

# **Caraterização química e biológica de lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's)**

**Andressa Griebler Gusmão**

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de  
Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia  
Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná- Campus Francisco Beltrão*

Orientado por:

**Margarida Maria Pereira Arrobas Rodrigues  
Ermelinda Lopes Pereira  
Michelle Milanez França**

**Bragança  
2023**

## **Agradecimentos**

Inicialmente, gostaria de agradecer a minha família. Especialmente meus pais, que sempre me apoiaram com tudo que eu precisei durante toda minha vida e trajetória acadêmica, mesmo quando isso significou a minha ida a outro continente. Tudo o que eu conquistei foi graças a eles.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), juntamente, com o Instituto Politécnico de Bragança (IPB), que me proporcionaram a oportunidade de possuir um ensino superior de qualidade e gratuito.

Agradeço as professoras Margarida, Ermelinda e Michelle, pela orientação e o apoio durante todo o processo de construção dessa tese. As professoras Ana e Liliane, e ao professor Moacir que me orientaram durante minhas atividades de iniciação científica. As minhas supervisoras de estágio obrigatório Laurien e Janaina pelos ensinamentos. E também a todos os técnicos que me auxiliam nos laboratórios de microbiologia e de solos na análise das lamas.

Ao meu namorado pela compreensão e paciência demonstrada durante todo o período da tese.

Aos meus amigos, Gersi e Isac que fizeram parte dos meus melhores e piores momentos durante a graduação. Ao Renan que foi meu parceiro da Dupla desde as burocracias do visto e ao Israel que me ajudou em todo o processo de mudança de país. Por fim, meu muito obrigada a todos aqueles que me ajudaram diretamente e indiretamente nessa conquista.

“Dedico esta dissertação à minha  
querida avó Miriam, cuja presença  
foi essencial na minha vida.”

## Sumário

1.	Introdução.....	1
1.1	Contextualização .....	1
1.2	Objetivo.....	3
1.3	Estrutura da dissertação.....	3
2.	Processo de tratamento das águas residuais nas ETAR´s .....	4
2.1	Lamas Ativas.....	6
3.	Tratamento das lamas.....	8
3.1	Homogeneização das lamas .....	8
3.2	Espessamento/Adensamento .....	9
3.3	Estabilização.....	9
3.4	Desidratação/Secagem .....	11
3.5	Transporte e destino final.....	12
4	Propriedades das lamas vs valorização agrícola.....	16
4.1	Matéria orgânica.....	16
4.2	Fósforo .....	17
4.3	Azoto .....	17
4.4	Microrganismos patogénicos.....	18
4.5	Metais pesados .....	20
4.6	Compostos orgânicos e inorgânicos .....	21
5.	Enquadramento legal.....	22
5.1	Legislação portuguesa .....	22
5.2	Legislação brasileira.....	24
5.3	Comparação entre legislação.....	27
6.	Material e Métodos.....	29
6.1.	Caraterização das ETAR´s .....	29
6.2.	Amostragem .....	31
6.3.	Determinações .....	32
6.3.1.	Análises Químicas .....	33
6.3.1.1.	Determinação do teor de humidade e do teor de matéria orgânica.....	33
6.3.1.2.	Determinação do azoto - Método Kjeldahl.....	33
6.3.1.3.	Determinação do boro.....	34
6.3.1.4.	Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, zinco manganês, níquel, chumbo, crómio e cádmio. ....	34
6.3.2	Análise Microbiológica .....	35

6.3.2.1. Preparação da amostra .....	35
6.3.2.2. Enumeração de <i>Escherichia coli</i> .....	35
6.3.2.3. Detecção de <i>Salmonella</i> spp. ....	36
7 Resultados e Discussão .....	40
7.1 Resultados das análises químicas.....	40
7.1.1. Amostras iniciais (sem tratamento) .....	40
7.1.2. Diferentes tratamentos (doses de CaO e Ca(OH) <sub>2</sub> ).....	47
7.2 Resultados de análises microbiológicas .....	62
7.3 Análise dos Componentes Principais (ACP).....	68
8. Considerações finais.....	71
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	74
<b>Anexo I</b> .....	83

## Figuras

Figura 1: Fluxograma Tratamento de Águas Residuais ( <i>Adaptado de Águas Públicas do Alentejo, 2022</i> ). .....	4
Figura 2: ETAR em território continental por nível de tratamento .....	5
Figura 3: Fluxograma tratamento das lamas ( <i>Adaptado de Mendes, 2014</i> ). .....	8
Figura 4: Homogeneização das lamas ( <i>Adaptado de Mendes, 2014</i> ). .....	8
Figura 5: Descarte de lamas por método de descarte em 2020 na União Europeia .....	15
Figura 6: Localização das 5 ETAR´s no Norte de Portugal ( <i>Adaptado Google Earth</i> ). .....	29
Figura 7: Fluxograma dos tratamentos aplicados às lamas. ....	32
Figura 8: Placa com colónias típicas de <i>Escherichia coli</i> . ....	36
Figura 9: Meio MSRV com cultura suspeita. ....	37
Figura 10: Colónias típicas de <i>Salmonella</i> em Meio SS (direta) e XLD (esquerda). .....	37
Figura 11: Placa com cores das reações da amostra. ....	38
Figura 12: Tabela de relação das cores e reações. ....	38
Figura 13: Concentrações de diferentes nutrientes nas amostras sem tratamento das cinco ETAR´s. ....	41
Figura 14: Concentrações de diferentes metais nas amostras sem tratamento das cinco ETAR´s. ....	45
Figura 15: Boxplot de Ponte de Baia referente as análises microbiológicas. ....	64
Figura 16: Boxplot de Paço de Sousa referente as análises microbiológicas. ....	64
Figura 17: Boxplot de Gelfa referente as análises microbiológicas. ....	64
Figura 18: Boxplot de Viana do Castelo referente as análises microbiológicas. ....	64
Figura 19: Peso das duas primeiras componentes principais para a análise das amostras iniciais. ....	69

## Tabelas

Tabela 1 – Normas de referência para a análise às lamas (Decreto-Lei n.º 276/2009) ..	23
Tabela 2: Valores limites de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola (Decreto-Lei n.º 276/2009) .....	24
Tabela 3: Valores limite de microrganismos nas lamas destinadas à agricultura (Decreto-Lei n.º 276/2009).....	24
Tabela 4: Valores limites de concentração de substâncias inorgânicas nos lodos destinados à aplicação no solo agrícola (Adaptado CONAMA N° 375/2006) .....	24
Tabela 5: Valores limite de concentração de patógenos em lamas (Adaptado CONAMA N° 375/2006) .....	25
Tabela 6: Normas de referência para a análise às lamas (Adaptado CONAMA N° 375/2006).....	26
Tabela 7: Valores limites de metais pesados (Adaptado do Decreto-Lei 276/2009 e CONAMA N° 375/2006). .....	27
Tabela 8: Resultados nutrientes encontrados nas lamas de Ponte de Baia submetidas a diferentes tratamentos.....	49
Tabela 9: Resultados de nutrientes encontrados nas lamas de Viana do Castelo submetidas a diferentes tratamentos. ....	50
Tabela 10: Resultados dos nutrientes encontrados nas lamas de Paço de Sousa submetidas a diferentes tratamentos. ....	51
Tabela 11: Resultados dos nutrientes encontrados nas lamas de Gelfa submetidas a diferentes tratamentos.....	52
Tabela 12: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Ponte de Baia submetidas a diferentes tratamentos. ....	57
Tabela 13: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Paço de Sousa submetidas a diferentes tratamentos. ....	58
Tabela 14: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Viana do Castelo submetidas a diferentes tratamentos. ....	59
Tabela 15: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Gelfa submetidas a diferentes tratamentos.....	60
Tabela 16: Resultados da análise microbiológica efetuadas às lamas de ETAR´s submetidas a diferentes tratamentos. ....	63

## RESUMO

O crescimento industrial e demográfico acarretou em um aumento significativo na produção global de resíduos, especialmente no que diz respeito às águas residuais urbanas. O estudo teve como objetivo a caracterização de lamas de diferentes ETAR's, no seu estado original e tratadas com hidróxido de cálcio e óxido de cálcio em várias dosagens, visando sua utilização agrícola (10, 20, 30, 40 e 50% de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>, massa por massa). As lamas foram sujeitas a análises previstas no Decreto-Lei 276/2009. As concentrações de nutrientes variaram significativamente entre as ETAR's. Os teores de C (g kg<sup>-1</sup>) revelaram que Bragança apresentou a maior concentração, 515,40 g kg<sup>-1</sup>, enquanto Ponte de Baia apresentou somente 235,66 g kg<sup>-1</sup>. O teor mais elevado em N (g kg<sup>-1</sup>) foi registado em Gelfa (69,60 g kg<sup>-1</sup>) e o menor em Viana do Castelo (45,48 g kg<sup>-1</sup>). A relação C:N apresentou o maior valor na ETAR de Bragança (11,6), ainda assim mostrando um elevado potencial de mineralização. Os teores de P indicaram que o valor mais elevado foi em Ponte de Baia (23,0 g kg<sup>-1</sup>) e menor em Bragança (5,77 g kg<sup>-1</sup>). A adição de cal não afetou os teores de potássio e magnésio. Por outro lado, para cálcio, à medida que foi sendo adicionado a cal (CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub>), sua concentração foi aumentando, sendo o valor mais alto encontrado no tratamento com hidróxido de cálcio 50% em Paço de Sousa (203,16 g kg<sup>-1</sup>). Em contraponto, e em geral, amostras sem tratamento foram as que tiveram maiores concentrações de outros nutrientes, incluindo o boro. Este elemento apresentou a maior concentração em Ponte de Baia (47,7 mg kg<sup>-1</sup>). Os resultados microbiológicos mostraram que as lamas tratadas a partir de 20% de óxido de cálcio foram eficazes na eliminação de patogénicos, como *E. coli* e *Salmonella* spp. Através da Análise de Componentes Principais (ACP) os metais pesados apresentaram uma correlação inversa com o crescimento de microrganismos patogénicos, aparecendo o níquel como o principal inibidor. Além disso, a adição de cal acima de 40% causou desequilíbrios entre os íons de cálcio e os íons metálicos nas ETAR's de Gelfa e Ponte de Baia, afetando a imobilização de metais pesados. Apesar disso, todas as lamas analisadas no estudo tiveram seus respetivos limites de metais abaixo dos critérios estabelecidos pela legislação portuguesa. No entanto, se torna necessário o monitoramento e caracterização contínua dos dados, visando a proteção do meio ambiente, da saúde humana e animal.

**Palavras-chave:** lamas de ETAR, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, valorização agrícola.

## ABSTRACT

Industrial and demographic growth has led to a significant increase in global waste production, especially with regard to urban wastewater. The objective of the study was to characterize sludge from different WWTPs, in their original state and treated with calcium hydroxide and calcium oxide at various dosages, aiming at their agricultural use (10, 20, 30, 40 and 50% of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub>, mass for mass). The sludge was subjected to analyzes provided for in Decree-Law 276/2009. Nutrient concentrations varied significantly between WWTPs. The C contents (g kg<sup>-1</sup>) revealed that Bragança had the highest concentration, 515,40 g kg<sup>-1</sup>, while Ponte de Baia had only 235,66 g kg<sup>-1</sup>. The highest N content (g kg<sup>-1</sup>) was registered in Gelfa (69,60 g kg<sup>-1</sup>) and the lowest in Viana do Castelo (45,48 g kg<sup>-1</sup>). The C:N ratio showed the highest value was in Bragança WWTP (11,6), even so, showing a high mineralization potential. P contents indicated that the highest value was in Ponte de Baia (23,0 g kg<sup>-1</sup>) and the lowest in Bragança (5,77 g kg<sup>-1</sup>). The addition of lime did not affect potassium and magnesium contents. On the other hand, for calcium, as it was added the lime (CaO or Ca(OH)<sub>2</sub>), its concentration increased, with the highest value found in the treatment with 50% calcium hydroxide in Paço de Sousa (203,16 g kg<sup>-1</sup>). In contrast, and in general, untreated samples were those with higher concentrations of other nutrients, including boron. This element showed the highest concentration in Ponte de Baia (47,7 mg kg<sup>-1</sup>). Microbiological results showed that sludge treated with 20% calcium oxide was effective in eliminating pathogens such as *E. coli* and *Salmonella* spp. Through Principal Component Analysis (PCA), heavy metals showed an inverse correlation with the growth of pathogenic microorganisms, with nickel appearing as the main inhibitor. Furthermore, the addition of lime above 40% caused imbalances between calcium ions and metallic ions in the WWTPs of Gelfa and Ponte de Baia, affecting the immobilization of heavy metals. Despite this, all the sludges analyzed in the study had their respective metal limits below the criteria established by Portuguese legislation. However, continuous monitoring and characterization of data is necessary, aiming to protect the environment, human and animal health.

**Keywords:** WWTP sludge, calcium hydroxide, calcium oxide, agricultural valorization.

# 1. Introdução

## 1.1 Contextualização

O crescimento acelerado do setor industrial e demográfico são alguns dos fatores que levam ao aumento da produção de resíduos a nível mundial. Todos os resíduos sejam eles líquidos, sólidos ou semissólidos devem ser tratados e processados de forma ambientalmente adequada. No caso das águas residuais urbanas, o tratamento é realizado através de uma série de processos biológicos, físicos e químicos nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's). Essas estações garantem que toda a água que está contaminada, seja por excrementos humanos, atividades industriais ou de outros serviços, possam no final do tratamento regressar ao meio ambiente sem causar efeitos negativos na fauna e flora local. Além de ser uma questão ambiental, o tratamento das águas residuais também é um fator muito importante para a saúde pública (Mohamed et al., 2019).

As ETAR's precisam ser muito bem planejadas e operadas, para que o esgoto deixe de ser pensado como um problema, mas sim como um recurso sustentável e alternativo tendo em vista o seu potencial energético, de geração de recursos e água potável (Starkl et al., 2022). A produção de biogás em uma ETAR pode ser bastante elevada. Se capturado e gerido de maneira adequada, pode auxiliar no balanço energético da estação (Shen et al., 2015). O mesmo acontece com a água de reúso, que pode ser utilizada na agricultura, terra, irrigação, descargas sanitárias, combate a incêndios, atividades de construção civil, arrefecimento de estabelecimentos industriais termoelétricos, entre outros propósitos (Kesari et al., 2021). Outros produtos resultantes do processo de tratamento das águas residuais são as lamas de depuração, resíduos ricos em matéria orgânica que atualmente passam por tratamento para seu posterior armazenamento e transporte até o seu destino final, como o aterro sanitário, incineração, compostagem, valorização agrícola ou outras metodologias (Liu et al., 2021).

Em Portugal, dados da Agência Portuguesa do Ambiente (APA) apontaram que no primeiro semestre de 2018, 261.559 toneladas de lamas foram produzidas, e os seus principais destinos foram: 0,45% (1.193 toneladas) destinadas à eliminação (incineração ou aterro sanitário), 48,97% (128.088 toneladas) destinadas à compostagem, 0,40% (1.047 toneladas) destinadas aos solos, enquanto o restante, 50,17% (131.231 toneladas),

não teve seus respectivos fins identificados, evidenciando uma gestão inadequada das lamas no país.

As características específicas de cada lama, levando em consideração a sua alta complexibilidade, concentração e nível de heterogeneidade, são alguns dos fatores diretamente ligados a eficiência de seus tratamentos (Koul et al., 2022). Em geral, as lamas contêm muita matéria orgânica e nutrientes como azoto e fósforo, que podem ser utilizados como fertilizantes quando aplicados ao solo, por serem macronutrientes essenciais no crescimento de plantas (Sniatala et al., 2023). Porém, microrganismos patogênicos, hormonas, metais pesados e produtos químicos farmacêuticos também são constituintes que podem estar presentes em sua composição e, por isso, é necessário um tratamento adequado de modo a minimizar os efeitos nefastos da presença destes no solo (Liew et al., 2021).

O Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de outubro, estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas em Portugal, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correcta utilização, conforme ordem jurídica interna da União Europeia estabelecida pela Directiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de junho (Conselho Europeu, 1986).

Essa Directiva aponta regras gerais ao nível europeu, que definem a disposição da lama para aplicação no solo e considera algumas ressalvas como a amostragem, análise, registros detalhados das quantidades produzidas, os tipos, tratamentos, composição, propriedades e locais em que a lama é despejada (Comissão Europeia, 2022b). Em Portugal, a utilização das lamas para a valorização agronómica torna-se uma alternativa bastante viável quer do ponto de vista económico, quer do ponto de vista ambiental. Isso porque a transformação da lama, que era antes um resíduo, para um fertilizante agrícola, auxilia os solos a atingirem uma maior estabilidade, estruturação, além de fornecer nutrientes necessários para o crescimento de plantas.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 375/2006 estabelece as diretrizes para a utilização segura das lamas de depuração na agricultura, evitando efeitos prejudiciais para a saúde humana, o meio ambiente e os animais. Essa resolução está alinhada com a legislação europeia.

## 1.2 Objetivo

O presente estudo centra-se na caracterização de propriedades químicas e biológicas de lamas de depuração de cinco ETAR's localizadas no Norte de Portugal em seu estado natural e após o tratamento de higienização através da aplicação de diferentes doses de hidróxido de cálcio e óxido de cálcio. Analisaram-se os parâmetros das lamas de acordo com as normas descritas no Decreto-Lei n.º 276/2009, de forma a determinar se estas cumprem os limites de concentração de metais pesados e microrganismos patogénicos estabelecidos pelo mesmo decreto, tendo como objetivo final a possível utilização das lamas tratadas para fins agrícolas.

## 1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está dividida em 8 partes, sendo que no primeiro capítulo é feita a contextualização do tema abordado, os objetivos gerais e a estrutura de tópicos que será realizada. No segundo capítulo são abordados os procedimentos relacionados com o tratamento das águas residuais e a produção das lamas. No terceiro capítulo descrevem-se as etapas do tratamento das lamas. No quarto capítulo discutem-se as propriedades das lamas e como suas características podem ser utilizadas para a valorização agrícola. No capítulo cinco aborda-se a legislação portuguesa e a brasileira relativa às lamas e faz-se a comparação entre os dois países. O capítulo seis contém a metodologia utilizada nas análises laboratoriais químicas e microbiológicas. No capítulo sete apresentam-se os resultados e discussões. Por fim, no capítulo oito, são apresentadas as conclusões deste trabalho.

## 2. Processo de tratamento das águas residuais nas ETAR's

Os tratamentos utilizados nas ETAR's são baseados em operações físicas unitárias que predominam a aplicação de forças físicas (ex: gradeamento, sedimentação, filtração, flotação, mistura), processos biológicos onde ocorre a remoção de contaminantes através de atividade microbiológica (ex: desnitrificação, remoção de matéria orgânica) e processos químicos caracterizados pela remoção/conversão de contaminantes, ou a adição de produtos químicos (ex: desinfecção, precipitação, adsorção) (Metcalf & Eddy, 2003).

A utilização dessas operações unitárias depende de uma série de factores como por exemplo, as características do efluente a ser tratado, disponibilidade de terreno da ETAR, demanda de população, consumo de energia, geração de lamas, entre outros elementos associados. De forma genérica, em uma ETAR é realizado o tratamento das águas residuais através de quatro etapas, que podem ser visualizadas na Figura 1, sendo elas: (1) tratamento preliminar (2) tratamento primário (3) tratamento secundário (4) tratamento terciário (Águas Públicas do Alentejo, 2022).

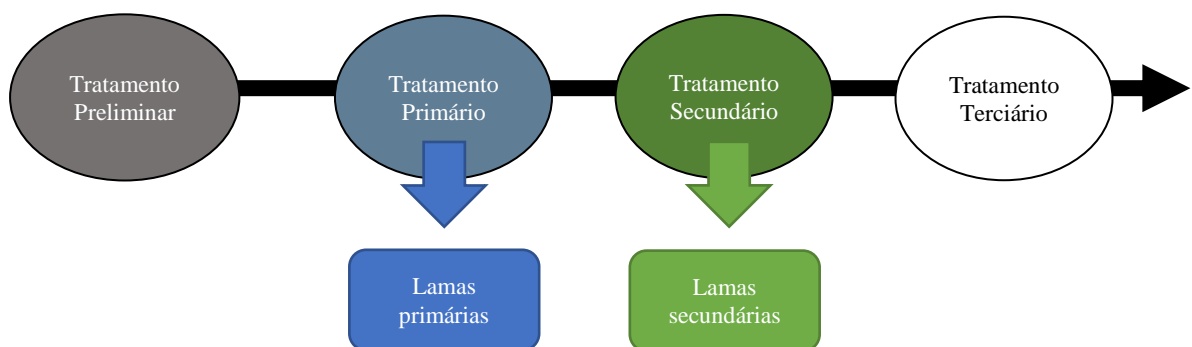


Figura 1: Fluxograma Tratamento de Águas Residuais (Adaptado de Águas Públicas do Alentejo, 2022).

Na maioria das ETAR's, o processo de tratamento terciário nem sempre é necessário. Isso porque somente com o tratamento secundário, o efluente atende aos parâmetros necessários para o seu lançamento em um corpo hídrico. No entanto, quando esse tratamento complementar é requerido, este tem como objetivo a remoção de certos compostos como o azoto e fósforo, que em altas concentrações podem levar à eutrofização dos corpos hídricos locais, além de atuar como fonte de alimento para microrganismos patogénicos, conforme descrito por Monte et al.(2016).

Em Portugal, no território continental, 99,8% de todas as ETAR's públicas urbanas possuem algum tipo de tratamento, sendo que 76,4% estão aptas com o nível secundário de tratamento (Agência Portuguesa do Ambiente, 2020).

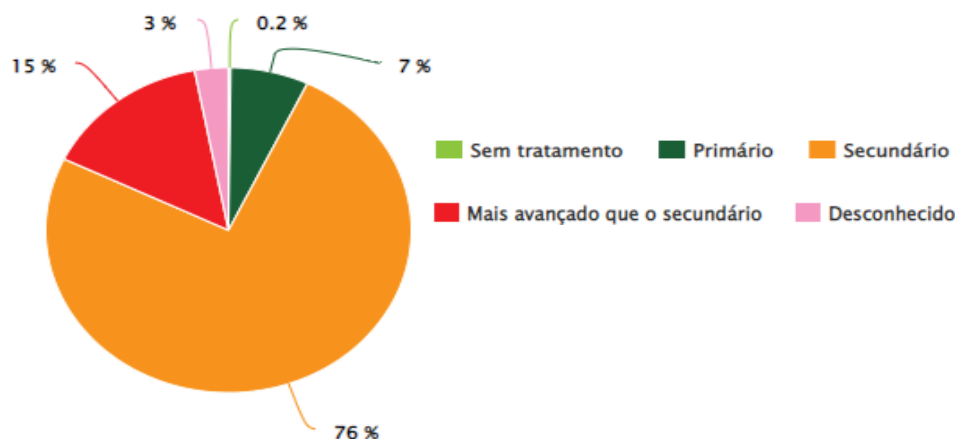


Figura 2: ETAR em território continental por nível de tratamento (Adaptado APA, dados 2018 - PGRH 3.º ciclo).

Segundo Monte et al.(2016), o tratamento preliminar consiste na remoção de materiais indesejados como sólidos grosseiros, areias e escumas (gorduras, graxas e óleos). Essa primeira etapa é fundamental para evitar que resíduos não causem problemas nos equipamentos e tubulações. Além disso, nessa fase também é realizada a equalização do caudal do efluente e da carga poluente, por calhas de dimensões padronizadas, como por exemplo, a calha de Parshall.

No tratamento primário, o efluente é submetido a sedimentação ou decantação com a finalidade de remover os sólidos suspensos que são facilmente sedimentáveis. Portanto, as lamas produzidas nessa parte do tratamento são chamadas de primárias, suas principais características são a elevada percentagem de matéria orgânica, acúmulo de grandes quantidades de metais precipitados e microrganismos patogénicos (Saeed et al., 2014).

Conforme Andreoli et al. (2007), no tratamento secundário são realizados procedimentos que aceleram mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente através de processos biológicos, por isso que essa etapa geralmente é chamada de tratamento biológico. É fundamental que as condições de metabolização dos microrganismos nessa fase estejam de acordo com suas respectivas necessidades como a temperatura/pH adequados, disponibilidade de oxigénio (para processos aeróbios), micronutrientes entre outras condições.

Durante esse processo de crescimento microbiano, as bactérias presentes no efluente se agregam em flocos, que possuem propriedades mais densas que a água. Dessa forma, na decantação secundária, essas partículas são sedimentadas no fundo dos tanques e a matéria orgânica que estava dissolvida, é transformada em material celular sedimentado, designada como lama secundária (Andreoli et al., 2007).

Existem diversas metodologias no tratamento secundário que podem ser utilizadas para degradar a matéria orgânica como as lagoas de estabilização, filtros biológicos, tratamento anaeróbio, disposição do solo, entre outros (Santos, 2007). Sendo as lamas ativas a técnica empregada nas cinco ETAR do presente estudo, será a metodologia que será aprofundada nesse tópico.

## 2.1 Lamas Ativas

Conforme Von Sperling (1996), as lamas ativas têm a característica de serem amplamente utilizadas tanto no tratamento de esgoto doméstico quanto industrial, devido à sua capacidade de produzir efluentes de alta qualidade, com eficiências superiores a 90%, mesmo em áreas de instalação reduzidas. No entanto, algumas de suas desvantagens são a alta mecanização, elevado custo financeiro e dificuldade de dimensionamento de projetos. Existem 3 tipos de sistemas de lamas ativas que são: fluxo contínuo convencional, fluxo contínuo com arejamento prolongado e fluxo intermitente.

A metodologia das lamas ativas consiste na recirculação das lamas no sistema. Isso porque dentro de um reator biológico são criadas as condições ideais para o crescimento de microrganismos que entram em competição por substrato e elevam a porcentagem de remoção da matéria orgânica. Pode-se dizer que a consequência direta desse ciclo de retorno da lama é a presença constante da matéria orgânica influenciando no crescimento de microrganismos no meio. No entanto, existe um limite de quantidade das lamas que pode ser recirculadas, uma parte necessita ser descartada para manter a eficiência do sistema. É estimado que o período em que a lama pode permanecer dentro dos tanques para continuar com uma eficácia elevada é na ordem de 4 a 10 dias (Von Sperling, 1996).

Segundo Von Sperling (1996), no método de fluxo contínuo convencional, a matéria orgânica permanece mais tempo no sistema, o que garante uma elevada eficiência na remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). O arejamento pode ser feito de duas maneiras: introduzindo oxigênio no efluente (arejamento por ar difuso) ou causando

um turbilhamento, expondo o líquido em formas de gotículas, ocasionando a entrada de ar atmosférico no líquido (arejamento superficial ou mecânico).

Em relação ao fluxo contínuo com arejamento prolongado, as lamas permanecem nos tanques de arejamento por volta de 4 a 10 dias, podendo permanecer por períodos mais longos, na ordem de 20 a 30 dias. Esse sistema é similiar à metodologia anterior, com a diferença que a lama permanece mais tempo nos tanques de arejamento com isso há menos DBO disponível para os microrganismos, o que faz com que elas se utilizem da matéria orgânica do próprio material celular para sua manutenção (Von Sperling, 1996).

Por fim, na técnica de fluxo intermitente ou batelada, todas as operações unitárias dos tratamentos convencional são realizadas em um tanque só. Ou seja, em um mesmo tanque ocorrem diferentes fases como as etapas de arejamento (aeradores ligados) e sedimentação (aeradores desligados) (Von Sperling, 1996).

### 3. Tratamento das lamas

Apesar das lamas representarem 1-2% do total de volume no tratamento das águas residuais, a sua manutenção é muito complexa, resultando em aproximadamente 20-60% dos custos operacionais de uma ETAR (Andreoli et al., 2007). Durante o seu tratamento são aplicados processos que permitem eliminar a proliferação de patógenicos, além de estabilizar a matéria orgânica presente na lama, diminuindo seu odor. A Figura 3 representa todos os processos envolvidos no tratamento das lamas:

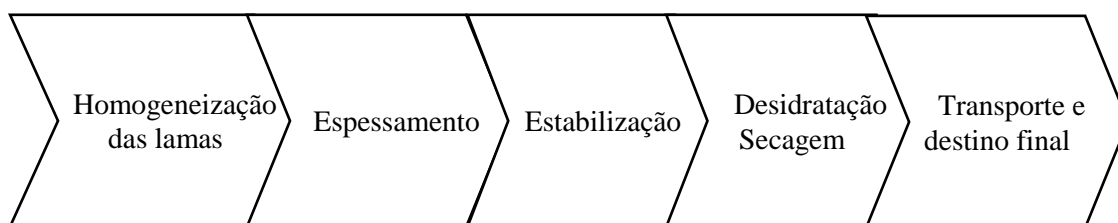


Figura 3: Fluxograma tratamento das lamas (Adaptado de Mendes, 2014).

#### 3.1 Homogeneização das lamas

Segundo Mendes (2014), são feitos alguns procedimentos preliminares para facilitar as etapas do tratamento propriamente dito, garantindo um caudal constante e homogêneo da lama. A maioria das estações adotam os métodos de trituração, gradagem, mistura e armazenamento prévio como pode ser visualizado no esquema abaixo:

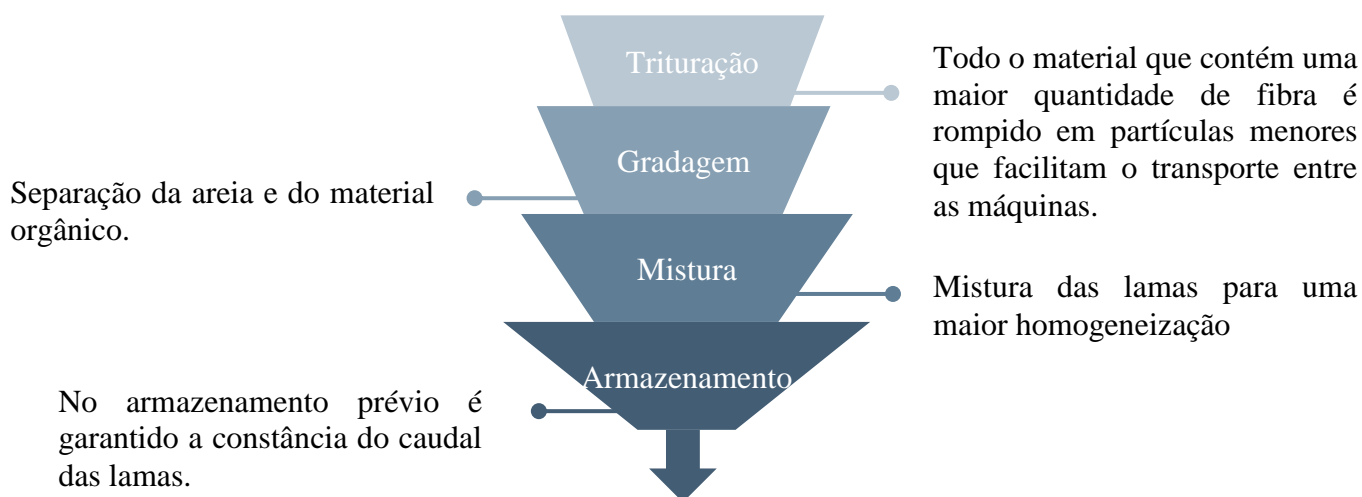


Figura 4: Homogeneização das lamas (Adaptado de Mendes, 2014).

### 3.2 Espessamento/Adensamento

Depois de homogeneizada, são realizados métodos capazes de remover a água e aumentar a concentração dos sólidos totais que estão presentes na lama. Através do espessamento, o volume das lamas diminui, minimizando o custo de transporte, das etapas e equipamentos envolvidos. Essa remoção da humidade é realizada por um adensador, usualmente essa técnica é realizada por gravidade nas lamas primárias, que são consideradas mais densas, e por flotação nas lamas secundárias, que são menos densas (Saeed et al., 2014).

### 3.3 Estabilização

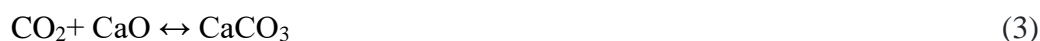
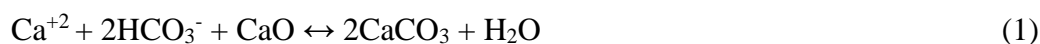
Conforme Gonçalves, (2005), após o espessamento, a lama passa por um processo de estabilização para reduzir o risco de putrefação e minimizar a geração de odores. Pode ser feita sob condições aeróbia/anaeróbias ou por via química. A estabilização aeróbica envolve aeração prolongada, geralmente durando entre 2 a 7 semanas, criando condições favoráveis para o crescimento e ação de microrganismos aeróbios que possam decompor a fração facilmente biodegradável da matéria orgânica.

Em contraste, a estabilização anaeróbica é usada principalmente em ETAR's de médio a grande porte. Nesse processo, a fração facilmente biodegradável da matéria orgânica da lama é decomposta na ausência de oxigênio em digestores. As condições ideais para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios requerem que a lama seja mantida em torno de 35°C por aproximadamente duas semanas (Mendes, 2014). Durante o processo da digestão anaeróbica são formados alguns gases como o metano (CH<sub>4</sub>: 65-10%), gás carbônico (CO<sub>2</sub>: 25-30%), oxigênio, azoto, hidrocarbonetos, gás sulfídrico em outros compostos com quantidades menores. Esse biogás gerado pode ser utilizado, se armazenado e purificado de maneira correta, para a produção de energia elétrica (Jordão & Pessôa, 1995).

A estabilização química geralmente é feita adicionando cal, CaO - óxido de cálcio, que possui como propriedade a inibição de crescimento de microrganismos devido ao seu alto pH, podendo chegar a 12, por pelo menos 2 horas. Além de ser uma aplicação muito simples e de baixo custo, a adição de cal nas lamas provoca reações exotérmicas, que destroem os patogênicos com o aumento de temperatura, podendo esta chegar até a 50°C. Ocorre também a redução de mobilidade de metais pesados que precipitam em forma de hidróxido. Em relação ao cheiro característico das lamas, que é causado devido

a presença de sulfeto de hidrogénio, à medida que se acrescenta a cal, o pH aumenta e o H<sub>2</sub>S reduz (Water Environment Federation, 2010).

Quanto às reações químicas desse processo de estabilização química, pode-se notar que a cal modifica a composição química de compostos de cálcio, fósforo e dióxido de carbono como pode ser visualizado nas equações abaixo:



Um grande desafio associado à estabilização química é determinar a quantidade apropriada de cal a ser adicionada à lama, isso porque com a adição, o pH eleva e, dessa forma, a cal vai sendo consumida por reações com compostos inorgânicos, como as reações químicas mostradas anteriormente. No entanto, à medida que são formados compostos orgânicos, como ácidos e gorduras, gerados pela atividade microbiana, o pH novamente volta a ter carácter ácido. Desse modo, torna-se fundamental que a quantidade de cal aplicada seja a adequada para aumentar o pH da lama e mantê-lo (Water Environment Federation, 2010).

Ainda sobre a dosagem ideal de cal, é necessário que se analisem as características específicas da lama gerada em cada ETAR, tal como o seu teor de sólidos e sua destinação final. Para aplicação no solo as especificações são mais rigorosas que para o aterro sanitário por exemplo. De forma geral, estima-se que a quantidade de cal a ser aplicada situa-se na faixa de 20-30% por tonelada de lama seca (Jordão & Pessôa, 1995).

A cal virgem, CaO geralmente é o produto mais indicado para a adição nas lamas. No entanto, algumas ETAR's utilizam a cal apagada, também designada de cal hidratada, Ca(OH)<sub>2</sub> - hidróxido de cálcio. Essa escolha vai depender de muitos fatores como a disponibilidade do produto, as formas de embalagem (granel ou em sacos), transporte, eficiência, segurança, entre outros. Em relação ao seu armazenamento, é recomendado que estes não sejam muito longos, pois o dióxido de carbono do ar atmosférico pode vir a reagir com o hidróxido de cálcio. Dessa forma, não se deve ultrapassar o período de armazenamento de 6 meses, (o ideal seria 1 mês), mas deve-se levar em consideração que muitas ETAR's são limitadas quanto as áreas de depósito e logística de transporte (Jordão & Pessôa, 1995).

A aplicação de cal na lama precisa ser disposta em uma tremonha para misturar de maneira homogênea em toda a superfície de contacto, para evitar bolsas de ar que podem vir a causar maus cheiros (Jordão & Pessôa, 1995).

### 3.4 Desidratação/Secagem

A etapa de desidratação das lamas é um processo que visa reduzir o teor de humidade desse material e obter um produto mais concentrado e de fácil manejo. Existem diferentes métodos de desidratação, sendo que a escolha depende das características da lama, do volume a ser processado e dos requisitos de tratamentos específicos (Mendes, 2014).

A desidratação mecânica é uma alternativa que envolve o uso de equipamentos e tecnologias específicas. Dois métodos mecânicos amplamente utilizados são o parafuso espessante e as centrífugas. O parafuso espessante consiste em um sistema que utiliza força mecânica para separar a água da lama. Já as centrífugas aproveitam a força centrífuga para separar a água da lama por meio de rotação. É importante ressaltar que os métodos mecânicos de desidratação geralmente requerem energia e podem envolver o uso de produtos químicos auxiliares para melhorar a eficiência do processo (Andreoli et al., 2007).

Depois da desidratação é realizado a secagem das lamas que é um processo adicional que busca reduzir ainda mais a humidade residual presente nas lamas desidratadas. A secagem pode ser feita por diversas metodologias sendo as mais comuns a secagem térmica e a por leito de secagem. Esses métodos aproveitam as condições ambientais para promover a redução gradual da humidade da lama. No entanto, estas metodologias podem ser limitadas em termos de eficiência e velocidade de desidratação, principalmente em climas húmidos ou em locais com espaço restrito. Na secagem térmica, a lama é exposta a fontes de calor, como ar quente, vapor ou gases quentes, a fim de evaporar a água presente na lama. Essa técnica pode ser realizada em secadores rotativos, secadores de leito fluidizado, secadores de leito fixo, entre outros (Jordão & Pessôa, 1995). Segundo Liz (2017), o secador ideal de um sistema deve proporcionar a movimentação das lamas, permitindo uma temperatura de funcionamento baixa, evitando que o consumo energético da ETAR seja muito elevado.

Já a secagem por leito de secagem consiste em espalhar a lama em camadas finas sobre uma superfície, permitindo a evaporação natural da água. Esse processo

geralmente é utilizado em climas quentes e ensolarados, onde a radiação solar e a ventilação natural ajudam na evaporação. A secagem por leito de secagem é uma técnica mais simples e de menor custo energético, mas pode requerer uma área maior para a sua implementação (Jordão & Pessôa, 1995). Depois do tratamento, as lamas podem permanecer um tempo a céu aberto ou em algum local fechado por determinado período de tempo, geralmente entre 1 semana a 1 mês, antes de serem encaminhadas para seu destino final (Díaz et al., 2019).

Mininni et al.,(2015) levantam preocupações sobre os riscos potenciais à saúde da lama mesmo que tratada devido ao possível crescimento de patógenos durante longos períodos de armazenamento. Existe um debate em andamento sobre a sobrevivência ou o novo crescimento de microrganismos após o processamento e se eles podem crescer a níveis perigosos quando expostos a condições favoráveis mesmo em números baixos.

### 3.5 Transporte e destino final

O transporte das lamas pode ser feito por bombagem, caminhão ou até por ferrovias. Geralmente essa etapa do processo é feita por empresas terceirizadas que podem optar pela reutilização da lama, ou o transporte para seu destino final (Poinen & Bokhoree, 2022). A implicação económica de possuir uma política adequada de transporte é muito importante para garantir que os efluentes transportados estejam de acordo com a legislação vigente.

Em relação a destinação final das lamas, existem uma série de factores limitantes que devem ser levados em consideração em uma ETAR: as condições climáticas, disponibilidade de solos, necessidade de fertilizantes para agricultura, custos de terreno, distância do local de destinação, capacidade de tratamento das instalações, regulamentações locais, cenário económico, entre outros (Foladori et al., 2015). Na União Europeia os destinos mais frequentes são: valorização agrícola, compostagem, deposição em aterro e incineração.

- **Valorização agrícola**

A aplicação de lamas nos solos é uma técnica importante que fornece matéria orgânica e uma diversidade de nutrientes para o crescimento de plantas. O aumento de matéria orgânica pode impactar nas propriedades físicas do solo como na retenção, infiltração da água, estrutura do solo, densidade e porosidade. As propriedades químicas

e biológicas também são afetadas, principalmente na capacidade de troca de cátions e fertilidade a longo prazo do solo (Hudcová et al., 2019).

A valorização agrícola possibilita uma reutilização das lamas que estão ricas em nutrientes, beneficiando o crescimento das plantas, principalmente com o fornecimento de azoto e fósforo, reduzindo assim, a necessidade de adição de outros fertilizantes extraídos ou manufaturados sinteticamente (Environmental Protection Agency, 2018).

- **Compostagem**

A compostagem é uma opção de reuso das lamas, sendo uma técnica amplamente utilizada entre vários países devido a flexibilidade da legislação, principalmente no controlo de contaminantes e metais pesados. Essa metodologia é considerada um tratamento inofensivo para o meio ambiente, porque consiste na sucessão de uma série de mudanças químicas, físicas e biológicas que ocorrem naturalmente, eliminando microrganismos patogénicos, reduzindo o teor dos poluentes orgânicos e metais pesados (González et al., 2020).

- **Aterros**

Os aterros sanitários são uma maneira económica de descartar a lama por redução do volume dos resíduos. Produzem gás metano que pode ser usado para produção de energia e permitem a reciclagem de nutrientes. No entanto, existem riscos potenciais, como contaminação de águas subterrâneas, solo e ar (Vaverková, 2019).

- **Incineração**

A grande vantagem da incineração é que a lama pode minimizar muito o seu tamanho, eliminar patogénicos e carbonizar a matéria orgânica. No entanto, a construção, manutenção e operação dos equipamentos torna essa metodologia custosa. Além disso, outra desvantagem está relacionada à combustão de substâncias que são altamente tóxicas e necessitam de tratamento adequado antes de serem emitidas para a atmosfera (Zhang et al., 2021).

Na União Europeia, dados mostram que em 2018, mais de 80% do volume total de lamas foram utilizadas como fertilizantes em dois Estados-Membros da UE - A Espanha com 87% e a Irlanda com 89%. Nesse mesmo ano, Chipre atingiu 50% de

aproveitamento das lamas através da compostagem. No ano seguinte a Finlândia e a Hungria também atingiram valores semelhantes (Eurostat, 2022).

O aterro sanitário é ainda uma das metodologias de destino mais utilizadas atualmente. Esse cenário está sendo alterado e a incineração vem cada vez mais ganhando espaço, principalmente entre os Países Baixos (96%), Bélgica (75% - dados provisórios) e Alemanha (74% - dados 2019) como pode ser observado na Figura 5 (Eurostat, 2022).

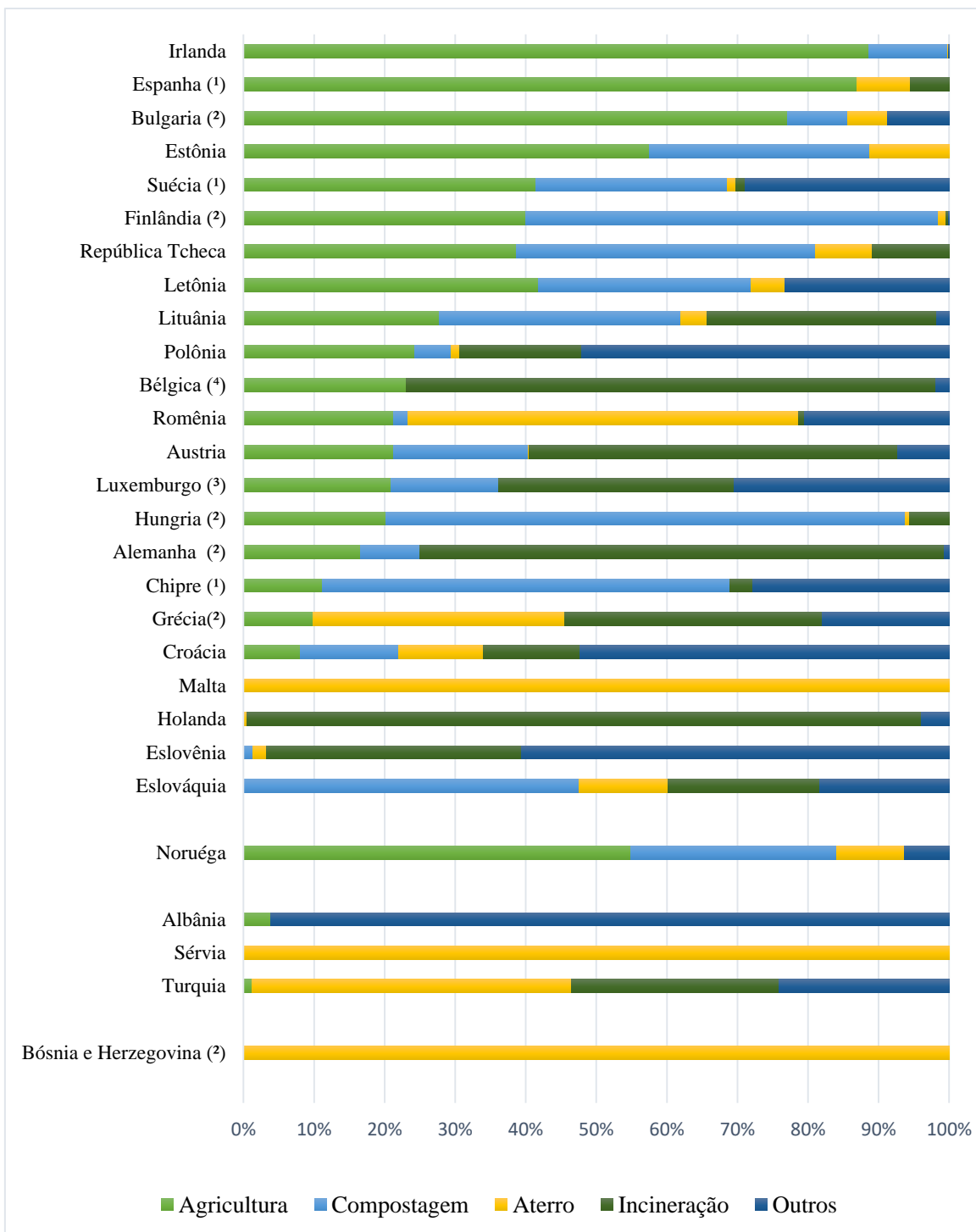


Figura 5: Descarte de lamas por método de descarte em 2020 na União Europeia (Adaptado de Eurostat (2022). Nota: (1) Dados de 2018 em vez de 2020 (2) Dados de 2019 em vez de 2020 (3) Dados estimados (4) Os dados para incineração e outros descartes são provisórios.)

## 4 Propriedades das lamas vs valorização agrícola

De acordo com Andreoli et al. (2007), embora vários constituintes orgânicos e minerais presentes nas lamas possuam propriedades fertilizantes, outros são considerados não desejáveis devido aos seus problemas ambientais e sanitários. De maneira geral, as lamas são formadas por matéria orgânica, nutrientes, microrganismos patogênicos, metais pesados, entre outros constituintes. As políticas públicas de reaproveitamento de lama devem levar em conta esses parâmetros, analisando os seus respectivos impactos ambientais e econômicos associados à quantidade e qualidade das lamas produzidas pelas ETAR's. O uso agrícola só é aceitável se não prejudicar o solo, a saúde humana e o meio ambiente. Algumas das fontes e características das lamas serão discutidas com mais detalhes abaixo.

### 4.1 Matéria orgânica

As lamas contêm elevados níveis de concentrações de matéria orgânica como ácidos gordos, polissacarídeos, lipídios e proteínas que geralmente estão dissolvidas ou suspensas. Em torno de 40% da matéria orgânica de peso seco é mineralizada ao longo dos processos de tratamento. Já o restante é composto por uma mistura de substâncias orgânicas de alto peso molecular (Hoang et al., 2022) . Segundo Andreoli et al.(2007), alguns dos benefícios da matéria orgânica no solo incluem:

- Cor escura que leva ao aquecimento do solo;
- Alta capacidade de retenção de água que ajuda a mitigar os efeitos da seca e reduz a perda de água por infiltração;
- Combinação com minerais de argila que resultam na formação de estruturas no solo que melhoram a estabilidade, o fluxo de água e troca gasosa;
- Capacidade quelante que controla a disponibilidade de micronutrientes e metais pesados;
- Insolubilidade em água que minimiza a perda de matéria orgânica por lixiviação;
- Capacidade tampão que mantém o pH estável no solo;
- Maior retenção de nutrientes que melhora a capacidade de troca de cátions do solo;
- Mineralização que libera nutrientes para o crescimento das plantas;

- Fonte de energia para a micro e mesofauna do solo que aumenta a biodiversidade do solo e reduz os riscos de insetos e doenças.

#### 4.2 Fósforo

O fósforo é considerado um recurso natural limitado, porque a sua obtenção é feita através de mineração em reservas geológicas. Estudos indicam que o fósforo pode se esgotar em aproximadamente 300 anos. Dessa forma, tendo em vista que esse elemento é muito utilizado no mundo inteiro principalmente para fins agrícolas, atualmente, existem fortes incentivos económicos e ambientais de vários países para se encontrar formas alternativas de obtenção do fósforo. Assim, a recuperação a partir das lamas se torna uma opção bastante interessante, porque apresentam em sua composição, porcentagens altas de fósforo (Ma & Rosen, 2021).

Em geral, as plantas não necessitam de grandes quantidades de fósforo para o seu crescimento, no entanto, muitos solos possuem como característica a facilidade de fixação do fósforo, deixando a biodisponibilidade desse elemento para as plantas extremamente baixa (Andreoli et al., 2007).

#### 4.3 Azoto

Vários processos metabólicos em plantas, animais e até nos seres humanos são dependentes de azoto. O azoto está presente nas lamas de forma inorgânica (mineralizada) como em nitratos ou amónia, e também em formas orgânicas como proteínas, açúcares, polímeros e outros. Na fração orgânica são necessários processos de mineralização do azoto para este ser mais facilmente absorvível pelas plantas. A taxa de mineralização depende de vários fatores como a temperatura, humidade e atividade microbiana no solo. Por outro lado, as formas inorgânicas, apesar de representarem menores quantidades do azoto total, são muito importantes porque apresentam uma disponibilidade de nutrientes elevada direta para as plantas (Andreoli et al., 2007).

A utilização de fertilizantes à base de azoto é uma necessidade global na agricultura. Cerca de 30% de todos os fertilizantes azotados produzidos sinteticamente acabam nas lamas e entre 60-65% desaparecem na atmosfera. Assim, a recuperação de azoto das lamas é umas das alternativas mais sustentáveis que visa atender os consumos crescentes desse elemento na atividade agrícola (Munasinghe-Arachchige & Nirmalakhandan, 2020).

#### 4.4 Microrganismos patogénicos

As lamas apresentam diversos tipos de microrganismos patogénicos como bactérias, vírus, helmintas, fungos e protozoários. Os níveis de patogénicos em lamas podem diminuir significativamente se os procedimentos de digestão aeróbia ou anaeróbia forem usados no seu tratamento (Balkrishna et al., 2022). Os organismos patogénicos nas lamas refletem a saúde humana da região em que a ETAR está localizada. Esses microrganismos também podem ser oriundos de animais ou então através de vetores em esgotos, principalmente roedores. A quantidade de patogénicos nas águas residuais de um município específico varia muito e depende de nível socioeconómico da população, condições de saneamento, região geográfica, presença de agroindústrias e tipo de tratamento da lama (Andreoli et al., 2007).

Tanto os ovos de helmintas, como os protozoários são geralmente removidos no processo de sedimentação. As principais fontes de infeção para os seres humanos são de forma direta, quando existe a ingestão ou contacto com solo e vegetais contendo ovos de helmintas, ou indiretamente, consumindo água ou vegetais crus cultivados por lamas que contém estes microrganismos. Vale ressaltar que a World Health Organization (WHO) informa que a dose mínima capaz de infectar uma pessoa com ovos de helmintas é na ordem  $10^0$ - $10^1$ , enquanto para protozoários é de  $10^0$ - $10^2$ .

Quanto à presença de bactérias, o Decreto-Lei n° 276/2009 fixa limites de microrganismos nas lamas para duas espécies específicas, a *Salmonella* spp. e a *Escherichia coli*. A *Salmonella* spp. é um grupo de bactérias gram-negativas em forma de bacilos, anaeróbicos facultativos que pertencem à família Enterobacteriaceae. A *Salmonella* spp. pode ser classificada em sorovares (serotipos) baseados no lipopolissacarídeo (O), proteína flagelar (H) e também nos antígenos capsulares (Vi) (Ajmera & Shabbir, 2022).

A *Salmonella* spp. habita o trato intestinal de mamíferos, aves, répteis e anfíbios, sendo dispersa pelas fezes dos animais portadores, que por sua vez, podem vir a contaminar a fauna e flora local. A contaminação em humanos ocorre pela ingestão de produtos de origem animal contaminados como carnes e ovos. Outra maneira de contágio é o contacto direto com animais infetados. Esta bactéria causa uma série de infeções clínicas com diferentes características dependendo da espécie. De maneira geral, essa bactéria causa infeções alimentares que podem se tornar graves em pessoas com baixa

imunidade, idosos e crianças. Em pessoas saudáveis, a salmonelose pode deixar efeitos colaterais ao longo prazo (Ajmera & Shabbir, 2022).

A *Escherichia coli* também é uma bactéria gram-negativa em forma de bacilo e está presente na flora intestinal humana. Existem centenas de estirpes de *E. coli* identificadas atualmente, as patogênicas podem resultar em doenças intestinais ou extraintestinais. Essa bactéria tem a membrana externa feita de uma bicamada lipídica, proteínas associadas e lipopolissacarídeo (LPS). Cada estirpe patogênica de *E. coli* possui fatores de virulência distintos codificados em plasmídeos, transposons e bacteriófagos (Mueller & Tainter, 2014).

As infecções extraintestinais são causadas pelo resultado da translocação de *E. coli* comensal para fora do intestino, sendo que o trato urinário é o local mais comum desse tipo de infecção. Já as doenças intestinais podem ser classificadas em cinco subtipos que são identificados de acordo com seus antígenos O e H. O antígeno O é determinado por uma cadeia polisacarídica repetitiva presente na membrana externa do lipopolissacarídeo (LPS), e o flagelo determina o antígeno H (Mueller & Tainter, 2014). De maneira geral, a contaminação pela *E. coli* é causada por carnes mal cozidas, alfaces, sumos de frutas não pasteurizados, queijos e leites. Outro factor a ser mencionado também é a água contaminada e o saneamento comprometido (Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE), 2016).

A Environmental Protection Agency (EPA) (tradução para Agência de Proteção do Meio Ambiente), indica que a taxa mínima de infecção de bactérias se encontra na faixa de  $10^2$ -  $10^6$ . Assim, a identificação e seus níveis de exposição das espécies de *E.coli* e *Salmonela spp.* nas lamas são etapas muito importantes, que auxiliam na elaboração de planos de gestão, tratamento e controlo desses patogênicos ( Li et al., 2022).

Sobre os vírus, assim como os outros parâmetros microbiológicos, são dependentes das condições de saúde da população local. Os vírus propagam-se em seres humanos e animais através do solo, ar, água, aerossol ou poeira. A principal transmissão indireta é pela mucosa ou inalação, assim trabalhadores de fábricas, espalhadores de biossólidos e pessoas que manuseiam produtos derivados de lamas são propensos a serem infetados. Geralmente, as transmissões de vírus diretas são pela boca, aspiração ou ingestão de alimentos ou água contaminados, sendo que a taxa mínima de infecção é na ordem de  $10^2$  (Andreoli et al., 2007).

Segundo Andreoli et al. (2007), organismos patogênicos normalmente são encontrados na natureza no solo, na vida selvagem, rios contaminados, plantas e no ser

humano. Quando uma lama não é tratada adequadamente e mesmo assim é aplicada no solo, os microrganismos sobrevivem por longos períodos de tempo que variam de acordo com:

- Capacidade do patogénico de resistir;
- A textura e pH do solo: solos arenosos, com menor teor de humidade, têm um tempo de sobrevivência de ovos de helmintas mais baixo que solos mais molhados;
- Incidência solar: o sol direto leva a dessecação, reduzindo o tempo de sobrevivência;
- Temperatura: a vida de ovos de helmintas e de protozoários é mais curta no inverno;
- Método de aplicação de lama: quando a lama é diretamente aplicada no solo, o sol reduz o tempo de sobrevivência de parasitas. Já quando ela é incorporada ao solo, a lama tem menos exposição solar, e os microrganismos podem multiplicar-se mais ou menos, dependendo da textura do solo, falhas geológicas e áreas potenciais de erosão próximos ao local de aplicação;
- Capacidade de retenção de água: mistura com baixa humidade favorece a permanência de alguns microrganismos e reduz a de outros;
- Microrganismos no solo: a competição entre microrganismos pode ser a favor de patogénicos ou não, alterando o equilíbrio ecológico.

#### 4.5 Metais pesados

Alguns metais em baixas concentrações no solo são considerados micronutrientes para as plantas (Jordão & Pessôa, 1995). Porém, em altas concentrações podem levar a redução bacteriana no solo, alteração na morfologia das plantas ou a acumulação nos seus tecidos. Na União Europeia, a utilização das lamas na valorização agrícola segue a Directiva 86/278/CEE. Como essa diretiva possui mais de 30 anos, os limites de metais pesados, compostos orgânicos sintéticos e contaminantes microbianos podem estar desatualizados. Assim, diversos Estados-Membros da UE introduziram legislação mais restritiva, como é o caso da Alemanha, República Checa, Dinamarca e Eslovénia. Em contraponto, Portugal mantém até hoje, os limites impostos pela Directiva (Hušek et al., 2022).

A contribuição dos metais pesados na constituição da lama depende muito dos procedimentos atribuídos ao longo do seu tratamento e também das características do efluente. As águas residuais industriais contribuem com uma maior quantidade de metais pesados. Alguns exemplos de indústrias que podem ser citadas são:

- Galvanoplastia;
- Indústrias químicas (fabricação de compostos orgânicos, curtimento, indústrias farmacêuticas);
- Indústrias de processamento de metais (fundições);
- Indústrias químicas (fabricação de compostos inorgânicos, lavadeiras, indústria de petróleo, fabricação de corantes e pigmentos).

#### 4.6 Compostos orgânicos e inorgânicos

Compostos orgânicos refratários tendem a resistir aos métodos convencionais de tratamento, típicos exemplos incluem pesticidas, fenóis e surfactantes. Além disso, orgânicos biodegradáveis, que são compostos principalmente de proteínas, carboidratos e gorduras, se forem descarregados sem tratamento no meio ambiente, podem levar a desestabilização biológica, esgotando fontes de oxigênio natural e desenvolvendo condições sépticas no local (Andreoli et al., 2007). As principais fontes de componentes orgânicos têm origem nas indústrias químicas, plásticas, produtos mecânicos, farmacêuticos, pesticidas, petroquímicas, fundições, indústrias siderúrgicas, lavadeiras e indústrias madeireiras. Nesse mesmo contexto, constituintes inorgânicos como o cálcio, sódio e sulfatos também podem ser causadores de desequilíbrio ecológico, sendo que estes estão presentes em quantidades relevantes nas lamas (Metcalf & Eddy, 2003).

## 5. Enquadramento legal

### 5.1 Legislação portuguesa

A União Europeia funciona com um sistema de instituições incluindo a Comissão Europeia que tem responsabilidade de propor e implementar políticas públicas e legislações (Comissão Europeia, 2022a). Assim, a Directiva 86/278/CEE estabelece parâmetros relativos à protecção do ambiente, em especial dos solos na utilização agrícola das lamas de depuração. De acordo com a Directiva, os estados-membros necessitam impor restrições mais rígidas, que no caso de Portugal são estipuladas pelo Decreto-Lei n° 276/2009. Este Decreto impõe regulamentações de aplicação de lama no solo desde sua aplicação, controlo de qualidade e monitoramento.

Portanto, em seu Artigo 10°, parágrafo 4 fica determinado que todas as amostragens devem ser realizadas com base em normas europeias do Comité Europeu de Normalização (CEN) ou de normas internacionais como a ISO (International Organization for Standardization). Assim, de acordo com o Decreto-Lei n° 276/2009 as normas de referência para as análises das lamas encontram-se na Tabela 1. No anexo II, do mesmo Decreto-Lei, ficam estipulados os limites para metais pesados como o cádmio, cobre, níquel, chumbo, zinco, mercúrio, crómio (Tabela 2) e também para microrganismos patogénicos como a *Salmonella* spp. e a *Escherichia coli* (Tabela 3).

O Decreto-Lei n° 276/2009 inclui no seu Artigo 14°, instruções para o Plano de Gestão de Lamas (PGL), que é um documento primordial que gerencia a logística de todos os procedimentos específicos das lamas, desde a produção, tratamento, armazenamento, transporte até ao destino final.

Tabela 1 – Normas de referência para a análise às lamas (Decreto-Lei n.º 276/2009)

Parâmetros	Unidades	Título	Referência
Amostragem		Qualidade da água — amostragem — parte 13 do guia sobre amostragem	NP EN ISO 5667 -13
Matéria seca .	%	de lamas provenientes de estações de tratamento de águas e de águas residuais. Caracterização das lamas — determinação do teor em matéria seca e do teor em água.	EN12880
Matéria orgânica	% na matéria seca	Caracterização das lamas — determinação da perda de massa por ignição.	EN12879
<i>pH</i>		Caracterização das lamas — determinação do valor do <i>pH</i>	EN12176
Azoto total	mg/kg de matéria seca	Caracterização das lamas — determinação do azoto Kjeldahl	EN13342
Metais pesados, fósforo, potássio.	mg/kg de matéria seca	Caracterização das lamas — determinação dos elementos metálicos vestigiais e do fósforo — extracção por água - régia.	EN13 346
<i>Salmonella</i> spp.	Presente/ausente em 50 g de matéria original.	<i>Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the detection of Salmonella spp.</i>	ISO 6579:2002 (1) (2)
<i>Escherichia coli</i> .	Número de células viáveis/g de matéria original.	<i>Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the enumeration of beta -glucuronidase -positive Escherichia coli — part 2: Colony -count technique at 44 degrees C using 5 -bromo -4 -chloro -3 -indolyl beta -D -glucuronide.</i>	ISO 16649 - 2:2001 (1) (3) (4)

(1) Aplicável até entrada em vigor da respectiva norma europeia.

(2) Considerar ainda: ISO 6579:2002/Cor 1:2004 e ISO 6579:2002/Amd 1:2007. *Annex D: Detection of Salmonella spp. in animal faeces and in environmental samples from the primary production stage.*

(3) Recomenda-se uma toma inicial mínima de 20 g de matéria fresca, diluição 1:5 ou 1:10 em solução estéril de NaCl 0,9 % e agitação a 150 rpm, a 5°C ± 3°C, durante o tempo necessário a que se obtenha a máxima homogeneidade possível.

(4) Métodos a usar em alternativa.

Tabela 2: Valores limites de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola (Decreto-Lei n.º 276/2009)

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor limite (mg/kg de matéria seca)</b>
Cádmio	20
Cobre	1000
Níquel	300
Chumbo	750
Zinco	2500
Mercúrio	16
Crómio	1000

Tabela 3: Valores limite de microrganismos nas lamas destinadas à agricultura (Decreto-Lei n.º 276/2009)

<b>Microrganismos</b>	<b>Valor limite</b>
<i>Escherichia coli</i>	<1000 Células/g de matéria fresca
<i>Salmonella spp.</i>	Ausente em 50g de material original

## 5.2 Legislação brasileira

Antes de apresentar a legislação brasileira, deve-se observar que embora Brasil e Portugal apresentem o mesmo idioma, o português, existem variações linguísticas em cada país. Portanto, lamas em português-PT são chamadas de lodos em português-BR, assim como o termo Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) em português-PT são equivalentes a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) em português-BR.

No Brasil, é a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 375/ 2006 que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e seus produtos derivados (Brasil, 2006).

No Artigo 11, Secção III ficam estabelecidos requisitos de concentração máximas de substâncias inorgânicas, incluindo metais pesados, conforme pode ser visualizado na Tabela 4 :

Tabela 4: Valores limites de concentração de substâncias inorgânicas nos lodos destinados à aplicação no solo agrícola (*Adaptado CONAMA N° 375/2006*)

<b>Substâncias inorgânicas</b>	<b>Valor limite (mg/kg de matéria seca)</b>
Arsénio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Crómio	1000
Mercúrio	17
Molibdénio	50
Níquel	420
Selénio	100
Zinco	2800

A caracterização do lodo quanto a presença de agentes patogénicos e indicadores bacteriológicos devem as instruções constantes na Tabela 5, sendo:

- Classe A: biossólidos de uso irrestrito.
- Classe B: biossólidos de uso restrito ao cultivo do café, silvicultura, culturas para produção de fibras e óleos, com a aplicação mecanizada, em sulcos ou covas, seguidas de incorporação.

Tabela 5: Valores limite de concentração de patógenos em lamas (*Adaptado CONAMA N° 375/2006*)

<b>Tipo de lodo</b>	<b>Concentração de patógenos</b>
	Coliformes Termotolerantes <10 <sup>3</sup> Número Mais Provável / g de Sólidos Totais
<b>A</b>	Ovos viáveis de helmintes < 0,25 ovo / g de Sólidos Totais
	<i>Salmonella</i> ausência em 10 g de Sólidos Totais
	Vírus <0,25 Unidade Formadora de Placa ou Unidade Formadora de Foco / g de Sólidos Totais
<b>B</b>	Coliformes Termotolerantes <10 <sup>6</sup> Número Mais Provável / g de Sólidos Totais
	Ovos viáveis de helmintos <10 ovos / g de Sólidos Totais

Na Tabela 6, são apresentadas as diferentes metodologias que devem ser adotadas para as análises dos lodos. Por fim, no Anexo VIII da Resolução fica estipulado um modelo de elaboração para um projeto agronómico que deve ser elaborado por profissional habilitado visando a aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado em área agrícola, observando os critérios e procedimentos estabelecidos na norma.

Tabela 6: Normas de referência para a análise às lamas (Adaptado CONAMA N° 375/2006)

Parâmetros	Normas	Parâmetros	Normas
As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn ou substâncias orgânicas	U.S. EPA - United State Environment Protection Agency. SW-846. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical Chemical Methods.	Salmonella:	US Environmental Protection Agency. Environmental Regulations and Technology - Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge (Including Domestic Septage). Under 40 CFR Part 503. Appendix F: Sample Preparation for fecal coliform test and Salmonella sp Analysis, p. 137, EPA/625/R-92/013, 2003. <a href="http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs">www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs</a>
pH, matéria orgânica, P, Ca, K, Mg, Na, acidez potencial (H+Al), soma de bases (S), capacidade de troca catiônica e porcentagem de saturação em bases	RAIJ, B. van; GHEYI, H.R.; BATAGLIA, O.C. Determinação da condutividade elétrica e de cátions solúveis em extratos aquosos de solos. In Raij, B. van; Andrade, J.C.; Cantarella, H.; Quaggio, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001, p. 277-284.  Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1997, 212 p.	Ovos viáveis de helmintos:	US Environmental Protection Agency. Environmental Regulations and Technology - Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge (Including Domestic Septage). Under 40 CFR Part 503. Appendix I -Test Method for Detecting, Enumerating, and Determining the Viability of Ascaris Ova in Sludge, p. 166, EPA/625/R-92/013, 2003. <a href="http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs">www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs</a>
Carbono orgânico, N total, N Kjeldahl, N amoniacal, N nitrato/nitrito, P total, K total, Ca total, Mg total, S total, Na total, e Sólidos voláteis e totais	BIGHAM, J.M. Methods of Soils Analysis. Part 3. Chemical Methods. Madison, WI. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Book Series n° 5, 1996.  NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E., 1996. In: Bigham, J.M., p. 961-1010.  KURO, S, 1996. In: Bigham, J.M., p. 869-919.  BREMNER, J.M., 1996. In: Bigham, J.M., p. 1085-1121.  MULVANEY, R.L., 1996. In: Bigham, J.M., p. 1123-1200.  APHA - American Public Health Association; AWWA - American Water Works Association & WPCF - Water Pollution Control Federation, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. Washington, DC.	Coliformes termotolerantes	US Environmental Protection Agency. Environmental Regulations and Technology - Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge (Including Domestic Septage). Under 40 CFR Part 503. Appendix F: Sample Preparation for fecal coliform test and Salmonella sp Analysis, p. 137, EPA/625/R-92/013, 2003. <a href="http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs">www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs</a>  CETESB. Coliformes fecais - Determinação em amostras de água pela técnica de tubos múltiplos com meio A1 - Método de ensaio. Norma Técnica CETESB L5-406, 1992, 20 p.

### 5.3 Comparação entre legislação

Para fins didáticos será realizado uma comparação entre o enquadramento legal português e brasileiro, com o objetivo de verificar aspectos positivos e negativos de cada uma de seus regulamentos. Na Tabela 7 pode ser visualizado as diferenças entre os valores limites de metais pesados entre Portugal e Brasil.

Tabela 7: Valores limites de metais pesados (*Adaptado do Decreto-Lei 276/2009 e CONAMA N° 375/2006*).

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor limite PT (mg/kg de matéria seca)</b>	<b>Valor limite BR (mg/kg de matéria seca)</b>
Arsénio	-	41
Bário	-	1300
Cádmio	20	39
Chumbo	750	300
Cobre	1000	1500
Crómio	1000	1000
Mercúrio	16	17
Molibdénio	-	50
Níquel	300	420
Selénio	-	100
Zinco	2500	2800

A legislação brasileira apesar de possuir uma maior quantidade de parâmetros a serem seguidos não possui as mesmas restrições como Portugal. No entanto, um ponto importante de ser citado é que entre todos os compostos, o único que se destaca pela alta diferença de valor entre os países é o chumbo, que no Brasil apresenta o valor limite de 300 mg/kg de matéria seca, enquanto na legislação portuguesa este valor é de 750 mg/kg. O chumbo é reconhecido mundialmente como um problema ambiental e de saúde pública. A exposição a longo prazo deste metal pesado pode causar disfunções neurológicas incluindo deficiências intelectuais em crianças, Alzheimer e Parkinson (Hart et al., 2022).

Em relação à concentração de microrganismos patogénicos, evidencia-se que no Brasil, existe uma maior preocupação quanto ao controlo bacteriológico e viral, além da verificação da presença de ovos viáveis de helmintas.

Sobre os coliformes termotolerantes, sabe-se que a sua presença está diretamente relacionada com a contaminação fecal. Geralmente, a maior parte dos géneros bacterianos do grupo de coliformes como a *Escherichia*, *Klebsiella* e *Serratia* são parte da família Enterobacteriaceae (Martin et al., 2016). Enquanto o Decreto-Lei n.º 276/2009 somente estabelece limites para *Escherichia coli*, na Resolução CONAMA é exigido que quaisquer coliformes termotolerantes devem ser inferiores a 1000 células/g de matéria fresca.

No mesmo contexto, a legislação em Portugal não estabelece limitações para ovos de helmintas, enquanto a legislação brasileira requer uma quantidade inferior a 0,25 ovo por grama de sólidos totais. Essa diferença entre as legislações pode ser explicada pela complexidade técnica envolvida na detecção desses microrganismos, uma vez que podem ser difíceis de distinguir de outras substâncias na amostra. Além disso, ovos de diferentes espécies podem ser muito semelhantes em aparência, tornando desafiador determinar as espécies específicas presentes sem a realização de testes adicionais. Essas dificuldades técnicas podem contribuir para a ausência de exigência de análise de ovos de helmintas nos padrões europeus (Martin et al., 2016).

Por fim, ainda na Resolução CONAMA, fica definido que os vírus entéricos devem ser inferiores a 0,25 Unidade Formadora de Placa (UFC)/ g de sólidos totais. Os vírus entéricos são uma das grandes causas de morbidade e mortalidade principalmente de crianças em países em desenvolvimento. Estudos demonstraram que infecções virais podem ter efeitos a longo prazo na saúde do hospedeiro (Lockhart et al., 2022). Mininni et al. (2015) reconhece que os patógenos virais têm um nível diferente de persistência no ambiente em comparação com outros tipos de patógenos. Assim, confiar apenas em indicadores bacterianos pode não refletir com precisão a redução de vírus no processamento da lama. Portanto, a inexistência de parâmetros relativos a esse indicador é uma problemática que deve ser revisada pela Comissão Europeia.

Quanto às metodologias utilizadas para as análises, é importante destacar que, Portugal segue as normas europeias ou padrões internacionais como a ISO, enquanto o Brasil utiliza na maior parte dos casos, métodos da Environmental Protection Agency (EPA), dos Estados Unidos da América. Além disso, também utiliza métodos aplicados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

## 6. Material e Métodos

### 6.1. Caracterização das ETAR's

No presente trabalho foram utilizadas lamas provenientes de 5 Estações de Tratamento de Águas Residuais, localizadas na região Norte de Portugal (Figura 6), designadamente as ETAR de Gelfa (concelho de Caminha, distrito de Viana do Castelo), Viana do Castelo (concelho de Viana do Castelo, distrito de Viana do Castelo), Ponte da Baía (concelho de Amarante, distrito do Porto), Paço de Sousa (concelho de Penafiel, distrito do Porto) e Bragança (concelho de Bragança, distrito de Bragança). As lamas foram disponibilizadas pela empresa Águas do Norte, grupo Águas de Portugal.

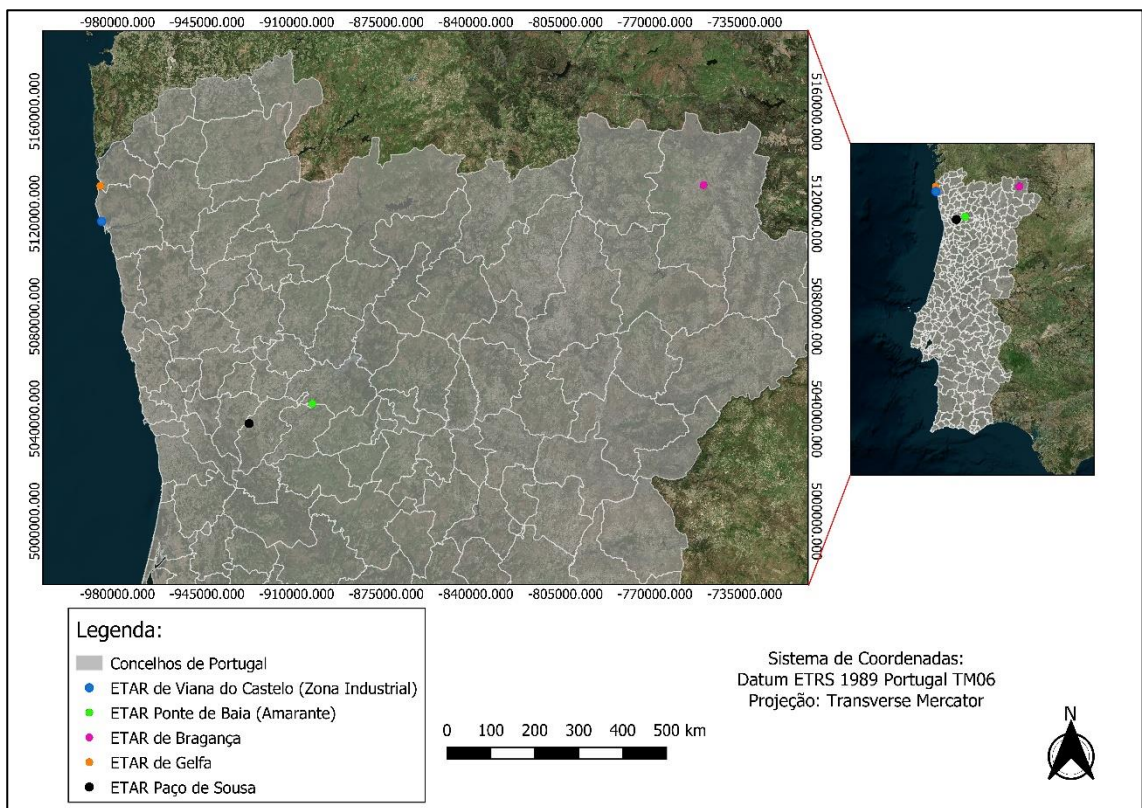


Figura 6: Localização das 5 ETAR's no Norte de Portugal (*Adaptado Google Earth*).

A ETAR de Gelfa, localizada no concelho de Caminha, abrange as freguesias de Âncora, Cristelo, Moledo, Vila Praia de Âncora, Vile e Riba de Âncora, totalizando uma população servida de 8593 habitantes. O sistema integra 141 km de coletores separativos de água residual doméstica e 27 km de coletores para águas residuais pluviais, sendo que todos eles funcionam por ação gravítica (Câmara Municipal de Caminha, 2022). A produção de lamas de Gelfa é de aproximadamente 541 toneladas/ano, ou seja, aproximadamente 45 toneladas/mês. Os tratamentos realizados na linha líquida são por lamas ativas em arejamento

prolongado. Já a linha sólida passa por espessamento e desidratação mecânica. As principais características observadas nas lamas desidratadas no final do processo são: um material sólido que possui em sua composição 80% de humidade, 75% de matéria volátil e as lamas apresentaram algum odor.

A ETAR de Viana do Castelo está localizada na freguesia de Vila Nova de Anha, no concelho de Viana do Castelo. Possui uma capacidade de operação equivalente a aproximadamente 7848 m<sup>3</sup>/dia, contando com tratamento preliminar, primário e secundário das águas residuais (Pereira, 2010). Em relação à produção de lamas, foi observada uma grande quantidade produzida por ano, de 1267 toneladas, cerca de 105 toneladas /mês. A linha líquida das lamas é composta por decantação primária e lamas ativas com carga média. Depois, na parte sólida, é feita a digestão a frio e desidratação mecânica, o que resulta em um material sólido com 80% da humidade e material volátil de 75%, sem apresentação de mau cheiro significativo.

A ETAR de Ponte de Baia, localizada no concelho de Amarante, foi inaugurada em 2014. Atualmente, essa estação atende as demandas das freguesias dos concelhos de Amarante, Felgueiras (zona da Lixa) e Celorico de Basto. Tem como capacidade de operação um caudal médio total de 6834 m<sup>3</sup>/dia e está dimensionada para tratar efluentes de aproximadamente 45000 habitantes até 2033 (Lusa, 2014). Esta ETAR apresenta uma produção de lamas de 1563 toneladas/ano, ou seja, praticamente 130 toneladas/mês. Conta com uma linha líquida com decantação primária e lamas ativas de média carga. Na linha sólida, o tratamento é feito por espessamento, digestão a quente em torno de 35°C e desidratação mecânica. O produto final possui como característica uma lama com 80% de humidade e matéria volátil de 75%, sem presença de cheiros significativos.

A ETAR de Paço de Sousa, localizada no concelho de Penafiel, serve aos municípios de Lousada, Paredes e Penafiel. Está dimensionada para tratar 10700 m<sup>3</sup>/dia de águas residuais domésticas, servindo uma população em média de 65 mil habitantes. Atualmente possui uma produção de lamas de aproximadamente 1775 toneladas/ ano, ou 147 toneladas/mês. O tratamento de águas residuais consiste em um sistema de tratamento biológico por lamas ativas operando em regime de arejamento convencional com quatro reatores biológicos do tipo SBR (Sequencing Batch Reactors), no qual o arejamento é realizado por difusores de bolha fina. Para o tratamento das lamas são usadas técnicas de espessamento, digestão anaeróbia a quente em torno de 35°C e desidratação mecânica. A característica final da lama é a de um material sólido com 80% de humidade, 75% de matéria volátil e presença de odor pouco significativa (Simdouro, 2022b). É importante salientar que essa ETAR utiliza a digestão anaeróbia com

recuperação energética do biogás. Assim, em 2021 obteve um novo recorde de capacidade de autossuficiência energética, com uma média mensal de 89,50%. Dessa forma, por vários dias, o custo energético da estação foi negativo, obtendo uma redução significativa do custo global energético da ETAR (Simdouro, 2022a).

A ETAR de Bragança está localizada na cidade de Bragança e possui capacidade de tratamento para cerca de 60 mil habitantes (Ecoserviços, 2022). Durante a sua operação na linha da fase líquida, todos os efluentes passam por procedimentos de gradagem, desareador/desengordurador, decantador primário e tratamento biológico nas lamas ativas de média carga com nitrificação e desnitrificação. Além disso, os efluentes tratados são reutilizados durante o circuito de lavagem de equipamentos e rega de espaços verdes. Esta ETAR é a menor do presente estudo, com uma geração de lamas de 389 toneladas/ano, sendo aproximadamente 32 toneladas/mês, onde possui uma linha líquida com decantação primária seguida de lamas ativas de média carga. Na linha sólida, os processos envolvem a digestão anaeróbia aquecida e desidratação em filtros de bandas (Câmara Municipal de Bragança, 2015).

## 6.2. Amostragem

Neste estudo, para além das lamas originais, as lamas analisadas foram sujeitas a diferentes dosagens de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>, na etapa de estabilização das lamas. Como referido no capítulo 3.3, a utilização de diferentes dosagens está relacionada com a quantidade de lama gerada e características específicas no processo de tratamento das águas residuárias. Sendo assim, a caracterização das lamas de cada estação deve ser realizada para identificar se os produtos finais estão sendo tratados adequadamente perante a legislação vigente.

Neste estudo, foram usadas lamas de cinco ETARs: Gelfa, Viana do Castelo, Ponte de Baía, Paço de Sousa e Bragança. As quatro primeiras foram tratadas com cinco concentrações diferentes de óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), de 10% a 50%. As lamas da última ETAR não foram tratadas. Cada tratamento e cada amostra original foram feitos em triplicata. Assim, o número total de amostras foi de 135, sendo 33 de cada ETAR tratada e 3 da ETAR não tratada. A Figura 7 ilustra o fluxograma dos tratamentos aplicados nas lamas.

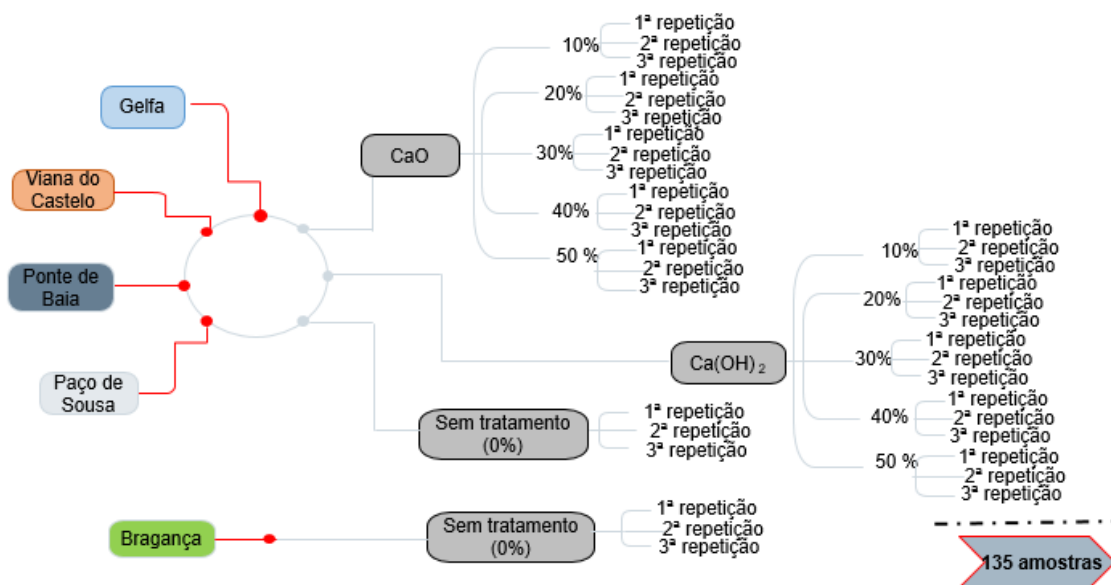


Figura 7: Fluxograma dos tratamentos aplicados às lamas.

### 6.3. Determinações

A empresa Águas do Norte foi a responsável pela aplicação dos tratamentos de higienização das lamas (aplicação de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> em diferentes doses), e pelo seu transporte até ao IPB logo após a adição dos produtos. Ao chegar ao IPB, todas as lamas, incluindo as de Bragança, foram armazenadas por 7 dias em local coberto e fechado para posteriormente serem congeladas para preservação de suas propriedades microbiológicas. Este período de 7 dias antes do processo de congelação teve como objetivo aguardar algum efeito das doses dos dois produtos aplicados nas lamas, no que respeita à sua higienização.

De acordo com o Decreto-Lei nº 276/2009, no seu Anexo II relativo à análise de lamas, os parâmetros analíticos às lamas destinadas à utilização agrícola dividem-se em três grupos:

- Parâmetros agronómicos, que implicam a determinação de matéria seca, matéria orgânica, pH, azoto total (N), azoto nítrico e amoniacal, os teores totais de fósforo (P), potássio (K) cálcio (Ca) e magnésio (Mg);
- Determinação de metais pesados que incluem cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), crómio (Cr) e mercúrio (Hg);
- Microrganismos patogénicos - *Salmonella* spp., *Escherichia coli*.

Os teores de azoto nítrico e amoniacal não foram determinados por serem muitas as determinações para o espaço de tempo para a tese. O mercúrio (Hg) também não foi determinado neste trabalho por não ser um elemento rotinado no Laboratório de Solos e, também, por falta de insumos para esta análise. Tanto as análises químicas quanto as

microbiológicas foram realizadas três repetições. O pH do material original foi determinado pela empresa que forneceu as lamas.

### 6.3.1. Análises Químicas

#### 6.3.1.1. Determinação do teor de humidade e do teor de matéria orgânica

A determinação do teor de humidade é feita através do método gravimétrico e ocorre da seguinte forma: a amostra é pesada, e em seguida levada a uma estufa onde permanece por um período de 48 h exposta a uma temperatura de 105 °C. Ao findar este período, pesa-se novamente a amostra. Desta forma, é possível identificar a percentagem de humidade presente na lama. Esta determinação é feita de acordo com a norma EN 12880.

Posteriormente, esta lama seca, com o peso seco registado, é levada a uma mufla com temperatura de 450°C por um período de 5 h. Após este tempo, o calor terá incinerado toda a matéria orgânica, restando apenas o material mineral (cinzas) presente na amostra. Assim, com a diferença de massa antes e depois da mufla, é possível quantificar a matéria orgânica presente na amostra (Norma EN 12879).

Para o cálculo de matéria orgânica deve-se levar em conta a seguinte fórmula:

$$\%M.O.= \frac{\text{Peso da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C} - \text{Peso das cinzas a } 450^{\circ}\text{C} \times 100}{\text{Peso da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C}}$$

#### 6.3.1.2. Determinação do azoto - Método Kjeldahl

Nesta determinação são seguidos os procedimentos da norma EN 13342. Foi pesado 1 grama de amostra em papel vegetal. A amostra foi transferida para tubos de digestão e adicionadas 2 pastilhas de catalisadores Kjeldahl seguidos da adição de 15 mL de ácido sulfúrico 95-97%. Os tubos foram colocados num digestor a uma temperatura de 420°C, por 1h20min. Depois desse período, a amostra encontrava-se toda digerida e a solução tornou-se esbranquiçada.

No fim do tempo de digestão, os tubos foram retirados do digestor e colocados em uma unidade analisadora Kjeltec TM 8400 FOSS para análise posterior. Foi adicionado hidróxido de sódio às amostras, resultando na formação de amônia, que foi levada pela corrente de vapor e titulada com ácido clorídrico para uma solução de ácido bórico com indicadores.

#### 6.3.1.3. Determinação do boro

Esta não é uma análise obrigatória para as lamas. No entanto, sendo o boro um elemento muito importante na nutrição vegetal, também se procedeu à sua determinação. Para isso foi pesado 1 g da lama seca e moída para um cadinho de porcelana. Adicionou-se em seguida 0,100 g de CaO sólido finamente moído. Depois misturou-se cuidadosamente até que nenhuma partícula de CaO ficasse visível. Após a pesagem, o cadinho foi levado para a mufla aquecida a 500°C por uma hora e meia. Esperou-se arrefecer os cadinhos e adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico. A mistura foi agitada e deixada em repouso por um período de 30 minutos. Em seguida, filtrou-se a suspensão para tubos.

Transferiu-se uma alíquota de 1 mL da amostra dos tubos filtrados para tubos de polietileno. Depois foi adicionado 2 mL de uma solução tampão e 2 mL de azometina-H, um reagente de desenvolvimento de cor. Os tubos foram agitados e aguardado o tempo de 30 minutos antes da leitura em um espectrofotômetro a 420 nm (Keren, 1996).

#### 6.3.1.4. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, zinco, manganês, níquel, chumbo, crômio e cádmio.

As lamas foram moídas para remoção de materiais grosseiros. Em seguida foram pesados 0,25 g das amostras e colocadas em tubos de digestão. Adicionou-se 10 ml de ácido nítrico em todos os tubos que foram fechados e digeridos em um microondas MARSXpress. Após a digestão, o líquido foi transferido para um tubo de 50 ml e o volume completado com água desionizada. Para a determinação do fósforo, a solução foi diluída, dela retirada 1 mL ao qual foram adicionados 4,0 ml de uma solução de desenvolvimento de cor à base de molibdato de amônio azul com ácido ascórbico. Após 35 minutos de desenvolvimento de cor, a absorbância foi lida em um comprimento de onda de 882 nm, usando um espectrofotômetro, seguindo o método descrito por Walinga et al. (1989).

Os teores de potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, zinco, manganês, níquel, chumbo, crômio e cádmio foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento PYE Unicam PU 9100X. Estas determinações seguiram de perto a norma EN 13346.

### 6.3.2 Análise Microbiológica

As análises microbiológicas efetuadas às lamas de ETAR consistiram na quantificação de *Escherichia coli*, que deve ser inferior a  $10^3$  UFC/g de matéria fresca e na ausência de *Salmonella* em 50 g de material original para serem utilizadas na valorização agrícola, dando cumprimento ao exigido pelo Decreto/Lei 276/2009. Esses parâmetros são essenciais para garantir que a lama seja segura para uso agrícola e não represente um risco à saúde pública ou ao meio ambiente.

#### 6.3.2.1. Preparação da amostra

A preparação da suspensão inicial e diluições decimais foram feitas de acordo com as instruções da norma ISO 6887-1 (2017). Assim, pesaram-se 50g de cada amostra (em condições de assepsia) que foram colocadas em frascos com 450 mL de água peptonada tamponada e homogeneizadas, de modo a obter a suspensão inicial (1:10). Como referido anteriormente, os microrganismos pesquisados foram a *Escherichia coli* e a *Salmonella* spp..

#### 6.3.2.2. Enumeração de *Escherichia coli*

A quantificação de *Escherichia coli* foi feita através das orientações definidas na norma ISO 16649-2, (2001). Assim, após a realização das diluições decimais (até a diluição  $10^{-5}$ ), procedeu-se à transferência de 1 mL de cada diluição para placas de Petri estéreis (duas placas por diluição). Em seguida adicionou-se aproximadamente 15 mL de meio de cultura Tryptone Bile X-Glucuronide (TBX) (Firilabo), a uma temperatura de 44°C a 47°C, incorporando cuidadosamente o inóculo com o meio de cultura. Após a solidificação do meio, as placas foram incubadas em posição invertida numa estufa a 44 °C por 18 h a 24 h. No final deste período foi feita a contagem de colónias típicas de *Escherichia coli* β-glucuronidase positiva, que consistem em colónias com uma coloração azul, conforme pode ser visualizada na Figura 8.

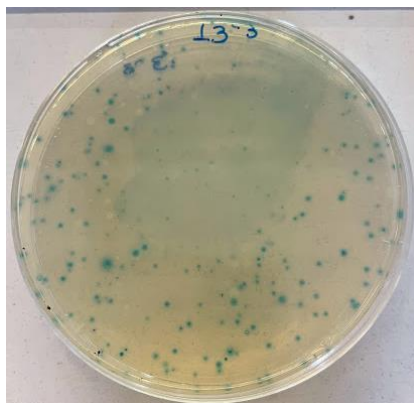


Figura 8: Placa com colónias típicas de *Escherichia coli*.

O cálculo realizado para contagem das colónias teve em consideração a seguinte fórmula:

$$N = \frac{\sum \alpha}{V(n_1 + 0,1n_2)d}$$

$\sum \alpha$ : soma das unidades formadoras de colónias (UFC) contadas em todas as placas selecionadas de duas diluições sucessivas, das quais pelo menos uma contém no mínimo de 15 UFC azuis;

$n_1$ : nº de placas selecionadas com colónias da 1ª diluição;

V: volume do inóculo, em mililitros, aplicado em cada placa;

$n_2$ : nº de placas selecionadas com colónias da 2ª diluição;

d: diluição a partir da qual se obtiveram as primeiras contagens.

#### 6.3.2.3. Detecção de *Salmonella* spp.

A deteção de *Salmonella* foi realizada de acordo com a norma ISO 6579 (2002). Assim, os frascos correspondentes à suspensão inicial, isto é, contendo 50 g de amostra e 450 mL de água peptonada tamponada, após homogeneização, foram incubados a uma temperatura de 34°C a 38°C por 18h. No final do período de incubação transferiu-se 0,1 mL de amostra para placas contendo meio de cultura Modified Semi-Solid Rappaport-Vassiliadis (MSRV) e, em seguida, incubaram-se as placas, sem inverter, a temperatura de 41,5°C por 24h. No final do período de incubação as placas que apresentaram zonas esbranquiçadas foram consideradas suspeitas (Figura 9). Já as placas que não apresentaram essa característica foram reincubadas novamente por mais 24h e depois avaliadas.

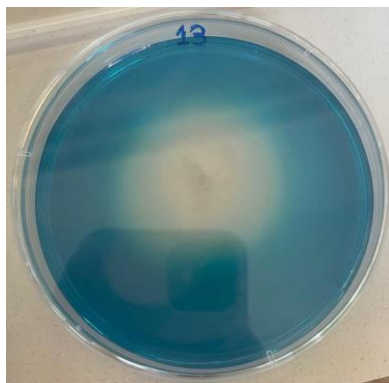


Figura 9: Meio MSRV com cultura suspeita.

As culturas suspeitas foram inoculadas pelo método de estriamento para os meios Xilose Lisina Desoxicolato agar (XLD) e Salmonella-Shigella agar (SS) e incubadas em posição invertida a uma temperatura média de 37°C durante 24h. No meio XLD, são consideradas colónias típicas de *Salmonella* as que apresentam centro negro e uma zona envolvente ligeiramente transparente avermelhada, devido à mudança de cor do indicador (Figura 10). Em SS, as colónias típicas são incolores com centro negro e o meio envolvente pode tornar-se amarelo-acastanhado (Figura 10).



Figura 10: Colónias típicas de *Salmonella* em Meio SS (direita) e XLD (esquerda).

Após a identificação das colónias suspeitas foi feito o isolamento em meio Agar Nutritivo de modo a obter culturas puras. Posteriormente procedeu-se à identificação dos isolados utilizando-se, para o efeito, o sistema Enterosystem 18R (Liofilchem®) seguindo-se as instruções do fabricante. Este sistema possui 18 poços contendo substratos bioquímicos desidratados permitindo a identificação de enterobactérias Gram-negativas e oxidase negativas. O teste da oxidase realizou-se através da inoculação dos isolados em papel de filtro e posterior adição de uma gota do reagente dihidrocloro tetrametil-parafenildiamina-HCl. No caso da isolado ser oxidase negativo não ocorre mudança de cor.

Após a confirmação que a bactéria é Gram-negativa e oxidase negativa, o sistema Enterosystem 18R é inoculado com a suspensão do microrganismo a ser examinado e incubado a  $36\pm 1^\circ\text{C}$  por 12-18-24 horas.

A combinação de reações positivas e negativas no final do período de incubação (Figura 11) permite determinar um código numérico que por sua vez torna possível a identificação da bactéria examinada usando o ENTEROSYSTEM 18R Code Book (ref. 71710), (Anexo I).



Figura 11: Placa com cores das reações da amostra.

		GROUP 1		GROUP 2		GROUP 3		GROUP 4		GROUP 5		GROUP 6							
REACTIONS		1-ONPG	2-LDC	3-ODC	4-ADC	5-PD	6-CIT	7-UR	8-H <sub>2</sub> S	9-MLN	10-VP	11-IND	12-GLU	13-MAN	14-INO	15-SOR	16-SAC	17-ARA	18-RAF
POSITIVE TEST		Yellow	Red	Red	Red	Brown	Blue	Pink	Black	Green	Red	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
NEGATIVE TEST		White	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green

Figura 12: Tabela de relação das cores e reações.

#### 6.4. Análise estatística dos resultados

O Software JMP® versão 11 foi usado para a análise dos dados. Os resultados foram apresentados como média e desvio padrão. Após verificar a normalidade dos dados (teste de Shapiro-Wilk) e a homogeneidade das variâncias (teste de Levene) efetuou-se a análise de variância (ANOVA) para avaliar a existência de diferenças significativas entre tratamentos. Os dados das análises microbiológicas foram expressos em base logarítmica para realizar cálculos estatísticos e assim aproximá-los de uma distribuição normal. As diferenças significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ) foram determinadas recorrendo ao teste de Tukey HSD. Por fim, também

foi feita a Análise de Componentes Principais (PCA), que é uma técnica estatística multivariada utilizada para analisar inter-relações entre as variáveis.

## 7 Resultados e Discussão

Conforme Finkler et al (2018), uma planta necessita de alguns nutrientes específicos para o seu crescimento que são classificados em macronutrientes e micronutrientes. Entre os macronutrientes destacam-se: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), azoto (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) que são moléculas essenciais para a formação de moléculas orgânicas e estruturação geral das plantas. Já os micronutrientes incluem o cloro (Cl), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), entre outros. Estes compostos exercem função reguladora de processos metabólicos e na atividade enzimática, por isso são necessários em quantidades menores.

A caracterização das lamas é importante porque avalia a qualidade e o potencial fertilizante de aplicação das lamas no solo, auxiliando na determinação de constituintes, além de permitir a investigação da presença de poluentes como metais pesados e microrganismos patogênicos (Romanos et al., 2019).

### 7.1 Resultados das análises químicas

#### 7.1.1. Amostras iniciais (sem tratamento)

Embora vários tipos de lama tenham altos níveis de matéria orgânica e azoto total, sua eficácia como fertilizante depende de vários fatores. Isso inclui a quantidade aplicada, a relação C:N, os requisitos de azoto da cultura, as condições ambientais e o tipo e preparo do solo (Pedra & Castel-Branco, 2018). Em geral, uma relação C:N menor é mais favorável ao crescimento das plantas, pois indica uma maior disponibilidade de azoto em relação ao carbono. Se essa razão for muito alta (superior a 30), pode levar à falta de biodisponibilidade de azoto para as plantas. Isso acontece porque os microrganismos utilizam a reserva do solo para decompor a matéria orgânica e quando não há muita biodisponibilidade desse composto, as plantas acabam por absorver menos, impactando diretamente em seu crescimento (Gonçalves, 2005; Xu et al., 2019).

Os gráficos da Figura 13 apresentam as médias e desvio-padrão das cinco ETAR's nas lamas iniciais, ou seja, nas lamas que não foram submetidos tratamentos de calagem, referente a concentração de carbono, C:N, fósforo, potássio, magnésio, cálcio e boro.

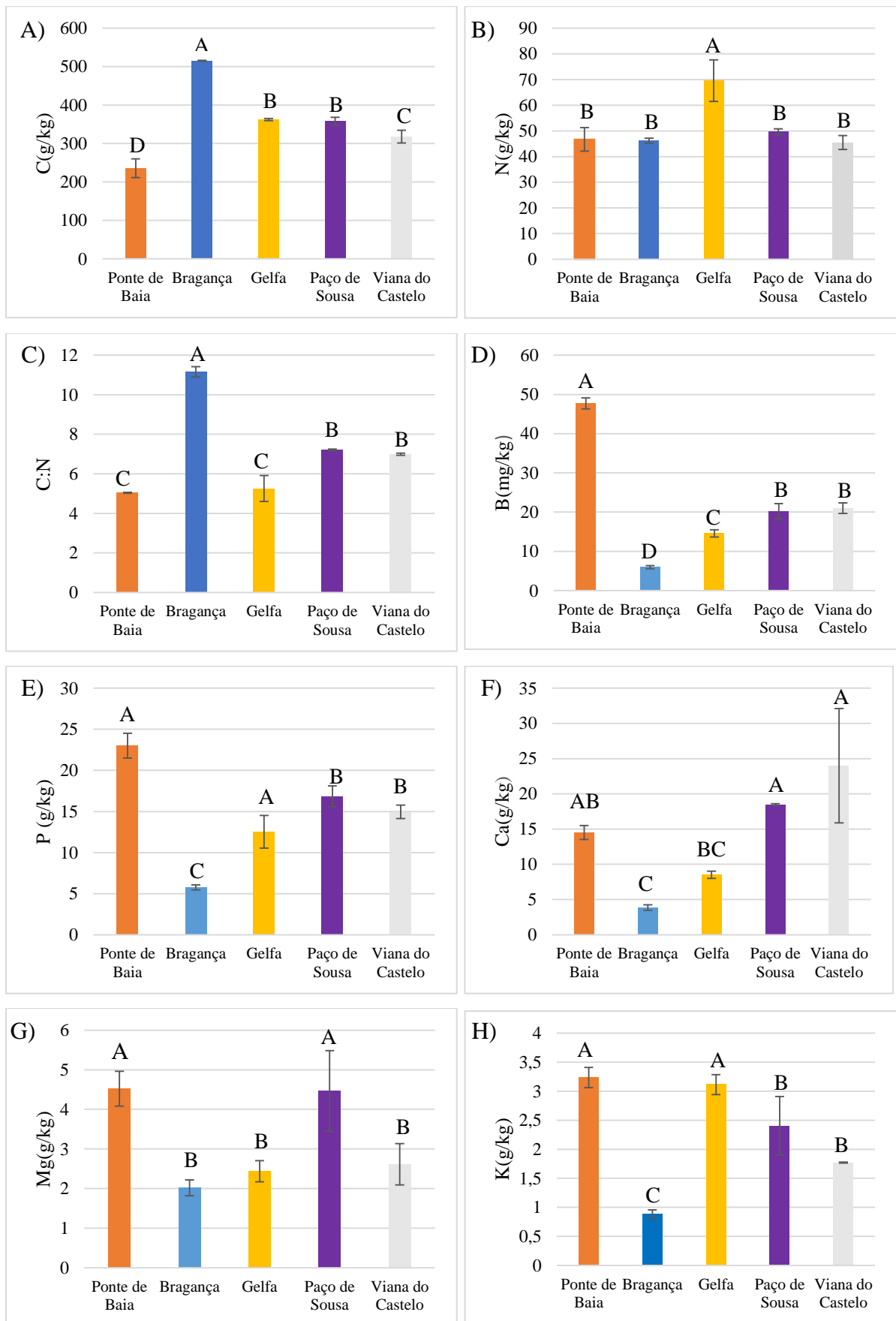


Figura 13: Concentrações de diferentes nutrientes nas amostras sem tratamento das cinco ETAR's.  
 \* Letras diferentes indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Em relação ao carbono, foi a lama da estação de Bragança a que apresentou o maior valor ( $515,4 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Ponte da Baia o menor valor ( $235,6 \text{ g kg}^{-1}$ ) (Figura 13 A)). No que respeita ao azoto, a estação de Gelfa apresentou um valor elevado ( $69,6 \text{ g kg}^{-1}$ ), o que torna esta lama potencialmente valiosa do ponto de vista agronómico, já que a falta deste elemento é fortemente limitante da produção vegetal. Este valor foi significativamente mais elevado que o das restantes estações que apresentaram valores a variar entre  $45,5$  e  $49,6 \text{ g kg}^{-1}$  (Figura 13 B). Mesmo assim, estes valores são quase o dobro do teor de um composto orgânico do mercado autorizado para a agricultura biológica (Nutrimais, em média com  $27,6 \text{ g kg}^{-1}$ ). De qualquer forma a concentração de N nas amostras de lama analisadas está de acordo com os valores para estes produtos apresentados no anexo IX do Despacho n.º 1230/2018, documento relativo ao Código das Boas Práticas Agrícolas em vigor em Portugal.

Juntamente com Ponte da Baia, Gelfa produziu lamas com valores C:N mais baixos, indiciando lamas com elevado potencial de mineralização (Figura 13 C). Viana do Castelo e Paço de Sousa apresentaram percentagens intermédias de carbono ( $318,0$  e  $358,1 \text{ g kg}^{-1}$ ) e altos teores de azoto ( $45,4$  e  $49,6 \text{ g kg}^{-1}$ ). Assim, suas relações de C:N foram de  $6,99$  e  $7,21$  respetivamente, indicando que podem se decompor de forma semelhante. Já em Bragança foi observada elevada concentração de carbono ( $515,4 \text{ g kg}^{-1}$ ) e azoto ( $46,2 \text{ g kg}^{-1}$ ), e um quociente C:N de  $11,16$ , evidenciando uma decomposição e mineralização possivelmente mais baixa em relação as outras ETAR's. De qualquer forma todas as estações possuem valores de C:N inferiores a  $15$ , o que significa que todas se mineralizam facilmente, desde que as condições ambientais sejam favoráveis à atividade microbiana (Weil & Brady, 2017).

É importante destacar que tanto altas como baixas taxas de relação C:N no solo podem apresentar desafios. Baixos teores de C:N acarretam no acúmulo e possível lixiviação de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) no solo, representando uma ameaça à qualidade das águas subterrâneas. Por outro lado, altos valores de C:N podem limitar a liberação de azoto para as plantas e favorecer a imobilização do azoto pelos microorganismos do solo (Yang et al., 2023). No caso específico de Bragança, embora tenha sido observada uma ligeira diferença nos valores de relação C:N em comparação com outras estações, isso não significa que essa lama não possa ser utilizada na valorização agrícola. Desde que a lama seja submetida a tratamento adequado e estabilizada de acordo com as normas e legislações vigentes, ela pode ser uma opção viável e ambientalmente sustentável. Além de conter diversos nutrientes valiosos que podem enriquecer o solo, a lama também contribui para o crescimento saudável das plantas (Markowicz et al., 2021).

Outras questões ambientais associadas à reciclagem de lama na agricultura além das preocupações como o potencial de lixiviação de nutrientes incluem a liberação de emissões de gases de efeito estufa. Isso porque a aplicação de fertilizantes nitrogenados no solo pode contribuir para a volatilização de N na forma de amônia para a atmosfera, contribuindo para a intensificação do aquecimento global (Przydatek & Wota, 2020).

Para minimizar os efeitos negativos da volatilização, é fundamental adotar técnicas adequadas que incluem a incorporação mecânica dos fertilizantes no solo, o que reduz a exposição dessas substâncias à atmosfera. Além disso, também é recomendado aplicar esses compostos sob baixas condições de temperatura e humidade, pois isso diminui a taxa de volatilização (Barth, 2009; Duarte, 2007).

A figura 13 D) mostra a variação dos teores de boro, com as lamas de Ponte da Baía apresentando o valor médio significativamente superior das restantes lamas ( $47,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e as de Bragança com a menor média ( $5,95 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estatisticamente, somente Paço de Sousa e Viana do Castelo tiveram médias semelhantes, sendo elas  $20,21 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $21,03 \text{ mg kg}^{-1}$  respetivamente. Em relação à Gelfa, esta apresentou uma concentração de  $14,57 \text{ mg kg}^{-1}$ . O valor médio das cinco ETAR's é de  $23 \text{ mg kg}^{-1}$ , um valor também normal considerando o Despacho nº 1230/2018.

O fósforo é um composto essencial que promove a atividade microbiana, além de desempenhar um papel fundamental em vários processos biológicos como a fotossíntese, fixação de azoto, floração e frutificação das plantas (Weil & Brady, 2017). Todavia, em excesso pode causar problemas ambientais, como a eutrofização de corpos d'água (Tirado & Allsopp, 2012). Na Figura 13 E) pode visualizar-se que todas as ETAR's apresentaram diferentes concentrações de fósforo, sendo Ponte de Baía  $23,0 \text{ g kg}^{-1}$ , Paço de Sousa  $16,8 \text{ g kg}^{-1}$ , Viana do Castelo  $14,9 \text{ g kg}^{-1}$ , Gelfa  $12,5 \text{ g kg}^{-1}$  e Bragança com a menor concentração, sendo de  $5,77 \text{ g kg}^{-1}$ . Estes valores significam um potencial de fertilizante considerável, já que são 2 a 3 vezes superiores aos compostos orgânicos do mercado autorizados para agricultura biológica. A título de exemplo, um destes compostos do mercado (Nutrimais) contém cerca de  $5 \text{ g kg}^{-1}$ .

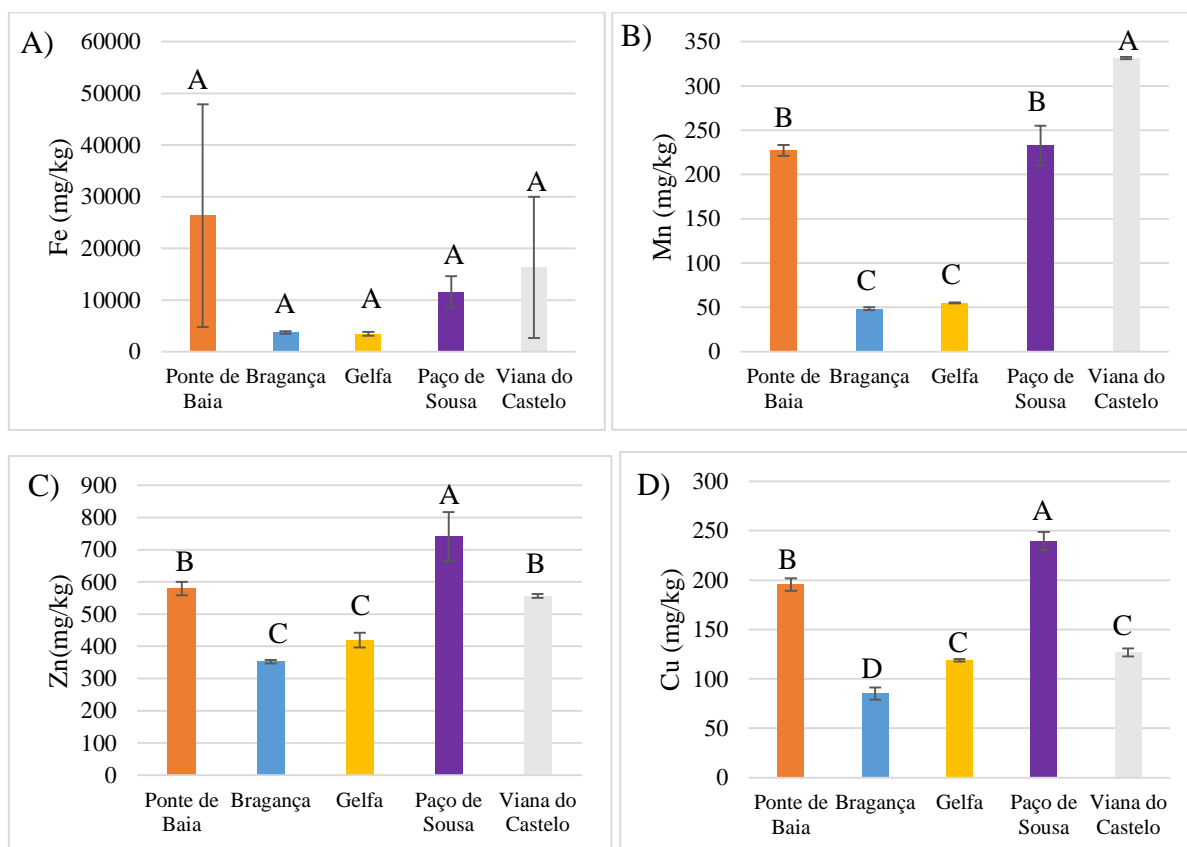
Oliveira (2009) relatou que lamas primárias provenientes da indústria do papel e celulose são caracterizadas por altos níveis de matéria orgânica e cálcio, enquanto os níveis de azoto, fósforo e magnésio são comparativamente mais baixos.

O cálcio apresentou grande variação entre as ETAR's. Na Figura 13 F) nota-se que Viana do Castelo obteve resultados muito superiores ( $23,98 \text{ g kg}^{-1}$ ) especialmente em relação a Bragança ( $3,85 \text{ g kg}^{-1}$ ). Para o magnésio (Figura 13 G), é visualizado uma proximidade de

valores entre Ponte de Baia ( $4,52 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Paço de Sousa ( $4,46 \text{ g kg}^{-1}$ ). No entanto novamente Bragança ( $2,02 \text{ g kg}^{-1}$ ) é a ETAR que possui a menor concentração de Mg na lama produzida.

No grupo dos macronutrientes, o potássio é o que se apresenta com menor concentração. Ponte da Baia e Gelfa apresentaram-se com os maiores valores (acima de  $3 \text{ g kg}^{-1}$ ) (Figura 13 H) e Bragança com o menor valor. Este facto deve estar relacionado com a solubilidade deste elemento na água, que sai em grande quantidade quando esta é retirada da lama. Relativamente aos nutrientes presentes em outros compostos orgânicos do mercado, este é o elemento menos concentrado.

Quanto aos teores dos metais pesados encontrados nas lamas, estes estão descritos nos gráficos da Figura 14. O ferro e o manganês não fazem parte da lista dos metais com valores máximos admissíveis no Decreto-Lei 276/2009. São normalmente metais muito presentes nos solos por serem constituintes do seu material originário, entrando por isso com facilidade nas várias partes dos ecossistemas. No que respeita ao ferro, os valores elevados de desvio padrão não permitiram identificar diferenças significativas entre ETAR's (Figura 14 A).



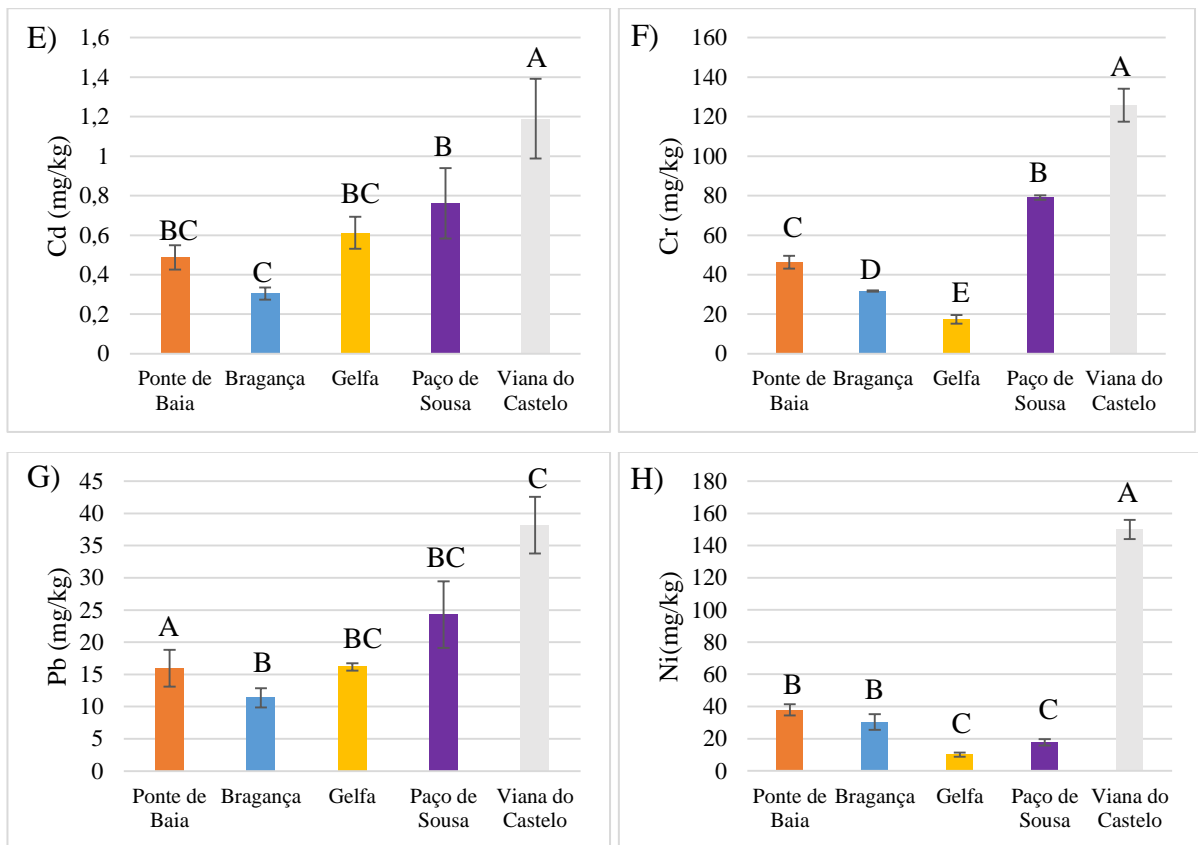


Figura 14: Concentrações de diferentes metais nas amostras sem tratamento das cinco ETAR's.  
 \* Letras diferentes indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Já o manganês apresentou o valor médio mais elevado na ETAR de Viana do Castelo (331 mg kg<sup>-1</sup>), seguida de Paços de Sousa e Ponte da Baia. Bragança e Gelfa tiveram os valores significativamente mais baixos (cerca de 50 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 14 B).

No que respeita aos metais que figuram no Decreto-Lei 276/2009. Em geral, houve uma predominância de valores mais altos na ETAR de Viana do Castelo e mais baixos em Bragança. Isso porque ETAR's de áreas com maior densidade populacional, de serviços, atividades industriais e agrícolas, como é o caso de Viana do Castelo, tornam-se mais suscetíveis a produzirem águas residuais contaminadas com maior quantidade de poluentes. Além disso, as ETAR's municipais costumam combinar efluentes industriais com domésticos, tornando as lamas um material com uma vasta gama de compostos (Ibarbalz et al., 2013). Analisando os resultados dos metais individualmente, de acordo com o Decreto-Lei 276/2009, o zinco possui o maior limite legal estabelecido pelo Decreto-Lei, com valor de 2500 mg/kg. As lamas apresentaram uma variação de entre 352,30 mg/kg (Bragança) e 741,12 mg/kg (Paço de Sousa) (Figura 14 C). De acordo com a afirmação de Pedra et al., (2007), níveis consideráveis de zinco presentes na lama podem representar um perigo ambiental devido à sua alta biodisponibilidade. Isso significa que o zinco pode ser facilmente absorvido pelas plantas e outros organismos, o que pode levar à fitotoxicidade (toxicidade para as plantas) e contaminação do meio ambiente. No entanto, os teores registados nas diferentes lamas estão significativamente abaixo desse máximo legal admissível.

No caso do cobre, os resultados variaram de 85,17 mg/kg (Bragança) a 239,52 mg/kg (Paço de Sousa) (Figura 14 D), mas assim como o cádmio (Figura 14 E), também são valores bastante abaixo do valor máximo legal (1000 mg/kg).

No que respeita ao cádmio, a maior concentração encontrada foi na lama de Viana do Castelo (1,18 mg/kg), ainda assim com um valor muito inferior ao limite máximo permitido pela legislação (20 mg/kg). O crómio apresentou oscilações entre as ETAR's, sendo o resultado mais elevado de 125,71 mg kg<sup>-1</sup> em Viana do Castelo e o menor 17,42 mg/kg em Gelfa.

Apesar do crómio ser um elemento importante para o crescimento das plantas, muitas vezes usado como suplemento alimentar, em altas concentrações pode se tornar tóxico (Coelho et al., 2019). De acordo com a legislação em vigor, o máximo admissível é de 1000 mg kg<sup>-1</sup>.

Em relação ao chumbo, este elemento também apresentou uma oscilação muito grande entre as ETAR's, sendo que o valor máximo encontrado foi em Viana do Castelo (38,172 mg/kg) e o mínimo em Bragança (11,368 mg/kg) (Figura 14 G). Para o níquel (Figura 14 H), apesar de Viana do Castelo ter apresentado teores significativamente mais elevados que as

demais ETAR's (149,92 mg/kg), ainda assim, e à semelhança do chumbo e demais metais, esta quantidade encontra-se abaixo do limite máximo admissível, de 300 mg kg<sup>-1</sup>.

Apesar dos valores abaixo dos limites máximos legais admissíveis, a aplicação das lamas aos solos deverá ser regulamente monitorizada já que, conforme Gonçalves (2005), mercúrio, cádmio e chumbo são os metais mais perigosos, sendo sua toxicidade evidente mesmo em concentrações extremamente baixas.

Estudos mostraram diferentes padrões de acúmulo de metais pesados no tecido foliar das plantas com o aumento de aplicações de lama no solo. Esses padrões podem incluir respostas negativas, positivas ou ausência de resposta ao aumento dos teores de metais no solo. (Coelho et al., 2019). Oliveira (1995) descreveu em seus experimentos que a adição de lamas no solo promoveu um aumento da concentração dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn, somente quando a dose aplicada é maior ou equivalente a 150 mg/ha.

O aumento da solubilidade e da biodisponibilidade de metais pesados no solo pode causar fitotoxicidade às plantas, contaminação da cadeia alimentar e poluição das águas superficiais e subterrâneas (Paganini et al., 2004). Experimentos realizados por Bertoncini & Mattiazzo (1999), avaliaram a lixiviação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em colunas de solo tratadas com lamas proveniente de uma ETAR no Rio de Janeiro e os resultados mostraram que houve aumento nos teores desses metais no solo e na água percolada após a aplicação da lama. Os metais mais lixiviados foram o Cd e o Zn, seguidos pelo Cu e pelo Ni. O Pb e o Cr apresentaram baixa mobilidade no solo.

Tendo em vista esses estudos e outros presentes na literatura, pode-se afirmar que, embora as lamas tenham vários benefícios em melhorar as características químicas do solo, atributos agromorfológicos e o rendimento das culturas em várias espécies, é crucial conduzir uma triagem rigorosa para metais pesados (Nunes et al., 2021). Apesar de todos os resultados do presente estudo estarem dentro dos limites legais estabelecidos no Decreto-Lei 276/2009, deve-se manter um constante monitoramento desses parâmetros para garantir a segurança da saúde humana. De qualquer forma é preciso considerar que a biodisponibilidade dos metais para as culturas depende muito do tipo de solo e de suas características, nomeadamente o pH, conforme se pode verificar no Decreto-Lei já referido.

#### 7.1.2. Diferentes tratamentos (doses de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>)

A cal é utilizada amplamente no tratamento das águas residuais devido aos seus inúmeros benefícios que compreendem a capacidade de condicionar todos os tipos de lama,

precipitar metais tóxicos, destruir agentes patogénicos, reduzir a demanda bioquímica/biológica de oxigénio, suspender sólidos e eliminar odores desagradáveis. Como explicado no capítulo 3.3, existem duas formas de aplicação da cal: a cal viva (virgem) – CaO, e a cal apagada ou hidratada - Ca(OH)<sub>2</sub> (Comissão Europeia, 1999). A escolha entre as duas depende das necessidades e condições específicas do processo de tratamento de lama na ETAR e da própria experiência dos operadores das ETAR's.

Nas Tabelas 8, 9, 10 e 11 são mostrados os resultados referentes a caracterização elementar das lamas para elementos geralmente classificados como nutrientes C, N, P, K, Ca, Mg e B sob os diferentes tratamentos com óxido de cálcio e hidróxido de cálcio.

Tabela 8: Resultados nutrientes encontrados nas lamias de Ponte de Baía submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Ponte de Baía						
	C	N	P	K	Ca	Mg	B
	-----g kg <sup>-1</sup> -----						
Sem tratamento	235,66±24,32 <sup>D</sup>	46,73±4,57 <sup>A</sup>	23,01±1,50 <sup>A</sup>	3,23±0,17 <sup>A</sup>	14,51±1,00 <sup>D</sup>	4,52±0,43 <sup>AB</sup>	47,700±1,40 <sup>A</sup>
CaO - 10%	249,49±12,72 <sup>CD</sup>	26,52±4,18 <sup>CDE</sup>	16,60±0,45 <sup>BC</sup>	2,53±0,003 <sup>B</sup>	51,86±5,98 <sup>C</sup>	3,90±0,47 <sup>BCD</sup>	22,400±0,89 <sup>D</sup>
CaO - 20%	276,22±15,43 <sup>BCD</sup>	29,10±5,69 <sup>CD</sup>	15,91±0,89 <sup>BC</sup>	2,22±0,04 <sup>BC</sup>	126,44±13,10 <sup>AB</sup>	3,96±0,36 <sup>BCD</sup>	20,280±1,75 <sup>DE</sup>
CaO - 30%	242,57±9,16 <sup>CD</sup>	34,65±0,35 <sup>BC</sup>	18,02±0,26 <sup>B</sup>	2,38±0,03 <sup>BC</sup>	116,92±2,16 <sup>B</sup>	4,42±0,26 <sup>AB</sup>	25,296±1,35 <sup>CD</sup>
CaO - 40%	260,79±7,61 <sup>CD</sup>	20,92±0,12 <sup>DE</sup>	12,10±0,31 <sup>D</sup>	1,67±0,07 <sup>DE</sup>	133,62±15,31 <sup>AB</sup>	3,28±0,17 <sup>DE</sup>	15,070±0,33 <sup>E</sup>
CaO - 50%	317,81±15,17 <sup>AB</sup>	30,04±2,55 <sup>C</sup>	16,17±0,36 <sup>BC</sup>	2,44±0,06 <sup>B</sup>	154,59±17,10 <sup>A</sup>	4,14±0,17 <sup>ABCD</sup>	20,020±0,79 <sup>DE</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	282,68±23,11 <sup>BC</sup>	46,40±2,30 <sup>A</sup>	24,03±1,10 <sup>A</sup>	3,59±0,18 <sup>A</sup>	52,34±0,02 <sup>C</sup>	5,06±0,16 <sup>A</sup>	39,106±4,64 <sup>B</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	329,67± 11,10 <sup>A</sup>	28,22±1,12 <sup>CDE</sup>	15,15±0,10 <sup>C</sup>	2,03±0,20 <sup>CD</sup>	50,21±2,86 <sup>C</sup>	3,43±0,16 <sup>CDE</sup>	22,500±3,07 <sup>D</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	345,53±13,74 <sup>A</sup>	30,61±3,29 <sup>BC</sup>	17,45±0,37 <sup>BC</sup>	2,52±0,07 <sup>B</sup>	62,71±18,28 <sup>C</sup>	4,28±0,28 <sup>ABC</sup>	29,266±1,02 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	246,65±12,32 <sup>CD</sup>	20,19±0,30 <sup>E</sup>	11,12±0,695 <sup>D</sup>	1,37±0,13 <sup>E</sup>	72,31±7,38 <sup>C</sup>	2,82±0,36 <sup>E</sup>	14,230±2,15 <sup>E</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	277,05±6,69 <sup>BCD</sup>	39,13±1,93 <sup>AB</sup>	16,77±1,31 <sup>BC</sup>	2,52±0,17 <sup>B</sup>	137,09±8,73 <sup>AB</sup>	4,72±0,55 <sup>AB</sup>	24,316±1,61 <sup>CD</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 9: Resultados de nutrientes encontrados nas lamias de Viana do Castelo submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Viana do Castelo						
	C	N	P	K	Ca	Mg	B
	-----g kg <sup>-1</sup> -----						mg kg <sup>-1</sup>
Sem tratamento	318,00±16,60 <sup>A</sup>	45,48±2,72 <sup>A</sup>	14,96±0,81 <sup>A</sup>	1,77±0,008 <sup>A</sup>	23,98±8,11 <sup>E</sup>	2,61±0,52 <sup>A</sup>	21,030±1,340 <sup>AB</sup>
CaO - 10%	313,01±28,14 <sup>A</sup>	37,19±0,61 <sup>BC</sup>	14,77±1,76 <sup>AB</sup>	1,44±0,08 <sup>BCD</sup>	76,34±10,60 <sup>DE</sup>	2,15±0,19 <sup>A</sup>	22,256±2,635 <sup>A</sup>
CaO - 20%	363,06±13,71 <sup>A</sup>	36,89±0,51 <sup>BC</sup>	12,21±0,75 <sup>ABCD</sup>	1,39±0,01 <sup>BCD</sup>	129,40±29,21 <sup>ABCD</sup>	2,17±0,24 <sup>A</sup>	16,030±2,130 <sup>BC</sup>
CaO - 30%	337,86±26,82 <sup>A</sup>	30,66±1,24 <sup>EF</sup>	10,59±0,76 <sup>D</sup>	1,32±0,04 <sup>D</sup>	155,04±21,73 <sup>ABC</sup>	2,72±0,40 <sup>A</sup>	15,610±1,650 <sup>BC</sup>
CaO - 40%	330,27±21,86 <sup>A</sup>	30,03±1,06 <sup>EF</sup>	9,76±0,50 <sup>D</sup>	1,34±0,0002 <sup>CD</sup>	175,55±37,28 <sup>AB</sup>	2,60±0,33 <sup>A</sup>	15,250±2,460 <sup>BC</sup>
CaO - 50%	335,93±5,24 <sup>A</sup>	28,04±0,04 <sup>F</sup>	9,86±0,41 <sup>D</sup>	1,32±0,008 <sup>D</sup>	191,10±35,59 <sup>A</sup>	2,75±0,29 <sup>A</sup>	12,526±1,425 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	341,00±25,59 <sup>A</sup>	35,98±1,82 <sup>CD</sup>	14,30±0,69 <sup>AB</sup>	1,57±0,03 <sup>ABC</sup>	73,45±5,44 <sup>DE</sup>	2,37±0,18 <sup>A</sup>	23,650±3,440 <sup>A</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	244,16±9,02 <sup>B</sup>	39,49±0,91 <sup>B</sup>	13,77±0,98 <sup>ABC</sup>	1,30±0,22 <sup>D</sup>	93,03±6,01 <sup>CD</sup>	2,34±0,60 <sup>A</sup>	16,340±0,040 <sup>BC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	221,18±8,62 <sup>B</sup>	35,93±0,56 <sup>CD</sup>	11,88±1,56 <sup>BCD</sup>	1,58±0,02 <sup>AB</sup>	114,44±13,57 <sup>BCD</sup>	2,74±0,61 <sup>A</sup>	14,636±1,905 <sup>BC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	329,45±9,98 <sup>A</sup>	32,77±0,37 <sup>DE</sup>	11,26±1,21 <sup>CD</sup>	1,33±0,07 <sup>D</sup>	153,48±22,96 <sup>ABC</sup>	2,98±0,54 <sup>A</sup>	14,606±2,135 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	324,16±0,98 <sup>A</sup>	32,00±0,59 <sup>E</sup>	11,97±0,49 <sup>BCD</sup>	1,30±0,04 <sup>D</sup>	163,77±21,32 <sup>AB</sup>	2,94±0,45 <sup>A</sup>	14,126±0,095 <sup>C</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 10: Resultados dos nutrientes encontrados nas lamias de Paço de Sousa submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Paço de Sousa						
	C	N	P	K	Ca	Mg	B
	g kg <sup>-1</sup>						mg kg <sup>-1</sup>
Sem tratamento	358,13±10,28 <sup>BC</sup>	49,64±1,14 <sup>A</sup>	16,84±1,28 <sup>A</sup>	2,40±0,50 <sup>A</sup>	18,49±0,12 <sup>F</sup>	4,46±1,02 <sup>A</sup>	20,216±1,95 <sup>ABC</sup>
CaO - 10%	337,35±7,94 <sup>CD</sup>	36,07±5,42 <sup>DE</sup>	13,86±1,48 <sup>ABCD</sup>	2,10±0,10 <sup>ABC</sup>	95,18±1,86 <sup>CDE</sup>	4,16±0,62 <sup>A</sup>	13,826±1,29 <sup>BC</sup>
CaO - 20%	362,16±3,95 <sup>AB</sup>	40,99±0,89 <sup>BCDE</sup>	13,93±0,51 <sup>ABCD</sup>	1,86±0,35 <sup>ABC</sup>	88,46±3,00 <sup>DE</sup>	4,15±1,05 <sup>A</sup>	19,656±4,26 <sup>ABC</sup>
CaO - 30%	398,20±10,00 <sup>AB</sup>	38,97±1,07 <sup>CDE</sup>	13,56±0,91 <sup>ABCD</sup>	2,17±0,003 <sup>AB</sup>	108,82±11,98 <sup>CDE</sup>	4,60±0,51 <sup>A</sup>	18,426±2,64 <sup>ABC</sup>
CaO - 40%	405,62±25,02 <sup>AB</sup>	34,56±4,36 <sup>E</sup>	11,27±1,30 <sup>DE</sup>	1,89±0,08 <sup>ABC</sup>	156,32±7,75 <sup>B</sup>	4,45±0,57 <sup>A</sup>	13,270±3,34 <sup>BC</sup>
CaO - 50%	452,64±45,33 <sup>A</sup>	26,28±2,91 <sup>F</sup>	12,18±0,77 <sup>CDE</sup>	1,59±0,01 <sup>BC</sup>	134,24±14,44 <sup>BC</sup>	3,77±0,77 <sup>A</sup>	12,720±3,05 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	241,89±9,01 <sup>F</sup>	46,21±0,11 <sup>ABC</sup>	15,60±1,15 <sup>AB</sup>	2,12±0,18 <sup>ABC</sup>	83,97±13,743 <sup>E</sup>	4,31±0,57 <sup>A</sup>	20,340±3,06 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	274,41±1,99 <sup>EF</sup>	44,52±1,28 <sup>ABC</sup>	14,31±1,71 <sup>ABCD</sup>	2,05±0,14 <sup>ABC</sup>	133,19±35,00 <sup>BCD</sup>	4,34±0,64 <sup>A</sup>	16,970±1,84 <sup>ABC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	317,00±28,18 <sup>CDE</sup>	43,16±1,06 <sup>ABCD</sup>	13,18±1,56 <sup>BCD</sup>	2,12±0,09 <sup>ABC</sup>	136,93±27,79 <sup>BC</sup>	4,81±0,67 <sup>A</sup>	18,826±0,17 <sup>ABC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	426,88±1,35 <sup>A</sup>	48,22±0,08 <sup>AB</sup>	15,07±0,29 <sup>ABC</sup>	1,94±0,38 <sup>ABC</sup>	68,78±6,70 <sup>E</sup>	4,37±0,78 <sup>A</sup>	21,580±2,54 <sup>A</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	291,61±10,130 <sup>DEF</sup>	36,68±2,18 <sup>DE</sup>	9,18±0,54 <sup>E</sup>	1,44±0,08 <sup>C</sup>	203,16±0,31 <sup>A</sup>	4,17±0,55 <sup>A</sup>	14,020±1,88 <sup>ABC</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 11: Resultados dos nutrientes encontrados nas lamias de Gelfa submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Gelfa							
	C	N	P	K	Ca	Mg	B	
	g kg <sup>-1</sup>							mg kg <sup>-1</sup>
Sem tratamento	362,50±2,83 <sup>A</sup>	69,60±8,10 <sup>A</sup>	12,53±1,99 <sup>BC</sup>	3,11±0,17 <sup>A</sup>	8,50±0,51 <sup>F</sup>	2,43±0,26 <sup>ABC</sup>	14,576±0,935 <sup>A</sup>	
CaO - 10%	249,11±0,82 <sup>C</sup>	52,35± 2,24 <sup>BCD</sup>	17,43±1,41 <sup>A</sup>	2,16±0,29 <sup>BCD</sup>	51,14±3,56 <sup>E</sup>	2,43±0,26 <sup>ABC</sup>	7,790±1,1800 <sup>BC</sup>	
CaO - 20%	336,19±11,16 <sup>AB</sup>	56,59±0,90 <sup>BC</sup>	16,51±2,14 <sup>A</sup>	2,31±0,09 <sup>ABC</sup>	105,01±7,49 <sup>C</sup>	2,77±0,18 <sup>AB</sup>	6,266±2,905 <sup>BC</sup>	
CaO - 30%	371,80±1,67 <sup>A</sup>	47,20±2,99 <sup>CDE</sup>	15,56±0,95 <sup>AB</sup>	2,49±0,08 <sup>AB</sup>	120,133±7,95 <sup>BC</sup>	2,60±0,11 <sup>AB</sup>	4,286±2,165 <sup>C</sup>	
CaO - 40%	252,43±24,07 <sup>C</sup>	35,62±2,18 <sup>FG</sup>	9,04±0,74 <sup>CDE</sup>	1,65±0,07 <sup>CD</sup>	124,55±7,04 <sup>BC</sup>	2,38±0,19 <sup>ABC</sup>	5,260±2,030 <sup>C</sup>	
CaO - 50%	268,66±1,04 <sup>BC</sup>	45,64±1,36 <sup>DE</sup>	10,45±0,13 <sup>CD</sup>	2,08±0,09 <sup>BCD</sup>	174,96±20,73 <sup>A</sup>	3,13±0,42 <sup>A</sup>	7,150±1,170 <sup>BC</sup>	
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	384,53±33,27 <sup>A</sup>	58,75±1,15 <sup>B</sup>	11,09±0,39 <sup>CD</sup>	2,18±0,05 <sup>BC</sup>	52,33±0,11 <sup>E</sup>	2,67±0,47 <sup>AB</sup>	10,810±1,270 <sup>AB</sup>	
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	369,03±12,79 <sup>A</sup>	56,71±3,19 <sup>B</sup>	8,76±0,72 <sup>CDE</sup>	1,95±0,11 <sup>BCD</sup>	77,98±10,16 <sup>D</sup>	2,67±0,29 <sup>AB</sup>	5,260±1,450 <sup>C</sup>	
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	323,38±57,98 <sup>ABC</sup>	37,80±3,40 <sup>EF</sup>	5,85±0,53 <sup>E</sup>	1,58±0,03 <sup>CD</sup>	74,86±6,59 <sup>DE</sup>	2,04±0,26 <sup>BC</sup>	3,960±1,580 <sup>C</sup>	
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	349,32±29,52 <sup>A</sup>	26,32±2,07 <sup>G</sup>	5,81±1,81 <sup>E</sup>	1,33±0,04 <sup>D</sup>	73,34±0,81 <sup>DE</sup>	1,76±0,25 <sup>C</sup>	3,446±1,775 <sup>C</sup>	
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	309,03±42,64 <sup>ABC</sup>	41,25±1,05 <sup>EF</sup>	7,78±1,78 <sup>DE</sup>	2,60±0,84 <sup>AB</sup>	140,00±9,29 <sup>B</sup>	2,97±0,16 <sup>A</sup>	4,156±1,965 <sup>C</sup>	

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Para ser considerado um fertilizante de qualidade, a lama deve conter níveis significativos de matéria orgânica, azoto e fósforo (Gonçalves, 2005). Na União Europeia, a Itália é o único país que estabelece valores mínimos para a matéria orgânica (>20% da matéria seca (MS)), azoto total (>1,5% da MS), e fósforo total (>0,4% da MS) nas lamas. Outros países, como a Suécia e a Letónia, determinam limites máximos anuais para a aplicação de azoto e/ou fósforo no solo (Collivignarelli et al., 2019). No que respeita aos valores de matéria seca das diferentes lamas, e de acordo com os dados relativos a estas amostras fornecidos pela empresa Águas do Norte, foram de 19% para a ETAR de Gelfa, 19,4% para a ETAR de Ponte da Baia, 21% para a ETAR de Viana do Castelo, 24,8% para a ETAR de Paço de Sousa e 22,4 % para a ETAR de Bragança. No que respeita ao N e P, estes nutrientes estão em concentrações significativas, permitindo atribuir uma designação de “fertilizante”.

Em relação aos resultados associados aos tratamentos e por nutrientes, a ETAR de Bragança permanece fora da análise, pois esta lama não levou nenhum tratamento.

Os resultados do carbono apresentaram variações entre ETAR's em função do tipo de produto usado. Assim, considerando o conjunto de dados, de uma forma geral, a adição de CaO está associada aos maiores valores de C nas ETAR's de Viana do Castelo e Paço de Sousa. Ponte da Baia e Gelfa têm valores de C mais elevados com a adição de Ca(OH)<sub>2</sub>. Ao que se observa, os sedimentos destas lamas têm diferentes reações perante estes produtos. Apesar das diferenças significativas entre as doses, não foi possível verificar uma tendência para o conjunto das doses de cada produto. Por exemplo, Paço de Sousa teve o seu valor mais alto com 50% de CaO (452,64 g kg<sup>-1</sup>). Viana do Castelo apresentou praticamente a mesma tendência nos tratamentos utilizando óxido de cálcio, porém seu resultado mais alto foi em 20% (363,06 g kg<sup>-1</sup>). Em Gelfa a dosagem com maior concentração de carbono foi com hidróxido 10% (384,5 g kg<sup>-1</sup>) enquanto Ponte de Baia foi com hidróxido 30% (345,53 g kg<sup>-1</sup>).

No que se refere ao azoto, os valores mais elevados estão sempre associados à lama sem tratamento. Assim, quer o CaO, quer o Ca(OH)<sub>2</sub> promovem, muito provavelmente, a perda de N por volatilização na forma de NH<sub>3</sub>, como reportado por Weil e Brady, 2017. Esta explicação é reforçada pelos menores valores de N associados às maiores doses de CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub>. Como foi já reportado anteriormente, Gelfa apresentou a maior concentração em relação as outras ETAR's nas amostras sem tratamento e essa maior concentração estendeu-se em quase todos os tratamentos com a cal, com exceção do Ca(OH)<sub>2</sub> 30% (37,80 g kg<sup>-1</sup>) e 40% (26,32 g kg<sup>-1</sup>). Gelfa e Ponte de Baia tiveram resultados de N mais elevados com hidróxido de cálcio a 10% (58,75 e 46,40% respetivamente) em comparação com dosagens mais altas. Em Paço de Sousa, o maior valor registrado foi em hidróxido de cálcio 40% (48,22

g kg<sup>-1</sup>), enquanto que em Viana do Castelo foi na dose de 20% de Ca(OH)<sub>2</sub> (39,49 g kg<sup>-1</sup>). Assim, pode se observar a falta de consistência nos resultados associados às doses dos produtos.

De forma geral, a volatilização de azoto é mais efetiva quando se usa óxido de cálcio, porque as reações químicas geram mais calor e elevam o pH da lama. Porém diversos estudos indicam que a volatilização desses compostos depende de vários factores como as características da lama e da cal, o tempo, temperatura, pH, alcalinidade da lama, presença de oxigénio e humidade (Li et al., 2023; Liu, 2018; Valderrama et al., 2013).

Há várias explicações possíveis para os diferentes resultados observados, como a interferência de outros compostos presentes na lama, a complexidade das reações químicas decorrentes da adição de cal e a sensibilidade das técnicas analíticas utilizadas. No entanto, um fator crucial que pode ter contribuído para as variações nos resultados das análises das lamas foi a variabilidade na consistência das amostras. Durante o processo de coleta e manuseio, foram observadas diferenças na textura das lamas, algumas sendo mais finas e outras mais agregadas. Isso significa que algumas amostras podem ter sido mais homogêneas em relação às outras. Essas variações na consistência podem resultar em super ou sub-representação dos compostos químicos na análise final.

Referente ao fósforo, o resultado mais relevante foi igualmente o maior valor associado à ausência de tratamentos. De um modo geral, nos tratamentos utilizando o Ca(OH)<sub>2</sub>, a disponibilidade de P diminui com o aumento das doses. Esta tendência é mais clara nas lamas de Viana do Castelo e nas de Paço de Sousa. Como exemplo, pode destacar-se que as doses 10% de hidróxido de cálcio foram as que estiveram associadas aos maiores teores em todas as ETAR's (Ponte de Baia -24,03 g kg<sup>-1</sup>, Gelfa- 11,09 g kg<sup>-1</sup>, Paço de Sousa- 15,60 g kg<sup>-1</sup>, Viana do Castelo-14,30 g kg<sup>-1</sup>), a seguir às lamas sem tratamentos. Já os tratamentos utilizando o óxido de cálcio, não tiveram resultados coerentes entre as ETAR's, sendo que as maiores doses em Gelfa (17,43 g kg<sup>-1</sup>) e Viana do Castelo (14,77 g kg<sup>-1</sup>) foram em 10%, enquanto Ponte de Baia foi em 30% (18,02 g kg<sup>-1</sup>) e Paço de Sousa em 20% (13,93 g kg<sup>-1</sup>).

A diminuição da quantidade de fósforo estará relacionada com o aumento de cálcio na amostra, elemento com um elevado potencial de imobilização de fósforo na forma de fosfatos de cálcio (Santos, 2015; Havlin et al., 2017). Este argumento é suportado pelo aumento de cálcio nas amostras com as doses, como se pode constatar nas tabelas 8, 9, 10 e 11. Alguma inconsistência nos resultados deve-se à heterogeneidade da mistura das doses de

CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> que conforme relatado anteriormente, não foi possível homogeneizar da mesma forma em todas as lamas.

Segundo estudos de Ferraz (2009), a utilização de diferentes tipos de lamas tratadas com variadas doses de óxido de cálcio tendem a elevar a reserva de cálcio em todos os componentes de um sistema solo-planta-serapilheira. Como as amostras foram tratadas com compostos de cálcio, é esperado que haja um aumento na concentração de cálcio nas amostras tratadas em comparação com a amostra sem tratamento. Nesse contexto, Ponte de Baia, Gelfa e Viana do Castelo obtiveram seus maiores resultados com óxido de cálcio a 50% (154,59 g kg<sup>-1</sup>, 174,96 g kg<sup>-1</sup> e 191,10 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Somente Paço de Sousa apresentou sua maior concentração de Ca com hidróxido de cálcio a 50% (203,16 g kg<sup>-1</sup>). Os resultados globais são coerentes com a maior concentração em cálcio no produto CaO relativamente a Ca(OH)<sub>2</sub>.

Nas tabelas 8, 9, 10 e 11 pode observar-se ainda alguma homogeneidade nos valores de potássio e magnésio em cada estação e associados às doses dos produtos adicionados. Esse é um resultado expectável já que estes elementos não sofrem volatilização e não são afetados pela composição dos produtos adicionados. As diferenças observadas deverão estar relacionadas com a heterogeneidade de algumas lamas.

O crescimento e o desenvolvimento das plantas requerem boro como um micronutriente indispensável, pois este elemento tem uma contribuição significativa em numerosos processos fisiológicos e metabólicos das plantas. Ele também é vital para facilitar a absorção e utilização de outros nutrientes essenciais, como azoto e cálcio (Brown et al., 2002). Assim como no fósforo, foi observado que os maiores valores de boro foram registados nas lamas sem tratamento, seguidas dos tratamentos com Ca(OH)<sub>2</sub> a 10%, com exceção de Paço de Sousa que teve seu melhor resultado na dosagem de 40% (21,58 mg kg<sup>-1</sup>). Isto revela, de um modo geral, uma diminuição na disponibilidade deste elemento em presença de cálcio, muito provavelmente pela formação de borato de cálcio (Santos, 2015; Havlin et al., 2017).

Em relação aos metais pesados das lamas nos diferentes tratamentos, estes estão descritos nas tabelas 12, 13, 14 e 15. Como resultados mais relevantes destacam-se os genericamente mais elevados valores nas lamas sem tratamento que já foram discutidos anteriormente. A adição de CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub> promove reações que conduzem ao aumento do pH das misturas e este fenómeno tem como consequência a precipitação destes metais na forma de hidróxidos (Alloway, 2013; Weil e Brady, 2017). Assim, estes tratamentos, para além da higienização e estabilização das lamas, possuem também a utilidade de reduzir a sua

biodisponibilidade, contribuindo para a redução da perigosidade destes subprodutos das ETAR's.

Tabela 12: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Ponte de Baía submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Ponte de Baía						
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio	Crômio	Chumbo	Níquel
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Sem tratamento	227,22±6,08 <sup>A</sup>	579,59±20,90 <sup>A</sup>	195,57±6,31 <sup>A</sup>	0,48±0,06 <sup>AB</sup>	46,30±3,18 <sup>A</sup>	15,95±2,86 <sup>A</sup>	37,88±3,50 <sup>A</sup>
CaO - 10%	175,15±3,52 <sup>BC</sup>	432,16±7,74 <sup>BC</sup>	151,20±0,71 <sup>B</sup>	0,34±0,00 <sup>AB</sup>	35,35±3,96 <sup>BC</sup>	12,17±0,60 <sup>BC</sup>	15,06±0,13 <sup>C</sup>
CaO - 20%	160,30±2,28 <sup>CD</sup>	415,31±7,52 <sup>C</sup>	138,63±6,02 <sup>BCD</sup>	0,38±0,06 <sup>AB</sup>	33,90±3,13 <sup>BC</sup>	9,42±0,37 <sup>CD</sup>	13,44±0,29 <sup>C</sup>
CaO - 30%	183,83±0,86 <sup>B</sup>	478,47±14,74 <sup>B</sup>	145,29±3,43 <sup>BCD</sup>	0,44±0,08 <sup>AB</sup>	39,58±6,95 <sup>AB</sup>	10,62±0,37 <sup>BCD</sup>	15,24±0,44 <sup>C</sup>
CaO - 40%	116,56±0,59 <sup>E</sup>	300,87±9,90 <sup>DE</sup>	92,51±1,36 <sup>E</sup>	0,28±0,04 <sup>B</sup>	28,63±0,29 <sup>CD</sup>	7,54±0,35 <sup>D</sup>	11,74±1,49 <sup>c</sup>
CaO - 50%	155,25±4,45 <sup>D</sup>	400,20±6,62 <sup>C</sup>	126,81±1,25 <sup>D</sup>	0,38±0,05 <sup>AB</sup>	34,76±3,28 <sup>BC</sup>	9,24±0,11 <sup>CD</sup>	30,11±14,08 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	219,64±8,47 <sup>A</sup>	550,55±37,34 <sup>A</sup>	189,73±8,13 <sup>A</sup>	0,53±0,05 <sup>A</sup>	47,87±0,36 <sup>A</sup>	17,24±0,60 <sup>A</sup>	23,76±2,45 <sup>BC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	146,45±0,39 <sup>D</sup>	326,55±16,83 <sup>D</sup>	131,03±1,43 <sup>CD</sup>	0,32±0,05 <sup>AB</sup>	30,38±0,18 <sup>CD</sup>	10,80±0,95 <sup>BCD</sup>	13,69±2,18 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	176,54±2,03 <sup>B</sup>	430,32±12,03 <sup>BC</sup>	149,10±1,12 <sup>BC</sup>	0,48±0,17 <sup>AB</sup>	41,30±3,21 <sup>AB</sup>	13,71±2,18 <sup>AB</sup>	20,18±3,66 <sup>BC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	113,35±6,86 <sup>E</sup>	253,06±18,67 <sup>E</sup>	95,96±7,93 <sup>E</sup>	0,27±0,01 <sup>B</sup>	23,43±0,26 <sup>D</sup>	7,88±0,44 <sup>D</sup>	10,64±0,64 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	160,49±10,23 <sup>CD</sup>	405,78±28,62 <sup>C</sup>	129,27±15,68 <sup>D</sup>	0,41±0,12 <sup>AB</sup>	34,02±0,75 <sup>BC</sup>	9,93±1,06 <sup>CD</sup>	17,26±3,63 <sup>BC</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 13: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Paço de Sousa submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Paço de Sousa						
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio	Crómio	Chumbo	Níquel
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Sem tratamento	232,66±22,57 <sup>A</sup>	741,12±76,20 <sup>A</sup>	239,52±9,17 <sup>A</sup>	0,76±0,17 <sup>A</sup>	79,03±1,13 <sup>A</sup>	24,26±5,17 <sup>A</sup>	17,72±1,97 <sup>AB</sup>
CaO - 10%	197,62±8,41 <sup>B</sup>	569,48±35,15 <sup>BCD</sup>	166,20±1,48 <sup>D</sup>	0,58±0,13 <sup>AB</sup>	53,32±16,93 <sup>AB</sup>	17,41±2,83 <sup>AB</sup>	16,19±2,92 <sup>ABC</sup>
CaO - 20%	196,79±2,91 <sup>B</sup>	562,97±74,02 <sup>BCD</sup>	200,71±12,74 <sup>BC</sup>	0,61±0,12 <sup>AB</sup>	47,27±9,51 <sup>B</sup>	15,80±1,11 <sup>AB</sup>	15,94±2,76 <sup>ABC</sup>
CaO - 30%	191,23±1,64 <sup>B</sup>	646,86±23,47 <sup>AB</sup>	208,71±10,52 <sup>B</sup>	0,60±0,11 <sup>AB</sup>	49,28±10,89 <sup>B</sup>	17,70±3,26 <sup>AB</sup>	14,02±0,03 <sup>ABC</sup>
CaO - 40%	159,69±6,28 <sup>CD</sup>	545,57±15,98 <sup>BCD</sup>	169,37±13,65 <sup>D</sup>	0,52±0,09 <sup>AB</sup>	46,72±11,23 <sup>B</sup>	13,66±4,66 <sup>B</sup>	12,04±1,56 <sup>BC</sup>
CaO - 50%	156,08±7,07 <sup>D</sup>	482,34±42,67 <sup>CD</sup>	174,37±4,79 <sup>CD</sup>	0,54±0,05 <sup>AB</sup>	46,04±6,57 <sup>B</sup>	14,18±2,11 <sup>B</sup>	11,21±0,63 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	195,62±11,19 <sup>B</sup>	576,28±48,83 <sup>BC</sup>	181,08±8,89 <sup>BCD</sup>	0,64±0,08 <sup>AB</sup>	46,28±10,13 <sup>B</sup>	16,22±0,72 <sup>AB</sup>	18,87±4,33 <sup>A</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	185,11±4,91 <sup>BC</sup>	563,89±28,19 <sup>BCD</sup>	178,75±6,55 <sup>BCD</sup>	0,62±0,09 <sup>AB</sup>	50,92±10,96 <sup>B</sup>	15,82±2,08 <sup>AB</sup>	17,86±0,67 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	182,46±5,64 <sup>BCD</sup>	593,98±18,92 <sup>BC</sup>	182,98±11,72 <sup>BCD</sup>	0,52±0,15 <sup>AB</sup>	59,11±10,54 <sup>AB</sup>	15,04±3,45 <sup>B</sup>	16,16±2,72 <sup>ABC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	198,43±8,15 <sup>B</sup>	594,06±84,91 <sup>BC</sup>	204,77±17,54 <sup>BC</sup>	0,63±0,09 <sup>AB</sup>	54,71±2,63 <sup>AB</sup>	17,20±0,44 <sup>AB</sup>	13,77±0,28 <sup>ABC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	125,08±5,21 <sup>E</sup>	428,95±6,99 <sup>D</sup>	116,05±8,40 <sup>E</sup>	0,40±0,04 <sup>B</sup>	43,44±1,49 <sup>B</sup>	11,28±3,32 <sup>B</sup>	11,82±0,89 <sup>BC</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 14: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamias de Viana do Castelo submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Viana do Castelo						
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio	Crómio	Chumbo	Níquel
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Sem tratamento	331,64±1,27 <sup>A</sup>	556,50±5,99 <sup>A</sup>	126,86±4,03 <sup>AB</sup>	1,18±0,20 <sup>A</sup>	125,71±8,32 <sup>A</sup>	38,17±4,39 <sup>A</sup>	149,92±5,95 <sup>A</sup>
CaO - 10%	354,97±34,11 <sup>A</sup>	533,00±19,21 <sup>AB</sup>	143,65±22,76 <sup>A</sup>	1,17±0,23 <sup>A</sup>	124,33±24,07 <sup>AB</sup>	35,71±5,19 <sup>AB</sup>	132,48±7,48 <sup>BC</sup>
CaO - 20%	251,27±7,15 <sup>BC</sup>	461,64±0,85 <sup>BCD</sup>	117,24±5,71 <sup>BCD</sup>	0,91±0,24 <sup>A</sup>	79,26±27,68 <sup>ABC</sup>	34,21±5,82 <sup>AB</sup>	129,51±5,51 <sup>BC</sup>
CaO - 30%	222,83±1,43 <sup>CD</sup>	423,71±0,12 <sup>CDE</sup>	98,38±2,08 <sup>CDE</sup>	0,79±0,14 <sup>A</sup>	74,61±8,04 <sup>C</sup>	18,92±8,32 <sup>B</sup>	111,15±3,83 <sup>DE</sup>
CaO - 40%	214,39±5,32 <sup>CD</sup>	376,84±18,30 <sup>E</sup>	94,56±2,36 <sup>DE</sup>	0,78±0,13 <sup>A</sup>	76,39±9,16 <sup>BC</sup>	19,13±9,38 <sup>AB</sup>	111,09±7,25 <sup>DE</sup>
CaO - 50%	207,28±6,41 <sup>D</sup>	398,53±0,83 <sup>DE</sup>	90,43±2,65 <sup>E</sup>	0,74±0,15 <sup>A</sup>	74,21±4,58 <sup>C</sup>	19,56±9,95 <sup>AB</sup>	101,03±3,77 <sup>E</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	331,15±4,93 <sup>A</sup>	551,05±31,76 <sup>A</sup>	125,23±3,74 <sup>AB</sup>	1,03±0,16 <sup>A</sup>	124,66±7,48 <sup>AB</sup>	35,79±1,15 <sup>AB</sup>	141,04±4,32 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	288,54±23,51 <sup>B</sup>	494,55±76,76 <sup>ABC</sup>	120,90±8,95 <sup>ABC</sup>	1,14±0,24 <sup>A</sup>	95,04±19,46 <sup>ABC</sup>	35,55±2,77 <sup>AB</sup>	134,14±0,24 <sup>ABC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	248,35±3,32 <sup>C</sup>	466,46±30,62 <sup>BCD</sup>	112,94±9,68 <sup>BCDE</sup>	0,95±0,19 <sup>A</sup>	76,72±26,50 <sup>ABC</sup>	29,52±2,05 <sup>AB</sup>	138,01±4,53 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	235,22±10,01 <sup>CD</sup>	438,85±17,00 <sup>CDE</sup>	90,39±6,16 <sup>E</sup>	0,85±0,19 <sup>A</sup>	76,42±16,99 <sup>BC</sup>	21,08±8,73 <sup>AB</sup>	107,42±8,74 <sup>DE</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	219,70±7,54 <sup>CD</sup>	416,49±14,72 <sup>CDE</sup>	101,52±6,48 <sup>BCDE</sup>	0,82±0,14 <sup>A</sup>	76,13±10,39 <sup>BC</sup>	19,20±6,59 <sup>AB</sup>	121,26±4,63 <sup>CD</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 15: Resultados dos metais pesados encontrados nas lamas de Gelfa submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamento	Gelfa						
	Manganês	Zinco	Cobre	Cádmio	Crômio	Chumbo	Níquel
Sem tratamento	54,97±0,55 <sup>B</sup>	419,58±23,07 <sup>A</sup>	118,79±1,41 <sup>A</sup>	0,61±0,08 <sup>A</sup>	17,42±2,19 <sup>AB</sup>	16,16±0,57 <sup>A</sup>	10,11±1,28 <sup>A</sup>
CaO - 10%	49,16±0,45 <sup>C</sup>	343,49±28,32 <sup>BCD</sup>	100,63±1,98 <sup>B</sup>	0,47±0,06 <sup>ABCD</sup>	13,75±0,81 <sup>BCDE</sup>	12,34±0,12 <sup>B</sup>	6,74±0,12 <sup>BC</sup>
CaO - 20%	45,27±0,87 <sup>DE</sup>	388,77±51,47 <sup>AB</sup>	87,06±8,96 <sup>C</sup>	0,48±0,02 <sup>ABC</sup>	16,38±1,25 <sup>ABC</sup>	12,13±0,82 <sup>BC</sup>	8,47±1,32 <sup>AB</sup>
CaO - 30%	40,86±1,14 <sup>F</sup>	282,57±13,31 <sup>DE</sup>	75,03±2,18 <sup>CD</sup>	0,37±0,05 <sup>BCDE</sup>	14,95±0,71 <sup>ABCD</sup>	10,23±1,03 <sup>BCDE</sup>	7,36±1,23 <sup>ABC</sup>
CaO - 40%	31,63±0,06 <sup>H</sup>	206,50±0,98 <sup>FG</sup>	50,93±2,49 <sup>F</sup>	0,30±0,07 <sup>DE</sup>	12,03±1,15 <sup>CDE</sup>	7,15±0,64 <sup>F</sup>	7,56±1,91 <sup>AB</sup>
CaO - 50%	43,19±0,52 <sup>EF</sup>	246,48±5,16 <sup>EF</sup>	66,10±3,04 <sup>DE</sup>	0,36±0,03 <sup>CDE</sup>	15,47±2,40 <sup>ABCD</sup>	7,53±1,53 <sup>EF</sup>	8,23±0,01 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	58,15±0,99 <sup>A</sup>	352,01±18,72 <sup>BC</sup>	102,58±2,70 <sup>B</sup>	0,53±0,03 <sup>AB</sup>	18,48±2,63 <sup>A</sup>	12,27±1,49 <sup>B</sup>	8,63±0,17 <sup>AB</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	46,27±0,07 <sup>D</sup>	320,89±11,57 <sup>CD</sup>	78,94±8,79 <sup>CD</sup>	0,46±0,09 <sup>ABCD</sup>	13,01±0,60 <sup>CDE</sup>	10,61±1,85 <sup>BCD</sup>	6,70±1,00 <sup>BC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	30,68±0,11 <sup>H</sup>	223,87±7,30 <sup>EF</sup>	47,79±0,94 <sup>F</sup>	0,27±0,05 <sup>E</sup>	9,88±1,16 <sup>EF</sup>	8,67±0,18 <sup>DEF</sup>	5,49±1,58 <sup>BC</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	24,40±0,20 <sup>I</sup>	165,06±7,13 <sup>G</sup>	30,65±5,40 <sup>G</sup>	0,22±0,04 <sup>E</sup>	7,42±1,08 <sup>F</sup>	6,59±1,07 <sup>F</sup>	4,25±1,11 <sup>C</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	35,92±1,93 <sup>G</sup>	238,78±16,30 <sup>EF</sup>	57,48±0,14 <sup>EF</sup>	0,33±0,03 <sup>CDE</sup>	11,66±0,05 <sup>DEF</sup>	9,11±0,33 <sup>CDEF</sup>	7,91±0,33 <sup>AB</sup>

\*Valores médios ± desvio padrão; Letras diferentes por coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

Estudos realizados por Smith et al. (1998) examinaram os efeitos de diferentes níveis de CaO em reações térmicas e propriedades físicas de biossólidos desidratados. Foi constatado que altas doses de óxido de cálcio resultaram em um aumento na quantidade desse composto que não reagiu e permaneceu no produto final do biossólido. Ou seja, a adição de cal na lama pode reduzir a concentração de metais pesados até um certo limite, dependendo de vários factores, como o tipo e a quantidade de metal, a dose e o tipo de cal, o pH, a temperatura do meio, e a presença de outros componentes na lama que podem interagir com os metais.

Ao analisar com mais detalhe os resultados obtidos nas ETAR's de Gelfa e Ponte de Baia, constata-se que é possível que algo semelhante tenha ocorrido, uma vez que foi observada uma tendência tanto nos tratamentos com CaO como com Ca(OH)<sub>2</sub>. À medida que a porcentagem de cal aumentou, as concentrações de metais pesados diminuíram, atingindo as menores concentrações em 40% de adição de cal. No entanto, a partir de 50%, todos os teores começaram a aumentar novamente. Isso leva à conclusão de que doses acima de 40% podem não ter a eficácia esperada na remoção de metais pesados nessas duas ETAR's.

Desta forma, se a dose de cal for muito alta, pode ocorrer uma competição entre os íons cálcio e os íons metálicos pela formação de precipitados com os fosfatos e carbonatos, resultando em uma menor eficiência na remoção dos metais. Além disso, se o pH do meio estiver muito elevado, pode ocorrer uma dissolução parcial dos precipitados formados anteriormente, liberando os metais para a fase líquida (Healy et al., 2016; Kerčmar et al., 2008; Valderrama et al., 2013).

Assim, o aumento da concentração de metais pesados na lama a partir da calagem de 50% de CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub> pode indicar que essa dose foi excessiva e causou um desequilíbrio químico no sistema, resultando na diminuição da eficiência de remoção/imobilização dos metais. É importante considerar cuidadosamente a dosagem de cal utilizada para garantir uma precipitação adequada dos metais pesados e evitar a saturação do sistema.

No que se refere as outras ETAR's, estas apresentaram tendências de diminuição da concentração dos metais de forma geral quando adicionado maiores quantidades de cal, seja por óxido ou hidróxido de cálcio.

Como já foi referido, em relação aos limites de concentração estabelecidos pelo Decreto-Lei 276/2009 era esperado que nenhum dos metais excedesse os parâmetros previstos na legislação tendo em vista que as amostras sem tratamento foram consideradas aptas para valoração agrícola em relação a esses fatores.

Apesar do baixo risco da utilização destas lamas na agricultura, alerta-se, no entanto, para a necessidade de monitorização regular dos teores destes metais no solo, já que, mesmo

pequenas quantidades de metais pesados podem resultar em bioacumulação através da cadeia alimentar. Consumir água ou alimentos contaminados com metais pesados pode levar ao acúmulo desses metais em indivíduos ou animais, podendo causar uma série de doenças (Chen et al., 2011).

## 7.2 Resultados de análises microbiológicas

A estabilização das lamas utilizando a calagem é uma das metodologias mais aplicadas em todo o mundo devido a sua eficiência e custo baixo em relação as outras técnicas (The National Lime Association, 2023). Na Tabela 16 e Figuras 15,16,17 e 18 podemos observar os resultados das análises microbiológicas efetuadas às amostras iniciais (sem tratamento) e sujeitas a diferentes doses (10, 20, 30, 40 e 50%) de aplicação CaO e de Ca(OH)<sub>2</sub> provenientes das diferentes ETAR's.

Tabela 16: Resultados da análise microbiológica efetuadas às lamas de ETAR´s submetidas a diferentes tratamentos.

Local	Ponte de Baia		Paço de Sousa		
	Tratamento	<i>E. coli</i> (UFC/g)	<i>Salmonella</i>	<i>E. coli</i> (UFC/g)	<i>Salmonella</i>
	Sem tratamento	$5,9 \times 10^2 \pm 3,0 \times 10^{2b}$	Presente ( <i>C. freundii</i> )	$0,8 \times 10^1 \pm 0,7 \times 10^{1b}$	Presente ( <i>Salmonella</i> spp.)
	CaO - 10%	<DL <sup>c</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Presente ( <i>C. freundii</i> )
	CaO - 20%	<DL <sup>c</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 30%	<DL <sup>c</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 40%	<DL <sup>c</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 50%	<DL <sup>c</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	$3,5 \times 10^1 \pm 1,9 \times 10^{1c}$	Presente ( <i>C. freundii</i> )	$1,0 \times 10^3 \pm 7,6 \times 10^{2b}$	Presente ( <i>S. arizonae</i> )
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	$1,8 \times 10^2 \pm 2 \times 10^{1c}$	Presente ( <i>C. freundii</i> )	$4,9 \times 10^5 \pm 6,1 \times 10^{4a}$	Presente ( <i>Salmonella</i> spp.)
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	$2,3 \times 10^2 \pm 3 \times 10^{1c}$	Presente ( <i>C. freundii</i> )	$3,8 \times 10^4 \pm 1,8 \times 10^{3b}$	Presente ( <i>Salmonella</i> spp.)
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	$2,8 \times 10^3 \pm 5 \times 10^{1a}$	Presente ( <i>S. arizonae</i> )	$1,3 \times 10^1 \pm 1,2 \times 10^{1b}$	Presente ( <i>S. arizonae</i> )
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	<DL <sup>c</sup>	Ausente	$0,1 \times 10^{1b}$	Presente ( <i>C. freundii</i> )
Local	Gelfa		Viana do Castelo		
	Tratamento	<i>E. coli</i> (UFC/g)	<i>Salmonella</i>	<i>E. coli</i> (UFC/g)	<i>Salmonella</i>
	Sem tratamento	$2,3 \times 10^5 \pm 2,5 \times 10^{3a}$	Presente ( <i>S. arizonae</i> )	$2,0 \times 10^3 \pm 2,5 \times 10^{2a}$	Presente ( <i>C. freundii</i> )
	CaO - 10%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 20%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 30%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 40%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	CaO - 50%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 10%	$4,6 \times 10^2 \pm 2,7 \times 10^{2b}$	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 20%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 30%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 40%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
	Ca(OH) <sub>2</sub> - 50%	<DL <sup>b</sup>	Ausente	<DL <sup>b</sup>	Ausente
Local	Bragança				
	Tratamento	<i>E. coli</i> (UFC/g)	<i>Salmonella</i>		
	Sem tratamento	<DL	Ausente		

\*Valores médios ± desvio padrão; \*\* Presente ou ausente em 50 g de amostra fresca; DL – Limite de deteção (<10 UFC/g de amostra fresca); Letras diferentes por coluna e por local indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

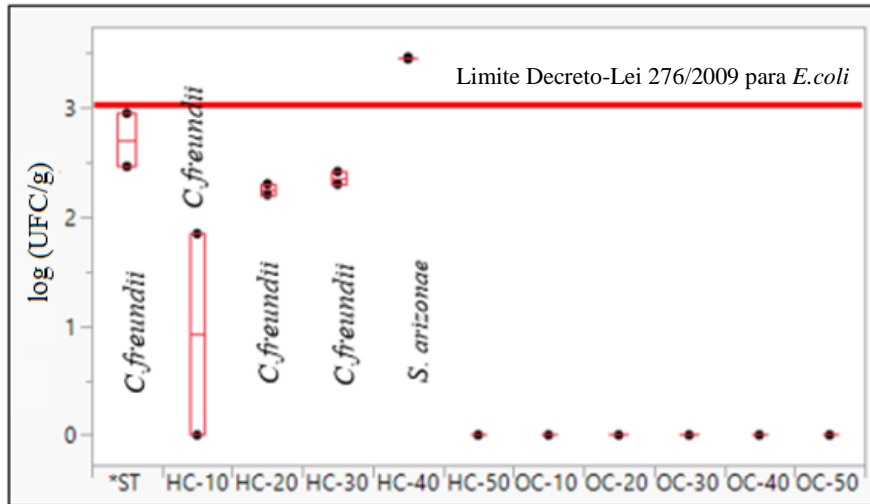


Figura 15: Boxplot de Ponte de Baía referente as análises microbiológicas.

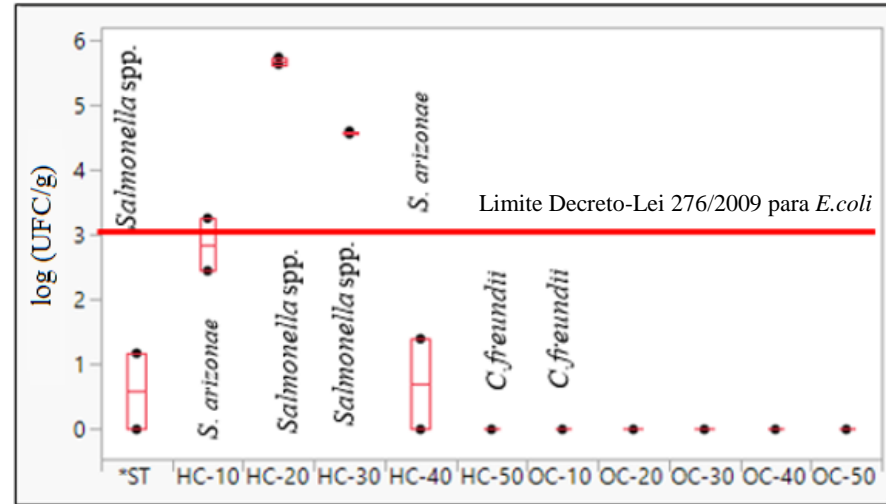


Figura 16: Boxplot de Paço de Sousa referente as análises microbiológicas.

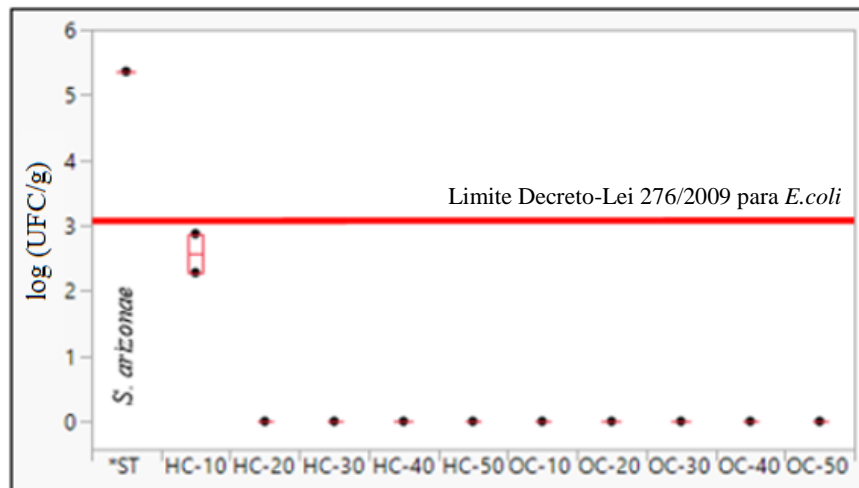


Figura 17: Boxplot de Gelfa referente as análises microbiológicas.

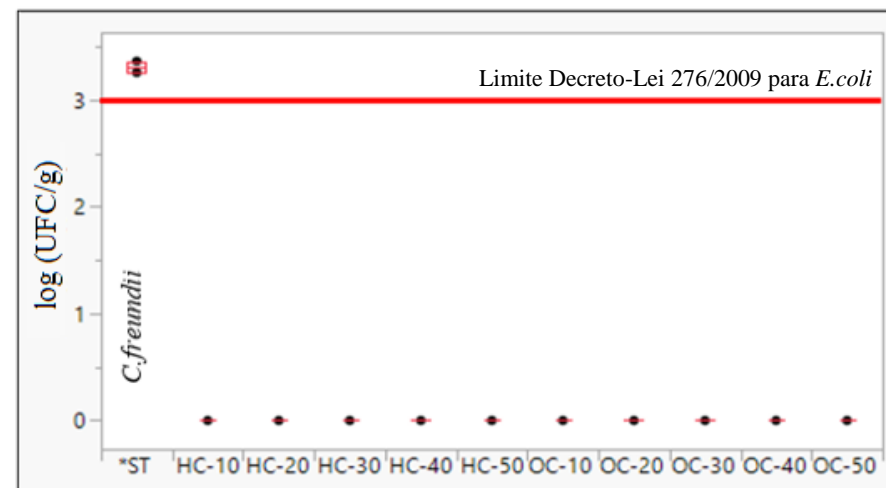


Figura 18: Boxplot de Viana do Castelo referente as análises microbiológicas.

\*\*Nota: HC: Hidróxido de Cálcio; OC: Óxido de Cálcio;ST: Sem Tratamento.

Nas amostras sem qualquer tratamento provenientes das ETAR's de Ponte de Baia, Paço de Sousa, Gelfa e Viana de Castelo foi possível observar a presença de *E. coli*, *Salmonella*, e *Citrobacter freundii*. Contudo, nas amostras das ETAR's de Ponte de Baia e de Paço de Sousa o nível de *E. coli* detetado foi inferior ao estabelecido no Decreto-Lei n.º 276/2009 ( $<10^3$  UFC/g). Já nas amostras provenientes das ETAR's de Gelfa e Viana do Castelo foram quantificados um número de colónias superiores ao estabelecido pela legislação portuguesa, respetivamente de  $2,3 \times 10^5$  e  $2,0 \times 10^3$  UFC/g de matéria fresca. A variabilidade observada nos resultados das lamas não tratadas provenientes das diferentes ETAR's é atribuída às disparidades na composição das águas residuais, que possuem origens diversas e podem conter uma vasta gama de poluentes. Essas diferenças na composição influenciam tanto o tipo, quanto a quantidade de microrganismos presentes nas lamas (Koul et al., 2022).

Ao aplicar o óxido de cálcio nas lamas nas dosagens de 10% a 50% verificou-se que este composto foi eficaz em reduzir a carga microbiana de *E. coli* para valores inferiores ao nível de deteção ( $<10^3$  UFC/g de matéria fresca). Resultados com tendência semelhante foram também obtidos por Popova et al., (2014), em ensaios com diferentes dosagens de CaO (20%, 23%, 28%, 33% e 38%), tendo àqueles autores verificado que após 7 dias de tratamento apenas a amostra inicial (sem tratamento) apresentava proliferação de colónias de *E. coli*. De acordo com estudos de Li et al. (2022), o uso de CaO no tratamento de lama permite uma absorção efetiva da humidade, resultando na estabilização das propriedades físicas e químicas da lama através da rápida perda de água, além de inibir a sobrevivência de microrganismos.

Relativamente à presença de *Salmonella*, a aplicação de CaO foi eficaz na eliminação deste microrganismo em todas as ETAR's, com exceção da dosagem de 10% em Paço de Sousa, detetando-se nesta ETAR a bactéria *Citrobacter freundii*. Este resultado indica que a dosagem de 10% de CaO pode não ser suficiente para eliminar todos os microrganismos patogénicos de forma eficaz. Portanto, os dados sugerem que o uso da dosagem de 20% de CaO pode ser um método confiável para o tratamento das lamas.

Relativamente à bactéria *Citrobacter freundii*, detetada nas amostras iniciais de Ponte de Baia, de Viana do Castelo e também nas amostras de Ponte de Baia submetidas a diferentes aplicações de  $\text{Ca(OH)}_2$  (até a dosagem de 30%), e em Paço de Sousa submetida ao tratamento com CaO-10% e  $\text{Ca(OH)}_2$ -50%, convém referir que esta bactéria não é referenciada na atual legislação portuguesa (Decreto-Lei n.º 276/2009) como parâmetro microbiológico. Contudo, esta bactéria é membro da família Enterobacteriaceae, e como tal, acaba por partilhar algumas semelhanças bioquímicas e genéticas com a *Salmonella* particularmente em termos de padrões de fermentação de açúcar (Pilar et al., 2020).

*Citrobacter freundii* é uma bactéria que pertence ao grupo dos coliformes termotolerantes e embora seja comumente encontrada no intestino humano, ela pode causar infecções em circunstâncias específicas no trato urinário, no sistema respiratório, circulatório (sepse) ou pode provocar meningite. Essas infecções geralmente são causadas pelo consumo de alimentos ou água contaminada (Beaudoin et al., 2007). Assim, apesar da atual legislação portuguesa não incluir como parâmetro a pesquisar, é considerado, ainda assim, um microrganismo patogénico que deve ser evitado. No Brasil, por exemplo, o limite de deteção para coliformes termotolerantes (CONAMA nº 375/2006), onde se encontra incluído *Citrobacter freundii*, é de  $<10^3$  Número Mais Provável (NMP)/g de sólidos totais (Brasil, 2006). Já na União Europeia, os tipos de microrganismos patogénicos e valores-limite referenciados na legislação são bastante diferentes. Assim, alguns países-membros como a Lituânia e Luxemburgo apresentam limites para todos os patogénicos inseridos na família Enterobacteriaceae, enquanto a República-Checa e a Eslováquia possuem limites para todos os géneros que são coliformes termotolerantes (Collivignarelli et al., 2019). Assim, tendo em conta a legislação dos países-membros, considerou-se no presente estudo, como inadequada as lamas para valorização agrícola quando foi detetada a presença de *Citrobacter freundii* em 50 g de matéria original.

Sobre os tratamentos com o hidróxido de cálcio, verificou-se uma variabilidade entre resultados (Tabela 16 e Figuras 15,16,17 e 18). Reinthaler et al.(2010) afirma que a aplicação de  $\text{Ca(OH)}_2$ , assim como a de  $\text{CaO}$ , promove a estabilização e desidratação das lamas, diminuindo a quantidade de microorganismos. No presente trabalho, apenas nas amostras das lamas das ETAR's de Gelfa e Viana do Castelo verificou-se que a aplicação das diferentes doses de  $\text{Ca(OH)}_2$  (10% a 50%) foi eficaz em reduzir ou eliminar a presença de patogénicos. Porém, nas lamas provenientes da ETAR de Paço de Sousa e Ponte de Baia evidenciou-se uma ineficiência no tratamento das lamas utilizando o  $\text{Ca(OH)}_2$  detetando-se as espécies *Salmonella* spp., *S. arizonae* e *Citrobacter freundii*, tornando-se assim impróprias para deposição no solo, excetuando a dosagem de 50% em Ponte de Baia (Tabela 15). Desta forma, os resultados indicam que o hidróxido de cálcio como tratamento não é tão efetivo em eliminar ou reduzir a carga microbiana de *E.coli* e de *Salmonella* como o óxido de cálcio.

Como referido anteriormente no capítulo 4.4, a *Salmonella* é uma bactéria Gram-negativa que pertence à família Enterobacteriace. Espécies de *Salmonella* são microrganismos resistentes que podem adaptar-se facilmente às condições ambientais extremas e são capazes de sobreviver em ambientes hostis (Foley et al., 2013). Essas características tornam-as indicadores ideais para monitorizar a eficácia da redução de microrganismos patogénicos após

tratamento das lamas (Al-Gheethi et al., 2018). *Salmonella arizonae* é uma bactéria que causa infecções em humanos e animais, como por exemplo gastroenterite, bacteriemia, infecção vascular, óssea, articular e do sistema nervoso central (Lee et al., 2016).

As ETAR's em regiões costeiras (Gelfa e Viana do Castelo) estão sujeitas a enfrentar desafios diferentes em comparação com aquelas localizadas no interior (Paço de Sousa, Ponte de Baia e Bragança), devido a diferenças na composição das águas residuais, principalmente pela intrusão de água salgada (Wang et al., 2005). Dessa forma, interações microbianas podem ser afetadas pela salinidade, alterando as relações cooperativas ou competitivas entre os microrganismos, influenciando na estabilidade das lamas (He et al., 2017). Os resultados do presente estudo indicaram que as ETAR's localizadas no litoral mostraram menores taxas de contaminação microbiológica que podem estar associados a esses parâmetros geográficos além das características específicas das lamas.

No que se refere a valorização agrícola, quando a lama é adicionada ao solo como correctivo agrícola, ela introduz matéria orgânica e nutrientes adicionais ao solo, o que pode levar ao aumento da atividade microbiana e da atividade enzimática. Os microrganismos do solo desempenham um papel crucial na decomposição e mineralização da matéria orgânica, e também são responsáveis por muitos dos processos de ciclagem de nutrientes que ocorrem no solo (Singh & Agrawal, 2008). Estudos conduzidos por Mavridou et al. (2001), com lamas de diferentes ETAR's na Grécia, demonstraram que todas as amostras possuíam altos níveis de coliformes totais e fecais. Apesar disso, as frutas e hortaliças cultivadas na área de deposição de lamas foram consideradas livres de indicadores de bactérias de poluição fecal e de organismos patogénicos. Esses resultados podem ser atribuídos ao ambiente desfavorável para a proliferação bacteriana no solo, devido à exposição à dessecação e à luz ultravioleta, os quais têm o potencial de destruir esses microrganismos (Lu et al., 2012).

Embora as indicações dos autores anteriormente citados possam sugerir que a aplicação de lamas contaminadas não infetam culturas, é importante avaliar o risco potencial contagioso de microrganismos patogénicos no solo e lençóis freáticos locais. Além de ser um risco para saúde pública, estudos no Líbano apontaram que lamas contaminadas com bactérias como *E. coli*, *Staphylococcus aureus* e *Acinetobacter* spp. tiveram taxas de estabilização e germinação das plantas muito baixas, não sendo uma alternativa válida para valorização agrícola (Romanos et al., 2019).

Do ponto de vista microbiológico, as lamas deste estudo que apresentaram contaminação microbiológica não devem ser utilizadas na valorização agrícola. A compostagem surge como uma potencial alternativa viável para o gerenciamento das lamas.

Conforme Leite (2015), a compostagem é um processo de decomposição controlada, no qual as lamas são transformadas em compostos orgânicos seguros e enriquecidos com nutrientes adequados para utilização na agricultura. No entanto, é crucial adotar medidas estritas em consonância com diretrizes específicas, a fim de controlar parâmetros essenciais, como temperatura, humidade e tempo de decomposição. Além disso, é necessário realizar uma monitorização contínua para assegurar a qualidade do composto obtido.

A maneira como a lama é aplicada pode também vir a constituir um risco para a saúde dos indivíduos que manipulam esses produtos. Durante o procedimento de aplicação da lama no solo, a inalação das partículas de poeira que contêm microrganismos patogénicos pode causar infeções respiratórias, enquanto o contacto directo com a pele ou a ingestão podem levar a outros tipos de infeções (World Health Organization, 2006).

Conforme Bondarczuk et al. (2016), a aplicação de lama como fertilizante poderá potencializar bactérias e genes resistentes, principalmente devido à ampla utilização de antibióticos na medicina humana e animal. A prática prolongada destas lamas poderá resultar no acúmulo de genes de resistência a antibióticos no solo (Chen et al., 2016).

No que se refere as lamas do estudo que respeitaram os limites impostos no Decreto-Lei 276/2009, é importante considerar a qualidade do solo e os efeitos da sua aplicação contínua. Uma prática comum é intercalar a aplicação das lamas com outras fontes de fertilizantes, como adubos químicos ou orgânicos. Esta prática pode ajudar a manter a qualidade do solo e prevenir a acumulação excessiva de nutrientes ou metais pesados no solo (Pradel et al., 2020).

### 7.3 Análise dos Componentes Principais (ACP)

A análise dos resultados da PCA realizada com as amostras iniciais das cinco ETAR's mostrou que as duas primeiras componentes principais conseguem explicar 57,9% e 21,5% do Fator 1 e Fator 2, respectivamente, totalizando 79,4% da variabilidade nos dados (Figura 19).

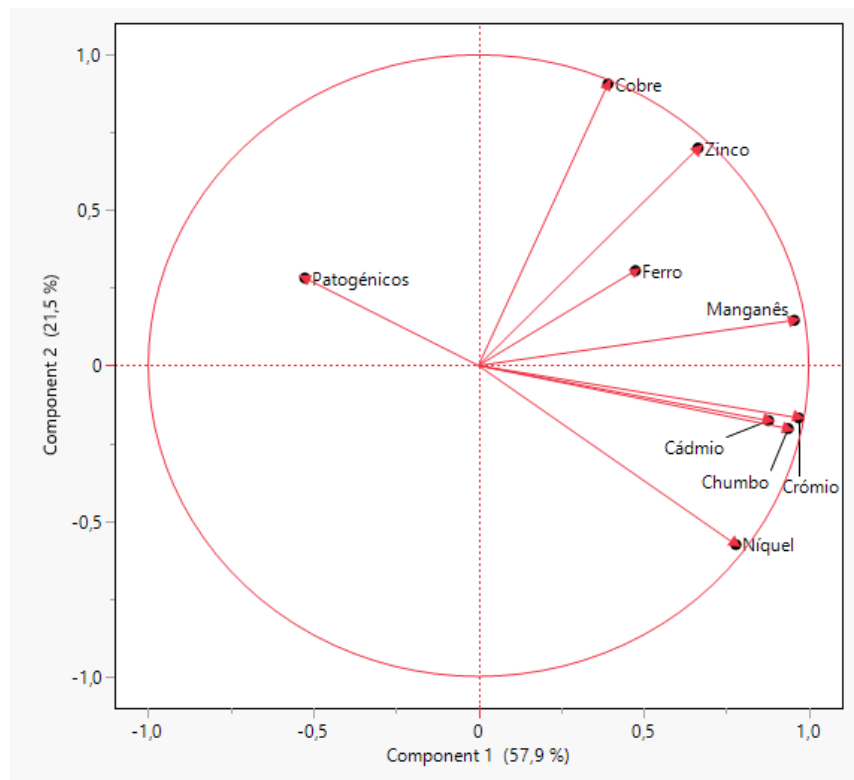


Figura 19: Peso das duas primeiras componentes principais para a análise das amostras iniciais.

De acordo com Wen et al. (2009), a presença de compostos antimicrobianos em águas residuais pode influenciar o crescimento bacteriano e afetar diretamente as características da lama. Alguns microrganismos podem tolerar ou até mesmo remover metais pesados do solo por processos de fitoextração (Wood et al., 2016). Outros podem ser inibidos ou mortos pelos metais pesados (Gikas et al., 2009). Observando a primeira componente principal (Fator 1), as variáveis Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr e Ni (Figura 19), estão inversamente correlacionadas com a variável microrganismos patogénicos (*Salmonella* spp. ou *E.coli*). Nesse contexto, uma correlação inversa indica que, à medida que os níveis de metais pesados aumentam, a presença de microrganismos patogénicos tende a diminuir, e vice-versa. As lamas da ETAR de Viana do Castelo, por exemplo, apresentaram as maiores concentrações de metais pesados, principalmente chumbo e níquel, em comparação com as outras estações. Nesta ETAR os resultados microbiológicos indicaram a ausência de patogénicos, sugerindo que independente do tratamento e dosagem aplicados (CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub>, os metais pesados foram os responsáveis pelo impedimento do crescimento microbiológico nas lamas.

Em estudos realizados por Dias-Júnior et al. (1998), ao analisar o efeito dos metais pesados sobre a atividade microbiana do solo e o rendimento da cultura de milho, os autores concluíram que a contaminação por metais reduz a biomassa e a atividade microbiana no solo.

Contudo, outro trabalho realizado por Aditi et al. (2015), em que foram analisadas três bactérias patogênicas (*Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*) que reagiram com cinco metais pesados (crômio, níquel, ferro, cobalto e zinco) em diferentes concentrações, foi constatado que as bactérias não foram afetadas pelo crômio e pelo ferro, mas foram sensíveis ao zinco. Assim, de acordo com Shuaib et al., (2021), é necessário maiores estudos para entender a comunidade microbiana sob influência dos metais pesados e suas respectivas resistências.

Em relação à segunda componente principal (Fator 2), as variáveis mais relevantes foram os microrganismos patogênicos e o níquel, que estão inversamente correlacionados. Uma possível explicação para esse resultado é que o níquel presente na lama pode ter um efeito bactericida ou bacteriostático sobre os microrganismos patogênicos, reduzindo a sua viabilidade ou atividade no solo. O níquel é um metal pesado que pode causar stress oxidativo, alterações na membrana celular, inibição de enzimas e danos ao DNA dos microrganismos (Macomber & Hausinger, 2011).

## 8. Considerações finais

A caracterização química e microbiológica de lamas estabilizadas com diferentes dosagens de cal torna-se muito importante para avaliar a eficácia dos tratamentos e compreender as alterações resultantes desse processo. Essas informações são úteis para garantir a qualidade e segurança do uso da lama como fertilizante agrícola ou em outras aplicações adequadas.

As lamas sem tratamento variaram nos seus teores de carbono e azoto conforme as ETAR's, com destaque para a estação de Bragança com alto teor de carbono ( $514,4 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Gelfa com alto teor de azoto ( $69,9 \text{ g kg}^{-1}$ ).

Quanto a razão C:N, Ponte da Baia e Gelfa apresentam valores mais baixos, Viana do Castelo e Paço de Sousa valores intermediários, e Bragança uma relação mais alta, sugerindo uma eventual menor taxa de decomposição e mineralização.

Os teores de boro e fósforo nas lamas foram significativos de modo a poder considerar-se as lamas como potenciais fertilizantes agrícolas.

As lamas também apresentaram diferentes concentrações de cálcio e magnésio, sendo que Viana do Castelo evidenciou o valor mais alto de cálcio, enquanto Bragança obteve os menores teores tanto de cálcio, como de magnésio. Dos macronutrientes, o potássio foi o elemento com menor concentração nas lamas.

No que respeita aos metais, todos os elementos estiveram abaixo dos limites máximos estabelecidos pelo Decreto-Lei 276/2009.

Em relação as amostras que foram tratadas com cal, os teores de carbono foram elevados com a adição de óxido de cálcio em algumas ETAR's e com hidróxido de cálcio em outras. A adição desses compostos com cálcio, promoveu a perda de azoto por volatilização na forma de amônia, enquanto a disponibilidade de fósforo diminuiu com o aumento das dosagens. Evidentemente, os teores de cálcio aumentaram gradativamente com a adição de  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ ; em contraponto, as concentrações de potássio e magnésio não foram afetados pela adição da cal. Ainda assim, notou-se que a presença de cálcio diminuiu a disponibilidade de boro, provavelmente devido à formação de borato de cálcio.

Também foi observado que doses excessivas de cal podem resultar em menor eficiência na remoção dos metais pesados, devido à competição entre os íons cálcio e os íons metálicos pela formação de precipitados com fosfatos e carbonatos. Portanto, é necessário um cuidado adequado na dosagem de cal para garantir a precipitação adequada dos metais e evitar

a saturação do sistema. Embora as lamas tratadas estejam dentro dos limites legais para uso agrícola, é necessário monitorar regularmente os níveis de metais no solo devido aos riscos de bioacumulação e problemas de saúde relacionados à exposição a metais pesados.

Apesar de ser consenso na literatura que tanto o óxido de cálcio como o hidróxido de cálcio são suficientes para tratar as lamas quanto a eliminação de patogénicos, para Ponte de Baia e Paço de Sousa a utilização de  $\text{Ca(OH)}_2$  não resultou na eficácia esperada, enquanto que Gelfa e Viana do Castelo tiveram comportamentos positivos relativos a esse tratamento. Essa variação entre as ETAR's leva a concluir que a eficiência desse composto depende muito da relação específica entre vários factores que podem ter levado a sobrevivência de patogénicos, como a localização da ETAR, características da lama, disponibilidade de nutrientes, resistência microbiana, entre outros. Por isso, torna-se importante analisar e entender minuciosamente as características específicas das lamas de cada ETAR, antes de utilizá-las para fins agrícolas.

Com base nos resultados microbiológicos obtidos com os diferentes tratamentos aplicados, recomenda-se que as estações incluídas nesse estudo utilizem a dosagem de 20% de óxido de cálcio para tratamento das lamas.

Os resultados estatísticos da Análise de Componentes Principais aplicados nas amostras sem tratamento revelaram uma associação inversa entre a concentração de metais pesados e a contagem de microrganismos patogénicos. Além disso, foi observado que o níquel teve o maior impacto na diminuição de *E.coli* e *Salmonella*, especialmente na ETAR de Viana do Castelo.

As significativas variações nas propriedades das lamas das ETAR indicam uma necessidade de monitoramento e caracterização contínua dos dados por um período maior de tempo para avaliar e minimizar os riscos para saúde humana e animal. Além disso, torna-se necessário verificar a eficácia das práticas de manejo das lamas no solo e cumprimento das regulamentações com a finalidade de proteger o meio ambiente e a saúde pública.

Para lidar com as lamas deste estudo que não estão em conformidade com as regulamentações agrícolas, é imprescindível explorar outras abordagens para sua destinação final. Uma alternativa viável é submeter as lamas a processos adicionais de tratamento, com o objetivo de torná-las adequadas para aplicação na agricultura. Nesse sentido, é fundamental realizar uma análise aprofundada das causas subjacentes à falta de conformidade e implementar melhorias nos procedimentos de tratamento das lamas, visando prevenir problemas futuros. Além disso, a compostagem surge como uma solução promissora para

transformar as lamas em um composto estável, enriquecido com nutrientes e seguro para uso na agricultura.

No entanto, caso as opções mencionadas anteriormente não sejam eficazes para tratar as lamas de esgoto não conformes, torna-se necessário considerar outras metodologias alternativas. Entre elas, destacam-se o tratamento térmico, como a incineração, ou a disposição em aterros sanitários especializados.

## Referências Bibliográficas

- Aditi, S., Maitreyi, M., Parul, T., & Shweta, S. (2015). Resistance of heavy metals on some pathogenic bacterial species. *African Journal of Microbiology Research*, 9(16), 1162–1164. <https://doi.org/10.5897/ajmr2014.7344>
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2020). Relatório do Estado do Ambiente Portugal 2020/21. 21, 491–510. <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2020/REA2020.pdf>
- Águas Públicas do Alentejo. (2022). Tratamento de Águas Residuais. Grupo Águas de Portugal. <https://www.agda.pt/geral/tratamento-de-aguas-residuais>
- Ajmera, A., & Shabbir, N. (2022). *Salmonella*. StatPearls Publishing. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32310352/>
- Al-Gheethi, A. A., Efaq, A. N., Bala, J. D., Norli, I., Abdel-Monem, M. O., & Ab. Kadir, M. O. (2018). Removal of pathogenic bacteria from sewage-treated effluent and biosolids for agricultural purposes. *Applied Water Science*, 8(2), 1–25. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0698-6>
- Alloway, B. J. 2013. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3th ed. Springer Dordrecht Heidelberg New York London. 614 p
- Andreoli, C. V., Von Sperling, M., & Fernandes, F. (2007). Biological Wastewater Treatment -Sludge treatment and disposal. IWA Publishing. (Vol. 6).
- Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE). (2016). *Escherichia coli*. <https://www.asae.gov.pt/seguranca-alimentar/riscos-biologicos/escherichia-coli.aspx>
- Balkrishna, A., Singh, S. K., Pathak, R., & Arya, V. (2022). Sludge Management: Current Scenario, Available Solutions and Way Forward. *Authorea Preprints*. <https://www.authorea.com/users/467734/articles/563736-sludge-management-current-scenario-available-solutions-and-way-forward?commit=8927ff96092488f4f6a0943847950eb981ae6704>
- Barth, G. (2009). Inibidores de urease e de nitrificação na eficiência de uso de adubos nitrogenados. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.
- Beaudoin, R. N., DeCesaro, D. R., Durkee, D. L., & Barbaro, S. E. (2007). Isolation of a bacteriophage from sewage sludge and characterization of its bacterial host cell. *River Academic Journal*, 3(1), 1–8.
- Bertoncini, E. I., & Mattiazzo, M. E. (1999). Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 23(3), 737–744. <https://doi.org/10.1590/s0100-06831999000300029>
- Bondarczuk, K., Markowicz, A., & Piotrowska-Seget, Z. (2016). The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. *Environment International*, 87, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.011>
- Brasil. (2006). Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 375, de 29 de Agosto de 2006., 1, 32. [www.mma.gov.br/port/%0Aconama/res/res06/res37506.pdf](http://www.mma.gov.br/port/%0Aconama/res/res06/res37506.pdf)
- Brown, P. H., Bellaloui, N., Wimmer, M. A., Bassil, E. S., Ruiz, J., Hu, H., Pfeffer, H.,

- Dannel, F., & Römheld, V. (2002). Boron in plant biology. *Plant Biology*, 4(2), 205–223. <https://doi.org/10.1055/s-2002-25740>
- Câmara Municipal de Bragança. (2015). Perguntas frequentes. Sistema de Envio de Relatório Semestral, 2030(351), 1–6. [https://www.cm-braganca.pt/pages/151?site\\_help\\_link\\_category\\_id=25](https://www.cm-braganca.pt/pages/151?site_help_link_category_id=25)
- Câmara Municipal de Caminha. (2022). Saneamento. <https://www.cm-caminha.pt/pages/975>
- Chen, B., Qu, R., Shi, J., Li, D., Wei, Z., Yang, X., & Wang, Z. (2011). Heavy Metal and Phosphorus Removal from Waters by Optimizing Use of Calcium Hydroxide and Risk Assessment. *Environment and Pollution*, 1(1), 38–54. <https://doi.org/10.5539/ep.v1n1p38>
- Chen, Q., An, X., Li, H., Su, J., Ma, Y., & Zhu, Y. G. (2016). Long-term field application of sewage sludge increases the abundance of antibiotic resistance genes in soil. *Environment International*, 92–93, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.026>
- Coelho, V. A. T., Souza, C. G. De, Lacerda, L. G., & Pereira, M. C. S. (2019). Crescimento e nutrição mineral de plantas de arroz expostas ao cromo. *Revista Multidisciplinar Do Nordeste Mineiro*, 2(2178–6925).
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Frattarola, A., Miino, M. C., Padovani, S., Katsoyiannis, I., & Torretta, V. (2019). Legislation for the reuse of biosolids on agricultural land in Europe: Overview. *Sustainability (Switzerland)*, 11(21), 1–22. <https://doi.org/10.3390/su11216015>
- Comissão Europeia. (1999). Treatment and disinfection of sludge using quicklime. *Workshop on Problems around Sludge*, 31, 31–57.
- Comissão Europeia. (2022a). A União Europeia: O que é e o que faz. Website Oficial UE. <https://op.europa.eu/webpub/com/eu-what-it-is/pt/>
- Comissão Europeia. (2022b). Sewage Sludge. Website Oficial UE. [https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/sewage-sludge\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/sewage-sludge_en)
- Conselho Europeu. (1986). Directiva 86/278/CEE do Conselho de 12 de junho de 1986 relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração. *Diário Oficial*, 0006–0012, 6–12.
- Decreto-Lei n.º 276/2009. (2009). Regime jurídico de utilização agrícola das lamas de depuração em solos agrícolas. *Diário Da República N.º 192, Série I de 2 de Outubro de 2009.*, 7154–7165. <https://dre.pt/application/file/491012>
- Despacho n.º 1230/2018. (2018). Código de Boas Práticas Agrícolas. *Diário Da República*, 2.ª Série — N.º 25 — 5 de Fevereiro de 2018. <https://files.dre.pt/2s/2018/02/025000000/0413204170.pdf>
- Dias-Júnior, H. E. ., Moreira, F. M. S. ., Siqueira, J. O. ., & Silva, R. (1998). Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 22(4), 631–640. <https://doi.org/10.1590/S0100-06831998000400008>
- Díaz, E., Pintado, L., Faba, L., Ordóñez, S., & González-LaFuente, J. M. (2019). Effect of sewage sludge composition on the susceptibility to spontaneous combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 361(August 2018), 267–272. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.094>
- Duarte, D. S. A. (2007). Perdas de amônia por volatilização em solo tratado com uréia , na presença de resíduos culturais. Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas. Universidade de São Paulo

Escola Superior de Agricultura " Luiz de Queiroz ".

Ecoserviços. (2022). Tratamento de águas residuais. <http://www.ecoservicos.pt/trataaguare.htm>

Environmental Protection Agency. (2018). Frequent questions about biosolids. <https://www.epa.gov/biosolids/frequent-questions-about-biosolids>

Eurostat. (2022). Water Statistics. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Water\\_statistics#Wastewater\\_treatment\\_and\\_disposal](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Water_statistics#Wastewater_treatment_and_disposal)

Ferraz, A. de V. (2009). Ciclagem de nutrientes e metais pesados em plantios de *Eucalyptus grandis* adubados com lodos de esgoto produzidos em diferentes estações de tratamento da região metropolitana de São Paulo. Mestrado em Recursos Florestais. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Finkler, R., Pedroso, R. M., Stein, R. T., & Lazzarini, P. R. C. (2018). Ciências do solo e fertilidade. Grupo A.

Foladori, P., Andreottola, G., & Ziglio, G. (2015). Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatment Plants. In IWA publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780401706>

Foley, S. L., Johnson, T. J., Ricke, S. C., Nayak, R., & Danzeisen, J. (2013). Salmonella pathogenicity and host adaptation in chicken-associated serovars. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 77(4), 582–607. <https://doi.org/10.1128/mmbr.00015-13>

Gikas, P., Sengör, S. S., Ginn, T., Moberly, J., & Peyton, B. (2009). The effects of heavy metals and temperature on microbial growth and lag. *Global Nest Journal*, 11(3), 325–332. <https://doi.org/10.30955/gnj.000611>

Gonçalves, M. S. (2005). Gestão de Resíduos Orgânicos. *Agricultura e Ambiente*. SPI–Sociedade Portuguesa de Inovação, Princípiã. Publicações Universitárias e Científicas.

González, D., Guerra, N., Colón, J., Gabriel, D., Ponsá, S., & Sánchez, A. (2020). Characterization of the gaseous and odour emissions from the composting of conventional sewage sludge. *Atmosphere*, 11(2), 1–16. <https://doi.org/10.3390/atmos11020211>

Hart, G., Koether, M., McElroy, T., & Greipsson, S. (2022). Evaluation of Chelating Agents Used in Phytoextraction by Switchgrass of Lead Contaminated Soil. *Plants*, 11(8), 1–12. <https://doi.org/10.3390/plants11081012>

Havlin, J.L.; Tisdale, S.L.; Nelson, W.L.; Beaton, J.D. 2017. Soil Fertility and Fertilizers. An Introduction to Nutrient Management. Pearson. India. 520 p.

He, H., Chen, Y., Li, X., Cheng, Y., Yang, C., & Zeng, G. (2017). Influence of salinity on microorganisms in activated sludge processes: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.007>

Healy, M. G., Fenton, O., Forrestal, P. J., Danaher, M., Brennan, R. B., & Morrison, L. (2016). Metal concentrations in lime stabilised, thermally dried and anaerobically digested sewage sludges. *Waste Management*, 48, 404–408. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.028>

Hoang, S. A., Bolan, N., Madhubashini, A. M. P., Vithanage, M., Perera, V., Wijesekara, H., Wang, H., Srivastava, P., Kirkham, M. B., Mickan, B. S., Rinklebe, J., & Siddique, K. H. M. (2022). Treatment processes to eliminate potential environmental hazards and restore agronomic value of sewage sludge: A review. *Environmental Pollution*, 293(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118564>

Hudcová, H., Vymazal, J., & Rozkošný, M. (2019). Present restrictions of sewage sludge

- application in agriculture within the European Union. *Soil and Water Research*, 14(2), 104–120. <https://doi.org/10.17221/36/2018-SWR>
- Hušek, M., Moško, J., & Pohořelý, M. (2022). Sewage sludge treatment methods and P-recovery possibilities: Current state-of-the-art. *Journal of Environmental Management*, 315(December 2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115090>
- Ibarbalz, F. M., Figuerola, E. L. M., & Erijman, L. (2013). Industrial activated sludge exhibit unique bacterial community composition at high taxonomic ranks. *Water Research*, 47(11), 3854–3864. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.010>
- ISO 16649-2. (2001). Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive *Escherichia coli* — Part 2: Colony-count technique at 44 degrees C using 5-bromo-4-chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide. 1–2.
- ISO 6579. (2002). Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the detection of *Salmonella* spp.
- ISO 6887-1. (2017). Microbiology of the food chain — Preparation of test samples, initial suspension and decimal dilutions for microbiological examination — Part 1: General rules for the preparation of the initial suspension and decimal dilutions.
- Jordão, E. P., & Pessôa, C. A. (1995). Tratamento de esgotos domésticos (4th ed.). Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES).
- Kerčmar, K. C., Zupančič, M., & Bukovec, P. (2008). The influence of lime and hydroxyapatite addition on metal partitioning and stabilisation in sewage sludge. *Acta Chimica Slovenica*, 55(4), 1023–1029.
- Keren, R. (1996). Boron. *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods* (Issue 5, pp. 603–626). <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c21>
- Kesari, K. K., Soni, R., Jamal, Q. M. S., Tripathi, P., Lal, J. A., Jha, N. K., Siddiqui, M. H., Kumar, P., Tripathi, V., & Ruokolainen, J. (2021). Wastewater Treatment and Reuse: a Review of its Applications and Health Implications. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232, 1–28. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05154-8>
- Koul, B., Yadav, D., Singh, S., Kumar, M., & Song, M. (2022). Insights into the Domestic Wastewater Treatment (DWWT) Regimes: A Review. *Water*, 14(21), 3542. <https://doi.org/10.3390/w14213542>
- Lee, Y. C., Hung, M. C., Hung, S. C., Wang, H. P., Cho, H. L., Lai, M. C., & Wang, J. T. (2016). *Salmonella enterica* subspecies *arizonae* infection of adult patients in Southern Taiwan: A case series in a non-endemic area and literature review. *BMC Infectious Diseases*, 16(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/s12879-016-2083-0>
- Leite, T.D.A (2015). Compostagem Termofílica de Lodo de Esgoto: Higienização e Produção de Biossólido para Uso Agrícola. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Li, L., Du, G., Yan, B., Wang, Y., Zhao, Y., Su, J., Li, H., Du, Y., Sun, Y., Chen, G., Li, W., & Pedersen, T. H. (2023). Carbon Footprint Analysis of Sewage Sludge Thermochemical Conversion Technologies. *Sustainability (Switzerland)*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/su15054170>
- Li, M., Song, G., Liu, R., Huang, X., & Liu, H. (2022). Inactivation and risk control of pathogenic microorganisms in municipal sludge treatment: A review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 16(6), 1–23. <https://doi.org/10.1007/s11783-021->

- Liew, C. S., Kiatkittipong, W., Lim, J. W., Lam, M. K., Ho, Y. C., Ho, C. D., Ntwampe, S. K. O., Mohamad, M., & Usman, A. (2021). Stabilization of heavy metals loaded sewage sludge: Reviewing conventional to state-of-the-art thermal treatments in achieving energy sustainability. *Chemosphere*, 277, 130310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130310>
- Liu, H. (2018). Novel approach on reduction in GHG emissions from sludge lime stabilization as an emergent and regional treatment in China. *Scientific Reports*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35052-9>
- Liu, H., Basar, I. A., Nzihou, A., & Eskicioglu, C. (2021). Hydrochar derived from municipal sludge through hydrothermal processing: A critical review on its formation, characterization, and valorization. *Water Research*, 199, 117186. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117186>
- Liz, J. V. (2017). Contribuição para o estudo de sistemas de secagem de lamas de ETAR. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente. Universidade de Coimbra.
- Lockhart, A., Mucida, D., & Parsa, R. (2022). Immunity to enteric viruses. *Immunity*, 55(5), 800–818. <https://doi.org/10.1016/J.IMMUNI.2022.04.007>
- Lu, Q., He, Z. L., & Stoffella, P. J. (2012). Land application of biosolids in the USA: A review. *Applied and Environmental Soil Science*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/201462>
- Lusa. (2014). Câmara de Amarante espera que nova ETAR acabe com maus cheiros na cidade. <https://www.publico.pt/2014/06/02/local/noticia/camara-de-amarante-espera-que-nova-etar-acabe-com-maus-cheiros-na-cidade-1638396>
- Ma, P., & Rosen, C. (2021). Land application of sewage sludge incinerator ash for phosphorus recovery: A review. *Chemosphere*, 274, 129609. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129609>
- MacOmer, L., & Hausinger, R. P. (2011). Mechanisms of nickel toxicity in microorganisms. *Metallomics*, 3(11), 1153–1162. <https://doi.org/10.1039/c1mt00063b>
- Markowicz, A., Bondarczuk, K., Wiekiera, A., & Sułowicz, S. (2021). Is sewage sludge a valuable fertilizer? A soil microbiome and resistome study under field conditions. *Journal of Soils and Sediments*, 21(8), 2882–2895. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-02984-1>
- Martin, N. H., Trmcic, A., Hsieh, T. H., Boor, K. J., & Wiedmann, M. (2016). The evolving role of coliforms as indicators of unhygienic processing conditions in dairy foods. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1–8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01549>
- Mavridou, A., Kouloubis, P., Vassalou, E., Rigas, F., & Vakalis, N. (2001). Microbiological quality of sewage sludge in Greece disposed for agricultural use. *International Journal of Environmental Health Research*, 11(3), 275–279. <https://doi.org/10.1080/09603120120070892>
- Mendes, S. I. S. (2014). Valorização de lamas de tratamento de águas residuais urbanas para utilização agrícola. Trabalho de Dissertação de natureza científica para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na Área de Especialização em Hidráulica. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Metcalf & Eddy. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. *Chemical engineering* (Issue 7). McGraw-Hill Companies.
- Mininni, G., Blanch, A. R., Lucena, F., & Berselli, S. (2015). EU policy on sewage sludge

utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7361–7374. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3132-0>

Mohamed, A., Jamila, R., Mohamed, E., Abdellah, O., & Mechadi, M. (2019). Characterization of sludge waste products from wastewater treatment plant of Khenifra city in Morocco. *Environmental Research and Technology*, May. <https://doi.org/10.35208/ert.435663>

Monte, H. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico. [www.ersar.pt](http://www.ersar.pt)

Mueller, M., & Tainter, C. R. (2014). *Escherichia coli*. Encyclopedia of Food Microbiology: Second Edition. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00100-2>

Munasinghe-Arachchige, S. P., & Nirmalakhandan, N. (2020). Nitrogen-Fertilizer Recovery from the Centrate of Anaerobically Digested Sludge. *Environmental Science and Technology Letters*, 7(7), 450–459. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00355>

Norma Europeia 12879 de agosto de 2000. (2000). Characterization of sludges. Determination of the loss on ignition of dry mass.

Norma Europeia 12880 de agosto de 2000. (2000). Characterization of sludges. Determination of dry residue and water content.

Norma Europeia 13342 de agosto de 2000. (2000). Characterization of sludges. Determination of Kjeldahl nitrogen. 10–12.

Norma Europeia 13346 de agosto de 2000. (2001). Characterization of sludges. Determination of trace elements and phosphorus. Aqua regia extraction methods.

Nunes, N., Ragonezi, C., Gouveia, C. S. S., & Pinheiro de Carvalho, M. Â. A. (2021). Review of sewage sludge as a soil amendment in relation to current international guidelines: A heavy metal perspective. *Sustainability (Switzerland)*, 13(4), 1–20. <https://doi.org/10.3390/su13042317>

Nutrimais. (2018). Agricultura Biológica. [https://nutrimais.pt/wp-content/uploads/2018/01/Nutrimais\\_Biológico\\_2018\\_site.pdf](https://nutrimais.pt/wp-content/uploads/2018/01/Nutrimais_Biológico_2018_site.pdf)

Oliveira, F. C. (1995). Metais Pesados e Formas Nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto. Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Oliveira, V. F. da S. (2009). Valorização de resíduos da indústria da pasta e papel: compostagem e aplicação do composto no solo. Mestrado em Engenharia do Ambiente Tecnologias Ambientais- Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade do Algarve.

Paganini, W. da S., Souza, A. de, & Bocchiglieri, M. M. (2004). Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 9(3), 225–239. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522004000300009>

Pedra, F., & Castel-Branco, M. I. (2018). Caracterização de lamas de depuração utilizadas na valorização agrícola em Portugal. *Revista Recursos Hídricos* (Vol. 39, Issue 2). <https://doi.org/10.5894/rh39n2-cti1>

Pedra, F., Polo, A., Ribeiro, A., & Domingues, H. (2007). Effects of municipal solid waste compost and sewage sludge on mineralization of soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(6), 1375–1382. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.12.014>

- Pereira, D. (2010). Avaliação da eco-eficiência de quatro estações de tratamento de águas residuais da Águas do Minho e Lima, SA. Mestrado integrado em Engenharia do Ambiente-Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto.
- Pilar, A. V. C., Petronella, N., Dussault, F. M., Verster, A. J., Bekal, S., Levesque, R. C., Goodridge, L., & Tamber, S. (2020). Similar yet different : phylogenomic analysis to delineate *Salmonella* and *Citrobacter* species boundaries. 1–13.
- Poinen, P., & Bokhoree, C. (2022). Sludge management practices: Drivers, opportunities and implications for small island developing states. *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102860. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102860>
- Popova, T. P., Marinova-Garvanska, S. M., Mila Dobromirova Kaleva, Zaharinov, B. S., Gencheva, A. B., & Baykov, B. D. (2014). Decontamination of sewage sludge by treatment with calcium oxide. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci*, 3(9), 184–192.
- Pradel, M., Lippi, M., Daumer, M. L., & Aissani, L. (2020). Environmental performances of production and land application of sludge-based phosphate fertilizers—a life cycle assessment case study. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 2054–2070. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06910-4>
- Przydatek, G., & Wota, A. K. (2020). Analysis of the comprehensive management of sewage sludge in Poland. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22(1), 80–88. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00937-y>
- Reinthaler, F. F., Feierl, G., Galler, H., Haas, D., Leitner, E., Mascher, F., Melkes, A., Posch, J., Winter, I., Zarfel, G., & Marth, E. (2010). ESBL-producing *E. coli* in Austrian sewage sludge. *Water Research*, 44(6), 1981–1985. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.052>
- Romanos, D., Nemer, N., Khairallah, Y., & Abi Saab, M. T. (2019). Assessing the quality of sewage sludge as an agricultural soil amendment in Mediterranean habitats. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8(s1), 377–383. <https://doi.org/10.1007/s40093-019-00310-x>
- Saeed, T., Al-Muyeed, A., Afrin, R., Rahman, H., & Sun, G. (2014). Pollutant removal from municipal wastewater employing baffled subsurface flow and integrated surface flow-floating treatment wetlands. *Journal of Environmental Sciences*, 26(4), 726–736.
- Santos, A. B. Dos. (2007). Avaliação Técnica De Sistemas De Tratamento De Esgotos. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil.
- Santos, J.Q. 2015. Fertilização - Fundamentos Agroambientais da Utilização dos Adubos e Corretivos. Publindustria. 556 p
- Shen, Y., Linville, J. L., Urgun-Demirtas, M., M., & M. M., & Snyder, S. W. (2015). An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 346–362.
- Shuaib, M., Azam, N., Bahadur, S., Romman, M., Yu, Q., & Xuexiu, C. (2021). Variation and succession of microbial communities under the conditions of persistent heavy metal and their survival mechanism. *Microbial Pathogenesis*, 150(April 2020), 104713. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104713>
- Simdouro. (2022a). ETAR de Paço de Sousa atinge novo recorde de autossuficiência energética. <https://www.simdouro.pt/noticia.php?cod=126>
- Simdouro. (2022b). ETAR Paço de Sousa. <https://www.simdouro.pt/dados.php?ref=etar->

pacodesousa

Singh, R. P., & Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28(2), 347–358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>

Smith, K. A., Goins, L. E., & Logan, T. J. (1998). Effect of calcium oxide dose on thermal reactions, lime speciation, and physical properties of alkaline stabilized biosolids. *Water Environment Research*, 70(2), 224–230. <https://doi.org/10.2175/106143098x127071>

Sniatala, B., Kurniawan, T. A., Sobotka, D., Makinia, J., & Othman, M. H. D. (2023). Macro-nutrients recovery from liquid waste as a sustainable resource for production of recovered mineral fertilizer: Uncovering alternative options to sustain global food security cost-effectively. *Science of the Total Environment*, 856. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159283>

Starkl, M., Brunner, N., Das, S., & Singh, A. (2022). Sustainability assessment for wastewater treatment systems in developing countries. *Water*, 14(2), 1–16. <https://doi.org/10.3390/w14020241>

The National Lime Association. (2023). Biosolids and Sludge. <https://www.lime.org/lime-basics/uses-of-lime/enviromental/biosolids-and-sludge/>

Tirado, R., & Allsopp, M. (2012). Phosphorus in agriculture: Problems and solutions. *Greenpeace Research Laboratories Technical Report*, 3–30.

Valderrama, C., Granados, R., & Cortina, J. L. (2013). Stabilisation of dewatered domestic sewage sludge by lime addition as raw material for the cement industry: Understanding process and reactor performance. *Chemical Engineering Journal*, 232, 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.104>

Vaverková, M. D. (2019). Landfill impacts on the environment—review. *Geosciences*, 9(10), 1–16. <https://doi.org/10.3390/geosciences9100431>

Von Sperling, M. (1996). Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; vol 1) (2nd ed.). Editora UFMG.

Walinga, I., Van Vark, W., Houba, V., & Van der Lee, J. (1989). *Soil and plant analysis: Part 7-Plant analysis procedures*. The Netherlands: Wageningen Agricultural University.

Wang, J. L., Zhan, X. M., Feng, Y. C., & Qian, Y. (2005). Effect of salinity variations on the performance of activated sludge system. *Biomedical and Environmental Sciences*, 18(1), 5–8.

Water Environment Federation. (2010). Design of Municipal Wastewater Treatment Plants (pp. 13–1 to 13–238). McGraw Hill.

Weil, R. R., & Brady, N. C. (2017). *The nature and properties of soils* (15th ed.). Global Edition. Pearson. 1104 p.

Wen, Q., Tutuka, C., Keegan, A., & Jin, B. (2009). Fate of pathogenic microorganisms and indicators in secondary activated sludge wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1442–1447. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.002>

Wood, J. L., Tang, C., & Franks, A. E. (2016). Microbial associated plant growth and heavy metal accumulation to improve phytoextraction of contaminated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 103, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.08.021>

World Health Organization. (2006). Safe use of wastewater, excreta and greywater guidelines.

Volume 4: Excreta and greywater use in agriculture. *Wastewater Reuse in Agriculture*, 2, 182. [http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241546832\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241546832_eng.pdf)

Xu, E., Zhang, H., & Xu, Y. (2019). Effect of large-scale cultivated land expansion on the balance of soil carbon and nitrogen in the Tarim Basin. *Agronomy*, 9(2). <https://doi.org/10.3390/agronomy9020086>

Yang, X., Hu, Z., Xie, Z., Li, S., Sun, X., Ke, X., & Tao, M. (2023). Low soil C:N ratio resulted in the accumulation and leaching of nitrite and nitrate in agricultural soil under heavy rainfall. *Pedosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2023.03.010>

Zhang, S., Wang, F., Mei, Z., Lv, L., & Chi, Y. (2021). Status and development of sludge incineration in China. In *Waste and Biomass Valorization* (Vol. 12, Issue 7). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01217-9>

# Anexo I

## TABLE OF REACTIONS

Microorganism		ON PG	LD C	OD C	AD C	P D	CIT	U R	H <sub>2</sub> S	ML N	VP	IND	GL U	MA N	IN O	SO R	SA C	AR A	R A F
ESCHERICHIEAE	<i>E.coli inactive</i>	V	V	V	-	-	-	-	-	-	-	V	+	V	-	V	V	V	V
	<i>E.coli</i>	+	V	V	V	-	V	-	-	-	-	+	+	+	-	V	V	V	V
	<i>S.dysenteriae</i>	V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V	+	-	-	V	-	V	-
	<i>S.flexneri</i>	V	-	-	V	-	-	-	-	-	-	V	+	V	-	V	-	V	V
	<i>S.boydii</i>	V	-	V	V	-	-	-	-	-	-	V	+	+	-	V	-	V	-
	<i>S.sonnei</i>	V	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	V	V
	<i>E.tarda</i>	-	+	+	-	-	V	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	V	-
	<i>E.tarda</i> type 1	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	+
SALMONELLEAE	<i>C.freundii</i>	+	-	V	V	-	V	V	V	V	-	V	+	+	V	+	V	+	V
	<i>C.diversus</i>	+	-	+	V	-	V	V	-	V	-	+	+	+	-	V	V	+	-
	<i>C.amalonicus</i>	+	-	+	V	-	+	V	-	-	-	+	+	+	-	+	V	+	+
	<i>C.amalonicus</i> type 1	+	-	+	V	-	-	V	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+
	<i>Salmonella</i> spp.	-	+	+	V	-	V	-	V	-	-	-	+	+	V	V	-	V	-
	<i>S.typhi</i>	-	+	-	V	-	-	-	V	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
	<i>S.cholerae</i> sui	-	V	+	V	-	-	-	V	-	-	-	+	+	-	V	-	-	-
	<i>S.paratyphy</i> A	-	-	V	V	-	-	-	V	-	-	-	+	+	-	+	-	+	-
	<i>S.arizonae</i>	V	+	+	V	-	V	-	+	V	-	V	+	+	-	+	-	+	V
	<i>S.gallinarum</i>	-	V	-	V	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	V	V
	<i>S.pullorum</i>	-	+	V	V	-	-	-	V	-	-	-	+	+	-	V	-	+	-
KLBSIELLEAE	<i>K.pneumoniae</i>	+	V	-	-	-	+	V	-	V	V	-	+	+	V	+	+	+	+
	<i>K.oxytoca</i>	+	+	-	-	-	V	V	-	+	V	+	+	+	+	+	+	+	+
	<i>K.ozzaenae</i>	V	V	-	V	-	V	V	-	-	-	-	+	+	V	V	V	V	V
	<i>K.rhinoscleromatis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	V	-	-	+	+	V	V	V	-	V
	<i>Klebsiella</i> group 47	+	+	+	-	-	+	+	-	+	V	+	+	+	V	+	+	+	+
	<i>E.aerogenes</i>	V	+	+	-	-	V	-	-	V	+	-	+	+	V	V	+	+	+
	<i>E.cloacae</i>	V	V	V	V	-	V	V	-	V	+	-	+	+	V	V	V	+	V
	<i>E.agglomerans</i>	V	-	-	-	-	V	V	-	V	V	V	+	+	V	V	V	V	V
	<i>E.gergoviae</i>	+	V	+	-	-	V	+	-	+	+	-	+	+	V	-	+	+	+
	<i>E.sakazakii</i>	+	V	V	V	-	V	-	-	+	V	-	+	+	V	-	+	+	+
	<i>E.alvei</i> (Hafnia)	V	+	+	-	-	V	-	-	V	V	-	+	V	-	V	-	V	-
	<i>S.liquefaciens</i>	V	V	+	V	-	V	-	-	V	V	-	+	+	V	+	+	V	V
	<i>S.marcescens</i>	V	+	V	-	-	V	V	-	-	V	-	+	+	V	V	+	V	-
	<i>S.rubidea</i>	+	V	V	-	-	V	-	-	V	V	-	+	+	V	+	V	+	+
	<i>S.odoriferra</i> 1	V	+	V	-	-	V	V	-	V	V	V	+	+	+	+	+	+	+
	<i>S.odoriferra</i> 2	V	+	-	-	-	+	-	-	V	V	V	+	+	+	+	-	+	V
<i>S.fonticola</i>	+	V	+	-	-	V	-	-	+	-	-	+	+	V	+	-	V	+	
<i>S.plymuthica</i>	+	-	-	-	-	V	-	-	V	V	-	+	V	+	V	+	+	V	
PROTEAE	<i>P.vulgaris</i>	-	-	-	-	+	V	V	V	V	-	V	+	-	-	-	V	V	-
	<i>P.mirabilis</i>	-	-	V	-	V	V	V	V	V	V	-	+	-	-	-	V	-	-
	<i>M.morganii</i>	-	-	+	-	V	V	+	V	-	-	+	+	-	V	-	-	-	
	<i>M.morganii</i> 1	-	+	V	-	+	-	+	V	V	-	+	+	-	+	-	-	-	
	<i>P.penneri</i>	-	-	-	-	+	-	+	V	-	-	-	+	-	-	-	+	-	
	<i>P.rettgeri</i>	-	-	V	-	+	V	+	-	-	-	+	+	V	-	-	V	-	
	<i>P.stuartii</i>	-	-	-	-	V	V	V	-	-	-	-	+	+	V	-	-	V	
	<i>P.alcalifaciens</i>	-	-	V	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	
	<i>P.rustigiani</i>	-	-	-	-	+	V	-	-	V	-	+	+	-	-	-	V	-	
YER SINI	<i>Y.enterocolitica</i>	V	-	V	-	-	-	V	-	-	V	V	+	+	V	+	V	V	
	<i>Y.pestis</i>	V	-	-	-	-	-	-	-	V	-	-	+	+	-	V	-	+	

