista desidratada (Lmista d), lama digerida anaerobicamente (Ldig) e lama digerida estabilizada com cal (Ldigcal). O segundo objectivo consistiu em, estimar a produção do biogás dessa lama para a produção do biogás.

Tendo em conta o problema da valorização das lamas de ETAR, devido a sua natureza, primeiramente pela própria complexidade dessas lamas, torna-se imperativo criar soluções para este problema, e é nesse sentido, que procuramos sistematizar

alguns aspectos fundamentais relacionados com o problema da valorização das lamas de ETAR.

1.3. Estrutura

Assim, esta dissertação apresenta cinco capítulos organizados e quatro anexos, conforme descrito a seguir:

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo é apresentada uma introdução geral acerca do sector da produção de lamas de ETAR.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

Neste capítulo são referidos os principais trabalhos encontrados na literatura, dando ênfase à valorização das lamas residuais urbanas (lamas de ETAR).

Capítulo 3 – Material e métodos

É apresentado neste capítulo, a metodologia utilizada (mineralização do azoto orgânico e o efeito sobre as características do solo, assim como a emissão de CO₂), o material e o procedimento experimental utilizados para a elaboração deste trabalho, bem como os métodos utilizados para a determinação dos parâmetros caracterizados (pH, condutividade eléctrica, sólidos totais, elementos minerais e metais pesados).

Capítulo 4 – Resultados e discussões

No capítulo quatro são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo 5 – Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 1. Produção das lamas de ETAR nos centros urbanos

As crescentes exigências quanto à defesa da qualidade do ambiente impõem que se proceda ao tratamento dos resíduos e efluentes orgânicos provenientes de diversas actividades, nomeadamente os que são produzidos pelos aglomerados populacionais urbanos, pelas explorações agro-pecuárias intensivas (vacarias, suiniculturas e aviculturas) e pelas indústrias agro-alimentares e florestais.

Estes resíduos e efluentes, se forem lançados nos meios receptores naturais, serão geradores de problemas ambientais e provocarão a contaminação desses meios, com graves implicações, possivelmente irreversíveis, para a fauna e flora dos mesmos.

Por este motivo, é necessário, e nalguns casos obrigatório, de acordo com a legislação já existente, que se proceda ao tratamento destes subprodutos, com a finalidade de diminuir, ou mesmo eliminar, a sua carga poluente.

Segundo Varennes (2003), a composição das lamas é muito variável (quadro 2.1), dependendo do teor de água, do grau de degradação do material orgânico e do teor de metais, como micronutrientes catiões e outros elementos vestigiais. Os efluentes industriais são normalmente mais ricos em elementos vestigiais do que os urbanos. A mistura de fluxos das duas proveniências resulta numa lama de pior qualidade, mas tal pode ser prevenido por legislação apropriada. As lamas resultantes do tratamento de águas residuais são relativamente pobres em potássio (K) que, devido à sua grande solubilidade, é removido no efluente. Os níveis de fósforo (P) dependem de haver ou não adição de compostos de alumínio (Al) ou ferro (Fe) destinados a precipitá-lo, para diminuir a contaminação do efluente com o nutriente. Quando o fósforo é precipitado, e fica na forma de fosfatos de Fe e de Al, pouco disponíveis para as plantas (Varennes, 2003),

Por este motivo, a possibilidade duma lama ser utilizada como fertilizante e as suas condições de aplicação dependem da sua composição, avaliada por intermédio de análises laboratoriais, em particular através dos parâmetros que maior influência possam exercer na relação fertilização-poluição.

Quadro 2.1 – Composição típica de uma água residual doméstica não tratada

Parâmetros	Concentração			
	Unidades	Fraca	Média	Forte
Sólidos totais (ST) ¹	mg L ⁻¹	350	720	1200
Sólidos totais dissolvidos (STD)	mg L ⁻¹	250	500	850
Fixos	mg L ⁻¹	145	300	525
Voláteis	mg L ⁻¹	105	200	325
Sólidos suspensos totais (SST)	mg L ⁻¹	100	220	350
Fixos	mg L ⁻¹	20	55	75
Voláteis	mg L ⁻¹	80	165	275
Sólidos sedimentáveis	mg L ⁻¹	5	10	20
CBO ₅ (a 20°C) ²	mg L ⁻¹	110	220	400
Carbono orgânico total (COT)	mg L ⁻¹	80	160	290
CQO ³	mg L ⁻¹	250	500	1000
Azoto total	mg L ⁻¹	20	40	85
Orgânico	mg L ⁻¹	8	15	35
Azoto amoniacal	mg L ⁻¹	12	25	50
Nitritos	mg L ⁻¹	0	0	0
Nitratos	mg L ⁻¹	0	0	0
Fósforo (em P)	mg L ⁻¹	4	8	15
Orgânico	mg L ⁻¹	1	3	5
Inorgânico	mg L ⁻¹	3	5	10
Cloretos	mg L ⁻¹	30	50	100
Sulfatos	mg L ⁻¹	20	30	50
Alcalinidade em (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	50	100	200
Óleos e gorduras	mg L ⁻¹	50	100	150
Coliformes totais	nº/100 mL	10 ⁶ - 10 ⁷	10 ⁷ - 10 ⁸	10 ⁷ - 10 ⁹
Compostos orgânicos voláteis	µg.L ⁻¹	<100	100 - 400	>400

Fonte: Metcalf & Eddy, 1991

- (1) *Sólidos totais*: – toda a matéria que permanece como resíduo após evaporação a 103 -105°C (Metcalf & Eddy, 1991).
- (2) *CBO₅*: – parâmetro mais largamente utilizado para a poluição orgânica, quer de águas residuais, quer de águas superficiais. Esta determinação envolve a medição do oxigénio dissolvido usado pelos microrganismos, na oxidação bioquímica da matéria orgânica, ao fim de 5 dias (Metcalf & Eddy, 1991).
- (3) *CQO*: – parâmetro utilizado para medir o conteúdo em matéria orgânica, quer de águas residuais, quer de águas naturais. O oxigénio da matéria orgânica pode ser oxidado e medido usando um agente químico oxidante forte, em meio ácido. O dicromato de potássio tem tido resultados excelentes com este fim. O teste deve ser feito a uma temperatura elevada (Metcalf & Eddy, 1991).

2.2. Disposições legais para utilização das lamas de ETAR

Para a realização deste trabalho foi necessário verificar qual o enquadramento legal no que respeita à valorização e a aplicação de lamas depuradas nas ETAR.

A reciclagem agrícola das lamas faz-se tirando proveito do seu poder fertilizante devido a matéria orgânica e aos nutrientes que contêm. Para poderem ser utilizadas na fertilização do solo deverão, no entanto, satisfazer determinados padrões de qualidade e a sua aplicação deverá ser tecnicamente correcta, isto é, deverá obedecer a certas regras que visam os seguintes objectivos principais:

- salvar a segurança dos utilizadores;
- Preservar a qualidade do ambiente, minimizando os riscos de poluição do solo, da água e do ar;
- minimizar os riscos de saúde pública e respeitar o bem estar das populações residentes nas áreas da sua utilização;
- contribuir para a melhoria das características físicas, químicas e biológicas do solo e, como consequência, da sua fertilidade e produtividade (Dias, 2004).

Existem diversos instrumentos legais, tanto a nível nacional como a nível comunitário, sobre esta temática.

No entanto, analisando apenas os diplomas nacionais, apresentados no quadro 2.2, pode constatar-se que os processos de valorização das lamas produzidas nas ETAR são bastante complexos, pois para que estes se desenrolem dentro dos termos da lei é necessário que as lamas cumpram um conjunto de requisitos, dos quais se destacam dois muito importantes: devem possuir uma concentração de metais pesados que não ultrapasse os valores-limite admissíveis e devem encontrar-se devidamente higienizadas, ou seja, livres de todos os microrganismos patogénicos que coloquem em risco a saúde pública.

Quando 2.2 – Resumo referente aos instrumentos legais nacionais relacionados com a valorização das lamas depuradas nas ETAR

Instrumento Legal	Assunto	Disposições Gerais
Decreto Lei n.º 118/2006 De 21 de Junho	<p>Transpõe a Directiva n.º 86/278/CE (Clarificar o âmbito do licenciamento da aplicação de lamas em todos os solos)</p> <p>Revoga:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Decreto-Lei n.º 446/91, de 22 de Novembro - Portaria N.º 176/96, de 3 de Outubro - Portaria N.º 177/96, de 3 de Outubro - Despacho conjunto n.º 309-G/2003, de 19 Abril 	Tem por objectivo regulamentar a utilização de lamas de depuração em solos agrícolas
Decreto Lei n.º 313/2001 de 10 de Dezembro		Regime da actividade de Co-geração
Portaria n.º 60/2002 de 15 Janeiro	Aprova os tarifários de venda de energia eléctrica pela instalação de co-geração à rede do sistema eléctrico de serviço público (SEP)	Regime Jurídico da Co-Geração
Decreto Lei n.º 33-A/2005 de 16 de Fevereiro		Regime Jurídico das Energias Renováveis
Decreto Lei n.º 225/2007 De 31 de Maio	Rectifica o DL 33-A/2005 de 16 Fevereiro	Regime Jurídico das Energias Renováveis

No controle da qualidade das lamas depuradas, um dos parâmetros mais importantes a analisar é o teor em metais pesados, visto serem os que causam maiores preocupações, (devido a sua toxicidade para os animais, plantas e ao Homem) pela sua introdução na cadeia alimentar. Nestes termos, o estipulado pelo decreto-lei n.º 118/2006, determina os valores-limite dos principais metais pesados admissíveis nos solos e nas lamas destinadas a agricultura, aos quais se faz referência no quadro 2.3.

Quadro 2.3 – Valores-limite da concentração de metais pesados nos solos e nas lamas destinadas a agricultura

Parâmetros	Valores-limite em função do pH (H ₂ O)			Valores-limite de concentração dos metais pesados nas lamas destinadas a agricultura	Valores-limite das quantidades anuais que podem aplicar-se ao solo através de lamas
	pH ≤ 5,5	5,5 < pH ≤ 7,0	pH > 7,0		
	miligrama/quilograma de matéria seca (mg/kg ms)				
Cádmio	1	3	4	20	0,15
Cobre	50	100	200	1000	12
Níquel	30	75	110	300	3
Chumbo	50	300	450	750	15
Zinco	150	300	450	2500	30
Mercúrio	1	1,5	2	16	0,1
Crómio	50	200	300	1000	4,5

Fonte: Decreto-Lei n.º 118/2006, DR-I Série, de 21 de Junho

A incorporação no solo de lamas de ETAR pode veicular certos compostos orgânicos, assim como as dioxinas, poluentes que, devido à sua toxicidade e persistência no solo, prejudicam a vida dos microorganismos do solo, plantas e animais, nomeadamente ruminantes. Neles se incluem os bifenilopoliclorados (PCBs), os pesticidas organoclorados e os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAHs). Assim sendo, sempre que sejam lamas com origem em ETAR urbanas, que recebam, mesmo que parcialmente, águas residuais com origem industrial ou a partir de ETAR Industriais, deverão, adicionalmente, ser efectuadas análises aos compostos

orgânicos e dioxinas e cumpridos os valores limite de acordo com o estipulado pelo decreto-lei n.º 118/2006, aos quais se faz referencia no quadro 2.4

Quadro 2.4 - Valores limite de concentração de compostos orgânicos e dioxinas nas lamas destinadas à agricultura, produzidas em estações de tratamento de águas residuais urbanas que recebam águas residuais de outras origens para além da doméstica.

Compostos orgânicos	Valores-limite (mg/kg ms)
AOX (compostos organohalogenados adsorvíveis ou haletos orgânicos adsorvíveis)	500
LAS (alquilo benzenossulfonatos lineares)	26000
DEHP (di(2-etilhexil) ftalato)	100
NPE (nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados)	50
PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos)	6
PCB (compostos bifenilos policlorados)	0,8
Dioxinas	Valores-limite (ng TE/kg ms)
PCDD/F (policlorodibenzodioxinas/furanos)	100

Fonte: Decreto-Lei n.º 118/2006, DR-I Série, de 21 de Junho

As análises a estes parâmetros deverão ser efectuadas, no mínimo, 1 vez por ano, devendo os respectivos relatórios ser remetidos à correspondente Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional e Direcção Regional de Agricultura da área onde sejam efectuadas as operações de valorização agrícola, com conhecimento do Instituto dos Resíduos.

Quando as lamas de ETAR não cumpre os parâmetros estipulados pelo decreto-lei n.º 118/2006, no diz respeito aos composto orgânicos e as dioxinas, a **compostagem** é uma das soluções que está equacionada pela União Europeia no âmbito da revisão da directiva relativa às lamas. As lamas compostadas, processadas com outro material de origem orgânica (serradura ou palha, por exemplo) com a degradação aeróbia (actividade microbiana em meio rico em oxigénio), e processadas a temperaturas de 50 a 60°C (para eliminação de organismos patogénicos) apresentam garantias de higienização.

2.3. Tratamento da água na fase líquida

O tratamento da fase líquida é a fase mais importante no processo da ETAR, embora não seja o ponto central deste trabalho, condicionando a quantidade/qualidade de lamas geradas.

O esquema de tratamento da fase líquida inerente à solução proposta compreende as seguintes etapas e operações: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário.

2.3.1. Pré-tratamento

Esta fase do tratamento inclui a gradagem e desarenador/desengordurador.

Gradagem

Destina-se a remover das águas residuais afluentes à instalação de tratamento os materiais sólidos de maiores dimensões susceptíveis de danificar ou obstruir o equipamento instalado, designadamente bombas, filtros, tubagens, etc. Esta remoção é efectuada através de grades com aberturas de tamanho uniforme.

Desarenamento/desengorduração

A operação de desarenamento e desengorduração contribui para a separação, por sedimentação, das areias e partículas mais grosseiras, assim com a remoção das gorduras pelas águas. Processa-se em estruturas especialmente concebidas para assegurar uma velocidade de escoamento que permite a deposição dessas areias, mas suficientemente rápida para impedir a deposição de quantidades significativas de matéria orgânica.

2.3.2. Tratamento Primário

A sedimentação consiste na separação entre a água e as partículas em suspensão, mais densas que a água, efectuada pela acção das forças da gravidade. É uma das operações unitárias mais utilizadas no tratamento de águas residuais, permitindo, numa fase primária, retirar a maior parte dos sólidos em suspensão e também separar, após os processos biológicos, os flóculos biológicos em suspensão. Também nesta fase é removida cerca de 30% da matéria orgânica presente na água.

2.3.3. Tratamento Biológico

O tratamento biológico de águas residuais tem por fim não só coagular e remover os sólidos coloidais não sedimentados, como também estabilizar a matéria orgânica. No caso das águas urbanas, o objectivo principal é o de reduzir o conteúdo orgânico e, em muitos casos, os nutrientes, nomeadamente o azoto e o fósforo, assim como a remoção de compostos orgânicos residuais, que podem ser tóxicos.

Os processos biológicos são utilizados para converter a matéria orgânica finamente dividida e dissolvida na água residual em sólidos orgânicos e inorgânicos estabilizados por floculação, de modo a poderem ser removidos nos tanques de sedimentação. Em muitos casos, estes processos (também denominados secundários) são usados em conjunto com processos físico-químicos, utilizados nos tratamentos preliminar e primária (o). Os microrganismos são utilizados para converter a matéria orgânica dissolvida e coloidal em vários gases e tecido celular. Como o tecido celular tem uma densidade ligeiramente superior à da água, a biomassa resultante pode ser removida do líquido tratado por sedimentação.

É importante notar que, a menos que o material celular que é produzido a partir da matéria orgânica seja removido da solução, não se regista tratamento completo, porque o tecido celular, que também é orgânico, irá contribuir para a carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) do efluente. Se o tecido celular não for removido, isto é, se não houver deposição por gravidade, então a única matéria orgânica removida é a que se converte em gás. Os principais processos biológicos são: aeróbios, anaeróbios ou uma mistura de aeróbios/anaeróbios. Além disso, os processos podem ser: processos com crescimento em suspensão (processo de tratamento biológico, nos quais os microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica, ou outros constituintes na água residual, em gases e tecido celular são mantidos em suspensão no líquido), ou processos com crescimento em suporte (processos de tratamento biológico, nos quais os microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica, ou outros constituintes na água residual, em gases e tecido celular estão ligados a um meio inerte, como por exemplo pedras ou matérias plásticas e cerâmicas especialmente concebidas para o efeito), ou ainda uma combinação destes. Através do controlo do ambiente dos microrganismos, a decomposição dos substratos pode ser acelerada. Independentemente do tipo de substrato, o processo de tratamento biológico consiste no controlo do ambiente necessário para o crescimento óptimo dos microrganismos envolvidos. (Pinto, 1995)

2.4. Metodologia a adoptar em termos de valorização

2.4.1. Valorização Energética

O tratamento a dar as lamas de ETAR apresenta-se hoje em dia como um dos principais temas abordados nas estratégias de gestão de resíduos. Os resíduos biodegradáveis, devido à sua composição, quando confinados em aterro sanitário, são susceptíveis de degradação biológica, processo este que apresenta implicações ao nível da exploração deste tipo de infra-estruturas, mesmo depois de seladas. Estas implicações passam pela produção de biogás, que por se tratar de um gás constituído maioritariamente por gases com efeito de estufa, deve ser devidamente tratado. Estes gases, entre os quais se encontram o CO_2 , o CH_4 , aumentam o processo natural de efeito de estufa.

A digestão anaeróbia é um processo que envolve a degradação biológica da matéria orgânica, em condições de ausência de oxigénio. Após o pré-tratamento dos resíduos, estes dão entrada num digestor, onde se irá dar o processo de degradação, resultando dois tipos de produtos: a lama digerida e o biogás. O biogás é uma mistura de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (tipicamente 65% de CH_4 e 35% de CO_2), com possíveis traços de sulfureto de hidrogénio (H_2S), que tem um poder calorífico de 25 MJ/m^3 (Duarte, 2007).

2.4.1.1. Etapas do processo de Digestão Anaeróbia

O processo da digestão anaeróbia pode, de um modo simplificado, ser descrito por 4 sequências principais de degradação.

✓ A fase de hidrólise

Consiste na conversão dos polímeros orgânicos (proteínas, hidratos de carbono e lípidos) nos seus monómeros (aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa, respectivamente), pela acção de enzimas extracelulares. Os produtos resultantes deste processo são compostos mais simples, nomeadamente açúcares solúveis, aminoácidos e ácidos gordos de cadeia longa (Duarte, 2007).

✓ Na etapa seguinte (acidogénese ou fermentação)

Os produtos provenientes da hidrólise, formam a dieta alimentar de uma série de estirpes bacterianas anaeróbias, sofrem metabolismo bacteriano e que posteriormente são transformados em produção de compostos de baixo peso molecular e gases com teores de CO, H₂, H₂S reduzidos – responsáveis pelo poder corrosivo e odor do gás (Duarte, 2007).

✓ A etapa da acetogénese

Consiste na transformação dos produtos da fermentação em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, por acção das bactérias homoacetogénicas e das bactérias sintróficas (também chamadas produtoras obrigatórias de hidrogénio). As bactérias homoacetogénicas produzem acetato a partir de H₂/CO₂ ou de compostos orgânicos multicarbonados (ex: açúcares). A sua capacidade de utilizarem uma grande variedade de substratos pode ser um factor determinante da sua presença em digestores anaeróbios. As transformações acetogénicas realizadas pelas bactérias sintróficas são termodinamicamente desfavoráveis em condições normais, verificando-se que só se tornam exergónicas se a concentração de hidrogénio for da ordem de 10⁻⁴ atm ou inferior. Normalmente tal é assegurado pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas ou, no caso de existir sulfato no meio, pelas bactérias sulfato-redutoras, através de um processo vulgarmente designado por “transferência de hidrogénio inter-espécies”. As espécies sintróficas também estão envolvidas na oxidação dos ácidos gordos de cadeia longa (etapa 3 na figura 2.1), devido à incapacidade das bactérias acidogénicas para degradarem estes compostos (Alves & Oliveira, s/data).

✓ A etapa final do processo de digestão anaeróbia é a metanogénese

Etapa final do processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono; é efectuada pelas bactérias metanogénicas. As bactérias metanogénicas utilizam um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogénio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Elas são divididas em dois grupos principais: um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol (bactérias acetoclásticas, responsáveis por 60-70% de toda a produção de metano a partir do grupo metil do ácido acético), e o segundo que produz metano a partir do hidrogénio e dióxido de carbono

(hidrogenotróficas, constituída por uma gama bem mais ampla de espécies do que as acetoclásticas). Esses dois grupos de bactérias são responsáveis pelo consumo de hidrogénio das fases anteriores (Gustavo *et. al*, 2007).

Na figura 2.1 encontram-se representados os diferentes estágios da DA de forma sequencial embora estes ocorram simultaneamente.

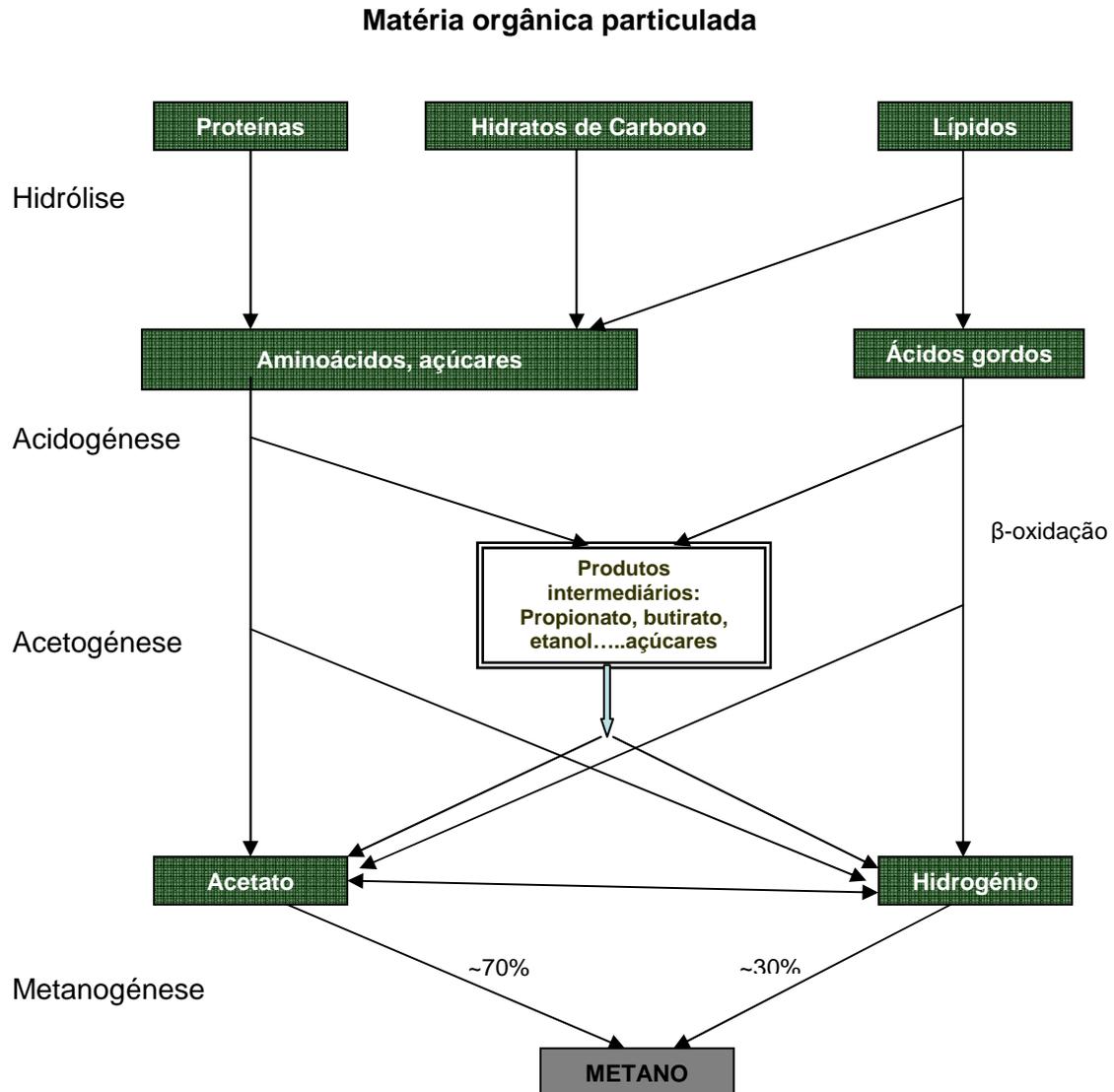


Figura 2.1 – Esquema de processo de digestão anaeróbia (adaptado a Duarte, 2007)

O biogás, devido à sua composição, apresenta um potencial energético que permite a sua utilização em diversas aplicações. Existe a possibilidade de produção de vapor para o aquecimento do próprio digestor (figura 2.2), no entanto, a opção mais interessante será a sua aplicação para produção de electricidade, reaproveitando o calor para processos no qual seja necessário. Neste último caso, além de se produzir o calor suficiente para manutenção do processo anaeróbio, existe produção de electricidade que pode ser exportada para a rede de distribuição com uma tarifa de energia renovável. A qualidade e quantidade do biogás obtido dependem das características dos resíduos presentes no processo de digestão, uma vez que cada tipo de resíduo orgânico apresenta potenciais diferentes. A optimização do processo passa pela mistura de vários tipos de resíduos biodegradáveis (co-digestão) de forma a se atingir o equilíbrio adequado e retirar a máxima potencialidade da solução.

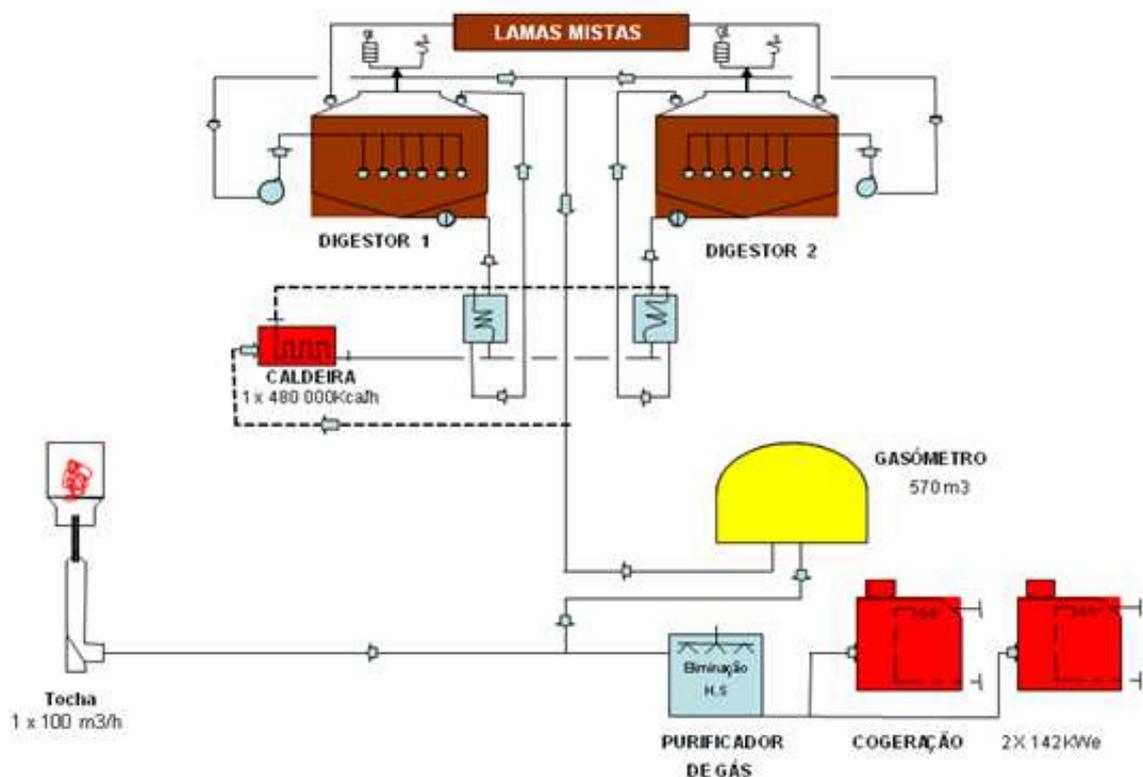


Figura 2.2 – Fluxograma dos digestores anaeróbios para a produção do biogás na ETAR de Beirolas. (adaptado a SimTejo, 2007)

De uma forma global, podemos apontar-se os seguintes factores como indicadores de uma boa digestão:

- ✓ o tempo de retenção no reactor é de 18 dias;
- ✓ concentração de ácidos gordos voláteis (AGV) inferior a 500 mg L⁻¹;
- ✓ pH ≥ 7,2 e pH < 7,6;
- ✓ alcalinidade total superior a 1500 mg CaCO₃/l;
- ✓ o biogás com o teor em metano ≥ 65%;
- ✓ a razão AGV/alcalinidade deve ser inferior a 0,1;
- ✓ teor máximo de CO₂ de 35%;
- ✓ pouca espuma na superfície da mistura;
- ✓ temperatura no interior do digestor entre 28 a 35° C;
- ✓ ausência de maus cheiros na mistura do digestor, que poderá indiciar a presença de sulfureto ou ácido butírico.

O biogás produzido no subsistema de Beirolas apresenta valores de concentração de 62.8% a 67.36% de metano. Os valores de produção do biogás rondam os 23040m³, com uma produção específica de cerca de 56,7% de matéria volátil (MV) eliminada. Na figura 2.3 encontram-se os gasómetros para armazenamento do biogás.



Figura 2.3 – Gasómetros para armazenamento do biogás.no sub-sistema de Beirolas

Para obter os melhores níveis de eficiência no processo da co-geração os grupos devem funcionar com horários que permitam consumos de energia à EDP em tarifários mais favoráveis (de vazio), contudo esse efeito poderá ter consequências nas temperaturas dos digestores, sobretudo na variação sentida no Inverno. Torna-se preferível dar continuidade à co-geração em períodos de vazio tarifário a ter de optar por parar a aguardar horário mais favorável.

A energia eléctrica produzida representa cerca de 1/3 das necessidades de consumo do sub-sistema de Beirolas, produzida por intermédio de dois grupos de co-geração, representados na figura 2.4.



Figura 2.4 – Grupo de co-geração para a produção de energia eléctrica no sub-sistema de Beirolas

A produção de calor é globalmente sempre excedentária, mantendo-se os digestores em funcionamento às temperaturas desejadas (mesófilas).

Há poupança no consumo de gás natural que atinge os 100% ou seja não existe consumo de gás natural.

A optimização da co-geração só pode ser conseguida com uma condução cuidada e atenta da digestão anaérobica, pelo que estes dois processos, ao estarem interligados, actuam como se tratasse de um só, pelo que devem ser instalados sempre que as condições técnicas e económicas o permitam (Martins, 2005).

2.4.1.2. Valorização da energia eléctrica – Tarifários de venda – legislação.

A valorização do biogás de ETAR poderá aumentar se o tarifário das energias renováveis (DL 33 – A/2005) for revisto, e aplicados níveis de remuneração do kWh equiparados ao biogás de aterro;

- ✓ Esta hipótese é amplamente defensável dada a semelhança entre os resíduos que estão na origem do biogás.

No tarifário da co-geração (portaria 60/2002) a energia térmica utilizada no aquecimento dos digestores for considerada útil;

- ✓ Esta hipótese é amplamente defensável uma vez que, a digestão anaeróbia é necessário ao tratamento das lamas, independentemente do aproveitamento do biogás; caso não for utilizada a energia do biogás, seria gasta outra energia primária.

Estas condições implicam o aparecimento de mais instalações.

2.4.2. Valorização Agronómica de Lamas de ETAR

A aplicação, aos solos agrícolas e florestais, de lamas resultantes do tratamento de águas residuais (lamas de ETAR), é um método de valorização especialmente atractivo, quer do ponto de vista da conservação do ambiente, quer do ponto de vista económico. Promove a reciclagem de nutrientes como o azoto, o fósforo e o potássio, necessários ao crescimento das plantas, e veicula quantidades apreciáveis de matéria orgânica, que contribui tanto para a melhoria das características físicas e químicas do solo como para o desenvolvimento dos microrganismos existentes no solo. No entanto, poderão existir alguns riscos associados a esta aplicação, nomeadamente a presença de substâncias tóxicas (em particular os metais pesados, boro e micropoluentes orgânicos) que se podem acumular no solo até níveis susceptíveis de serem nocivos directamente para as plantas e para os microrganismos do solo ou que, uma vez assimilados por estas, podem tornar-se perigosos para o homem ou para os animais que as ingerem (Gonçalves & Castro, 2004).

Em regra, as lamas desidratadas são constituídas, maioritariamente, por água (cerca de 70 a 80%). Em peso seco, a matéria orgânica é o principal constituinte das lamas (normalmente entre 40 e 70%), variando em função do grau de estabilização. Estes produtos são ricos em matéria orgânica que contêm os elementos essenciais ao crescimento e desenvolvimento das plantas. Os macronutrientes azoto (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), e os micronutrientes ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), boro (B), cloro (Cl), molibdénio (Mo) e níquel (Ni). Contêm, ainda, outros elementos químicos, como o sódio (Na) e o cobalto (Co), poderão ser úteis para certas culturas, o primeiro para a cultura da beterraba sacarina e o segundo para as leguminosas em geral, pois é indispensável à fixação do azoto atmosférico através da simbiose Rhizobium-Leguminosa (Dias, 2004).

Quadro 2.5 – Composição de lamas obtidas em diferentes ETAR (Santos, 2001)

Parâmetros Avaliados	Origem das lamas			
	Évora	Loulé	Loures	Albufeira
pH	8,0	6,5	n.d.	n.d.
Mat. Orgânica (%)*	55,4	60,4	30,5	50,1
Azoto total (%)	2,3	3,6	1,3	3,5
Razão C/N	14,0	9,8	7,3	8,3
Fósforo (% P)	0,85	0,94	0,51	0,79
Potássio (% K)	0,22	0,57	0,13	0,38
Cálcio (% Ca)	4,1	4,3	3,4	5,1
Magnésio (% Mg)	0,39	0,62	0,37	0,93
Zinco (mg kg ⁻¹)	591	2510	784	2023
Cobre (mg kg ⁻¹)	574	291	83	209
Níquel (mg kg ⁻¹)	11	27	21	38
Chumbo (mg kg ⁻¹)	21	110	68	120
Cádmio (mg kg ⁻¹)	0,3	2,0	0,8	1,2

* Resultados expressos na matéria seca

2.4.2.1. Matéria orgânica/Carbono orgânico

A matéria orgânica do solo inclui uma grande variedade de substâncias, incluindo seres vivos (os organismos do solo), tecidos mortos vegetais e animais em vários estádios de decomposição e uma mistura complexa de material orgânico, já decomposto e modificado ou sintetizado, designada por húmus, que representa 60 a 80% da matéria orgânica total do solo (Varenes, 2003). A influência benéfica da matéria orgânica sobre a fertilidade dos solos, manifesta-se sob diversos aspectos, nomeadamente de natureza física (aglomeração das partículas minerais e conseqüente melhoria da estrutura; aumento da capacidade de retenção da água, e melhoria do arejamento e a drenagem) química (fornece nutrientes como o azoto,

fósforo e enxofre, contribuiu para o aumento da capacidade de troca catiónica e do poder tampão do solo) e biológica (disponibiliza energia e compostos carbonados para os microrganismos heterotróficos do solo (Navarro, 2000; Santos 2001).

Os organismos do solo estão assim dependentes da quantidade de carbono e energia existente na matéria orgânica no solo e nos resíduos orgânicos a ele aplicados, pelo facto da sua respiração celular implicar a oxidação dos compostos orgânicos. Por ocorrer perda de carbono para a atmosfera na forma de CO₂ e dissipação de energia na forma de calor, este elemento não pode ser usado indefinidamente. Com efeito, só a adição de novos materiais orgânicos pode conduzir ao aumento do número de organismos heterotróficos, por fornecer mais energia e compostos carbonados, e repor o húmus mineralizado (Varenes, 2003).

Desta forma, a manutenção da fertilidade dos solos cultivados está dependente da manutenção e/ou do aumento do seu teor de matéria orgânica, a qual terá de ser conseguida com a aplicação, ao solo, de materiais orgânicos. De facto, quando os microrganismos processam um resíduo orgânico adicionado ao solo, desencadeiam-se vários processos que têm como consequência (Varenes, 2003):

- ✓ o aumento da biomassa microbiana do solo;
- ✓ a oxidação do carbono orgânico com libertação do CO₂, água e energia;
- ✓ a mineralização ou imobilização de nutrientes como o azoto, fósforo e enxofre, por reacções características para cada elemento;
- ✓ formação de húmus.

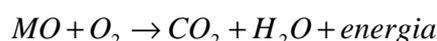
As lamas de ETAR têm na sua composição quantidades apreciáveis de matéria orgânica (quadro 2.6) e a sua aplicação continuada ao solo contribui para o aumento progressivo do seu nível de matéria orgânica (Epstein, 2003; Dias, 2004). Lindsay e Logan (1998), verificaram que o carbono orgânico no solo aumentou linearmente com a aplicação de lamas de ETAR e que 4 anos após a aplicação das lamas o teor de carbono no solo passou para o triplo do inicial na dose mais elevada de lamas (300 t ha⁻¹). Domingues *et al.* (2002) observaram que a aplicação de doses crescentes de lamas de ETAR (de 5 a 50 ton ha⁻¹), originaram aumentos significativos dos teores de matéria orgânica no solo.

O aumento do teor da matéria orgânica do solo, resultante da aplicação de lamas de ETAR, é apontado como o principal responsável pelos seguintes efeitos positivos,

observados em diferentes ensaios (Domingues *et al.*, 2002; Epstein, 2003; Dias, 2004; Water UK, 2006):

- melhoria da estrutura do solo, favorecendo a formação de agregados e aumento da sua estabilidade. Como resultado, observa-se uma redução da densidade aparente, um aumento da porosidade e da permeabilidade do solo, um aumento da retenção de água e uma redução do escoamento superficial da água, reduzindo os riscos de erosão;
- aumento da capacidade de troca catiónica, aumento as reservas de nutrientes catiões no solo e regularizando a sua disponibilização para as plantas;
- aumento do poder tampão do solo, contribuindo para a maior resistência a variações bruscas de pH;
- complexação de metais pesados existentes no solo, reduzindo a sua actividade na solução do solo, reduzindo o seu nível de toxicidade;
- aumento da actividade microbiana no solo, com efeitos positivos na dinâmica de alguns nutrientes, nomeadamente do azoto e do enxofre.

Avaliação da mineralização do carbono/matéria orgânica. A reacção geral da decomposição da matéria orgânica (MO) pelos microrganismos heterotróficos pode assim ser descrita como uma oxidação do carbono orgânico com libertação de CO₂, água e energia (Varenes, 2003).



Alguns autores definem respiração microbiana de um solo como o consumo de O₂, ou a libertação de CO₂, resultante da actividade metabólica dos microrganismos existentes no solo (bactérias, fungos, algas e protozoários). A respiração dos microrganismos do solo tem sido bastante utilizada como indicador da sua actividade, recorrendo-se frequentemente à quantificação do CO₂ libertado com base de avaliação. Estas medições estão bem correlacionadas com outros parâmetros da actividade microbiana no solo como o número médio de microrganismos, as transformações do azoto e do fósforo, o teor de matéria orgânica, a presença de produtos intermediários do metabolismo microbiano e a actividade de enzimas (Hernandez & García, 2003).

A medição da respiração microbiana do solo pode ser utilizada com diversos objectivos:

- ✓ estudar os processos de mineralização e estabilização da matéria orgânica, a fim de conhecer a natureza desta matéria;
- ✓ avaliar a degradação, no solo,, de substratos orgânicos específicos;
- ✓ estimar a biomassa do solo que se encontra activa;
- ✓ estabelecer a influência das condições climáticas e do tipo de “maneio” do solo na actividade global da biomassa;
- ✓ conhecer o efeito de diferentes factores sobre a oxidação da matéria orgânica;
- ✓ determinar o grau de recuperação de solos degradados;
- ✓ marcador da contaminação de solos.

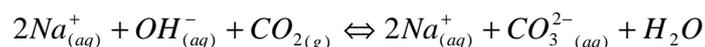
A determinação da respiração microbiana de um solo pode ser efectuada recorrendo a métodos de campo (*in situ*), que reflectem a actividade biológica global do solo, ou a métodos laboratoriais, em que se estima a actividade microbiológica existente no mesmo solo. Qualquer um destes métodos consiste fundamentalmente na medição da quantidade de O₂ consumido ou CO₂ libertado pelos microrganismos do solo, num determinado período de tempo (Luo & Zhou, 2006).

A realização deste tipo de ensaios em laboratório apresenta vantagens e desvantagens relacionadas com o facto de se poder manipular as condições do meio. A maior vantagem reside provavelmente no controlo da temperatura e humidade das amostras, por serem fundamentais para a optimização da respiração microbiana. As amostras de solo utilizadas são homogéneas, conseguindo-se ultrapassar os problemas ligados à heterogeneidade do ambiente e do solo. Contudo, as amostras são altamente perturbadas o que conduz a que as determinações sejam efectuadas em condições bastante diferentes das reais (Hernandez & García, 2003).

Existem outros factores que são indesejáveis nos ensaios de campo e que em laboratórios são completamente eliminados, como o efeito da respiração das raízes e dos microrganismos. Desta forma garante-se que a emissão de CO₂ pelo solo será, essencialmente, resultado da respiração dos microrganismos, assumindo que não ocorre libertação de CO₂ de origem inorgânica (Hernandez & García, 2003).

A determinação laboratorial da respiração microbiana por incubação estática em sistema fechado e a quantificação titulométrica do CO₂ libertado permite medir tanto a respiração basal (em que o substrato é somente solo) como a respiração induzida (em

que se adicionou substrato solo). Neste método utiliza-se uma solução alcalina de NaOH para fixar o CO₂ emitido pela amostra de solo (respiração basal) e pelas restantes amostras com misturas de resíduos (respiração induzida). Nesta reacção ácido-base, o CO₂ (gasoso) contacta com a solução de NaOH, reagindo com os iões OH⁻, formando iões carbonato (CO₃²⁻), de acordo com a seguinte reacção (Zibilske, 1994; Ribeiro, 2006):



Se a solução de NaOH contiver uma quantidade largamente em excesso de iões OH⁻, a reacção directa é favorecida e o CO₂ é fixado com uma eficiência praticamente total. Posteriormente, a quantidade de ião CO₃²⁻ pode ser determinada indirectamente, por titulação, com uma solução diluída de HCL de concentração rigorosamente conhecida. Os valores de CO₂ obtidos através deste método têm sido utilizados para o desenvolvimento de métodos cinéticos para a previsão da mineralização do carbono (Hadas *et al.*, 2004; Alves, 2006).

2.4.2.2. Azoto

O azoto é o nutriente que mais frequentemente limita a produção das culturas. As principais formas de azoto absorvidas pelas plantas são os iões amónio (NH₄⁺) e nitrato (NO₃⁻). O ião nitrito (NO₂⁻) e certos compostos orgânicos simples (aminoácidos, ureia, ácido úrico, etc.) podem também ser absorvidos pelas raízes mas em quantidades reduzidas. No entanto, estas formas representam apenas 2 a 5% do azoto total existente no solo. De facto, 95 a 98% do azoto existente no solo encontra-se em formas orgânicas, não assimiláveis pelas plantas. A quantidade de azoto que é mineralizado a partir da matéria orgânica do solo e que pode ser utilizada pelas plantas depende de muitos factores, como sejam o teor de matéria orgânica e a sua relação carbono/azoto (C/N), a temperatura, o teor de humidade, o valor de pH, a época do ano e a duração do ciclo cultural, etc., o que torna, na prática, muito difícil a sua avaliação. Baseado em trabalhos de diversos autores, Rodrigues & Coutinho (1995) referem que, na grande maioria dos solos agrícolas, as disponibilidades de azoto a partir da mineralização da matéria orgânica nos 20 cm superiores do solo serão da ordem dos 25 a 50 kg/ha/ano. Nas condições edafo-climáticas de Portugal, Santos (2001) considera que este azoto pode ser estimado, tendo em conta uma taxa

de mineralização média anual da matéria orgânica do solo de 1,5 a 2% e um teor médio de azoto dessa matéria orgânica de 5%.

As quantidades de azoto mineral resultantes da mineralização da matéria orgânica nativa do solo são, de um modo geral, insuficientes para suprir as necessidades das culturas mais produtivas. Desta forma, é necessário fornecer azoto às culturas através da aplicação de fertilizantes. Os bio sólidos, por poderem conter consideráveis quantidades de azoto, poderão ser um dos fertilizantes a ter em conta nos planos de fertilização azotada das culturas das explorações que os venham a utilizar.

2.4.2.3. Teor de azoto nas lamas de ETAR

O **azoto** existente nas lamas de ETAR, encontra-se na forma de azoto mineral e azoto orgânico e a proporção entre azoto orgânico e azoto mineral varia muito com os processos de tratamento a que as lamas de que provêm os bio sólidos foram sujeitas (quadro 2.6).

Quadro 2.6 – Efeito do processo de tratamento das lamas sobre a proporção entre o azoto orgânico e o amoniacal nos bio sólidos (Dias, 2004).

Processo de Tratamento	Estado físico	Azoto amoniacal % do azoto total	Azoto orgânico % do azoto total
Digestão anaeróbia	Líquido	60	40
Digestão aeróbia	Líquido	25	75
Digestão anaeróbia e desidratação	Pastoso	25	75
Leito de secagem	Sólido	25	75
Secagem térmica	Sólido	10	90
Compostagem	Sólido	10	90

O teor de azoto total nas lamas de ETAR pode ser bastante variável. No quadro 2.7 apresentam-se os valores observados na monitorização de 191 lamas de ETAR de diferentes origens verificando-se que as lamas anaeróbias e as aeróbias têm, em média, cerca de 5% de azoto total (Epstein, 2003). Em Portugal, Domingues *et al.* (2002) monitorizando as lamas provenientes de 12 ETAR de todo o país encontraram um valor médio de azoto de 2,7%.

Quadro 2.7 – Teores de azoto total em lamas de ETAR (Epstein, 2003)

Amostra		Azoto total (%)		
Tipo de lama	Número	Gama de variação	Mediana	Média
Anaeróbia	85	0,6 a 17,6	4,2	5,0
Aeróbia	38	0,5 a 7,6	4,8	4,9
Outras	68	0,1 a 10,0	1,8	1,9
Total	191	0,1 a 17,6	3,3	3,9

O azoto mineral das lamas de ETAR poderá estar presente sob forma amoniacal e sob forma nítrica, uma e outra facilmente assimilável pelas culturas. Destas duas formas de azoto mineral, aquela que domina largamente nos bio sólidos é a primeira. O azoto nítrico, dada a sua grande solubilidade, encontra-se habitualmente em teores mais baixos (quadro 2.8).

Quadro 2.8 – Teores de azoto mineral em lamas de ETAR (Sommers, 1977)

	N- NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹)
Gama de variação	5 – 67 6000	3 – 4 900
Média	6540	490
Mediana	920	170
Nº de amostras	103	43

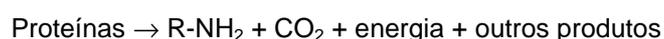
O azoto orgânico dos bio sólidos não se encontra em condições de ser imediatamente utilizado pelas plantas. Terá de ser previamente mineralizado através de um processo natural mais ou menos complexo em que intervêm numerosos microrganismos presentes no solo. Desta forma, a quantidade de azoto que uma determinada aplicação de bio sólidos ao solo poderá disponibilizar para as culturas dependerá, pois, da quantidade de azoto amoniacal dos bio sólidos fornecido ao solo e da quantidade de azoto orgânico mineralizável durante o ciclo vegetativo das culturas (Dias, 2004).

2.4.2.4. Mineralização do azoto orgânico

As formas orgânicas em que se encontra o azoto, sofrem processos de transformação, que de uma forma global, se designam por mineralização. A mineralização do azoto orgânico define-se como sendo a transformação de substratos orgânicos azotados em formas minerais. O processo deve-se à acção de microrganismos do solo que utilizam as formas orgânicas como fonte de energia. No

decurso do processo de mineralização, distinguem três grupos de reações principais (Rodrigues & Coutinho, 1995; Santos, 2001; Hofman & Van Cleemput, 2004):

Aminização, que consiste na decomposição de materiais orgânicos azotados complexos em materiais mais simples, como aminoácidos, aminas e açúcares aminados. No processo intervêm microrganismos heterotróficos, que necessitam de carbono na forma orgânica, e os produtos resultantes ainda não são, geralmente, assimilados pelas plantas superiores;



Amonificação, que consiste na formação de compostos amoniacais a partir dos aminoácidos e aminas. Intervêm diversos fungos, bactérias, actinomicetas e protozoários heterotróficos e o azoto amoniacal obtido, além de poder assimilado pelas plantas, é retido por adsorção no complexo de troca.



Nitrificação, que consiste na oxidação biológica do NH_4^+ a NO_3^- . Envolve, sobretudo, bactérias autotróficas do solo, designadamente dos géneros *nitrosomonas* (responsáveis pela conversão do NH_4^+ a NO_2^-) e *nitrobacter* (que convertem o NO_2^- a NO_3^-).



Alguns autores (Rodrigues e Coutinho, 1995) defendem que a nitrificação não deveria ser incluída no processo de mineralização, uma vez que envolve apenas a passagem entre formas minerais, e, até porque, o ião amónio pode já ser absorvido pela generalidade das plantas. O ião nitrato obtido é a principal forma de azoto assimilável pelas plantas e não está sujeito a fenómenos de retenção no solo (adsorção ou precipitação), sendo por isso facilmente lixiviado.

Tal como as estimativas da mineralização da matéria orgânica nativa dos solos é, também, de grande importância conhecer a mineralização que sofrem as lamas de ETAR, quando adicionada ao solo, e o seu contributo para a nutrição azotada das plantas. Segundo Eberle *et al.* (1994), 10 a 50% do azoto orgânico presente nas lamas de ETAR é mineralizado no primeiro ano. Cogger (2007) recomenda que nos planos de fertilização se considere uma taxa anual de mineralização entre 30 e 40% para

lamas aeróbias e anaeróbias frescas e 0 a 10% para as lamas compostadas. Epstein (2003), numa compilação de vários ensaios de mineralização de lamas de ETAR, observou gamas de variação da taxa de mineralização do azoto orgânico entre 4 e 72% (quadro 2.9).

Quadro 2.9 – Percentagem de mineralização do azoto orgânico de lamas de ETAR (Epstein, 2003).

Tipo de lama	Período de incubação	Percentagem de mineralização
Anaeróbica	16 semanas	4 a 48
Anaeróbica	n. d.	36 a 41
Anaeróbica	13 semana	14 a 25
Anaeróbica	15 semanas	40 a 42
Anaeróbica	32 semanas	56 a 72
Aeróbica	17 semanas	54 a 55
Compostadas	15 semanas	7 a 9
Compostadas	54 dias	6

A taxa de mineralização do azoto orgânico durante o ano de aplicação das lamas depende de vários factores, entre os quais o processo de tratamento a que foram sujeitas (quadro 2.10).

Quadro 2.10 – Efeito do processo de tratamento das lamas sobre a taxa de mineralização do azoto orgânico no ano de aplicação dos bio sólidos (Dias, 2004).

Processo de tratamento	Taxa de mineralização do azoto (%)
Digestão anaeróbia	20 – 40
Digestão aeróbia	30 – 45
Digestão anaeróbia e desidratação	20 – 40
Leito de secagem	15 – 30
Secagem térmica	20 – 40
Compostagem	0 – 20

Atendendo à grande variabilidade observada na mineralização do azoto orgânico das lamas de ETAR, é importante proceder à avaliação, para cada caso específico, da respectiva taxa de mineralização.

2.4.2.5. Medição e Previsão da Mineralização do Azoto

Os métodos mais usados para medir a mineralização da matéria orgânica e respectiva libertação de N para as plantas, bem como para avaliar potenciais perdas deste elemento para o ambiente, podem ser agrupados em 4 categorias (Cordovil, 2004):

- ✓ Ensaios biológicos, em que se mede a exportação efectiva de N pelas plantas, para estimar a mineralização ou para efectuar balanços de N;
- ✓ Métodos em que se mede a evolução do teor de N mineral (NO_3^- e NH_4^-) no solo, ao longo do ciclo vegetativo das culturas;
- ✓ Incubações laboratoriais (aeróbias e anaeróbias), para a determinação da evolução do teor de N mineral presente;
- ✓ Extracção química de N, para a obtenção de índices de N potencialmente disponível.

Todos estes métodos acima apresentados têm por objectivo, a previsão da capacidade que um solo tem de fornecer N para as plantas a partir da mineralização da matéria orgânica e/ou dos resíduos orgânicos a ele incorporados (Cordovil, 2004).

Os ensaios *laboratoriais de incubação* têm como objectivo a determinação do teor de N orgânico mineralizado durante um determinado período de tempo, em condições constantes e considerados óptimas, a fim de reduzir a variabilidade. No entanto, as taxas de mineralização observadas nestes ensaios são geralmente superiores às encontradas no campo, onde as condições não são óptimas (Cordovil, 2004).

Os ensaios de incubação aeróbia consistem na manutenção de um volume fixo de solo, durante um longo ou curto período de tempo previamente definida, em condições consideradas óptimas para o desenvolvimento dos microrganismos e para a ocorrência da mineralização, durante o qual se determina a evolução dos teores de N mineral (NO_3^- e NH_4^-), com vista a determinar a mineralização líquida de N durante o período de incubação, por diferença entre o N mineral final e o inicial. Os períodos de incubações escolhidos são normalmente longos, devendo ser superiores a 16 semanas, de modo a assegurar que todo o NPM é mineralizado, sendo que os resultados obtidos são frequentemente utilizados para o desenvolvimento de modelos (Bundy & Meisinger, 1994).

De uma forma geral, as amostras em incubação são mantidas em condições controladas, existindo variadas combinações de peso de amostra/tempo/condições do meio (Qafoku *et al.*, 2001). No entanto, e em particular no que respeita às bactérias nitrificantes, é difícil encontrar as condições óptimas, porque as populações microbianas existentes num solo são o resultado de uma selecção natural determinada pelas condições climáticas predominantes (Dahnke & Vasey, 1973). Na maioria das incubações, os solos utilizados foram submetidos a diferentes tipos de transformações como a secagem, re-humedimento, congelamento, crivagem e a mistura.

2.4.2.6. Perdas de azoto

O azoto veiculado pelas lamas de ETAR está também sujeito a perdas, sendo de destacar os seguintes processos: volatilização de amoníaco, desnitrificação e lixiviação de nitratos.

De entre todos os nutrientes necessários ao crescimento das plantas, o azoto é o mais móvel e, por isso, o mais sujeito a perdas a partir do sistema solo-planta. Mesmo em condições ideais, não mais de dois terços do azoto aplicado como fertilizante pode ser recuperado por uma cultura ou permanecer no solo durante a estação de crescimento.

As transformações que ocorrem envolvem factores biológicos, químicos e físicos, por vezes difíceis de descrever e controlar, nomeadamente em condições de campo. No entanto, diversos estudos em lisímetros e laboratoriais de balanços de azoto têm dado indicação a magnitude das perdas e das condições que as promovem (Rodrigues & Coutinho, 1995).

As perdas por desnitrificação, em condições de campo, podem atingir 70% do azoto aplicado como fertilizante. No entanto, em solos bem drenados e para fertilizações médias, os valores mais comuns situam-se entre 10 a 30%. As estimativas, em condições de campo, são muito incertas, porque as quantidades de azoto aplicadas como fertilizante são muito reduzidas quando comparadas com a quantidade total de azoto presente nos solos.

Azoto na forma de NH_3 pode ser perdido durante a estação de crescimento por volatilização, a partir do solo para a atmosfera. É um processo complexo que envolve reacções químicas e biológicas no solo e processos físicos de transporte para fora do solo. Os factores que mais influenciam a extensão das perdas são a reacção do solo, os teores em carbonato de cálcio, a capacidade de troca catiónica, a textura, a temperatura, o teor de humidade, a quantidade e tipo de fertilizante aplicado e a profundidade de aplicação. De uma maneira geral, as perdas são reduzidas quando: (i) os fertilizantes são bem incorporados no solo, especialmente se este é de reacção ácida a neutra; (ii) os solos têm elevada capacidade de troca catiónica, devido ao facto de o NH_4^+ , resultante da protonização do NH_3 , poder ser adsorvido nos minerais de argila e colóides orgânicos e (iii) se uma cultura está instalada, não apenas devido à absorção radicular, mas também porque o NH_3 libertado pode ser reabsorvido pela canópia (Rodrigues & Coutinho, 1995).

As perdas consideráveis são de rezear se: (i) os fertilizantes, nomeadamente ureia e formas amoniacais, são aplicados à superfície, especialmente em solos alcalinos; (ii) quando resíduos orgânicos são decompostos à superfície; (iii) em solos demasiado secos ou excessivamente húmidos, sobretudo, no segundo caso, se a temperatura é elevada, uma vez que a taxa de difusão aumenta; e (iv) em solos de capacidade de troca catiónica demasiado baixa.

Para que ocorram perdas substanciais de azoto por lixiviação, dois requisitos fundamentais são necessários: (1) os níveis de NO_3^- no solo serem elevados; e (2) a água que entra no solo ser em quantidades suficientes para arrastar o NO_3^- para fora do alcance das raízes. Um número considerável de factores influencia estes dois pré-requisitos, tais como: (i) quantidade, tipo e época de aplicação dos fertilizantes azotados; (ii) características do solo que afectam a quantidade e tipo de percolação; (iii) desenvolvimento de plantas e absorção de azoto; e (iv) entrada de água, sobretudo a quantidade e o período em que ocorre. Durante a estação de crescimento, as perdas são de rezear se a água que entra excede a evapotranspiração. Se a evapotranspiração excede a água que entra, as perdas por lixiviação são negligíveis. A lixiviação é um fenómeno sazonal. Os riscos são elevados quando a precipitação é elevada e a evaporação e a absorção radicular são baixas. Em regiões temperadas, a taxa de mineralização no Inverno é baixa, mas a lixiviação do azoto residual da cultura antecedente pode ocorrer. Na Primavera, o NO_3^- tende a acumular-se devido ao aumento das taxas de nitrificação e à aplicação de fertilizantes. Se ocorrem precipitações elevadas antes das plantas atingirem um desenvolvimento suficiente que lhe permita

absorver grande parte dos nitratos, quantidades significativas podem sair para fora do alcance das raízes. A lixiviação é reduzida durante o Verão quando a evapotranspiração excede a precipitação e as taxas de absorção da cultura são elevadas. No entanto, em regadio grandes quantidades de azoto podem ser perdidas por lixiviação, bastando para isso que a rega seja mal conduzida e se excedam as dotações de água adequadas a cada situação (Rodrigues & Coutinho, 1995).

Dependendo de factores como a topografia, práticas culturais, taxas de infiltração, etc., quantidades apreciáveis de azoto podem ser perdidas a partir do solo por erosão. São perdas que ocorrem sobretudo na forma de azoto orgânico, uma vez que correspondem a perdas das camadas superficiais do solo e nestas dominam as formas orgânicas. Não representam formas de azoto imediatamente absorvíveis, mas sim azoto potencialmente disponível a prazo, após mineralização. O solo é perdido sobretudo devido à acção do vento (erosão eólica) e da chuva (erosão hídrica). Quer a erosão eólica, quer a erosão hídrica, arrastam material mais fino e mais rico em nutrientes que o material que fica. As perdas por erosão hídrica originam depósitos do material erosionado em cursos de água, lagoas e oceanos com reduzida possibilidade de serem de novo reciclados para os sistemas agrícolas (Rodrigues & Coutinho, 1995).

2.4.2.7. Razão carbono/azoto

A percentagem de carbono relativamente à percentagem de azoto nos materiais orgânicos adicionados ao solo denomina-se razão carbono/azoto. A razão C/N dos materiais orgânicos é um dos parâmetros mais utilizados para prever a mineralização líquida do azoto, que resulta do balanço da mineralização e imobilização biológica (por imobilização biológica entende-se a conversão das formas minerais NH_4^+ , NO_3^- , NH_3 e NO_2^- em tecido microbiano, a biomassa do solo). A mineralização e imobilização podem ocorrer em simultâneo, mas de forma antagónica. A magnitude e direcção do processo global *mineralização-imobilização* determina a quantidade de azoto disponível para as plantas e susceptível de ser perdido por lixiviação ou em formas gasosas. Uma diminuição ao longo de tempo dos níveis de azoto mineral no solo indicam imobilização líquida, enquanto um aumento sugere mineralização líquida (Rodrigues & Coutinho, 1995).

Se a razão C/N é superior a 30:1, verifica-se imobilização do azoto mineral durante as fases iniciais do processo de decomposição. Se o material orgânico tem razão C/N inferior a 20:1, é de esperar libertação de azoto mineral logo nas primeiras fases do processo. A imobilização biológica do azoto é importante quando são incorporados restos de culturas ou matéria orgânica fresca cuja razão C/N seja muito elevada. Nestas condições, os microrganismos dispendo de grandes quantidades de energia utilizam o azoto e outros elementos essenciais ao seu rápido crescimento, competindo com as plantas para o azoto mineral do solo. A aplicação de resíduos orgânicos com elevados valores de razão C/N devem ser acompanhados de um reforço da adubação azotada sempre que de seguida se pretenda instalar uma cultura (Laegreid, 1999; Santos, 2001).

No entanto, esta relação nem sempre é um bom indicativo da mineralização, porque nem todas as formas de carbono e de azoto são igualmente mineralizáveis. De facto, o carbono presente nos resíduos pode estar em formas facilmente mineralizável ou em formas como lenhinas, hemicelulose, substâncias húmicas e outras moléculas orgânicas dificilmente mineralizáveis (Rahn *et al.*, 2003). Este facto faz com que nem sempre materiais com baixa razão C/N, como os compostos, originem libertação de quantidades apreciáveis de azoto (Cabral *et al.*, 2006) e que nem sempre materiais com alta razão C/N causem imobilização de N (Cordovil, 2003).

2.4.2.8. Outros nutrientes vegetais

Os bio sólidos provenientes de lamas de ETAR podem conter quantidades significativas de **fósforo** total. Admite-se que cerca de metade desse fósforo encontra-se sob forma mineral, que as plantas podem facilmente absorver. O fósforo presente sob forma orgânica vai gradualmente ficando disponível à medida que a mineralização dos bio sólidos no solo se vai processando, à semelhança do que acontece com as fracções orgânicas do azoto e de outros nutrientes, mineralização essa cuja rapidez depende do tipo de bio sólido e de outros factores (Dias, 2004).

Quando os bio sólidos são aplicados com bases nas necessidades das plantas em azoto, de um modo geral a quantidade de fósforo aplicada é superior às necessidades, levando à acumulação de fósforo no solo e originar problemas de natureza ambiental (Maguire *et al.*, 2000). De facto, esta acumulação de fósforo no solo

poderá provocar problemas de eutrofização se, por escoamento superficial ou erosão, este fósforo for transferido para as massas de água (Epstein, 2003).

No que respeita ao **potássio**, verifica-se que, em regra, os bio sólidos são pobres nestes nutrientes em virtude de se encontrar sob formas muito solúveis em água e, por esse motivo, não se acumulam nas lamas. Epstein (2003) encontrou um valor médio de 0,4% em 192 amostras de lamas obtidas nos EUA, enquanto que em Portugal Domingues *et al.* (2002) observaram um valor médio de 0,25% em lamas de 12 ETAR. Dados os seus teores diminutos, nem sempre terá interesse prático considerar o potássio contido nos bio sólidos nos planos de fertilização. Todo o potássio contido nos bio sólidos encontra-se sob forma mineral, facilmente assimilável pelas plantas (Dias, 2004).

O **cálcio** e o **magnésio** estão presentes em concentrações muito variáveis, conforme a dureza das águas de abastecimento público dos centros urbanos de que provêm as lamas e do método de estabilização destas. Gamas de variação entre 0,1 e 25,0% para o cálcio e entre 0,03 e 1,0% para o magnésio são referenciadas (Epstein, 2003) A utilização da calagem contribuirá para teores elevados de cálcio e, por vezes, mas em muito menor extensão, também de magnésio (Dias, 2004).

No que respeita ao **enxofre**, presente nos bio sólidos em reduzidas concentrações, bastante variáveis, poderá ser disponibilizado para as plantas logo no ano de aplicação, em proporção tanto mais elevada quanto mais intensa for a sua mineralização (Dias, 2004).

2.4.2.9. Elementos potencialmente perigosos

Os elementos tóxicos mais significativas são o zinco (Zn), o cobre (Cu), o níquel (Ni), o cádmio (Cd) e, em menor extensão o boro (B). Com excepção do Cd estes elementos são sobretudo nocivos devido aos seus efeitos fitotóxicos. O Cd pode acumular-se na vegetação e atingir níveis tóxicos para os animais antes de produzir efeitos fitotóxicos.

A composição das lamas em metais pesados é variável. Comparando com os valores que se conhecem com os padrões estabelecidos em legislação actualmente em vigor no nosso País, concluir-se-á que, de forma geral no que toca aos metais pesados considerados, estas lamas possuem qualidade bastante elevada, verificando-

se que mesmo as amostras com teores mais elevados desses metais satisfazem aqueles padrões.

As lamas são ricas em microrganismos, parte dos quais patogênicos. Necessitam, por isso, de sofrer tratamentos adequados visando a sua higienização através da redução substancial ou da eliminação dos microrganismos patogênicos como salmonelas, ovos viáveis de helmintos, vírus entéricos, etc., susceptíveis de pôr em risco a saúde pública (Dias, 2004).

CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Lamas

As lamas utilizadas neste trabalho foram recolhidas na Estação de Tratamento de Águas Residuais de Beirolas, gerida pela SIMTEJO. A SIMTEJO (Saneamento Integrado dos Municípios do Tejo e Trancão, S.A) foi criada em Novembro de 2001, tendo como accionistas os municípios da Amadora, Lisboa, Loures, Mafra, Odivelas, Vila Franca de Xira e as Águas de Portugal S.A.



Figura 3.1 – Limites da intervenção da Empresa SimTejo. (adaptado da Consiste, 2007)

A empresa tem como principal objectivo da sua actividade, a despoluição das bacias hidrográficas e dos meios receptores, na sua área de influência, assegurando simultaneamente uma gestão integrada dentro de uma solução de âmbito territorial inserida na área Metropolitana de Lisboa, através de soluções técnicas adequadas e de elevadas qualidades nos serviços prestados, pelas suas 28 estações de tratamento de águas residuais (ETAR), 59 estações elevatórias (EE) e 224 interceptores (km).

O subsistema de Beirolas está em funcionamento, com tratamento biológico por lamas activadas, desde finais 1989, abrange uma área total de 1700 hectares sendo constituído por 7 estações elevatórias e emissários gravíticos que confluem na ETAR, que está inserida dentro do Parque das Nações e preparada para receber as águas residuais urbanas provenientes da Zona Oriental de Lisboa (Santa Maria dos Olivais, Marvila e Parque das Nações) e ainda parte dos afluentes produzidos no Concelho de Loures (Moscavide, Portela, Prior Velho, Unhos, Apelação, Camarate e Sacavém).

A estação dispõe de duas linhas de tratamento tendo capacidade para tratar as águas residuais de uma população equivalente 213.500 habitantes.

3.1.2. Esquema de tratamento Geral da ETAR de Beirolas

Como se pode observar na figura 3.2, o esquema geral de funcionamento do subsistema de Beirolas tem a seguinte distribuição na área que ocupa:

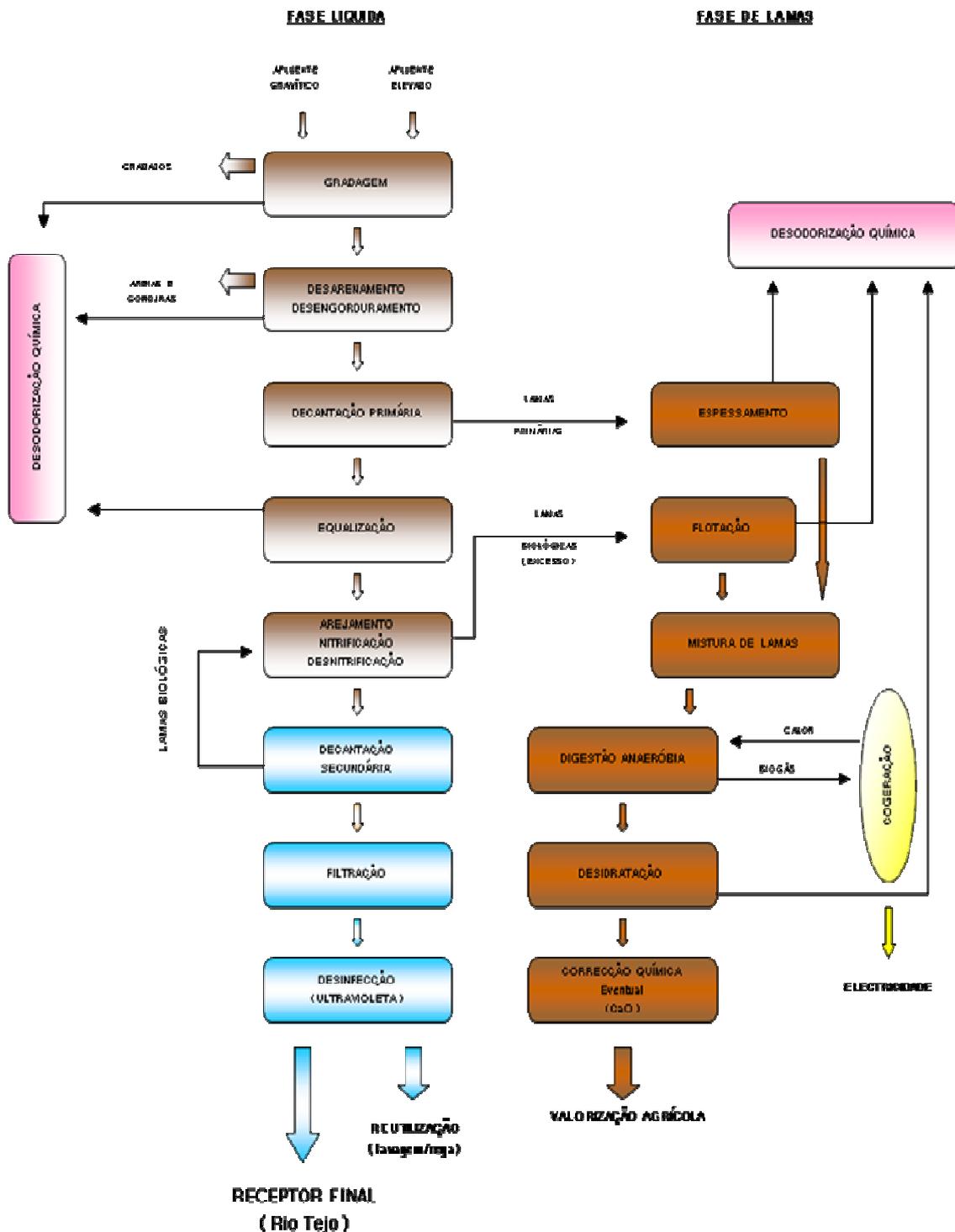


Figura 3.2 – Esquema geral do funcionamento do sub-sistema de Beirolas

Fonte: SimTejo, 2007

3.1.2.1. Linhas de tratamento e operações associadas

No quadro 3.1, podemos observar a síntese das linhas de tratamento das águas residuais, lamas e gases.

Quadro 3.1 – Síntese das linhas de tratamento

Tratamentos
Fase Líquida
<ul style="list-style-type: none">• Gradagem• Desarenação/desengorduramento• Decantação primária (em decantador circular)• Equalização• Tratamento biológico (reactores de biomassa dispersa)• Decantação secundária• Filtração• Desinfecção por UV
Fase Sólida
<ul style="list-style-type: none">• Espessamento de lamas primárias (gravítico)• Flotação das lamas biológicas• Mistura das lamas primárias e biológicas• Digestão Anaeróbia das lamas mistas• Adição de cal (eventualmente)• Desidratação
Fase Gasosa
<ul style="list-style-type: none">• Extracção / desodorização por lavagem química
Produção de Energia
<ul style="list-style-type: none">• Produção do biogás (co-geração)

As águas residuais urbanas provenientes do emissário gravítico e das estações elevatórias são submetidas a remoção de sólidos grosseiros (gradagem), e, em seguida, são removidas as gorduras e areias que após lavagem e condicionamento são levadas para serem depositados em aterro sanitários. Seguem-se os decantadores primários circulares onde as lamas produzidas são extraídas por um sistema de raspagem de fundo e enviadas por uma bomba para o espessador.

À saída dos decantadores primários os efluentes são conduzidos para o tanque de equalização, esta etapa destina-se a homogeneizar o efluente, de seguida os efluentes são conduzidos para o tratamento biológico. Esta etapa é certamente a mais importante na cadeia de depuração. Com efeito, nesta etapa faz-se a eliminação dos sólidos coloidais não sedimentáveis, estabilização da matéria orgânica, assim como a eliminação de azoto e fósforo. Nesta solução o tratamento biológico de nitrificação/desnitrificação é efectuado em reactores de biomassa dispersa, com zonas anóxica e aeróbia.

O fluxo efluente/lamas activadas que sai dos reactores biológicos sofre uma desgaseificação e é sujeita a um processo de decantação secundária. Nesta etapa efectua-se a clarificação dos efluentes por decantação das lamas activadas. As lamas produzidas no decantador secundário parte são recirculadas e as que estão em excesso são extraídas e enviadas ao flotador. À saída do tratamento biológico as águas clarificadas são submetidas a um tratamento de afinamento. Este tratamento terciário é efectuado em filtros abertos de areia para a remoção de matérias em suspensão seguindo-se uma desinfecção por radiação ultra violetas (UV), para a destruição de microrganismos patogénicos (Degrémont, 1996).

3.1.2.2. Processo de tratamento das lamas no subsistema de Beirolas

Os subprodutos obtidos no tratamento das águas residuais urbanas, lamas primárias e secundárias, são submetidas a espessamento gravítico e flotação, respectivamente. Após estes tratamentos são reencaminhadas para um tanque de mistura. A partir do tanque de mistura as lamas mistas (primárias + secundárias) são enviadas para digestores anaeróbios que operam em regime mesófilo, sendo o biogás produzido, armazenado em gasómetros. O biogás é aproveitado para produção de energia eléctrica e térmica, por queima em dois grupos de co-geração, sendo a potência eléctrica recuperada de 140-142 kW/dia (para consumo da ETAR) e a térmica que não esta contabilizada é utilizada para aquecimento dos digestores.

As lamas digeridas são enviadas, actualmente, para decantadores centrífugos onde são desidratadas e posteriormente encaminhadas para reciclagem agrícola.

Como complemento de integração ambiental, os órgãos onde são produzidos odores são confinados e o ar deles extraído é desodorizado, por lavagem química em torres, antes de libertado na atmosfera.

3.1.2.3. Fases do tratamento de lamas

- Espessamento gravítico

Provenientes do decantador primário as lamas chegam ao centro do tanque, repartindo-se por uma série de raspadores de velocidade lenta, que favorece o espessamento, levando, ao mesmo tempo, pelo fundo as lamas espessadas para uma tremonha no centro do tanque. Daí, as lamas são extraídas, por meio de bombas volumétricas de rotor descentrado, para serem desidratadas. A água em excesso junta-se ao caudal da obra de entrada na estação. Objectivo desta operação é aumentar o teor de sólidos das lamas, através da remoção de uma porção da fracção líquida, sendo o material resultante ainda um fluído

O espessamento é geralmente efectuado por gravidade (lamas primárias, mais densas) ou por flotação (lamas biológicas, menos densas) (Dias, 2004).

- Flotação

A flotação é um método de separação de misturas que consiste na sujeição das partículas a adições de produtos químicos, por forma, a que estas se tornem hidrofóbicas, e, posteriormente, expostas a certa pressão de ar comprimido, provocando a sua ascensão à superfície acumulando-se sob forma de espuma, permitindo, assim, a remoção da biomassa.

Na linha de sólidos da ETAR de Beirolas as lamas em excesso, das linhas de tratamento biológico, são extraídas ao nível dos órgãos de desgaseificação por três grupos electrobombas. Estes órgãos de flotação são do tipo circular por pressurização directa, o qual é criado por um campo gravítico negativo, resultando a libertação de microbolhas numa superfície bastante maior, uma vez que se trabalha sobre um plano em vez de se trabalhar apenas numa direcção.

As lamas flotadas são raspadas na superfície do flotador e direccionadas para o tanque de mistura das lamas espessadas e flotadas.

Na figura 3.3 está representado o diagrama de funcionamento do flotor instalado na ETAR de Beirolas.

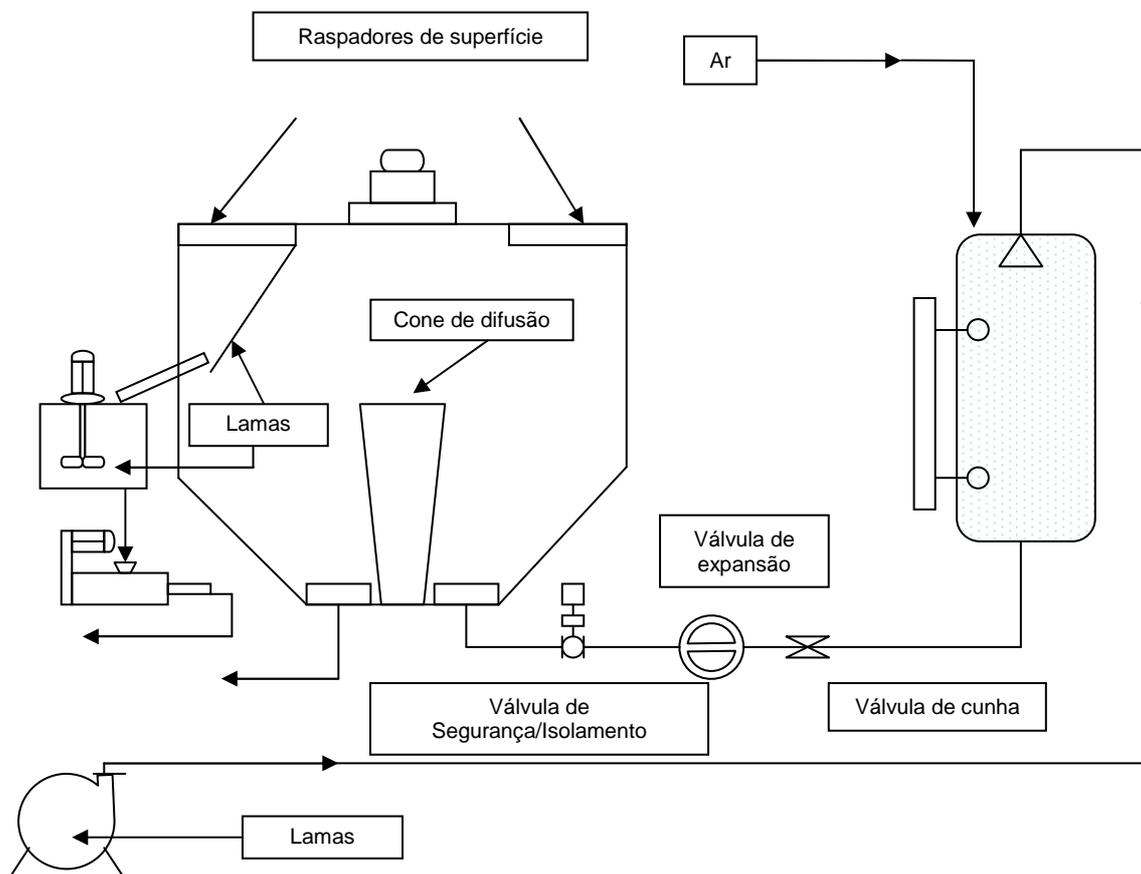


Figura 3.3 – Diagrama de funcionamento do flotor da ETAR de Beirolas.

Fonte: Degrémont, memória descritiva, 1996

- Tanque de mistura das lamas

Para assegurar um bom funcionamento da digestão das lamas, é essencial prever um caudal de alimentação de lamas, o mais constante e homogênea possível. Para tal as lamas flotadas e espessadas são encaminhadas graviticamente para este tanque.

Na estação de Beirolas as lamas espessadas são enviadas por intermédio de uma bomba de cavidade progressiva e as flotadas são encaminhadas graviticamente para este tanque que possui uma capacidade de 10 m³ e com um agitador de eixo vertical de velocidade rápida, funcionando em contínuo, permite ao mesmo tempo, assegurar a desgaseificação das lamas flotadas e a mistura integral dos dois tipos de lamas.

As lamas mistas normalmente são bombeadas para a digestão através de dois grupos electrobombas para dois digestores A e B, podendo ser transferidas directamente para a desidratação. A escolha do circuito de condução das lamas mistas é feita através de um sistema de electroválvulas.

- Digestão anaeróbia das lamas mistas

A digestão anaeróbia consiste na conversão microbiológica (fermentação anaeróbia), com ausência de oxigénio, de substratos orgânicos em metano e em dióxido de carbono (principais gases do chamado biogás), através de associações simbióticas entre diferentes grupos de bactérias.

A digestão anaeróbia (DA) ocorre naturalmente em locais com elevadas concentrações em matéria orgânica e na ausência de oxigénio, e é apontada como uma das fontes importantes de emissão de gás metano (gás de efeito de estufa – GEE) para a atmosfera. Na decomposição da matéria orgânica desenvolvem-se microrganismos metanogénicos ocorrendo produção de metano (CH_4) durante o processo digestivo.

Ao nível do tratamento de efluentes orgânicos (sólidos ou líquidos) o processo desenvolve-se em reactores fechados (na ausência de oxigénio) onde são controlados diferentes factores físicos e químicos (ex.: temperatura e pH), no sentido de favorecer o desenvolvimento dos microrganismos envolvidos no processo.

Do tanque de mistura de lamas de Beirolas, as lamas mistas são enviadas, por dois grupos electrobomba de cavidade progressiva, para os reactores anaeróbios. Para assegurar uma alimentação constante, uma bomba é ligada a cada um dos digestores e um caudalímetro electromagnético permite contabilizar o caudal de lamas enviado para cada digestor anaeróbio.

Num digestor a eficiência é tanto melhor quanto maior for o teor de lamas espessadas introduzidas; um digestor de lamas urbanas funciona melhor com lamas espessadas (primárias) do que com lamas biológicas (secundárias); a proporção ideal é de 40% de lamas flotadas e 60% de lamas espessadas. A concentração das lamas introduzidas deverá ser superior a 15 g ST. O pH das lamas introduzidas deverá ser superior a 6,5.

As lamas digeridas serão mais solúveis de que as introduzidas pelo facto de haver transformação de uma parte das matérias orgânicas em biogás. No que diz respeito ao tempo de retenção hidráulico no digestor, a eficiência é tanto maior quanto maior o tempo de retenção. A agitação das lamas do digestor favorece a eliminação de crostas à superfície assim com a conservação da temperatura uniforme em todo o digestor, que na zona óptima situa-se a cerca de $35\pm 2^{\circ}\text{C}$. O pH da zona óptima de funcionamento deve situar-se entre 6,9 e 7,5. As lamas introduzidas deverão ter um pH superior a 6,5.

A concentração de sólidos voláteis à entrada e saída do digestor são um bom indicador do bom funcionamento do digestor. Uma produção de gás de 0,7 a 1 m^3 de gás por kg de matérias orgânicas destruídas (o que corresponde a 0,35 a 0,45 m^3 de gás por kg de matéria orgânica introduzida) é um indicador de boa eficiência da digestão. O gás tem uma composição média de 65% em metano (CH_4), 30% em dióxido de carbono (CO_2), os restantes 5% são compostos de azoto (N_2) e sulfuretos de hidrogénio (H_2S), etc. (Degrémont, 1996).

Em caso de problemas de digestão pode-se notar uma diminuição do pH e da produção de gás devido ao aumento dos ácidos gordos voláteis (AGV). O seguimento desses parâmetros permitirá detectar a tempo um disfuncionamento da digestão.

A relação AGV/TAC deverá ser inferior a 0,2 (ótimo 0,1).

Desidratação

Consiste na remoção de humidade e, conseqüentemente, na redução do volume, podendo ser efectuada por via mecânica e por evaporação natural (Dias, 2004).

A desidratação remove a maioria, o azoto solúvel presente nas lamas líquidas. Assim, o valor fertilizante azotado das lamas provém da potencial mineralização do azoto orgânico; pelo que, todas as lamas desidratadas (figura 3.4) terão, em termos de azoto, um menor valor fertilizante.



Figura 3.4 – Centrifugadora para a desidratação da lama no sub-sistema de Beirolas

Uma característica importante das lamas desidratadas é a de, para taxas normais de aplicação, possuírem muito maior quantidade de sólidos secos do que as lamas líquidas e, por isso, uma simples aplicação de lamas desidratadas terá um efeito residual apreciável. Essas lamas são fontes pobres de azoto disponível, e são consideradas superiores como fontes de fósforo e matéria orgânica (Rijo, 2006).

3.1.2.4. Avaliação das características qualitativas das taxas de fluxo de volume de lamas geradas na ETAR de Beirolas

De acordo com o circuito do tratamento de lamas da ETAR de Beirolas, observado no diagrama já referenciado, os fluxos e respectivas características qualitativas referente ao mês de Abril, encontram-se sintetizados no quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Características das lamas do Subsistema de Beirolas

Fase/Órgão	Parâmetros	Valores
Tanque de mistura (Lamas Mistas)	Q Concentração	3000 m ³ /mês 26 g L ⁻¹
Digestor (Lamas Digeridas)	Q Concentração	2900 m ³ /mês 28,4 g L ⁻¹
Desidratação (Lamas Desidratadas)	MS	26,7%

Fonte: SimTejo, 2007

Para avaliar o “potencial de produção de biogás”, recolheram, em duas datas, dois tipos de lamas, cuja composição se apresenta no quadro 3.3:

- lama mista, obtida no tanque de mistura das lamas primárias e das lamas secundárias, antes da entrada no digestor anaeróbio;
- lama digeridas anaerobicamente, recolhida à saída do digestor anaeróbio.

Quadro 3.3 – Composição das lamas utilizadas no ensaio laboratorial

Parâmetros	Lmista	Ldig	Lmista	Ldig.
	Data de recolha			
	03-03-2008		14-04-2008	
pH	5,8	8,15	7,52	8,69
Cond. Eléctrica (m scm^{-1})	3,2	6,12	2,10	6,43
ST (g L $^{-1}$) *	72,3	30,18	27,7	31,9
SVT (g L $^{-1}$) *	45,2	12,55	19,9	14,1
SFT (g L $^{-1}$) *	27,1	17,63	7,8	17,8
NK (g L $^{-1}$) *	2,1	1,22	0,9	1,3
N-NH $_4^+$ (mg L $^{-1}$) *	342,9	570,06	96,60	191,4
N-NO $_3^-$ (mg L $^{-1}$) *	2,2	3,51	0,2	1,1
CQO (mg L $^{-1}$) *	73887,5	17437,46	3613,77	2039,6
CQO filtrado (mg L $^{-1}$) *	4575,1	1674,78	187,1	95,0
P (g kg $^{-1}$) **	9,3	16,2	5,4	6,3
Fe (g kg $^{-1}$) **	8,8	12,2	5,9	11,2
K (g kg $^{-1}$) **	2,9	5,8	2,6	2,7
Na (g kg $^{-1}$) **	2,2	15,3	4,1	12,0
Mg (g kg $^{-1}$) **	2,2	5,8	3,1	5,4
Ca (g kg $^{-1}$) **	45,5	73,5	45,1	65,2
Mn (mg kg $^{-1}$) **	93,3	170,7	77,7	144,2
Cu (mg kg $^{-1}$) **	75,4	160,7	83,1	126,2
Zn (mg kg $^{-1}$) **	933,3	1043,9	521,0	136,4
Cr (mg kg $^{-1}$) **	97,9	195,96	75,3	157,7
Ni (mg kg $^{-1}$) **	42,05	125,62	12,3	45,8
Pb (mg kg $^{-1}$) **	79,38	69,11	73,1	30,1
Cd (mg kg $^{-1}$) **	4,71	4,08	0,8	1,7

* Na matéria original

** Valores calculados com base na matéria seca

Nos ensaios efectuados para avaliar o “potencial valor fertilizante” das lamas, utilizaram-se quatro lamas:

- lama mista, obtida no tanque de mistura das lamas primárias e das lamas secundárias, antes da entrada no digestor anaeróbio;
- lama mista desidratada, lama idêntica à anterior mas desidratada por centrifugação;
- lama digerida anaerobicamente desidrata;
- lama digerida anaerobicamente desidrata e estabilizada com cal, lama idêntica à anterior mas tratada com cal (CaO), na proporção 300 g CaO para 1 kg da lama digerida, mantendo o pH superior a 12 durante 48 horas.

As lamas utilizadas foram ainda sujeitas a uma prévia liofilização, com o objectivo de reduzir o teor de humidade das lamas originais sem alterar de forma significativa as suas características biológicas e bioquímicas. No quadro 3.4 apresentam-se as características mais relevantes das lamas liofilizadas utilizadas.

Quadro 3.4 – Caracterização das lamas liofilizadas utilizadas neste ensaio

Parâmetro	Lama Mista	Lama mista desidratada	Lama digerida	Lama desidratada Calada
ST (g kg ⁻¹)	933,15	933,30	928,42	940,06
SVT (g kg ⁻¹)	5,4	6,1	6,1	4,1
SFT (g kg ⁻¹)	994,6	993,9	993,9	995,9
NK (g kg ⁻¹)	20,39	23,26	36,06	23,74
N-NH ₄ ⁺ (g kg ⁻¹)	3,65	2,42	2,52	0,20
C (g kg ⁻¹)	316,0	342,0	332,0	256,0
C/N (g kg ⁻¹)	15,5	14,7	9,2	10,8
P (g kg ⁻¹)	5,7	5,4	14,1	8,9
Fe (g kg ⁻¹)	24,8	16,9	12,1	9,4
K (g kg ⁻¹)	3,6	3,7	4,8	3,6
Na (g kg ⁻¹)	3,7	3,9	8,5	2,2
Mg (g kg ⁻¹)	2,9	2,5	5,7	4,2
Ca (g kg ⁻¹)	44,2	42,8	99,3	159,2
Mn (mg kg ⁻¹)	145,1	87,6	124,6	102,3
Cu (mg kg ⁻¹)	110,3	86,9	137,4	125,6
Zn (mg kg ⁻¹)	2140,3	876,3	6671,4	4867,0

3.1.3. Solo

Neste trabalho utilizou a camada superficial (0 a 20 cm) de um Arenossolo Câmbico, de textura arenosa, recolhida na Estação Experimental de Pegões, cujas principais características se apresentam no quadro 3.5.

Quadro 3.5 – características do solo utilizado na incubação.

Características do solo	Valor
pH _{H2O}	5,72
pH _{KCl}	5,45
C orgânico (g kg ⁻¹)	0,63
Matéria orgânica (g kg ⁻¹)	1,09
N-NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	1,5
N-NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹)	39,9
Potássio e Fósforo extraíveis (método de Égner-Rhiem)	
Potássio _{K20} (mg kg ⁻¹)	51,7
Fósforo _{P205} (mg kg ⁻¹)	40,1
Microelementos extraíveis (método Lakanen)	
Cu (mg kg ⁻¹)	1,08
Zn (mg kg ⁻¹)	5,41
Mn (mg kg ⁻¹)	20,29
Fe (mg kg ⁻¹)	43,23
Base de troca (método do acetato de amónio)	
Ca (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	2,12
Mg (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0,18
Na (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0,23
K (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	0,31

A amostra de solo utilizada apresentou uma capacidade máxima de retenção de água de 200 mL de água por quilograma de solo seco. Os ensaios de incubação foram efectuados com um teor de humidade do solo correspondente a 65% da capacidade máxima de retenção de água, *i. e.*, 130 mL kg⁻¹ solo seco.

3 2. Metodologias utilizadas

3.2.1. Mineralização do azoto orgânico e efeito sobre as características do solo

Para estudar a evolução da mineralização do azoto orgânico das lamas e avaliar o efeito das lamas sobre as características do solo, foi efectuado um ensaio de incubação aeróbio, sem lixiviação, em condições controladas de humidade e temperatura.

Nesta incubação utilizou-se 600 g de solo seco, 78 mL de água destilada e 2,00 g de lama. No quadro 3.6 apresentam-se as modalidades utilizadas, tendo sido feito, de cada uma delas, quatro repetições. Após homogeneização a mistura foi colocada em caixas de plástico (figura 3.5) e mantida a 25°C durante 20 semanas, dentro de uma estufa de incubação. Periodicamente, avaliou-se o teor de humidade das misturas solo/lama e, quando necessário, fez-se a reposição de água, de modo a que o teor de humidade se mantivesse próximo de 65% da capacidade máxima de retenção de água.

Quadro 3.6 – Modalidades e respectivas quantidades de terra, água e lamas utilizadas no ensaio de mineralização do azoto.

Modalidades	Quantidade de terra seca (g)	Quantidade de água (mL)	Quantidade de lama (g)	Tipo de lama
Solo	600	78		-
Lmista	600	78	2,00	Mista
Lmista d	600	78	2,00	Mista desidratada
Ldig.	600	78	2,00	Digerida anaerobicamente
Ldig.cal	600	78	2,00	Digerida anaeróbia e calagem

A quantidade de lama aplicada corresponde à aplicação de 10 toneladas de matéria seca por hectare, tendo em conta a densidade aparente do solo (1,5) e de profundidade da camada arável (20 cm), que correspondem a cerca de 3000 toneladas de terra fina por hectare.



Figura 3.5 – Visão geral de ensaio de mineralização do azoto segundo uma incubação aeróbia sem lixiviação.

A mineralização do N foi avaliada através da quantificação periódica do N mineral existente nas misturas terra/lama. Efectuaram-se 11 amostragens aos 0, 3, 8, 14, 28, 42, 55, 70, 84, 112 e 140 dias após a instalação do ensaio. Recolheram-se 6,78 g de solo húmido (6,0 g solo seco) e procedeu-se à extracção do azoto mineral com 30 ml de KCl 2M, de acordo com o método proposto por Mulvaney (1996). O azoto mineral foi quantificado por espectrofotometria de absorção molecular, num analisador de fluxo segmentado de marca Skalar, utilizando o método de Berthelot para o NH_4^+ e o método da Sulfanilamida para o $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (Houba *et al.*, 1989).

Para avaliar o efeito das lamas sobre as características do solo, recolheu uma amostra das misturas terra/lama ao fim de 70 dias de incubação. As amostras foram secas ao ar e determinaram-se os seguintes parâmetros: pH, potássio e fósforo extraíveis pelo método de Egner-Rhiem, bases de troca e micronutrientes extraíveis pelo método de Lakanen e Ervio.

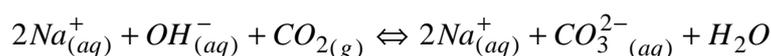
3.2.2. Emissão de dióxido de carbono (CO_2)

Para avaliar as emissões de CO_2 , resultantes da aplicação das diferentes lamas ao solo, efectuou-se uma incubação aeróbia estática em sistema fechado, com condições de temperatura e humidade controlados (Zibilske, 1994; Hernandez & García, 2003).

A incubação foi efectuada em “reactores” de vidro com 1,5 litros de capacidade e vedação hermética (figura 3.3), dentro dos quais se colocam 3 recipientes:

- um copo com 200 mL de capacidade contendo as amostras de solo ou solo+lama (quadro 3.5);

- um copo de 50 mL de capacidade com 20 mL de água, com o objectivo de manter o ambiente com um teor elevado de humidade e evitar a secagem do solo.
- um copo de 50 mL de capacidade com 20 ml de hidróxido de sódio (NaOH) com a concentração 1M, para fixar todo o CO₂ emitido a partir do solo ou solo+lama, de acordo com a seguinte reacção:



Quadro 3.7 – Modalidades e respectivas quantidades de terra, água e lamas utilizadas no ensaio de incubação para avaliação das emissões de CO₂.

Modalidades	Quantidade de terra seca (g)	Quantidade de água (mL)	Quantidade de lama (g)	Tipo de lama
Solo	60	7,8		-
Lmista	60	7,8	0,20	Mista
Lmista d	60	7,8	0,20	Mista desidratada
Ldig	60	7,8	0,20	Digerida anaerobicamente
Ldigcal	60	7,8	0,20	Digerida anaer. e calagem

De cada modalidade foram efectuadas quatro repetições, tendo também sido efectuado um ensaio em branco (sem solo nem lamas). Desta forma, foram preparados 24 reactores. Os reactores foram colocados numa estufa de incubação a 25°C e a incubação decorreu durante 140 dias.

Periodicamente (3, 8, 14, 21, 28, 42, 55, 84, 112 e 140 dias após a instalação do ensaio) recolheu-se o recipiente contendo NaOH (colocando-se um novo recipiente com NaOH dentro do reactor) e quantificou-se o ião carbonato (CO₃²⁻) presente, através de uma titulação com ácido clorídrico de concentração rigorosamente conhecida, utilizando os procedimentos descritos em Ribeiro (2006) e Alves (2006).



Figura 3.6 – Visão geral do ensaio de emissão de CO₂ segundo uma incubação aeróbia estática em sistema fechado.

3.2.3. Caracterização analítica das lamas

A caracterização analítica das lamas foi efectuada nos laboratórios do Departamento de Química Agrícola e Ambiental, utilizando a metodologias descritas no Standard Methods for Examination of Water and Wasterwater (Clesceri, 1998) e no Guia dos Métodos de Análise Laboratorial (Cunha-Queda & Duarte, 2008).

3.4. Tratamento estatístico

Os resultados obtidos foram sujeitos a uma análise de variância (ANOVA), seguida do teste da diferença mínima significativa (LSD) para comparação de médias (Zar, 1996), utilizando o programa informático Statistix 7.0.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estimativa da produção do biogás

O volume total de biogás produzido aumenta de acordo com o aumento da carga (expressa em SV ou carência química de oxigénio), e a sua completa conversão é promovida por longos tempos de retenção (WEF, 1987). De acordo com Andreoli *et al.*, (2001) a composição do gás produzido durante a digestão anaeróbia não apresenta mudanças significativas com o aumento de SV e/ou do tempo de retenção. Para Turovskiy & Mathai, (2006) as taxas médias de produção de biogás situam-se entre 0,8 a 1,1 m³/kg de SV degradados.

4.1.1. Estimativa do biogás produzido na ETAR de Beirolas

Utilizando os dados fornecidos pela ETAR de Beirolas (caudais de lama mista e lama digerida) em conjugação com as análises efectuado (sólidos voláteis) no laboratório do Departamento de Química Agrícola e Ambiental, do Instituto Superior Agronomia, fomos prever a quantidade do biogás produzido durante o mês de Abril de 2008.

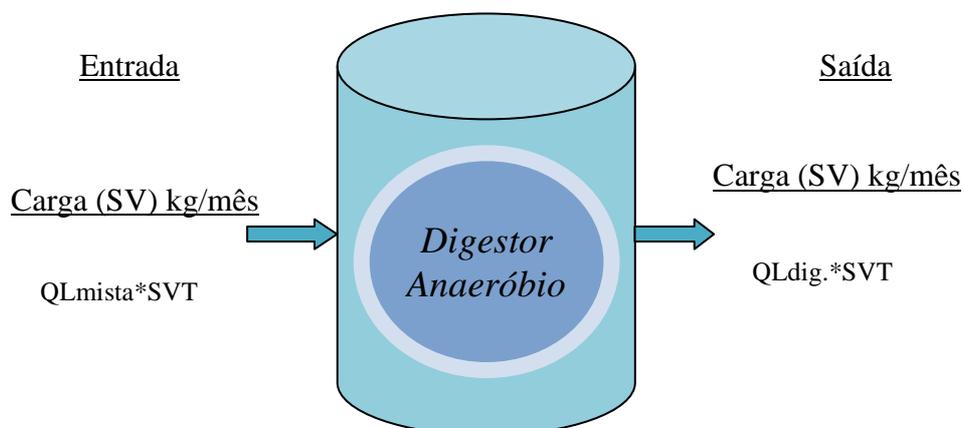
Quadro 4.1 – Dados utilizados para o cálculo do biogás

Parâmetro	Caudal (m ³ /mês)	SV	SV
		(g/l)	(g/l)
		03-03-2008	14-04-2008
Lmista	3000*	45,2	19,9
Ldig	2900*	12,55	14,1

* Valores fornecidos pela ETAR de Beirolas na pessoa da Doutora Ana Paula Teixeira.

O valor do caudal de alimentação de lama mista é repartido por dois digestores, consoante as necessidades dos digestores, eventualmente durante o dia, o digestor é alimentado com lamas espessadas e durante a noite com as lamas mistas.

Balço em termos de Sólidos Voláteis no Digestor Anaeróbio



A carga de SV degradados que se transformou em biogás encontra-se ilustrada no quadro 4.2:

Quadro 4.2 – Estimativa da produção do biogás no subsistema de Beirolas

Parâmetros	Data		
		03-03-2008	14-04-2008
Lama mista	Carga (SV) kg/mês	135600	59700
Lama digerida		36395	40890
Carga SV degradados (kg/mês)	–	99205	18810
Biogás produzido (kg/mês)	0,8	108480	15048
	1,1	109125,5	20691

* Valor calculado utilizando o coeficiente 0,8 m³/kg

** Valor calculado utilizando o coeficiente 1,1 m³/kg

Os cálculos estequiométricos, realizados a partir da SV degradados, demonstraram a potencialidade de produção de energia eléctrica a partir do biogás produzido. O valor estimado na segunda recolha (20691 m³/mês) é um valor que se aproxima do valor médio (23040 m³/mês) calculado pela estação da Beirolas, o que poderá indiciar um bom funcionamento do digestor.

4.2. CARBONO

4.2.1. Evolução da emissão de dióxido de carbono (CO₂)

A emissão de CO₂ a partir do solo e das misturas solo/lama apresentou uma evolução gradualmente crescente ao longo do tempo, em todas as modalidades (figura 4.1).

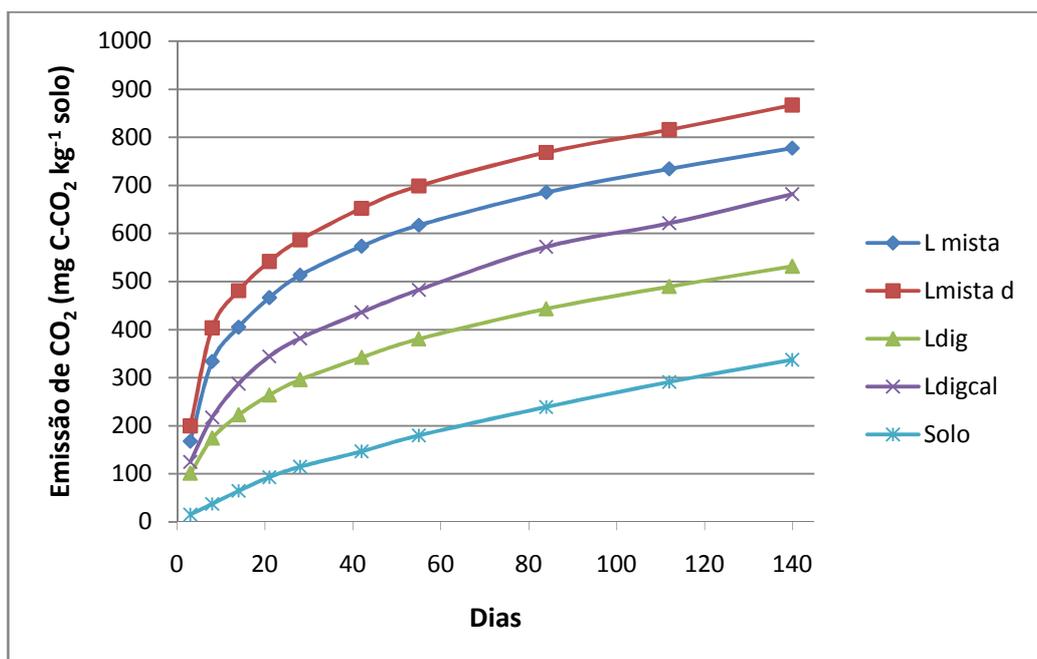


Figura 4.1 – valores médios representativos da evolução emissão de CO₂ (mg C-CO₂ kg⁻¹ solo), registados nas diferentes modalidades ensaiadas (Solo, Lmista, Lmista d, Ldig e Ldigal) ao longo de 140 dias de incubação aeróbia.

Na modalidade “solo”, que contém um teor de carbono orgânico de 0,63 g kg⁻¹ (1,09% de matéria orgânica), observaram-se sempre os valores mais baixos de emissão de CO₂, tendo-se atingido, no final da incubação, um valor de CO₂ emitido de 337,1 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo. Este valor é bastante inferior ao obtido por Alves (2006), numa incubação aeróbia a 25°C de 19 semanas, com um solo arenoso contendo 9,3 g kg⁻¹ de carbono orgânico (1,6% de matéria orgânica), que obteve uma emissão de CO₂ de 637 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo. No entanto, para além do teor de carbono orgânico mais elevado no solo utilizado, Alves (2006) utilizou um solo recentemente convertido a Agricultura Biológica ao qual, nos anos anteriores à realização do ensaio, se tinham

aplicado quantidades apreciáveis de matéria orgânica. Também Calderón *et al.* (2004), utilizando um solo com um teor de matéria orgânica de 3,0%, obteve uma emissão 700 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo em apenas 6 semanas, enquanto que Pedra *et al.* (2006) obteve uma emissão 208 mg C-CO₂ kg⁻¹, em 4 semana, num Vertissolo contendo 0,85% de matéria orgânica. Em ambos os casos, os valores obtidos são superiores aos obtidos no presente ensaio, no mesmo período de tempo. Contudo, utilizando solos arenosos com teores de matéria orgânica de 1,2 e 0,7%, respectivamente, Fernandez *et al.* (2006) com emissão de 250 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo, ao fim de 9 semanas e Walters *et al.* (1992) com emissão de 140 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo ao fim de 4 semanas, obtiveram resultados idênticos aos obtidos no presente ensaio, no mesmo período de tempo. Desta forma, podemos concluir que os valores de emissão de CO₂ do solo são, sobretudo, função da matéria orgânica existente e que os resultados obtidos são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por outros autores que utilizaram solos de textura e teores de matéria orgânica semelhantes aos do solo deste ensaio.

A adição de lamas (3,33 g de matéria seca por kg solo) ao solo, originou um aumento da emissão de CO₂, quando comparada com o solo sem lamas, com os valores mais elevados a serem obtidos nas lamas mistas (777,2 e 866,8 mg C-CO₂ kg⁻¹ de solo), seguidas da lama digerida com calagem (681,8 mg C-CO₂ kg⁻¹) e da lama digerida anaerobicamente sem calagem (531,4 mg C-CO₂ kg⁻¹). Para igual quantidade de lama aplicada, a lama digerida anaerobicamente foi aquela que provocou menores emissões de CO₂. Efectivamente, durante o processo de digestão anaeróbio há a conversão da matéria orgânica em biogás (metano, dióxido de carbono), verificando-se a obtenção de matéria orgânica mais estabilizada.

Relativamente ao tratamento da lama digerida com cal, verificou-se que estas lamas originaram um aumento das emissões de CO₂. Na bibliografia consultada, não se encontra referências relativas ao efeito da calagem das lamas, na posterior mineralização do seu carbono. No entanto, observou-se que a aplicação das lamas com calagem originou uma melhoria das propriedades do solo, nomeadamente o pH e a disponibilidade de cálcio, que poderá ter favorecido a actividade dos microrganismos do solo. O pH do solo aumentou de 5,14 para 6,71 com a aplicação de lamas digerida com calagem enquanto que na lama digerida sem calagem o pH final foi de apenas 5,50 (quadro 4.3). Por outro lado, é também possível que acção directa da cal sobre as lamas origine a decomposição química de alguns compostos orgânicos, tornando-os mais disponíveis para os microrganismos do solo.

4.2.2. Mineralização do carbono das lamas e acumulação no solo

A mineralização aparente do carbono das lamas corresponde à percentagem do carbono total veiculado pela lama que é mineralizado durante o período de incubação, e permite avaliar a biodegradabilidade desse carbono. No quadro 4.3 apresentam-se os valores obtidos para as diferentes lamas utilizadas neste ensaio. A lama digerida anaerobicamente foi a que apresentou uma percentagem de mineralização do carbono mais baixa, verificando-se que do carbono total aplicado apenas 17,6% se mineralizou durante os 140 dias de incubação. A calagem da lama digerida anaerobicamente originou um aumento da percentagem de mineralização do carbono para 40,4%, o que corresponde a um aumento de 130%. As lamas mistas foram as que apresentaram valores mais elevados de mineralização, consequência do facto de não terem sido sujeitas a um processo de estabilização.

Quadro 4.3 – C-CO₂ emitido a partir da lama (mg C kg⁻¹ solo), quantidade de C aplicado (mg C kg⁻¹ solo) e mineralização aparente do C (%)

Modalidade	C-CO ₂ emitido* a partir da lama (mg C kg ⁻¹ solo)	Quantidade de C aplicado (mg C kg ⁻¹ solo)	Mineralização Aparente do C (%)
Lmista	440,2	1053,2	41,8
Lmista d	529,7	1139,9	46,5
Ldig	194,4	1106,6	17,6
Ldigcal	344,8	853,3	40,4

* C-CO₂ emitido a partir da mistura solo+lama menos C-CO₂ emitido a partir do solo

A contribuição das lamas para a acumulação de carbono no solo pode ser avaliada pela diferença entre a quantidade de carbono veiculada ao solo pela lama e a quantidade de carbono emitida na forma de CO₂ que teve origem apenas na lama (Quadro 4.4). Em concordância com os resultados anteriores, verifica-se que as lamas digeridas anaerobicamente são as que mais contribuem para a acumulação de carbono no solo.

Quadro 4.4 – Acumulação de C no solo

Modalidade	Acumulação de C* no solo (mg C kg ⁻¹ solo)	Acumulação de C* no solo (t ha ⁻¹)
Lmista	613,0	1,84
Lmista d	610,2	1,83
Ldig	912,1	2,74
Ldigcal	508,5	1,53

A acumulação de carbono orgânico no solo, como resultado da aplicação continuada de lamas de ETAR ao solo, tem sido referenciada por diferentes autores (Epstein, 2003; Dias, 2004). Lindsay e Logan (1998), verificaram que o carbono orgânico no solo aumentou linearmente com a aplicação de lamas de ETAR e que 4 anos após a aplicação das lamas o teor de carbono no solo passou para o triplo do inicial na dose mais elevada de lamas (300t ha⁻¹). Domingues *et al.* (2002) observaram que a aplicação de doses crescentes de lamas de ETAR (de 5 a 50 t ha⁻¹) originou aumentos significativos dos teores de matéria orgânica no solo. Nyamangara e Mzezewa (2001), verificaram que a aplicação continuada de lamas de ETAR durante 19 anos, originou uma acumulação significativa de carbono orgânico na camada superficial do solo. O carbono orgânico aumentou de 25 para 86.9 mg C kg⁻¹ na camada 0 a 5 cm e de 18 para 45 mg C kg⁻¹ na camada 5 a 10 cm.

4.3. AZOTO

4.3.1. Evolução do azoto mineral

Na figura 4.2 observa-se a evolução do N mineral ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$) no solo e nas diferentes misturas de solo com lamas.

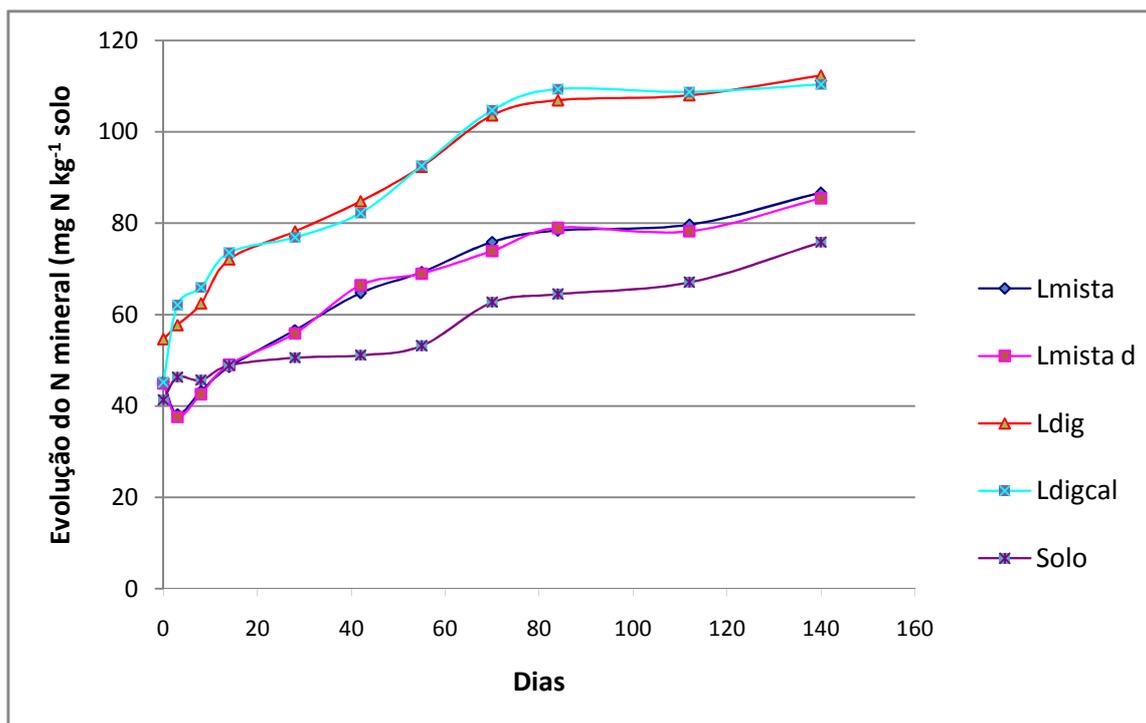


Figura 4.2 – Valores médios representativos da evolução N mineral, registados nas diferentes modalidades ensaiadas (solo, Lmista, Lmista d, Ldig e Ldigal) ao longo de 140 dias de incubação aeróbia

Nos primeiros 28 dias de incubação, as diferentes modalidades com lamas apresentaram dinâmicas de mineralização do azoto relativamente distintas (Quadro 4.5).

As duas lamas mistas originam um decréscimo do azoto mineral de 45 mg N kg^{-1} no tempo zero para 38 mg N kg^{-1} solo ao fim de 3 dias de incubação. Por outro lado, os teores de azoto mineral mantiveram-se inferior aos do solo (sem aplicação de lamas) até ao 14 dia (Quadro 4.5). Os resultados indicam assim que as lamas mistas originam uma imobilização inicial do azoto no solo, o que na prática corresponde a

uma diminuição das disponibilidades de azoto para a cultura que for instalada no terreno. Esta imobilização de N está de acordo com os resultados obtidos no capítulo 4.2.1 relativos às emissões do CO₂, onde se observaram maiores emissões iniciais de CO₂ a partir das lamas mistas, quando comparadas com as lamas digeridas (Figura 4.1). As lamas mistas, constituídas por matéria orgânica que não foi sujeita a um processo de estabilização, originaram um aumento acentuado da actividade dos microrganismos do solo, os quais terão utilizado o azoto mineral do solo no seu próprio metabolismo. Por outro lado, vários autores defendem que a mineralização do N é, para o mesmo tipo de material orgânico, condicionada pela razão C/N do material aplicado ao solo (Chadwick *et al.*, 2000, Calderon *et al.*, 2004; Flavel and Murphy, 2006; Fangueiro *et al.*, 2008). Em concordância com os referidos autores, verifica-se que as duas lamas mistas têm valores de razão C/N (15,5 e 14,7, para Lmista e Lmista d, respectivamente) mais elevados do que os observados nas lamas digeridas anaerobicamente (9,2 e 10,8, para Ldig e Ldigcal, respectivamente).

No caso das duas modalidades com lamas digeridas anaerobicamente (Ldig e Ldigcal) o teor de azoto mineral aumentou durante todo o período da incubação, tendo sido sempre superior ao da modalidade testemunha (solo sem lamas). No entanto, na modalidade contendo lama digerida estabilizada com cal, ocorreu um elevado aumento do azoto mineral nos primeiros 3 dias de incubação, tendo passado de 45,2 (tempo zero) para 62,1 mg N kg⁻¹ no terceiro dia. Os resultados obtidos indicam assim que a estabilização da lama digerida com cal criou condições para uma mais rápida mineralização do azoto orgânico presente nessa lama, o que está em concordância com a maior actividade microbiana observada na modalidade Ldigcal no início da incubação, quando comparada com a modalidade Ldig (capítulo 4.2).

Quadro 4.5 - Valores médios do N mineral (mg N kg⁻¹ solo) nas diferentes modalidades, em diferentes tempos de amostragem.

Modalidades	N mineral (mg N kg ⁻¹ solo)					
	Dias 0	3	8	14	28	140
Lmista	45,2b	38,1c	43,2b	48,5b	56,6b	86,7b
Lmista d	44,9b	37,6c	42,6b	49,0b	55,9b	85,4b
Ldig	54,6a	57,7 ^a	62,4a	72,0a	78,2a	112,3a
Ldigcal	45,2b	62,1 ^a	65,9a	73,5a	76,9a	110,3a
Solo	41,3b	46,3b	45,6b	48,9b	50,5b	75,8b

Para a mesma coluna, valores assinalados com letras diferentes apresentam diferenças significativas (p<0,05) entre si

É ainda de destacar a evolução do azoto amoniacal (N-NH_4^+) nos primeiros 28 dias de incubação, nas diferentes modalidades (quadro 4.6). No início da incubação (tempo zero), a modalidade com lama digerida estabilizada com cal (Ldigcal) foi a que apresentou uma menor concentração de N-NH_4^+ . Este facto, está de acordo com o baixo teor de N-NH_4^+ nesta lama (quadro 4.6) e é consequência da sua libertação na forma de amoníaco durante o processo de estabilização com cal.

Quadro 4.6 – Evolução dos valores médios do N amoniacal nas diferentes modalidades, nos primeiros 28 dias de incubação ($\text{mg N-NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ solo)

Modalidades	Dias	N amoniacal ($\text{mg N-NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ solo)				
		0	3	8	14	28
Lmista		17,26a	4,14c	5,44b	2,03ab	0,47ab
Lmista d		13,24c	3,57cd	6,21b	2,37ab	0,51ab
Ldig		14,10b	21,94a	12,42a	2,26ab	1,05a
Ldigcal		4,67d	19,49b	3,36c	2,92a	0,30a
Solo		1,46e	3,07d	3,09c	1,80b	0,25b

Para a mesma coluna, valores assinalados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si

Nos primeiros 3 dias de incubação, a evolução do azoto amoniacal é bastante diferente nos dois tipos de lamas. Nas modalidades contendo lamas mistas (Lmista e Lmista d) o azoto amoniacal decresce, resultado da imobilização de azoto já referida, mas também como resultado do processo de nitrificação que ocorre naturalmente no solo.

No entanto, nas modalidades com lamas digeridas (Ldig e Ldigcal) há um aumento do azoto amoniacal nos três primeiros dias de incubação, sendo esse aumento mais intenso na modalidade Ldigcal. Esta acumulação de azoto amoniacal poderá resultar de uma relativamente baixa população inicial de bactérias nitrificantes. Efectivamente, o solo utilizado neste ensaio para além de ter um baixo teor de matéria orgânica, foi seco e esteve armazenado durante alguns meses, antes de ser usado no ensaio. É, assim, de admitir que a população de bactérias nitrificantes presente nos primeiros dias de incubação não tenha sido suficiente para nitrificar todo o azoto amoniacal resultante da mineralização do azoto orgânico das lamas digeridas.

A acumulação inicial de azoto amoniacal, após a adição de lamas de ETAR ao solo, tem sido referenciada por outros autores, que alertam para o facto de, em

situações extremas poderem ocorrer fenómenos de toxicidade. Bertrán *et al.* (1999), numa incubação de lamas de ETAR em solos alcalinos, verificaram que a adição de 1,5 g lamas kg⁻¹ solo originou aumentos significativos da concentração de NH₄⁺ nos primeiros 7 dias, voltando-se a estabilizar após o 28-46 dias da incubação. Barajas *et al.* (2002), numa incubação de 182 dias, no qual pretendia determinar o efeito das lamas de ETAR nas terras cultivadas e a sua possível interferência com as combinações orgânicas tóxicas, observaram que nos primeiros 7 dias da incubação a concentração do NH₄⁺ foi muito elevado, voltando a estabilizar após 28 dias, daí para a frente não apresentou diferenças significativas ao longo do tempo de incubação.

Também Carneiro *et al.* (2007), numa incubação de 442 dias, cujo objectivo foi determinar a mineralização de N orgânico resultante da incorporação de diferentes resíduos orgânicos a solo Litólico de granito, em que foram adicionados 80 e 160 kg N ha⁻¹, concluíram que as lamas de depuração disponibilizaram, num curto intervalo de tempo após a sua aplicação, azoto susceptível de rápida utilização por parte das culturas, o que deverá originar uma redução substancial na aplicação de fertilizantes minerais que doseiem este nutriente, à sementeira.

Entre o 3º e o 28º dia de incubação o azoto amoniacal tende a decrescer para valores muito baixos, indicando que o processo de nitrificação se passa a desenvolver de forma normal. A partir dos 28 dias de incubação, o azoto amoniacal manteve-se, em todas as modalidades, com valores muito baixos, inferiores a 1 mg kg⁻¹, enquanto que o azoto nítrico aumentou de forma gradual em todas as modalidades (figura 4.2), com a seguinte relação genérica entre modalidades:

Lama Digerida = Lama Digerida cal > Lama Mista = Lama Mista desidratada > Solo

4.3.2. Mineralização líquida aparente do azoto

A mineralização líquida aparente do azoto (MLAN), corresponde há quantidade de azoto orgânico aplicado através das lamas que é mineralizado durante o período em que decorre a incubação e, neste trabalho, foi expressa em percentagem do azoto orgânico veiculado pelas lamas. No quadro 4.7 apresentam-se os valores médios obtidos para as diferentes lamas ao fim de 140 dias de incubação.

Quadro 4.7 – Quantidade de N orgânico aplicado através das lamas (mg N kg⁻¹ solo) e mineralização líquida aparente do azoto (MLAN, %)

Modalidade	Quantidade de N org aplicado (mg N kg ⁻¹ solo)	N mineralizado a partir da lama (mg N kg ⁻¹ solo)	MLAN (%)
Lmista	55,7	6,98c	12,5
Lmista d	69,4	6,04c	8,7
Ldig	111,7	23,20ab	20,8
Ldigcal	78,4	30,70a	39,2

As lamas mistas (Lmista e Lmista d) foram as que apresentaram uma menor percentagem de mineralização. Este facto, está de acordo com os resultados anteriormente obtidos e resulta do facto de se tratar de material orgânico não estabilizado com uma razão C/N superior à das restantes lamas.

A lama digerida anaerobicamente apresentou uma percentagem de mineralização do azoto de 20,8% durante 20 semanas de incubação. O valor obtido está dentro das gamas de valores referidos por diferentes autores para a mineralização do azoto orgânico presente em lamas de ETAR. Eberle *et al.* (1994) referem uma gama de 10 a 40%, Dias (2004) refere, para lamas anaeróbias, taxas de mineralização de azoto de 20 a 40%, enquanto que Epstein (2003) observou percentagens de mineralização de azoto que variaram entre 14 e 25% em incubações de lamas anaeróbias durante 13 semanas. No entanto, o valor obtido é inferior ao referido por Cogger (2007) que recomenda que nos planos de fertilização se considere uma taxa de mineralização entre 30 e 40% para lamas anaeróbias frescas.

Relativamente à lama digerida anaerobicamente estabilizada com cal, verifica-se que a estabilização com cal aumentou a mineralização do azoto orgânico para 39,2%, valor que é cerca do dobro do obtido para a lama não estabilizada (20,8%). Apesar de na bibliografia consultada não terem encontrado referências relativas ao efeito da estabilização com cal na mineralização do azoto das lamas, à semelhança do referido para a mineralização do carbono, observou-se que a aplicação das lamas digeridas estabilizadas com cal originou uma melhoria das propriedades do solo, nomeadamente o pH e a disponibilidade de cálcio (ver capítulo 4.4 e 4.6), que poderá ter favorecido a actividade dos microrganismos do solo. Por outro lado, é também possível que acção directa da cal sobre as lamas origine a decomposição química de alguns compostos orgânicos, tornando-os mais facilmente mineralizáveis pelos microrganismos do solo.

4.4. pH

O pH mede o grau de acidez ou alcalinidade do solo, através da concentração de iões hidrónio (H_3O^+) na sua solução. Avalia-se através da escala de pH que varia entre 0 a 14, encontrando-se valores mais frequentes nos solos entre 4 e 8,5. Embora o valor de pH mais adequado para o desenvolvimento das plantas, dependa de vários factores, como a espécie a ser cultivada, a cultivar de cada espécie e o teor de matéria orgânica do solo, considera-se que para solos minerais pobres em matéria orgânica o valor ideal é próximo de 6,5 (Santos, 2001).

A análise de variância dos resultados obtidos indicam a existência de diferenças significativas entre modalidades (anexo II).

A modalidade “solo”, sem aplicação de lama de ETAR, apresentou o valor de pH mais baixo, sendo significativamente inferior ao observado nas restantes modalidades (Quadro 4.8). A aplicação das lamas ao solo teve um efeito alcalinizante, originado aumentos significativos no pH do solo. Este aumento de pH foi mais intenso na modalidade contendo lama digerida estabilizada com cal, com valor final de pH em água de 6,7. A adição de óxido de cálcio (cal) a esta lama, para promover a sua estabilização, origina uma lama final com pH próximo de 12 e, por esse motivo, com elevado efeito alcalinizante.

Relativamente às restantes lamas, não se observaram diferenças significativas entre os valores finais de pH das modalidades contendo lama mista, lama mista desidratada e a lama digerida.

Quadro 4.8 - Valores médios de pH em água e pH em KCl, registados nas diferentes modalidades ensaiadas, no final do ensaio

Modalidades	pH _{H2O}	pH _{KCl}
Lmista	5,57b	5,21b
Lmista d	5,63b	5,17b
Ldig	5,55b	5,21b
Ldigcal	6,71 ^a	7,02a
Solo	5,14c	4,64c

Para a mesma coluna, valores assinalados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si

Numa incubação de 90 dias, de um solo adicionando lama de ETAR (com aplicações de 5 a 50 ton ha⁻¹), López *et al.* (2005), observaram que os valores de pH eram mais baixos no solo comparado com o pH nas amostras onde foram adicionados lamas de ETAR. Os autores observaram ainda que o aumento de pH é proporcional à dose de aplicação das lamas. Torri *et al.* (2003), numa incubação com adição de lama de ETAR em 3 diferentes tipos de solos, durante 360 dias, concluíram que ao adicionar as lamas de ETAR ao solo o pH aumenta significativamente. Também Munn *et al.* (2000), numa incubação de 12 meses, observaram que a adição de lamas de ETAR aumentou significativamente o valor de pH no solo.

Pinto (1995), numa incubação cujo objectivo foi avaliar o efeito da aplicação de diferentes níveis de lamas residuais urbanas sobre algumas das propriedades físico-química de dois tipos de solos, verificou que o pH aumenta à medida que aumenta a dose da lama aplicada. O aumento do pH como resultado da adição de lamas poderá ser atribuído ao teor relativamente elevado de cálcio, em formas alcalinizantes, que as lamas possuem.

4.5. Fósforo e potássio extraíveis

No Quadro 4.9 apresentam-se os valores médios do efeito da aplicação das lamas nos teores de potássio e fósforo no solo, extraíveis pelo método de Egner-Rhiem.

Relativamente ao potássio extraível, verificou-se que todas as modalidades com lamas apresentaram valores significativamente superiores à modalidade testemunha (solo sem lamas). Os aumentos de potássio extraível foram bastante elevados, tendo correspondido a aumentos que variaram entre 202% (de 14,0 para 42,3 mg K₂O kg⁻¹ solo) na lama mista desidratada e 478% (de 14,0 para 82,5 mg K₂O kg⁻¹ solo) na lama digerida anaerobicamente.

Comparando as duas lamas mistas, observa-se que a modalidade com lama mista desidratada apresentou um menor teor de potássio assimilável. Este facto, está de acordo com a menor concentração deste elemento na lama desidratada. De facto, o potássio é um elemento que origina compostos solúveis em água e, por esse motivo, parte deste elemento terá sido removido com a água retirada à lama durante a desidratação da mesma por centrifugação.

Quadro 4.9 - Valores médios de potássio (K₂O) e fósforo (P₂O₅) extraíveis pelo método Egner-Rhiem observados nas diferentes modalidades ensaiadas, no final do ensaio.

Modalidades	Potássio extraível (mg K ₂ O kg ⁻¹ solo)	Fósforo extraível (mg P ₂ O ₅ kg ⁻¹ solo)
Lmista	50,00c	46,50a
Lmista d	42,25d	41,25b
Ldig	82,50 ^a	41,50b
Ldigcal	69,75b	36,00c
Solo	14,00e	35,25c

Para a mesma coluna, valores assinalados com letras diferentes apresentam diferenças significativas (p<0,05) entre si.

Vários autores referem que quando as lamas de ETAR são aplicados com bases nas necessidades das plantas em azoto, de um modo geral a quantidade de fósforo aplicada é superior às necessidades, levando à acumulação de fósforo no solo e originar problemas de natureza ambiental (Maguire *et al*, 2000; Epstein, 2003). No entanto, neste trabalho, o aumento do fósforo extraível no solo, como resultado da aplicação das lamas, foi pouco acentuado (quadro 4.9), embora significativo para as duas lamas mistas e para a lama digerida anaerobicamente.

Para além do teor total de fósforo presente nas lamas (quadro 4.9), a disponibilidade do fósforo para as plantas, depende das formas químicas em que este fósforo se encontra quando é aplicado ao solo. No caso das lamas de ETAR, o tratamento e as técnicas de processamento das lamas podem influenciar a biodisponibilidade do fósforo. Assim, a progressiva introdução de produtos químicos para a eliminação do fósforo solúvel nas águas residuais conduz a um aumento do conteúdo de fósforo precipitado nas lamas, por vezes em formas dificilmente disponíveis para as plantas. São exemplos a precipitação com o alumínio ou ferro, elementos adicionados à entrada da centrífuga como coagulantes, e a precipitação com cálcio adicionado às lamas na forma de CaO para a sua estabilização. Estes factos poderão justificar os aumentos pouco acentuados do teor de fósforo extraível observado neste ensaio nas diferentes modalidades com lamas.

Os aumentos dos teores de potássio e fósforo extraíveis, observados neste ensaio, estão em concordância com os resultados obtidos por outros autores. Numa incubação cujo objectivo foi avaliar o efeito da aplicação de diferentes níveis de lamas residuais urbanas sobre algumas das propriedades físico-químicas de dois tipos de solos, Pinto (1995), concluiu que com aplicação das lamas de ETAR promoveu aumentos significativos nos teores de fósforo e potássio no solo. Estes aumentos estiveram correlacionados positivamente com a quantidade de lama aplicada. Também Munn *et al.* (2000), numa incubação de 12 meses, observaram que a adição de lamas de ETAR aumentou significativamente na concentração de fósforo e potássio extraíveis.

4.6. Bases de troca

O efeito da aplicação das lamas na composição do complexo de troca do solo é apresentado no quadro 4.10. A análise de variância dos resultados obtidos indicou que a aplicação de lamas não afectou nem o teor de magnésio nem o de potássio de troca (ver quadro V e VII do anexo II).

A aplicação de lamas originou aumentos significativos nos teores de cálcio de troca, quando comparados com os teores observados na modalidade “solo sem adição de lamas” (Quadro 4.10), o que está em concordância com os teores de cálcio elevados observados na composição das lamas (quadro 3.3). Como seria de esperar, a modalidade Ldigcal foi a que originou um maior teor de cálcio de troca (3,02 cmol₍₊₎

kg⁻¹ solo), consequência do óxido de cálcio (CaO) que lhe foi adicionada no processo de estabilização.

Quadro 4.10 - Valores médios das bases de troca (cmol₍₊₎ kg⁻¹ solo), observados nas diferentes modalidades, no final do ensaio

Modalidades	Ca	Mg	K	Na
	cmol ₍₊₎ kg ⁻¹ solo			
Lmista	1,92bc	0,18ab	0,08a	0,06a
Lmista d	1,82bc	0,17b	0,07a	0,05b
Ldig	2,49ab	0,23a	0,07a	0,06a
Ldigcal	3,02a	0,18ab	0,06a	0,05b
Solo	1,38c	0,16b	0,08a	0,05b

Para a mesma coluna, valores assinalados com letras diferentes apresentam diferenças significativas (p<0,05) entre si

Relativamente ao sódio, as lamas mistas e as lamas digeridas originaram um ligeiro aumento do teor de sódio de troca. No entanto, os aumentos observados foram relativamente baixos e largamente “compensados” pelo aumento do cálcio de troca, tendo-se verificado que a aplicação de lamas até contribuiu para a redução da proporção do sódio no complexo de troca. Efectivamente, o sódio de troca na modalidade “solo” sem aplicação de lamas correspondeu a 3,0% do total das bases de troca, enquanto que nas modalidades em que se aplicou lamas os valores obtidos foram de 2,7, 2,4, 2,1 e 1,5% na lama mista, lama mista desidratada, lama digerida e lama digerida estabilizada com cal, respectivamente. Desta forma, não é de prever que a aplicação de lamas origine acumulação de sódio que provoque a desfloculação dos colóides do solo e a consequente degradação das suas características físicas.

Em termos gerais, verificou-se que a adição de lamas teve um efeito positivo na composição do complexo de troca do solo utilizado neste ensaio. Também Hernández *et al.* (1999), numa incubação durante 70 dias, em que se adicionaram 1,5 g lama kg⁻¹ solo, concluíram que a concentração total de catiões e aniões aumenta significativamente com adição de lamas de ETAR ao longo do tempo.

4.7. Ferro, manganês, zinco e cobre extraíveis

O manganês é um elemento que pode surgir em situação de carência nos solos de pH mais elevado, este facto justifica a razão de este elemento se apresentar em menor quantidade na lama calada, como se pode verificar no quadro 4.11, que não existe diferença significativa entre a lama calada e o solo, mas existe diferença em relação as restantes modalidades, excepto entre a lama mista e mista desidratada que não apresentam diferenças entre si.

Quadro 4.11 - Valores médios de ferro, manganês, zinco e cobre extraíveis pelo método de Lakanem e Ervio (mg kg^{-1} solo)

Amostra	Fe	Mn	Zn	Cu
	mg kg^{-1} solo			
Lmista	56,20a	21,53a	11,53a	0,88bc
Lmista d	45,25b	21,68a	7,02b	1,03b
Ldig	38,55c	20,00ab	3,65bc	1,23b
Ldigcal	43,78b	19,43b	3,18bc	1,73a
Solo	32,35d	18,83b	1,65c	0,55c

Para a mesma coluna, valores assinalados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si

Em relação ao ferro existe diferenças significativas entre todas as modalidades, excepto entre a lama mista desidratada e a lama calada, o ferro é um elemento que tal como o manganês pode surgir em situações de carência nos solos de pH mais elevados, sendo frequente em solos com carbonatos.

O zinco é um micronutriente pouco móvel no solo. A análise variância efectuada mostra-nos que a lama mista apresenta uma maior quantidade deste elemento, seguido da lama mista desidratada, a concentração de Zinco nestas lamas deve-se ao facto da existência de uma maior quantidade de matéria orgânica nessa lama.

Numa incubação de 7 semanas em que foi adicionado lamas de ETAR, cujo objectivo é verificar a mobilidade de Zn e Cu em diferentes texturas do solo, Brazauskienė *et al* (2008), concluíram que a mobilidade do cobre no solo é superior, dependendo do tipo de textura do solo, em quanto que o comportamento de zinco mantém semelhante, variando pouco consoante o tipo de solo.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, relativos ao efeito de diferentes tratamentos de lamas de ETAR no seu valor agronómico, permitiu tirar as seguintes conclusões:

- ✓ A aplicação das diferentes lamas de ETAR ao solo originou, em todas as modalidades, um aumento significativo da respiração microbiana, indicando que as lamas de ETAR estimularam a actividade microbiana no solo;
- ✓ A lama mista e a lama mista desidratada foram as que apresentaram uma mineralização do carbono mais elevada, tendo-se observado que 41,8 e 46,5% do carbono total veiculado pelas lamas foi mineralizado durante o período de incubação. Em contrapartida, a lama digerida anaerobicamente foi a que apresentou uma percentagem de mineralização do carbono mais baixa, verificando-se que do carbono total aplicado apenas 17,6% se mineralizou. Estes resultados indicam que a digestão anaeróbia de lamas de ETAR, para além de permitir obter biogás, origina uma lama mais estabilizada, mais resistente à degradação pelos microrganismos do solo e que, para igual quantidade de carbono aplicado, tem uma maior contribuição para o sequestro de carbono no solo;
- ✓ A estabilização das lamas com cal aumentou de forma significativa a mineralização do carbono das lamas, que passou de 17,6% na lama digerida anaerobicamente para 40,4% na lama digerida anaerobicamente estabilizada com cal. Este aumento da mineralização poderá ser consequência da melhoria das propriedades do solo (nomeadamente pH e disponibilidade de cálcio), que terá favorecido a actividade dos microrganismos do solo. Por outro lado, é também possível que acção directa da cal sobre as lamas origine a decomposição química de alguns compostos orgânicos, tornando-os mais facilmente mineralizáveis pelos microrganismos do solo.
- ✓ A lama mista e a lama mista desidratada originaram imobilização de azoto nos primeiros 14 dias de incubação e, durante o ensaio, apenas 12,5 e 8,7% do azoto orgânico aplicado ao solo através destas lamas foi mineralizado.
- ✓ Na modalidade contendo lama digerida estabilizada com cal, ocorreu um acentuado aumento do azoto mineral nos primeiros 3 dias de incubação

indicando que a estabilização com cal criou condições para uma mais rápida mineralização do azoto orgânico presente nessa lama. A estabilização das lamas com cal aumentou também a percentagem do azoto orgânico das lamas que foi mineralizado. No período em que decorreu o ensaio, esta percentagem passou de 20,8% na lama digerida anaerobicamente para 39,2% na lama digerida anaerobicamente estabilizada com cal.

- ✓ A aplicação de lamas originou um aumento do pH do solo ácido utilizado no ensaio e um aumento do cálcio no complexo de troca, mais acentuados na modalidade em que se aplicou lama digerida estabilizada com cal. Estes resultados evidenciam o interesse destes resíduos como correctivos dos solos ácidos.
- ✓ Os teores de metais pesados presentes nas lamas utilizadas neste ensaio foram inferiores aos valores-limite indicados no Decreto-Lei n.º 118/2006 (DR-I Série, de 21 de Junho) não sendo, por isso, de recear efeitos negativos desses metais sobre o solo e plantas.
- ✓ A digestão anaeróbia de lamas de ETAR permite assim:
 - a produção e aproveitamento energético do *biogás*;
 - a redução dos encargos globais com o consumo de energia na ETAR;
 - a redução do volume final de lamas a manusear;
 - a obtenção de uma lama digerida, com um alto grau de estabilização e com elevado valor como fertilizante.
- ✓ Em síntese, consideramos que a matriz da decisão da gestão de lamas de ETAR deverá por como hipótese várias opções de destino final, onde as estratégias futuras de gestão deverão ter em conta factores económicos, as tecnologias disponíveis e a compreensão das necessidades reais da zona onde estão inseridas.

Referência bibliográfica

Alves, F.S.R. 2006. Cinética da mineralização do carbono e do azoto em fertilizantes orgânicos para agricultura biológica. Relatório do trabalho de fim de curso de Engenharia Agronómica. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 68 Pp.

Alves, M., Oliveira, R. (s/data). A importância da digestão anaeróbia na gestão integrada de resíduos Minho 4Pp. Disponível em: <http://www.cvresiduos.pt/conteudo/boletins/artigos/a-nr02.pdf>. acesso: 25/10/2007

Andreoli, C.V., Castro, L.A.R., Pegorini, E.S. e Picinatto, A.G., 2002. Effect of the employment of biosolids as recovery agent for degraded áreas. Water Sci. and Technology, 46: 209-216.

Barajas, M.A., Aguilar. E.V., Bernal, M.P. 2002. Carbon and nitrogen mineralization in soil amended with phenanthrene, anthracene and irradiated sewage sludge. Bioresource Technology, 85: 217–223.

Brazauskienė, D.M., Paulauskas, V., Sabienė, N. 2008. Speciation of Zn, Cu, and Pb in the soil depending on soil texture and fertilization with sewage sludge compost. J Soils Sediment, 8:184–192

Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. Eaton, A.D. 1998. "Standard Methods for The examination of Water and Wastewater", 20th Edição. American Public Health Association. Washington, D.C. 1220 pp.

Cogger, 2007. Worksheet for calculating biosolids application rates in Agriculture. PNW0511e, Pacific Northwest Extension Publications, USA.

Bundy, L.G., Meisinger, J.J. 1994. Nitrogen availability indices. Soil Sci. Part 2 Microbiological and biochemical properties. Soil Sci. Society of America Inc. Book Series 5. Madison, USA. pp. 951-983.

Cabral F., H. M. Ribeiro, E. Vasconcelos, C. Cordovil and C. Cunha-Queda. 2006. Nitrogen mineralization from organic farming fertilizers applied to a sandy loam soil. In: Proceedings of the 5th International Conference Biological Waste Management, from local to global, ORBIT2006, PART 2, Weimar, Germany, pp 667-673.

Calderón, F.J., McCarty, G.W., Kessel, A.S.V. e Reeves III, J.B. 2004. Carbon and nitrogen Dynamics during incubation of manured soil. Soil Sci. Society of America Inc. Madison. Wisconsin. J., 68: 1592-1599.

Câmara Municipal do Pombal. 2007. Valorização Agrícola de Lamas da ETAR de Pombal, Divisão de Águas e Saneamento. Pombal.

Carneiro, J., Branco, S., Coutinho, J., Trindade, H. 2007. Mineralização de azoto de diferentes resíduos orgânicos em incubação laboratorial de longa duração. 159 Pp. Disponível em: <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/rca/v30n2/v30n2a12.pdf>. acesso: 10/12/2008.

Castanheira, E.G., Fernandes, P., Ferreira, C.M. (s/data). Compostagem de lamas mistas: caso de estudo para a ETAR de Coimbra. Coimbra. 13 Pp. Disponível em: http://www.esac.pt/Jornadas/Sess%C3%A3o%204/comunicacao_lamas%20de%20ETAR.pdf. acesso: 05/10/2007.

Consiste, 2007. Tecnologias de Informação e da Comunicação. Lisboa. 50 Pp. Disponível em: http://www.enangola.com/stiangola2007/intervencoes/11jebrao_consiste.pdf. Acesso: 06/10/2007.

Cordovil, C. 2004. Dinâmica do azoto na reciclagem de resíduos orgânicos aplicados ao solo. Instituto do Ambiente, Alfragide, Portugal. 56 pag. Rahn C., Bemding, G.

Cunha-Queda C. & Duarte, E. 2008 - Guia de Métodos de Análise Laboratorial para Apoio às Sessões Laboratoriais da Unidade Curricular de Tratamento Águas, Efluentes e Resíduos. Edição da AEISA, ISA, Lisboa.

Dahnke, W.C., Vasey, E.H. 1973. Testing soils for nitrogen. In Soil testing and plant analysis, pp. 97-114. Soil Sci. Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.

Decreto-Lei n.º 225/2007 de 31 de Maio, rectifica o Decreto-Lei n.º 33-A/2005 de 16 de Fevereiro.

Decreto – Lei n.º 118/2006, de 21 de Julho, transpõe para o Direito Interno a Directiva n.º 86/278/CE, do Conselho de 12 de Junho.

Decreto-Lei n.º 313/2001 de 10 de Dezembro.

Degrémont. Consórcio Setal., 1996. Memória descritiva de ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuais). Degrémont, S.A. Vol.1. Lisboa. 33 – 239

Dias, J.C.S., 2004. Guia de boas práticas. Aplicação de Lamas na Agricultura. Lisboa. Reciclamas Multigestão Ambiental, S.A., Lisboa. 159 Pp.

Domingues H., Monteiro, O.R.; Pedras, F.; Amaro, J.T.; Gusmão, R. (2002). Aplicação de Lamas Residuais Urbanas em Solos Agrícolas. Síntese dos estudos desenvolvidos no Departamento de Ciências do Solo, da Estação Agronómica Nacional. INIA. In: Revista de Ciências Agrárias. Vol. XXV, N.os 3 e 4. pp. 341-352.

Duarte, E.A. 2007. Biomassa: Características e Valorização Energética. Apontamento da Disciplina de Valorização Agronómica e/ou Energética de Resíduos do 2º Ciclo em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Eberle, W., Whitney, D. & Powell G. 1994. Sewage Sludge Use on Agricultural Land. Environment & Pollution Control 8 MS 9-94—3M, Cooperative Extension Service, Kansas State University, Manhattan, Kansas, USA.

Epstein, E. 2003. Land application of sewage sludge and biosolids. CRC press LLC, Boca Raton, Florida, USA. 201 pag.

Fernández, J.M., Plaza, C., Hernández, D., Polo, A. 2006. Carbon mineralization in an arid soil amended with thermally-dried and composted sewage sludges. Geoderma 137. 497– 503.

Ferreira, S.L., Fernandes, P.P., Moita, C.P. (s/ data). Caso de estudo: aproveitamento de biogás na ETAR de Coimbra, Coimbra. 14 Pp. Disponível em: http://www.apda.pt/apda_resources/APDA.Biblioteca/eneg%5C2001%5Cresumos%20alargados%5Ctema%2003%5Cferreira,%20susana%20lopes.pdf. Acesso: 05/10/2007.

Figueiredo, I. B. 1997. Destino final das lamas das ETAR de Lisboa. EMARLIS, Lisboa. 10 Pp. Disponível em: <http://www.aprh.pt/congressoaqua98/files/com/009.pdf>. Acesso: 05/10/2007.

Gonçalves, P. & Castro, I. 2004. Efeito da Aplicação de Lamas Residuais Urbanas na Diversidade da População Rizobiana do Solo. *Silva Lusitana* 12 (1): 95 – 104.

Gustavo, T.S., Rafael, F.C.; Silvia. H.S. 2007. Tratamento Anaeróbio de Efluentes, Florianópolis. 13 Pp. Disponível em: www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad/trabalhos_grad_2006-2/tratamento_anaerobio.doc. Acesso: 19/11/2008

Hadas, A., kautsky, L., Goek, M. & Kara, E.E. 2004. Rates of decomposition of plant residues and available nitrogen in soil, related to residue composition through simulation of carbon and nitrogen turnover. *Soil Biology & Biochemistry* 36: 255-266.

Hernández, R.I.B., Muñoz, E.C., Guido, M.L.L., García, F.M., Siebe, C., Dendooven, L. 1999. Carbon and nitrogen dynamics in alkaline saline soil of the former Lake Texcoco (Mexico) as affected by application of sewage sludge. *European Journal of Soil Sci.* 50: 601-608.

Hernández, T., Garcia, C. 2003 – Estimación de la respiración microbiana del suelo. In *Técnica de analisis de parâmetros bioquímicos en suelos: medida de actividades enzimáticas y biomassa microbiana*, izquierdo, C.G., Sotres, F.G., Fernández, T.H., Cepeda, C.T. (Eds), pp. 313-342. Ediciones Mundi-Prensa.

Hofman, G., Van Cleemput, O. 2004. Soil and Plant Nitrogen. International Fertilizer Industry Association, Paris, França.

Houba V., J. Lee, I. Novozamsky and I. Walling. 1989. Soil and plant analysis, part 5, soil analysis procedures. Wageningen, Netherlands: Wageningen Agricultural University

Laegreid, M., Bockman, O., Kaarstad, O. 1999. Agriculture, Fertilizers and the environment. CABI Publishing, 294 pag.

Lindsay, B., Logan, T.J. 1998. Field response of soil physical properties to sewage skudge. J. Environ. Qual. 27: 534-542.

López, A.M., Tercero, M.L.A., Marcet, P. 2005. Organic Nitrogen Mineralization Rate in Sewage Sludge-Amended Mine Soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36: 1005–1019.

Luo, Y., Zhou, X. 2006. Soil respiration and the environment. Academic Press, MA, USA.

Martins, J., 2005. Digestão Anaeróbia e co-geração na ETAR de Chelas. EMARLIS, Lisboa. 14 Pp. Disponível em: http://www.apda.pt/apda_resources/APDA.Biblioteca/eneg%5C2001%5Ccomunica%3%A7%C3%B5es%5Ctema%2003%5Cmartins,%20jos%C3%A9.pdf. Acesso: 05/10/2007.

Maguire, R.O., Sims, J. Coale, 2000. Phosphorus solubility in biosolids-amended soil. J. Environ. Qual. 29: 1225-1233.

Metcalf & Eddy. Inc. 1991. Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, and Reuse (3 rd Ed.). Singapore: McGraw-Hill.

Miguel, J.O., Caseiro, J.L. (s/ data) . Estudo do potencial de aplicação dos principais fluxos de resíduos orgânicos na região do Lis, Leiria. 10 Pp. Disponível em: http://www.apda.pt/apda_resources/APDA.Biblioteca/eneg%5C2003%5Ccomunica%3%A7%C3%B5es%5Ccomunica%3%A7%C3%B5es%5Ctema%2007%5Cmiguel,%20jo%C3%A3o.pdf. Acesso: 05/10/2007.

Munn, K.J., Evans, J., Chalk, P.M. 2000. Mineralization of soil and legume nitrogen in soils treated with metal contaminated sewage sludge. Soil Biology & Biochemistry 32: 2031-2043.

Mulvaney, R.L. 1996. Chemical methods: nitrogen-inorganic forms. In methods of soil analysis. 3rd ed. Par 3, pp. 1123-1184. SSSA Soil Sci. Society of America. Navarro, G. 2000 – Química Agrícola. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, Espanha.

Nyamangara, J., Mzezewa, J. 2001. Effect of long-term application of sewage sludge to a grazed grass pasture on organic carbon and nutrients of a clay soil in Zimbabwe. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 59: 13–18, 2001.

Paglia, E.C., Serrat, B.M., Freire, C.A.L., Veiga, A.M., Borsatto, R.S. (2006). Doses de potássio na lixiviação do solo com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Protocolo 066.05.

Parracho, R.A.R., 2006. Estudo do potencial de valorização de lamas geradas em ETAR's: caso de estudo: ETAR de Olhalvas. Relatório do trabalho de fim de curso de Engenharia do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia – Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 49 Pp.

Pedra, F., Polo, A., Ribeiro, A., Domingues, H. 2006. Effects of municipal solid waste compost and sewage sludge on mineralization of soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry* 39: 1375–1382

Pinto, A.P.M., 1995. Alguns aspectos do interesse fertilizante das lamas de ETAR. Mestrado em Nutrição Vegetal, Fertilidade dos Solos e Fertilização, Instituto Superior de Agronomia – Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 130 Pp.

Qafoku, O.S., Cabrera, M.L., Windham, W.R., Hill, N.S. 2001. Rapid methods to determine potentially mineralisable nitrogen in broiler litter. *J. Environ. Qual.* 30(1):217-221.

Rahn, C.R, Bending, G.D., Turner, M.K. & Lillywhite, R.D. 2003. Management of N mineralization from crop residues of high N content using amendment materials of varying quality. *Soil Use and Management* 19: 193-200.

Rijo, J.P.B.C., 2006. Estudo do potencial de valorização de lamas geradas em ETAR: caso de estudo: ETAR de Fátima. Relatório do trabalho de fim de curso da licenciatura em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia – Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 50 Pp.

Ribeiro, H.M. 2006. Determinação laboratorial da respiração microbiana em amostras de solo. Texto de apoio às aulas práticas da disciplina Química Laboratorial da licenciatura em Biologia. Departamento de Química Agrícola e Ambiental, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Rodriguês, M.A., Coutinho, J.F., 1995. Eficiência de utilização do azoto pelas plantas, Bragança. 52 Pp. Disponível em: http://portal2.ipb.pt/pls/portal/docs/PAGE/HOME_IPB/IPB_ID/IPB_ID_S_E/IPB_ID_PUBLICACOES/1_13.PDF. acesso: 20/10/2008.

Santos, J.Q. 2001. Fertilizantes. Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos, 3ª Ed., 45-60-67. Coleção Euroagro, Publicações Europa-América.

Sommers, L.E. 1977. Chemical composition of sewage sludge and analysis of their potential use as fertilizer. J. Environ. Qual. 6:225-232.

Scherer, H.W., Mengel, K. 1986. Importance of soil type on the release of non-exchangeable NH_4^+ and availability of fertilizer NH_4^+ and NO_3^- . Fert. Res. 8: 249-258

Torri, S., Alvarez, R., Lavado, R. 2003. Mineralization of Carbon from Sewage Sludge in Three Soils of the Argentine Pampas. Communications In Soil Sci. and plant analysis Vol. 34, Nos. 13 & 14, pp. 2035–2043

Turner, M. e Lillywhite, R. 2003. Management of mineralization from crop residues of high N content. Soil Use and management 19: 193-2000.

Turovskiy, I.S., Mathai, P.K. 2006. Wastewater Sludge Processig. New Jersey. Wiley-interscience. 190 pp.

Varennes, A. 2003. Produtividade dos solos e do Ambiente. Editora Escolar. 465 pp.

Walsh, L.M., Murdock, J.T. 1963. Recovery of fixed ammonium by corn in greenhouse studies. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30: 587-597.

Walters, D.T., Aulakh, M.S., e Doran, J.W., 1992. Effects of soil aeration, legume residue, and soil texture on transformations of macro and micronutrients in soils. *Soil Sci. J.* 153: 100-107.

Water Environmental Federation-WEF, 1987. *Anaerobic Sludge Digestion*. Alexandria, USA. 118 pp.

Water UK, 2006. *Recycling of biosolids to land*. Water UK, London (www.water.org.uk)

Zar, J.H. 1996. *Biostatistical analysis*. 4th ed. Prentice Hall International Editions. 661 pp.

Zibilske, L.M. 1994. Carbon mineralization. In *Methods of Soil Analysis, part 2, Microbiological and Biochemical Properties*. Soil Sci. Society of America Inc., Madison, Wisconsin, USA.

ANEXO I

ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Quadro I – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra pH em água

ANOVA

STATISTIX 7.0

$\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$

Analysis of variance for $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	5.48357	1.37089	114.59	0.0000
WITHIN	15	0.17945	0.01196		
TOTAL	19	5.66302			

Quadro II – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de $\text{pH}_{(\text{KCl})}$, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra pH em KCl

ANOVA

STATISTIX 7.0

$\text{pH}_{(\text{KCl})}$

Analysis of variance for $\text{pH}_{(\text{KCl})}$

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	13.3061	3.32652	105.51	0.0000
WITHIN	15	0.47290	0.03153		
TOTAL	19	13.7790			

Quadro III – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de K_2O , obtidos para a terra, durante o ensaio

Análise de terra K_2O extraível Egnér-Rhiem (mg K_2O /kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0 K_2O

Analysis of variance for K_2O

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	11151.7	2787.93	217.24	0.0000
WITHIN	15	192.500	12.8333		
TOTAL	19	11344.2			

Quadro IV – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de P_2O_5 , obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra P_2O_5 extraível Egnér-Rhiem (mg P_2O_5 /kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0 P_2O_5

Analysis of variance for P_2O_5

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	338.300	84.5750	8.84	0.0007
WITHIN	15	143.500	9.56667		
TOTAL	19	481.800			

Quadro V – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de K, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Potássio de troca (cmol(+)/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0 K

Analysis of variance for K

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	8.300E-04	2.075E-04	1.54	0.2419
WITHIN	15	0.00203	1.350E-04		
TOTAL	19	0.00286			

Quadro VI – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Na, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra sódio de troca (cmol(+)/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0 Na

Analysis of variance for Na

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	6.200E-04	1.550E-04	3.87	0.0235
WITHIN	15	6.000E-04	4.000E-05		
TOTAL	19	0.00122			

Quadro VII – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Mg, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Magnésio de troca (cmol(+)/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0 Mg

Analysis of variance for Mg

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	0.00657	0.00164	2.66	0.0735
WITHIN	15	0.00925	6.167E-04		
TOTAL	19	0.01582			

Quadro VIII – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Ca, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Cálcio de troca (cmol(+)/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0 Ca

Analysis of variance for Ca

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	6.53132	1.63283	4.08	0.0197
WITHIN	15	6.01030	0.40069		
TOTAL	19	12.5416			

Quadro IX – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Mn, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Manganês extraível “Lakanen” (mg/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0

Mn

Analysis of variance for Mn

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	25.6880	6.42200	3.84	0.0242
WITHIN	15	25.0900	1.67267		
TOTAL	19	50.7780			

Quadro X – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Fe, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Ferro extraível “Lakanen” (mg/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0

Fe

Analysis of variance for Fe

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	1251.50	312.875	30.63	0.0000
WITHIN	15	153.198	10.2132		
TOTAL	19	1404.70			

Quadro XI – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Zn, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Zinco extraível “Lakanen” (mg/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0

Zn

Analysis of variance for Zn

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	248.927	62.2318	8.04	0.0011
WITHIN	15	116.043	7.73617		
TOTAL	19	364.970			

Quadro XI – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores médios de Cu, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Análise de terra Cobre extraível “Lakanen” (mg/kg terra)

ANOVA

STATISTIX 7.0

Cu

Analysis of variance for Cu

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	3.05200	0.76300	12.18	0.0001
WITHIN	15	0.94000	0.06267		
TOTAL	19	3.99200			

ANEXO II

TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS (LSD, $p < 0,05$)

Quadro I – resultados do teste de comparação de médias (LSD) realizado nos valores médios de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$, $\text{pH}_{(\text{KCl})}$, K_2O , P_2O_5 , K e Na, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Amostra	pH H ₂ O	pH KCl	K ₂ O	P ₂ O ₅	K	Na
Ldigcal	6,71a	7,02a	69,75b	36,00c	0,08a	0,06a
Ldig	5,55b	5,21b	82,50a	41,50b	0,07a	0,05b
Lmista	5,57b	5,21b	50,00c	46,50a	0,07a	0,06a
Lmista d	5,63b	5,17b	42,25d	41,25b	0,06a	0,05b
Solo	5,14c	4,64c	14,00e	35,25c	0,08a	0,05b

Quadro II – resultados do teste de comparação de médias (LSD) realizado nos valores médios de Mg, Ca, Mn, Fe, Zn e Cu, obtidos para a terra, durante o ensaio.

Amostra	Mg	Ca	Mn	Fe	Zn	Cu
Ldigcal	0,18ab	3,02a	19,43b	43,78b	3,18bc	1,73a
Ldig	0,17b	2,49ab	20,00ab	38,55c	3,65bc	1,23b
Lmista	0,23a	1,92bc	21,53a	56,20a	11,53a	0,88bc
Lmista d	0,18ab	1,82bc	21,68a	45,25b	7,02b	1,03b
Solo	0,16b	1,37c	18,83b	32,35d	1,65c	0,55c

ANEXO III

EVOLUÇÃO DO AZOTO MINERAL AO LONGO DO PERÍODO DE INCUBAÇÃO

Quadro I – resultados do valor médio de mineralização do azoto mineral (N mineral), observados ao longo de 140 de dias de incubação.

	18-Abr-08	21-Abr-08	26-Abr-08	2-Mai-08	16-Mai-08	30-Mai-08	12-Jun-08	27-Jun-08	11-Jul-08	8-Ago-08	5-Set-08
Dias	0,00	3,00	8,00	14,00	28,00	42,00	55,00	70,00	84,00	112,00	140,00
Lmista	46,15	40,55	45,95	49,96	61,55	66,54	74,48	78,10	79,39	84,79	63,69
	45,86	36,90	43,22	52,22	60,23	65,48	63,58	75,47	83,20	74,21	85,61
	44,39	37,73	41,07	46,61	52,10	71,72	69,48	79,84	75,40	79,65	110,87
	44,46	37,29	42,52	45,36	52,35	55,14	69,47	70,03	75,58	80,01	86,52
Lmista d	48,64	41,41	46,85	47,33	56,12	80,15	83,06	73,92	79,93	73,23	100,77
	39,17	35,58	45,65	48,74	56,15	59,00	68,85	71,77	81,26	80,02	85,36
	48,61	34,20	35,96	51,11	50,47	65,81	61,39	72,06	75,70	73,30	77,35
	43,25	39,09	41,80	48,78	60,77	60,65	62,55	77,94	79,00	86,36	78,24
Ldig.	53,42	53,51	59,63	65,81	74,09	73,45	92,98	109,28	98,12	104,73	107,48
	58,30	55,55	62,39	79,90	67,96	93,06	94,49	91,46	110,03	110,42	115,89
	50,41	57,38	63,65	78,92	78,04	83,98	86,96	98,49	104,71	110,65	111,20
	56,31	64,22	64,01	63,54	92,55	88,58	95,01	115,01	114,63	105,98	114,57
Ldigcal	48,07	68,17	67,77	71,03	78,04	77,20	98,83	107,90	114,60	139,22	110,52
	38,03	53,18	73,69	83,24	71,54	90,73	93,45	104,67	102,05	94,24	102,07
	42,12	60,42	58,34	71,53	81,62	81,68	96,28	112,18	107,24	104,68	118,35
	52,43	66,55	63,79	68,29	76,30	79,16	81,54	93,92	113,38	96,61	110,41
Solo	38,02	51,08	52,10	44,79	54,15	44,21	55,04	66,16	65,67	66,64	73,50
	42,25	45,12	41,33	42,58	47,88	56,96	54,28	56,69	63,84	60,04	73,68
	46,42	38,21	42,15	52,69	49,78	56,90	53,58	66,12	72,81	71,32	80,23
	38,63	50,70	46,95	55,39	50,32	46,25	49,73	61,69	55,54	70,16	75,81

ANEXO IV

ANÁLISES DE VARIÂNCIA DO AZOTO

Quadro I – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto amoniacal, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T0 – 0º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	724.886	181.221	940.34	0.0000
WITHIN	15	2.89078	0.19272		
TOTAL	19	727.776			

Quadro II – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto amoniacal, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T1 – 3º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	1420.61	355.154	1381.37	0.0000
WITHIN	15	3.85655	0.25710		
TOTAL	19	1424.47			

Quadro III – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto amoniacal, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T2 – 8º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	227.535	56.8837	55.72	0.0000
WITHIN	15	15.3137	1.02091		
TOTAL	19	242.848			

Quadro IV – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto amoniacal, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T3 – 14º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	2.84215	0.71054	1.34	0.2992
WITHIN	15	7.92483	0.52832		
TOTAL	19	10.7670			

Quadro V – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto amoniacal, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T5 – 28º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	0.88243	0.22061	2.65	0.0745
WITHIN	15	1.24843	0.08323		
TOTAL	19	2.13085			

Quadro IV – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de mineralização líquida aparente, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T11 – 140º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	3	1811.87	603.957	4.37	0.0269
WITHIN	12	1659.66	138.305		
TOTAL	15	3471.53			

Quadro VII – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto mineral, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T0 – 0º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	392.502	98.1254	5.50	0.0063
WITHIN	15	267.809	17.8539		
TOTAL	19	660.311			

Quadro VIII – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto mineral, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T1 – 3º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	2001.96	500.490	21.24	0.0000
WITHIN	15	353.475	23.5650		
TOTAL	19	2355.43			

Quadro IX – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto mineral, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T2 – 8º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	2035.52	508.880	25.75	0.0000
WITHIN	15	296.468	19.7645		
TOTAL	19	2331.99			

Quadro X – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto mineral, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T3 – 14º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	2766.35	691.588	20.66	0.0000
WITHIN	15	502.234	33.4823		
TOTAL	19	3268.59			

Quadro XI – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto mineral, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T5 – 28º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	2672.85	668.213	18.90	0.0000
WITHIN	15	530.385	35.3590		
TOTAL	19	3203.24			

Quadro XII – resultados da análise de variância (ANOVA) realizados nos valores de azoto mineral, em diferentes datas de amostragem.

Amostragem T11 – 140º dia

ANOVA

STATISTIX 7.0

SOURCE	DF	SS	MS	F	P
BETWEEN	4	4237.58	1059.39	9.51	0.0005
WITHIN	15	1671.65	111.443		
TOTAL	19	5909.23			