



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**Mestrado em Zootecnia**

**Dissertação**

**Estudo do Comportamento Ambiental do Azoto  
em Zonas de Intensa Actividade Pecuária**

Jorge Guerreiro dos Santos Garcia

**Orientador:**

Professor Doutor Henrique Agostinho de Oliveira Moiteiro Vicente

**Co-Orientador:**

Professor Doutor José Maria dos Santos Arteiro



**Mestrado em Zootecnia**

**Dissertação**

**Estudo do Comportamento Ambiental do Azoto  
em Zonas de Intensa Actividade Pecuária**

Jorge Guerreiro dos Santos Garcia

**Orientador:**

Professor Doutor Henrique Agostinho de Oliveira Moiteiro Vicente

**Co-Orientador:**

Professor Doutor José Maria dos Santos Arteiro



## **Agradecimentos**

Agradeço aos Professores Doutores Henrique Agostinho de Oliveira Moiteiro Vicente e José Maria dos Santos Arteiro a preciosa ajuda como orientadores desta dissertação, à minha família pelo incentivo e apoio, à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Alentejo (CCDRA) pela minha equiparação a bolseiro durante o período de um ano de forma a permitir o desenvolvimento do trabalho, bem como a todos aqueles que de alguma forma o tornaram possível.



# Estudo do Comportamento Ambiental do Azoto em Zonas de Intensa Actividade Pecuária

## Resumo

Apesar de o azoto ser dos principais nutrientes das plantas e constituir 78% da atmosfera, a sua disponibilidade para os seres vivos é baixa. Para se tornar disponível para os organismos, passa por uma cadeia de reacções, que ocorrem no ar, solo, águas e nos seres vivos, denominado Ciclo do Azoto. As actividades agro-pecuárias, através da utilização de adubos sintéticos na fertilização das culturas e das crescentes quantidades de dejectos animais produzidos por uma pecuária cada vez mais intensiva, necessária à satisfação alimentar de uma população mundial crescente, são as principais fontes de sobredosagem de azoto nos ecossistemas. Portugal, tal como outros países, tem tentado conter este excesso, responsável por graves problemas de poluição, ao nível do ar, solo e águas superficiais e subterrâneas, através da publicação de legislação diversa. Os modelos utilizados nestes estudos têm apresentado problemas, apostando-se agora nos modelos de estrutura dinâmica para se obterem dados mais fidedignos.

Palavras-chave: azoto, pecuária intensiva, efluentes pecuários, poluição



# Study of Nitrogen Environmental Behavior in Areas of Intensive Livestock Activity

## Abstract

Although nitrogen is one of the major plant nutrients and constitutes 78% of the atmosphere, its availability to living organisms is low. It becomes available to organisms through a chain of reactions that occur in air, soil, water and living organisms, called the Nitrogen Cycle. Cattle raising activities through the use of synthetic fertilizers in crop fertilization and increasing amounts of manure produced by increasingly intensive livestock farming, required to feed a growing world population, are major sources of nitrogen overdose in ecosystems. Portugal, like other countries, has attempted to counter this excess that is responsible for serious pollution problems on air, soil and surface and groundwater levels, through the publication of various laws. The models used in these studies have presented problems, focusing now on the models of dynamic structure to obtain more reliable data.

Keywords: nitrogen, intensive livestock, manure, pollution



# Índice

Agradecimentos.....	1
Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Índice .....	vii
Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Abreviaturas .....	xiii
Capítulo 1 – Introdução .....	1
Capítulo 2 – O Ciclo do Azoto .....	3
2.1 – O Ciclo do Azoto.....	8
2.2 – Produtividade do Ciclo do Azoto .....	19
Capítulo 3 – O Azoto Como Poluente .....	23
3.1 – Influência Humana no Ciclo do Azoto .....	23
3.2 – O Papel da Pecuária Intensiva na Produtividade do Ciclo do Azoto..	31
3.3 – Controlo da Poluição por Azoto em Portugal.....	44
3.4 – Proposta de Uma Ficha de Controlo das Aplicações de Dejectos Animais nas Explorações Pecuárias .....	63
Capítulo 4 – Modelação do Azoto em Ecossistemas .....	65
4.1 – Perspectiva Histórica.....	66
4.2 – Um Exemplo da Aplicação de Modelos à Previsão da Concentração de Nitratos no Solo .....	71

Capítulo 5 – Conclusões.....	75
Referências Bibliográficas .....	83
Anexo I – Fichas de Controlo das Aplicações de Dejectos Animais nas Explorações Pecuárias .....	101

## Índice de Figuras

Figura 1 – O ciclo do azoto, a formação de amoníaco e a sua incorporação nos compostos orgânicos .....	13
Figura 2 – A cascata de azoto .....	24
Figura 3 – Esquema do desenvolvimento da modelação ambiental .....	68
Figura 4 – Associações entre estações do ano e segmentos formados .....	73
Figura 5 – Árvore de decisão explicativa do modelo de segmentação .....	74



## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Esforço de modelação para alguns ecossistemas .....	70
Tabela 2 – Esforço de modelação para alguns problemas ambientais .....	70
Tabela 3 – Modelos de regressão linear múltipla para os três segmentos obtidos para cada uma das regiões em estudo .....	72



## Abreviaturas

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
ADP	Adenosina Difosfato
ANFO	<i>Ammonium Nitrate / Fuel Oil</i>
AOA	Azoto Orgânico Atmosférico
ARN	Ácido Ribonucleico
ATP	Adenosina Trifosfato
BCAA	Boas Condições Agrícolas e Ambientais
CBO <sub>5</sub>	Carência Bioquímica de Oxigénio
CBPA	Código das Boas Práticas Agrícolas
CE	Comunidade Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
CN	Cabeça Normal
CQO	Carência Química de Oxigénio
ENEAPAI	Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FADH <sub>2</sub>	Flavina-Adenina Dinucleótido
IQFP	Índice de Qualificação Fisiográfica da Parcela
INE	Instituto Nacional de Estatística
IST	Instituto Superior Técnico
MADRP	Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas
MAOT	Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território
MFC	Manual de Fertilização das Culturas
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleótido
NADPH	Nicotinamida Adenina Dinucleótido Fosfato
Pi	Fósforo Inorgânico
PGEP	Plano de Gestão de Efluentes Pecuários
PTN	Pressão e Temperatura Normal
SST	Sólidos Suspensos Totais
TNT	Trinitrotolueno
VLE	Valor-Limite de Emissão
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendável



# Capítulo 1 – Introdução

O azoto é um dos principais nutrientes, essencial à agricultura e à produção de proteína, por sua vez essencial aos seres humanos.

Mas é também um importante poluente, cujos potenciais efeitos se podem manifestar a nível da atmosfera, do solo e das águas superficiais e subterrâneas, com efeitos nos ecossistemas, na atmosfera, na saúde humana e no aquecimento global.

Estes factores constituem ameaça suficiente para nos preocupar e obrigar a procurar uma forma de agricultura mais sustentável no que respeita ao uso deste nutriente.

Foram estes dois motivos que muito pesaram na escolha deste tema. Realizar uma dissertação que reunisse um tema relacionado com a minha formação universitária, ligada à produção animal e com a minha actividade profissional, desde há muitos anos ligada à área do ambiente e da poluição.

Com este trabalho pretende-se contribuir para uma sistematização do conhecimento produzido nos últimos anos relativo ao papel desempenhado pelas explorações pecuárias intensivas na poluição, resultante de um excesso de azoto libertado para o solo, água (superficial e subterrânea) e atmosfera.

Para isso considerou-se importante descrever primeiro o ciclo do azoto e quais as principais reacções que nele ocorrem, quantificando os montantes de azoto nas suas diversas formas químicas que nele co-existem.

De seguida tratar-se-á do azoto como poluente, descrevendo as principais alterações resultantes da intervenção humana neste ciclo natural e pesando essa influência. A partir dos dados gerais que resultam da acção humana, pretende-se particularizar aquela que resulta da actividade agrícola, mais

precisamente a que resulta de uma agricultura de apoio à produção pecuária e desta propriamente dita.

Pretende-se ainda analisar o que tem sido feito em Portugal no controlo da poluição por azoto de origem agrícola, a nível de acções governamentais, ou seja, através das medidas, orientações e decisões impostas através de legislação, regulamentações e apoios. Será analisada a legislação, passada e actual, relativa a este assunto, bem como aquela que regulamenta a actividade pecuária em particular.

Num último capítulo far-se-á uma breve referência às novas técnicas de modelação de ecossistemas e a alguns trabalhos de investigação que se baseiam já nestes modelos, os quais se afiguram poder vir a ultrapassar algumas das limitações que os modelos clássicos apresentavam.

Pretende-se por fim que esta seja uma obra de consulta, acessível a todos os que possam ter interesse pelo assunto, mesmo que com conhecimentos técnicos ou científicos reduzidos nesta área, pelo que se pretende usar uma linguagem acessível. Também por isso se introduziu, antes da descrição do ciclo do azoto, algumas notas curiosas sobre este elemento, e que ao mesmo tempo podem ajudar a entender as suas características próprias, importantes no conjunto de reacções que ocorrem neste seu ciclo.

## Capítulo 2 – O Ciclo do Azoto

O azoto é um elemento químico com o símbolo N. Pertence ao bloco p da Tabela Periódica dos Elementos localizando-se no grupo 15, 2º período. Tem número atómico 7 e número de massa 14. A sua massa atómica é 14,0067 g/mol.

Possui uma elevada electronegatividade, com 5 electrões na camada de valência, comportando-se como um ião trivalente. A sua estrutura cristalina é hexagonal e a tripla ligação, enquanto azoto molecular (N<sub>2</sub>) é a mais forte da natureza.

Está incluído na classe dos não metais, ocorrendo, em condições de pressão e temperatura normais (PTN), sob a forma de um gás, considerado inerte, incolor, inodoro e insípido. Constitui, na sua forma molecular, 78% do ar atmosférico em volume de ar seco e 75,3% em peso de ar seco. A sua massa volúmica é 1,2506 kg/m<sup>3</sup> (g/L) a 0º C. Condensa a -195,8 °C e solidifica a -210 °C. Na sua forma líquida é, também, incolor e inodoro.

A sua descoberta é atribuída ao médico e químico escocês Daniel Rutherford (1749-1819), que determinou algumas das suas propriedades em 1772 e o designou por '*ar anóxico*'. Por essa altura, o químico e farmacêutico sueco Carl Wilhem Scheele (1742-1786) isolou-o, o físico e químico inglês Henry Cavendish (1731-1810) determinou, com bastante rigor, a composição da atmosfera e designou-o por '*ar flogisticado*' e o teólogo inglês Joseph Priestley (1733-1804) designou-o por '*ar queimado*' ou '*ar sem oxigénio*' [Partington, 1989; Brock, 2000].

Foi o químico francês Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) que o baptizou, erradamente, como '*Azote*', palavra de origem grega ('*azotos*') que significa '*sem vida*'. Como este elemento é uma parte activa e importante numa série de compostos de origem orgânica, Jean-Antoine

Chaptal (1756-1830), químico e estadista francês que dirigiu minas de salitre (nitrato de Potássio), optou, em 1790, por designá-lo por *Nitrogénio*, palavra derivada do latim '*nitrogenium*' e esta das palavras gregas '*nitro*' e '*genes*', que significavam '*gerar salitre*', em clara alusão ao nitrato de potássio, reconhecido já à época como fonte natural de azoto [Hasan, 2004].

A designação azoto manteve-se em França e Itália e é actualmente também usada em Portugal. Nos países de língua inglesa, Espanha e Brasil é usada a denominação nitrogénio.

O azoto foi classificado como um gás pelo físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867), que o não conseguiu liquefazer, apesar de o ter comprimido a 50 atm a uma temperatura de  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A sua liquefacção foi conseguida posteriormente pelo físico suíço Raoul Pictet (1846-1929), em 1877 [Partington, 1989; Brock, 2000].

Alguns compostos de azoto eram já conhecidos na Idade Média. A denominada *Aqua Fortis* mais não era que o ácido nítrico e a *Aqua Régia* era uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, assim denominada pela sua capacidade em dissolver o ouro.

Apesar de ser um elemento pouco reactivo em condições PTN, devido à forte ligação covalente entre os seus átomos, o azoto reage com alguns metais como o Lítio e o Magnésio. É também resiliente em reacções com ácidos, bases, oxidantes e com a maioria dos redutores.

As fontes naturais de azoto sob a forma sólida, conhecidas desde há séculos são o nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) ou salitre do Chile e o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), cujas jazidas mais importantes se encontram na América do Sul, principalmente no Chile.

Galloway & Cowling [Galloway & Cowling, 2002] e Galloway *et al.* [Galloway *et al.*, 2003] classificam os compostos de azoto existentes na natureza em dois grupos: azoto não reactivo e azoto reactivo. Este último

inclui todos os compostos deste elemento existentes na biosfera e na atmosfera, capazes de reagir biologicamente, fotoquimicamente ou radioactivamente. O azoto reactivo inclui formas inorgânicas reduzidas (amoníaco –  $\text{NH}_3$ , ião amónio –  $\text{NH}_4^+$ ), formas inorgânicas oxidadas (óxidos de azoto –  $\text{NO}_x$ , ácido nítrico –  $\text{HNO}_3$ , óxido nitroso –  $\text{N}_2\text{O}$ , ião nitrato –  $\text{NO}_3^-$ ) e formas orgânicas (ureia, aminas, proteínas, ácidos nucleicos).

A reacção do azoto com o hidrogénio origina, consoante as condições, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) ou hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). O amoníaco líquido é uma substância anfotérea, que actua como base em solução aquosa formando iões amónio. Na ausência de água, o amoníaco pode comportar-se como um ácido, cedendo um protão e originando o ião amida ( $\text{NH}_2^-$ ) [Chang, 2005].

Em reacção com o oxigénio molecular, forma uma série de compostos designados genericamente por óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), entre os quais se contam o óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), o dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) importante constituinte do *smog* ou o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) conhecido por gás hilariante que pode ser usado como combustível e que tem um grau de nocividade 250 a 298 vezes superior à do dióxido de carbono no efeito de estufa.

Outros óxidos possíveis de se formar são o trióxido de dinitrogénio ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) e o pentóxido de dinitrogénio ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), compostos muito instáveis que na presença de água originam, respectivamente, ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Estes, por sua vez, originam famílias de sais genericamente designadas, respectivamente, por nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ).

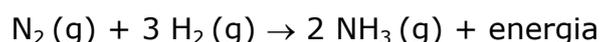
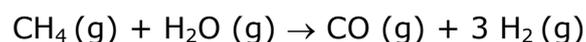
O tetraóxido de azoto ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) foi usado como combustível espacial nas missões Apollo. O nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) é usado como combustível em alguns tipos de de automóveis de corrida (*dragsters*). O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) é também usado como combustível em veículos automóveis.

O azoto é um constituinte de venenos, principalmente na forma de iões azida ( $\text{N}_3^-$ ) ou iões cianeto ( $\text{CN}^-$ ).

É também notável a enorme gama de compostos instáveis e explosivos em que participa. A pólvora contém nitrato de potássio, enquanto o ANFO (acrónimo obtido do inglês *Ammonium Nitrate / Fuel Oil*) contém nitrato de amónio. O azoto tri-iodado ( $\text{NI}_3$ ) é um explosivo de contacto altamente sensível. A azida de chumbo ( $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ) é um explosivo primário muito utilizado para fabricar detonadores de outros explosivos. O ácido pícrico ou 2,4,6-trinitrofenol é altamente explosivo e foi utilizado no fabrico de granadas. A nitrocelulose é o resultado da nitração da celulose (usualmente algodão) pelo ácido nítrico sendo designada por algodão-pólvora. A nitroglicerina obtida pela nitração da glicerina é um componente, altamente explosivo e instável, da dinamite. O 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) é um composto mais estável e um explosivo ainda mais potente que o anterior e é usado como referência para determinar a potência das explosões nucleares [Wikipedia, 2010].

O azoto é ainda componente essencial de muitos compostos orgânicos como os aminoácidos, as proteínas, os ácidos nucleicos (ARN, ADN) e a clorofila. É excretado pelos animais usualmente como ureia e como ácido úrico.

O amoníaco é o composto de azoto mais importante a nível comercial. Obtém-se por meio do Processo Haber ou Haber-Bosch, no qual se faz reagir azoto molecular proveniente da atmosfera com hidrogénio molecular obtido a partir da reacção entre o metano e vapor de água, de acordo com as seguintes equações:



O amoníaco é usado como matéria-prima para o fabrico de fertilizantes ou ureia, usada por sua vez como fertilizante e nas indústrias dos plásticos, explosivos e alimentação animal.

Existem dois isótopos estáveis de azoto –  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$ , sendo o primeiro muito mais abundante, representando 99,6% do total. Este isótopo é formado durante o ciclo carbono-azoto, no processo de fusão nuclear das estrelas. O  $^{15}\text{N}$  forma-se durante as reacções biológicas do ciclo do azoto. Existem dez outros isótopos deste elemento, produzidos em laboratório, que têm um período de semi-desintegração ou meia-vida de alguns segundos ou menos, com excepção do  $^{13}\text{N}$ , cuja meia-vida é de cerca de 10 min. O isótopo  $^{16}\text{N}$  é o radionuclídeo dominante nos líquidos de arrefecimento de reactores nucleares e tem uma meia-vida de 7,1 s [Chang, 2005].

O azoto e seus compostos, enquanto gases, são usados numa série de aplicações, geralmente como atmosfera inertizante na preservação de alimentos embalados facilmente putrescíveis, em embalagens de explosivos líquidos e em substituição do argon em lâmpadas incandescentes normais. A nível industrial é utilizado no fabrico de aço inoxidável, de componentes electrónicos como transístores, diodos, circuitos integrados e de equipamentos eléctricos de alta voltagem. É ainda utilizado como oxidante de combustíveis para a aviação militar e espacial, como enchimento de pneus na aviação militar, como pressurizante da cerveja e na indústria farmacêutica, como componente de quase todas as classes de medicamentos (nomeadamente antibióticos), como anestésico (óxido nitroso), como regulador da pressão sanguínea (nitroglicerina), em drogas alcalóides (morfina) e como marcador radioactivo em medicina nuclear ( $^{13}\text{N}$ ).

A respiração de concentrações de azoto molecular superiores à existente na atmosfera normal é causa de asfixia. Quando a pressão é superior a 4 bar (30 m abaixo do nível do mar), o azoto age como um agente inebriante e anestesiante, ao mesmo tempo que se dissolve no sangue e gorduras. Uma rápida descompressão por parte de mergulhadores ou astronautas pode originar a 'doença da descompressão', também designada por 'mal dos mergulhadores', devida à formação de bolhas de gases no sangue, nervos, articulações e outras zonas sensíveis, podendo provocar a obstrução dos vasos sanguíneos, embolia e morte. Em casos menos graves pode originar

lesões a nível da medula que, por sua vez, podem levar a uma paralisia irreversível (paralisia dos mergulhadores) e dores que ocorrem principalmente nas articulações de braços e pernas ou no abdómen, formigueiro, vertigens intensas.

O contacto directo do azoto líquido com a pele causa graves queimaduras.

O azoto é, por fim, um dos constituintes do produto comercial *Bitrex* (N-(2-(2,6-dimetilfenil)amino-2-oxoetil-N,N-dietilbenzenometano-amino benzoato) considerada uma das substâncias mais amargas do mundo, usado como segurança contra ingestões acidentais em produtos altamente tóxicos [LSS, 2009].

O azoto molecular é também o principal constituinte da espessa atmosfera de Titan, uma das luas de Saturno.

## **2.1 – O Ciclo do Azoto**

A forma como o azoto se movimenta nos ecossistemas é designada por ciclo do azoto. Este é um dos mais importantes ciclos de nutrientes existentes. É um ciclo biogeoquímico, que comporta inúmeras fases e reacções.

Parte deste ciclo ocorre na atmosfera, outra parte no biota terrestre e uma terceira parte no solo.

O azoto existe sob formas orgânicas e inorgânicas na atmosfera [Neff *et al.*, 2002] e no solo, representando as segundas entre 2% e 5% do azoto total do solo [Pereira, 2005].

Apesar da sua existência sob a forma gasosa inorgânica ser muito comum, a sua disponibilidade para os seres vivos superiores é muito reduzida, em virtude da elevada estabilidade do azoto molecular [Galloway & Cowling, 2002].

Existem duas formas naturais de obter azoto assimilável a partir de azoto gasoso. Através do uso de enormes quantidades de energia, o que na natureza apenas acontece em resultado da acção de descargas eléctricas de alta intensidade (raios), o azoto molecular reage com moléculas de água originando óxido nítrico e dióxido de azoto, os quais são arrastados para o solo pela precipitação, originando chuvas ácidas ([Galloway *et al.*, 2004; NYU, 2010]. Esta foi a forma inicial de fixação do azoto no solo, em épocas anteriores ao aparecimento dos primeiros seres vivos, nomeadamente das primeiras bactérias nitrificantes [Ingham, 2010].

A segunda forma de fixação do azoto atmosférico ocorre por fixação biológica, através da qual o azoto gasoso é dividido e combinado com hidrogénio, formando amoníaco.

Esta fixação é realizada por bactérias simbióticas do género *Rhizobium* vivendo em associação com plantas leguminosas, por bactérias dos géneros *Frankia* e *Azospirillum* vivendo em simbiose com outras plantas, por bactérias aeróbias livres do género *Azotobacter*, por *Cyanobacteria* (algas azuis-esverdeadas) e por bactérias sulfurosas purpúreas e verdes e por bactérias dos géneros *Clostridium* e *Desulfovibrio* [Vitousek *et al.*, 2002; IST, 2005; Quintas *et al.*, 2008; Ingham, 2010; NYU, 2010]. Todos estes organismos pertencem ao grupo dos procariotas [Zahran, 1999].

Os microrganismos do género *Rhizobium* (*Rhizobium spp.*) são bactérias do solo que infectam as raízes das leguminosas, criando nódulos onde promove a fixação do azoto contido na atmosfera [Zahran, 1999].

O catalisador da reacção de fixação de azoto atmosférico é um enzima, ou melhor, um complexo enzimático designado por *nitrogenase*, o qual é comum a todos os organismos biofixadores, destacando-se entre estes, pela sua importância a simbiose *Rhizobium* – Leguminosa por ser o mais importante mecanismo biológico de fixação de azoto e de introdução deste elemento no sistema solo/planta [Alho, 1990; Zahran, 1999; IST, 2005;

Alho, 2006]. Este complexo enzimático é *irreversivelmente inactivado pelo oxigénio molecular* [Zahran, 1999].

Experiências levadas a cabo por Machado *et al.* [Machado *et al.*, 2006] e por Rodrigues *et al.* [Rodrigues *et al.*, 2006] demonstraram que estas bactérias, que não são estritamente anaeróbias como vulgarmente se julga, podendo viver na presença de oxigénio, apesar de promoverem a redução do monóxido de azoto a óxido nitroso são afetadas pela concentração de monóxido de azoto existente, resultante de processos de desnitrificação levados a cabo por organismos coexistentes.

Este complexo enzimático é formado por uma metaloproteína do tipo molibdénio-ferroproteína (Mote ou Componente I) e uma ferroproteína (N<sub>2</sub>-redutase ou Componente II) cujo funcionamento permite a fixação do azoto atmosférico [Howard & Rees, 1996; IST, 2005].

São condições fundamentais à acção da *nitrogenase* a disponibilidade de energia (MgATP) e um baixo teor de oxigénio [Postgate, 1982]. A reacção pela qual o azoto molecular passa a azoto proteico produz 2 moles de amoníaco por cada mole de azoto, consumindo 16 moles de ATP, de acordo com a seguinte equação química [Postgate, 1982; Alho, 1990; IST, 2005]:



O azoto liga-se ao complexo *nitrogenase*. A ferroproteína é reduzida por electrões fornecidos pela ferredoxina. O ATP liga-se então à ferroproteína reduzida que por sua vez vai reduzir a metaloproteína que deste modo cede electrões ao azoto, originando HN=NH. São necessários mais dois ciclos semelhantes, com doações sucessivas de electrões por parte da ferredoxina, reduzindo o HN=NH a H<sub>2</sub>N=NH<sub>2</sub> e finalmente a NH<sub>3</sub>. A ferredoxina reduzida que fornece os electrões pode resultar de um metabolismo fotossintético, fermentativo ou de respiração [IST, 2005]. O azoto biológico resultante da fixação directa, altamente dispendiosa em termos energéticos, é armazenado sob a forma proteica pelos próprios seres que o fixaram [IST, 2005; Ingham, 2010].

Os aminoácidos ou proteínas produzidos em excesso relativamente às necessidades destes organismos, poderão ser dispensados às plantas com as quais vivem em simbiose ou em associação, em troca de outras substâncias de que necessitem [Ingham, 2010].

O azoto proteico apenas se torna disponível no solo por morte dos seres vivos onde se encontra retido [Knops *et al.*, 2002; Ingham, 2010], sendo disponibilizado a partir da decomposição dos excrementos animais, das raízes e nódulos e das partes aéreas das plantas, bem como da excreção de compostos azotados orgânicos.

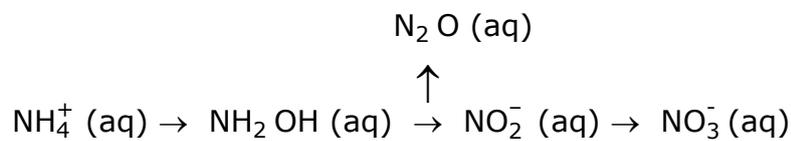
O azoto orgânico quimicamente incorporado no solo ou disponibilizado pela morte dos seres vivos onde se encontrava retido não é libertado directamente sob a forma de nitrato, como usualmente se pensa [Ingham, 2010], necessitando passar primeiro por um conjunto de transformações globalmente designadas por mineralização (aminização, amonificação e nitrificação) realizadas no solo por um vasto conjunto de microrganismos e que têm como resultado a sua conversão em azoto amoniacal e este em azoto nítrico [Santos, 1986; CBPA, 1997].

A aminização é efectuada por microrganismos heterotróficos (bactérias, actinomicetes e fungos) que utilizam o azoto como substrato energético originando compostos mais simples. Os produtos resultantes deste primeiro grupo de reacções originam, por meio da amonificação, realizada ainda por organismos heterotróficos, sais amoniacais. O amónio é a primeira forma de azoto disponível para ser directamente absorvida pelas plantas [Santos, 1986].

O ião amónio, com uma carga eléctrica positiva, pode agregar-se aos colóides do solo, principalmente às partículas argilosas, através de um processo designado por fixação micelar, sendo depois libertado por acções de troca catiónica, sofrendo uma nova sequência de reacções de oxidação, denominadas nitrificação, pelo qual o azoto amoniacal passa a nitrito e

depois a nitrato, outra forma pelo qual o azoto pode ser directamente usado pelas plantas [CBPA, 1997], [Pidwirny, 2006].

A passagem do azoto amoniacal a nitrito é feita por intermédio de bactérias autotróficas do género *Nitrosomas* enquanto bactérias autotróficas do género *Nitrobacter* são responsáveis pela passagem desta última forma a nitrato. Este conjunto de reacções designada nitrificação [Santos, 1986; Pidwirny, 2006] pode ser esquematicamente representada por [Firestone & Davidson, 1989]:



O azoto amoniacal é principalmente utilizado pelas plantas perenes e o nitrato pelas plantas anuais [Ingham, 2010].

Segundo Quintas *et al.* [Quintas *et al.*, 2008], alguns organismos, caso das plantas, assimilam azoto na forma quer de nitrito quer de nitrato, reduzindo-os a amoníaco que é, por sua vez, então incorporado em compostos orgânicos. A primeira etapa deste processo, redução dos nitratos a nitritos é catalisada por enzimas *nitrato-redutase* com os electrões a serem fornecidos pelos co-enzimas NADH, NADPH ou FADH<sub>2</sub>. A redução dos nitritos a amoníaco é catalisada por uma enzima *nitrito-redutases*, com o apoio de *flavoproteínas* e de *molibdénio*. O amoníaco é fixado sob forma orgânica por meio de quatro processos:

- aaminação redutora do ácido α-cetoglutarico em ácido glutâmico pela glutamato-desidrogenase;
- aaminação do ácido fumárico em ácido aspártico;
- formação de carbamil-fosfato;
- formação de uma amida com a glutamina.

Na Figura 1 apresenta-se, através de um diagrama muito simplificado, os diversos modos de formação do amoníaco e a sua incorporação nos compostos orgânicos.

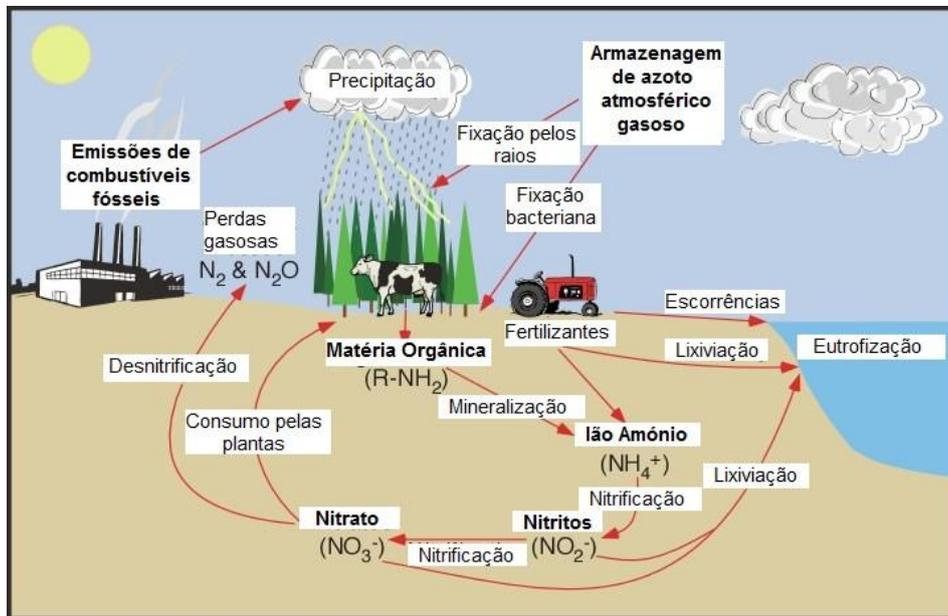


Figura 1 – O ciclo do azoto, a formação de amoníaco e a sua incorporação nos compostos orgânicos. Adaptado de Pidwirny [Pidwirny, 2006].

Como já referido anteriormente, enquanto o azoto, na forma de ião amónio, pode ser directamente utilizado pelas plantas, na síntese de amino-ácidos, os nitratos têm que ser reduzido à forma amoniacal. Esta redução pode ocorrer tanto ao nível das raízes como das folhas, mas dá-se, principalmente, nestas últimas [Olson & Kurtz, 1982].

Uma parte do azoto orgânico libertado no solo pela morte dos organismos onde se encontrava incorporado pode sofrer desnitrificação até azoto molecular nomeadamente devido a elevadas concentrações de azoto amoniacal ( $NH_3/NH_4^+$ ), nitratos ou matéria orgânica e baixas concentrações de oxigénio, situação que pode ocorrer na armazenagem de estrumes e chorumes em anaerobiose [Galloway *et al.*, 2003]. Esta reacção pode ser representada, esquematicamente, por [Firestone & Davidson, 1989]:



injectados na atmosfera, mas não produzidos *in situ*, devido às condições oxidantes desta;

- Azoto terrestre ou biológico, formado por partículas com as mais diversas características, mas todas com origem terrestre, e que incluem grãos de pólen, bactérias e partículas de poeiras orgânicas e inorgânicas.

Dentro dos nitratos orgânicos sob a forma oxidada destacam-se, pela sua importância, as fontes antropogénicas como são as emissões de hidrocarbonetos resultantes da combustão incompleta do fuel [Roberts, 1990]. Por este motivo a concentração dos nitratos orgânicos sob a forma oxidada é maior junto de áreas urbanas em relação a áreas rurais [Neff *et al.*, 2002].

Os compostos orgânicos na forma reduzida têm origem em ambientes marinhos através do rebentamento de bolhas na interface ar/água [Mopper & Zika, 1987; Milne & Zika, 1993], em actividades agro-pecuárias através da libertação de aminas alifáticas ([Mosier *et al.*, 1973; Hutchinson *et al.*, 1983; Schade & Crutzen, 1995] e na queima de biomassa [Lobert *et al.*, 1991]. Por isso, as suas concentrações são maiores junto de áreas rurais. A sua elevada reactividade não permite esperar longos transportes na atmosfera, sendo de esperar que se formam e depositam localmente [Neff *et al.*, 2002].

O número de bactérias, constituintes do azoto terrestre ou biológico pode variar entre as 10 por m<sup>3</sup> de ar sobre os mares abertos até vários milhares por m<sup>3</sup> de ar [Bovallius *et al.*, 1978; Lindemann *et al.*, 1982; Jones & Cookson, 1983; Littmann, 1997]. A concentração de bactérias no ar aumenta em áreas de elevado distúrbio, seja por actividades pecuárias, seja por tempestades de poeiras, podendo muitas destas partículas serem transportadas a longa distância, e diminuir por acção da precipitação [Bovallius *et al.*, 1978].

Simultaneamente à mineralização do azoto orgânico, ocorre o processo inverso, i.e. a fixação do azoto inorgânico por absorção pelos próprios microrganismos que decompõem o azoto orgânico. O saldo entre o azoto mineral disponibilizado e o retirado pelos microrganismos só será positivo a partir de uma razão carbono/azoto de cerca de 20 [CBPA, 1997].

A diferença entre a quantidade total de azoto orgânico que entra no ecossistema terrestre e a que é incorporada na biomassa mais o total da soma das perdas nos degraus da cadeia alimentar com a que resulta da degradação da matéria orgânica morta, é perdida sob a forma de excrementos ou resíduos [Smil, 2002].

Parte desse azoto pode ser reincorporado na biomassa vegetal, sendo o restante perdido dos solos por lixiviação sob a forma de nitratos, por dissolução de formas orgânicas e de amónio, por volatilização do amoníaco a partir da ureia, dos fertilizantes e das plantas e ainda sob a forma de monóxido de azoto ou de óxido nitroso durante a nitrificação e a desnitrificação [Richter & Roelcke, 2000; Jenkinson, 2001; Galloway *et al.*, 2003; Wolsing & Priemé, 2004; Pidwirny, 2006; Molodovskaya *et al.*, 2008].

A imobilização é a assimilação de formas inorgânicas de azoto (preferencialmente na forma amoniacal, mas também na forma de nitratos e nitritos) por microrganismos do solo [Trindade, 1997] e pode constituir um modo de minorar as perdas que este nutriente sofre frequentemente [Santos, 1986].

Segundo este autor, esta pode ocorrer por três formas distintas de retenção:

- retenção química, que se baseia na formação de compostos de baixa solubilidade. Contudo, é uma forma pouco importante dada a grande solubilidade do azoto amoniacal;
- retenção física, resultante da adsorção de iões amónio à superfície dos colóides do solo (minerais de argila e matéria orgânica) ou do

bloqueio destes iões nos espaços interlamelares dos minerais de argila;

- retenção biológica, que resulta da assimilação do azoto mineral pelos organismos do solo, que o incorporam na sua constituição.

A referida imobilização é sempre temporária. Na verdade, os compostos formados por retenção química são sempre pouco estáveis. Os retidos nos colóides do solo são também facilmente libertados por processos de troca catiónica. Relativamente ao azoto assimilado pelos organismos, apesar de se encontrar sob formas muito estáveis, liberta-se novamente na forma mineral aquando da morte destes.

Os nitratos, por um lado dificilmente ficam retidos através da formação de complexos de adsorção com os constituintes do solo (argila e húmus principalmente). Por outro lado, como não reagem com outros constituintes do solo para originar compostos de baixa ou nula solubilidade, são facilmente lixiviados pela água de percolação e arrastados para o solo profundo, podendo atingir o sistema hídrico subterrâneo, originando a sua poluição [CBPA, 1997].

De acordo com Santos [Santos, 1986], o azoto mineral tem tendência para se perder facilmente no solo, em resultado da facilidade com que reage, originando compostos gasosos que se libertam para a atmosfera, ou compostos solúveis que, por acção da água, se infiltram no solo perdendo-se por lixiviação.

A lavagem do azoto do solo é o mecanismo responsável pelas maiores perdas de azoto do solo, seguido da desnitrificação, isto é, da redução biológica dos nitratos e dos nitritos a formas gasosas como amoníaco, óxido nítrico ou azoto molecular [Nelson, 1982; Santos, 1986]. O amoníaco pode ser solubilizado na solução do solo, difundindo-se lentamente para a atmosfera [Nelson, 1982].

Na ausência de oxigénio, bactérias anaeróbias facultativas utilizam os nitratos e os nitritos como receptores de hidrogénio. Esta escassez de oxigénio encontra-se geralmente associada a um excesso de água no solo, pelo que a lixiviação do azoto ocorre principalmente no inverno [Allison, 1966].

Actualmente, a determinação destas perdas é importante, pois em virtude do uso crescente de adubos azotados [Allison, 1966] sob a forma amoniacal em ureia, intensificam-se as perdas de amoníaco [Nelson, 1982] com origem agrícola.

A presença de hidrogeniões afecta o equilíbrio  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$ , pelo que há uma influência directa do pH do solo na proporção de ureia ou de ião amónio aplicados que se irá volatilizar sob a forma de amoníaco [Nelson, 1982].

As águas superficiais recebem o azoto por arrastamento de solos, por via das águas subterrâneas, por deposição directa do azoto atmosférico e por biofixação, estabelecendo-se um ciclo de reacções bastante complexo. Apesar do curto tempo de residência, quando a presença de espécies azotadas excedem a capacidade de fixação do sistema aquático originam problemas de eutrofização e acidificação do meio, com consequente impacto no biota [Galloway *et al.*, 2003].

Ao longo do ecossistema aquático, ocorrem elevadas taxas de desnitrificação, originando diversas formas de azoto gasoso, nomeadamente azoto molecular e óxido nitroso [Galloway *et al.*, 2003; Vries *et al.*, 2003].

A biofixação do azoto ao longo do tempo criou sistemas onde este nutriente se encontra em equilíbrio com outros recursos limitantes. A taxa de fixação do azoto nestes ecossistemas é ou pode ser influenciada pelas interacções que se estabelecem entre os biofixadores de azoto e os outros organismos e entre os biofixadores e os factores bióticos e abióticos [Vitousek *et al.*, 2002]. De facto, a fixação azoto pelas leguminosas é auto-controlado pelo teor do azoto inorgânico no solo e pela competição entre espécies vegetais. Em solos com baixo teor de azoto, as leguminosas prevalecem, ao obterem-

-no por fixação a partir do azoto atmosférico. Em solos com elevado teor de azoto inorgânico estabelece-se um mecanismo de limitação do azoto biofixado, permitindo a predominância das espécies de gramíneas sobre as leguminosas, devido ao maior custo energético derivado da obtenção do azoto por fixação em relação ao azoto retido no solo. Deste modo, a relação entre espécies de leguminosas e de gramíneas numa pastagem vai-se alterando ao longo do tempo, com o declínio das primeiras em relação às segundas em resultado do aumento do teor do azoto no solo por morte das plantas e sua mineralização e pela devolução de parte do azoto extraído nos excrementos dos animais em pastoreio [Ledgard, 2001].

O balanço entre as reacções de mineralização e de imobilização determinam a quantidade de azoto inorgânico que está disponível para a nutrição das plantas [Pereira, 2005].

## **2.2 – Produtividade do Ciclo do Azoto**

O azoto molecular é um gás bastante comum, cujo volume existente na atmosfera se estima seja cerca de um milhão de vezes superior ao volume total de azoto existente nos seres vivos [Pidwirny, 2006].

Jenkinson [Jenkinson, 2001] estima a quantidade total de azoto atmosférico em  $3,9 \times 10^{15}$  t, a quantidade de azoto retido na matéria orgânica existente nos solos em  $1,5 \times 10^{11}$  t, a quantidade de azoto retido nas plantas em  $1,5 \times 10^{10}$  t e a quantidade de azoto retido nos seis mil milhões de seres humanos actualmente existentes em apenas  $9 \times 10^6$  t.

Em eras pré-industriais, a fixação anual de azoto por acção de relâmpagos situar-se-ia perto dos  $10^6$  t de azoto reactivo [Galloway *et al.*, 1995].

Este último dado não é substancialmente diferente do previsto num estudo efectuado pelo Instituto Superior Técnico (IST) [IST, 2005], que considera

que a fixação não biológica de azoto, por acção de relâmpagos, ronda as  $10^6$  t anuais, valor este que se tem mantido constante ao longo dos tempos.

A quantificação do azoto fixado biologicamente no solo depende de vários factores como o tipo de leguminosa existente ou cultivada, a sua produção e a quantidade de biomassa incorporada no solo, podendo variar entre as poucas dezenas e algumas centenas de quilogramas por hectare [CBPA, 1997].

Em eras pré-industriais, a fixação anual de azoto por processos biológicos situar-se-ia entre  $90 \times 10^6$  t e  $130 \times 10^6$  t de acordo com Galloway *et al.* [Galloway *et al.*, 1995]. Estimativas semelhantes são apresentadas por um estudo do IST [IST, 2005] que situa essa fixação anual biológica de azoto entre os  $100 \times 10^6$  t e os  $170 \times 10^6$  t, e por Pidwirny [Pidwirny, 2006] que aponta para valores de biofixação do azoto da ordem das  $140 \times 10^6$  t anuais.

Em termos quantitativos absolutos, e de acordo com Galloway [Galloway, 1998], a fixação biológica não humana é a principal fonte de obtenção de compostos reactivos de azoto, fornecendo os já referidos  $90 \times 10^6$  t a  $130 \times 10^6$  t de azoto por ano.

Actualmente, essa fixação biológica representa 90% do total de azoto fixado [NYU, 2010], podendo exceder, nos locais onde os organismos biofixadores existem em abundância, os 100 kg/ha.ano, valor mais que suficiente para manter os níveis de azoto nos ecossistemas, cobrindo as perdas deste elemento [Vitousek *et al.*, 2002].

Ledgard [Ledgard, 2001] aponta para valores teóricos potenciais a variar entre 200 e 400 kg/ha.ano, os quais contudo não são atingidos nos ensaios de campo, onde esses valores variam entre 20 e 200 kg/ha.ano, devido a limitações nutricionais, seca e doenças. Por sua vez, em pastagens permanentes de consociação trevo/gramínea situadas em regiões temperadas, os valores médios de fixação de azoto situam-se entre os 80-100 kg/ha.ano.

Em ensaios de campo realizados na Austrália, Peoples *et al.* [Peoples *et al.*, 2001] obtiveram valores anuais de azoto fixado da ordem dos 30 a 160 kg/ha.ano para espécies anuais para pastoreio e entre os 37 e 128 kg/ha.ano para luzerna. Obtiveram, também, valores de 20 a 25 kg de N/ha por t de matéria seca produzida.

Uma parte considerável deste azoto depositado sofre reacções, descritas no ponto anterior, que lhes permite ser utilizado pelas plantas. O Código das Boas Práticas Agrícolas para a protecção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola (CBPA) [CBPA, 1997] estima que em Portugal, tendo em consideração as características médias dos nossos solos (uma razão carbono/azoto de cerca de 12 na matéria orgânica do solo e uma taxa média de mineralização de 2% a 3%) e as condições climáticas médias do país, cada hectare disponibilize 30 kg de azoto por cada 100 kg de matéria orgânica da camada arável, em solos de textura fina e 45 kg em solos de textura ligeira.

Considera ainda este código de boas práticas que entre 10% a 15% do azoto nítrico que anualmente resulta da mineralização da matéria orgânica do solo ou dos adubos químicos nele incorporados se perde devido a fenómenos de desnitrificação.



## Capítulo 3 – O Azoto Como Poluente

Conforme já anteriormente referido, o azoto, ao mesmo tempo que é um dos mais importantes nutrientes das plantas, é também um importante poluente, cujos potenciais efeitos se podem manifestar a nível da atmosfera, do solo e das águas superficiais e subterrâneas, num complexo ciclo caracterizado pela sua sucessiva transformação em novos compostos.

Os seus possíveis efeitos nos ecossistemas (eutrofização dos sistemas aquáticos, problemas de sustentabilidade das espécies, perda de biodiversidade, chuvas ácidas), na atmosfera (nevoeiro fotoquímico), na saúde humana (metahemoglobinemia ou síndrome do bebé azul, problemas respiratórios) e no aquecimento global, são uma ameaça constante.

### 3.1 – Influência Humana no Ciclo do Azoto

As actividades humanas têm tido um papel preponderante nas alterações ocorridas no ciclo do azoto. Compreender como este elemento limita a produtividade em muitos ecossistemas é compreender também a componente humana nestas alterações [Vitousek *et al.*, 2002].

Durante milhares de anos, a totalidade do azoto requerido pela população humana existente provinha da biofixação natural de azoto nos ecossistemas terrestres não intervencionados. Com o aparecimento da agricultura e o aumento da população, as fontes naturais de azoto passaram a ser complementadas com o acréscimo de azoto obtido por meio da biofixação de indução humana, nomeadamente através da cultura do arroz, soja e de cereais [Galloway & Cowling, 2002].

Na Figura 2 apresenta-se um diagrama muito simplificado da Cascata de Azoto, que esclarece a circulação do azoto reactivo introduzido por acção humana entre vários reservatórios naturais.

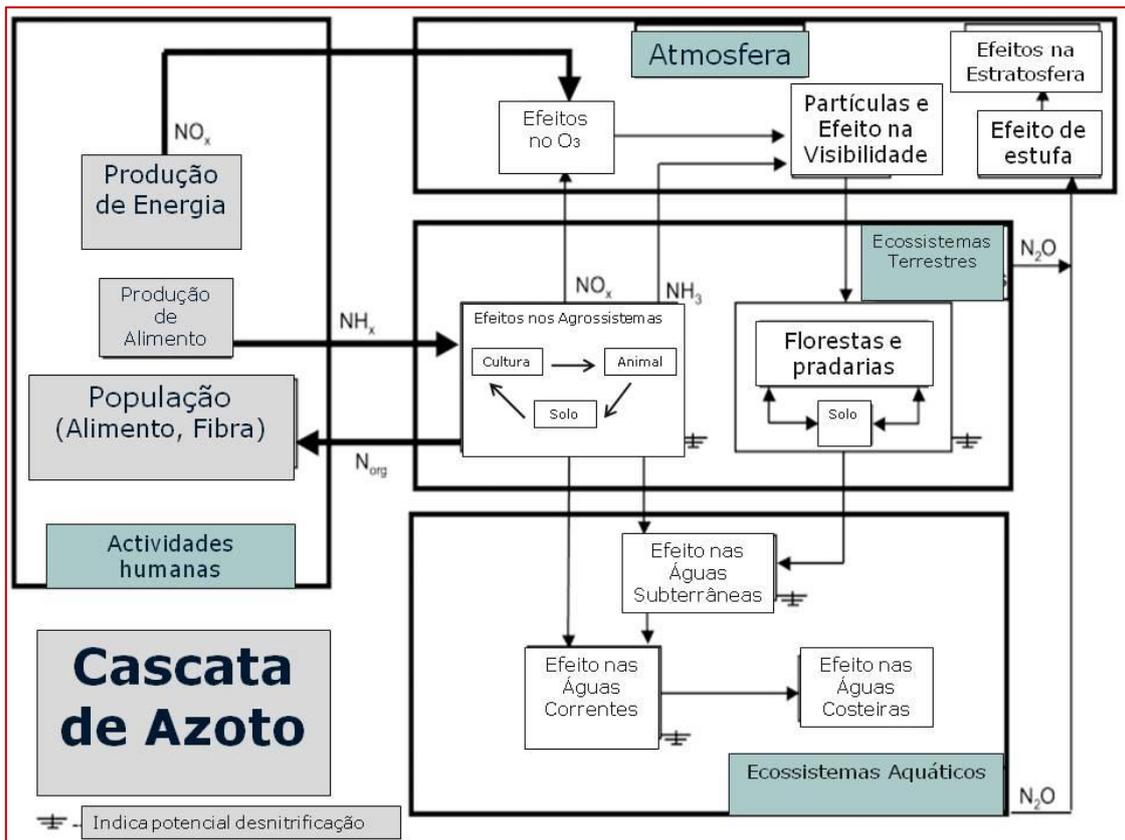


Figura 2 – A cascata de azoto. Adaptado de Galloway & Cowling [Galloway & Cowling, 2002].

Nas últimas décadas, o impacto da actividade humana no ciclo do azoto foi superior ao impacto causado em qualquer dos outros ciclos biogeoquímicos [Jenkinson, 2001]. Enquanto Galloway *et al.* [Galloway *et al.*, 2003], consideram que a quantidade de azoto reactivo introduzido pelas actividades humanas excedeu já a que foi produzida por fontes naturais, Smil [Smil, 1999] vai mais longe ao estimar que o azoto antropogénico, com origem nas actividades humanas, duplicou a quantidade de azoto que é

introduzida no ciclo deste elemento, situação esta que de acordo com Saunders & Kalff [Saunders & Kalff, 2001] se continua a agravar.

A quantidade de azoto total fixado em resultado de acção humana, através da produção de energia e de fertilizantes e do cultivo agrícola foi estimada em cerca de  $150 \times 10^6$  t anuais, por Galloway [Galloway, 1998] e por Mosier *et al.* [Mosier *et al.*, 2002]. Estes valores são semelhantes aos propostos por Jenkinson [Jenkinson, 2001] que aponta para valores de  $160 \times 10^6$  t de azoto fixado anualmente por intervenção humana, dos quais  $98 \times 10^6$  t resultam do processo Haber-Bosch,  $40 \times 10^6$  t do cultivo de leguminosas e de forragem para alimento do gado e  $22 \times 10^6$  t da queima de combustíveis e por Smil [Smil, 1999] que estima que o valor total de azoto antropogénico introduzido anualmente no ciclo do azoto ronde as  $170 \times 10^6$  t, das quais  $80 \times 10^6$  t provêm dos adubos inorgânicos.

A estimativa apresentada pelo IST [IST, 2005] no que respeita à fixação anual de azoto por acção humana, que consideram basicamente resultante da actividade industrial, é bastante mais baixa, situando-a nos  $80 \times 10^6$  t anuais.

Já Galloway & Cowling [Galloway & Cowling, 2002] estimaram, para a década de 1990, que a produção anual de azoto por acção humana, destinada somente à produção agro-pecuária tenha rondado os  $110 \times 10^6$  t. Este valor é posteriormente corrigido por Galloway *et al.* [Galloway *et al.*, 2003] que estimam o azoto introduzido em sistemas agrícolas em  $160 \times 10^6$  t, dos quais apenas  $39 \times 10^6$  t (correspondendo a 24,3%) são consumidos pelos animais e pelos humanos, perdendo-se o restante ( $121 \times 10^6$  t).

O facto do azoto reactivo ser facilmente disperso por transporte hídrico e atmosférico, aliado ao facto da taxa de acumulação desta forma de azoto no ambiente ser actualmente superior à sua taxa de decomposição (desnitrificação) em azoto molecular e ao seu presumível futuro aumento por uso humano dos recursos naturais levanta alguns problemas ambientais e de saúde humana [Galloway *et al.*, 2003].

Mosier *et al.* [Mosier *et al.*, 2002] prevêem o aumento das emissões e perdas de azoto, sob a forma de emissões crescentes de óxidos de azoto do tipo NO<sub>x</sub>, amoníaco, óxido nitroso e nitratos e de deposições ácidas, em resultado das maiores quantidades de azoto a produzir por acção humana, tendente a satisfazer as crescentes necessidades alimentares resultantes do crescimento populacional previsto.

As opções de redução da quantidade de azoto disponibilizado através da actividade humana são limitadas, pois o azoto é fundamental na produção alimentar. Há medida que a população mundial aumenta e o consumo *per capita* de produtos agro-pecuários também aumenta, maiores quantidades de azoto reactivo será necessário obter [Galloway, 1998].

Por isso, a dependência da produção alimentar em relação aos adubos azotados representa a maior fracção desta interferência humana no ciclo do azoto, a qual resulta da necessidade de produzir proteína alimentar para uma população que, nos países ricos, a consome em excesso e muito acima das suas necessidades e que nos países pobres de África, Ásia e América Latina ainda não consome a quantidade mínima diária desejável [Smil, 1999].

Apesar de não haver dúvidas quanto aos graves problemas de poluição que se colocam não é possível determinar com rigor a taxa de acumulação de azoto reactivo na natureza, devido à grande variedade de efeitos do excesso de azoto sobre os seres humanos, ecossistemas e atmosfera e à sua natureza-cascata (um átomo de azoto pode provocar efeitos muito diferentes, consoante vai sendo transformado em sucessivos compostos) e à dificuldade em quantificar a magnitude de muitas das suas reacções [Galloway, 1998].

Uma parte substancial do azoto introduzido nos solos fica retida na produção agrícola. Smil [Smil, 1999] calcula que  $85 \times 10^6$  t das  $170 \times 10^6$  t de azoto introduzidas anualmente ficam retidas nas culturas e seus resíduos. A restante parte, no entanto, mantém-se no solo, disponível para entrar nos

processos de mineralização ou de desnitrificação. Richter & Roelcke [Richter & Roelcke, 2000] obtiveram, num estudo comparativo entre as praticas agrícolas de uma região da Alemanha e duas regiões da China, valores de excesso de azoto que rondaram os 110-130 kg/ha.ano na Alemanha e os 125-230 e 217-235 kg/ha.ano nas duas regiões chinesas. Valores muito elevado que permitem prever um elevado potencial poluente, por arrastamento para as águas subterrâneas ou perdas para a atmosfera. De facto, estes mesmos autores afirmam que, no sudeste da China, os teores de nitratos nas águas de abastecimento com origem em águas subterrâneas ultrapassam, em muitos casos, o valor paramétrico (50 mg<sub>nitrato</sub>/L).

Noutro tipo de ensaios, Crews & Peoples [Crews & Peoples, 2005] obtiveram resultados que permitem afirmar que no primeiro ciclo de produção as plantas obtêm melhor o azoto a partir dos fertilizantes que dos resíduos das leguminosas, que o azoto fixado pelas leguminosas é melhor retido no solo e que apesar das perdas de azoto a partir de biofixação ou de fertilização serem idênticas em culturas não regadas, são maiores a partir de azoto de síntese nas culturas de regadio.

Os principais efeitos poluentes do excesso de azoto são a perda de diversidade em espécies vegetais em sistemas terrestres (semi) naturais, a eutrofização de águas superficiais, a poluição das águas subterrâneas por lixiviação dos nitratos e a contribuição para o aquecimento global através das emissões de óxido nitroso e de outros óxidos de azoto do tipo NO<sub>x</sub> [Vries *et al.*, 2003; Arrobas *et al.*, 2010].

A dificuldade sentida na obtenção de dados fidedignos, que permitam cálculos globais de algum rigor, torna-se mais evidente ainda quando se particulariza a análise dos compostos de azoto por tipo de composto ou de grupos de compostos com características semelhantes. Neff *et al.* [Neff *et al.*, 2002] concluem não existirem estudos suficientes que permitam determinar com algum rigor as quantidades de compostos reduzidos de azoto atmosférico que se movimentam nos fluxos de emissão e de deposição. Ainda assim, alguns dados interessantes estão disponíveis.

Estimativas consideram que a quantidade de óxidos de azoto existente em época pré-industrial, resultante de emissões do solo, queima de biomassa, raios, oxidação do amoníaco e injeção estratosférica seria de cerca de 30% dos actuais teores destes óxidos, com valores de  $12 \times 10^6$  t contra os actuais  $36 \times 10^6$  t [Holland *et al.*, 1999] sendo este acréscimo resultante principalmente da combustão de combustíveis fósseis [Houweling *et al.*, 1998].

Não existem estudos suficientes que permitam determinar as quantidades de azoto de origem biológica depositado, mas existem estudos que permitem ajudar a estimar o potencial contributo desta forma de azoto para o total de AOA [Neff *et al.*, 2002]. Paul & Clark [Paul & Clark, 1996] estimam que a deposição de azoto bacteriano possa atingir os  $9,5 \times 10^{-6}$  kg<sub>N</sub>/ha. Com base nestes valores estimados, mesmo considerando densidades bacterianas, taxas de remoção de azoto bacteriano e taxas de deposição bastante superiores, o aporte de azoto bacteriano para o ciclo do azoto deverá ser considerado insignificante [Neff *et al.*, 2002]. Nessa perspectiva, o contributo do azoto microbiano com origem directa nas actividades pecuárias, apesar de não determinado, será sem dúvida ainda mais insignificante.

Com base em trabalhos de Rabenhorst *et al.* (1984), Swap *et al.* (1992) e de Ramsperger *et al.* (1998), Neff *et al.* [Neff *et al.*, 2002] estimam entre 0,02 a 0,4 kg de AOA com origem nas partículas de poeiras depositados por hectare e ano, ressalvando que estes valores poderão ser substancialmente mais elevados. Não foi possível encontrar bibliografia que permitisse diferenciar e estimar a emissão de partículas e poeiras, e consequentemente de azoto, com origem na actividade pecuária da emissão global de partículas e poeiras.

Variados estudos, em diversos tipos de ecossistemas, demonstram que o AOA é parte importante da deposição total de azoto, com taxas de deposição que podem variar entre os 7% e os 80% do azoto total depositado, com um teor médio de 34% de AOA e uma concentração média de 0,3 mg AOA/L. Fluxos de azoto orgânico arrastado pela precipitação

podem atingir valores bastante díspares, entre 0,6 a 10,9 kg de AOA/ha.ano [Neff *et al.*, 2002].

Smil [Smil, 1999] calcula que entre  $26 \times 10^6$  e  $60 \times 10^6$  t do azoto introduzido anualmente se perde para a atmosfera, principalmente devido a fenómenos de volatilização e reacções de desnitrificação e que entre  $32 \times 10^6$  a  $45 \times 10^6$  t atingem as águas doces, por lixiviação e por erosão.

Para Portugal, o CBPA [CBPA, 1997] calcula uma deposição média que varia entre 5 e 10 kg de azoto atmosférico, orgânico e inorgânico, depositado por via seca (poeiras) ou húmida (chuva e neve) por unidade de área. Estes valores poderão ser significativamente superiores em zonas de intensa actividade pecuária ou com determinados tipos de actividade industrial. A rega, em áreas com elevados teores de azoto atmosférico, poderá também ser fonte de elevada deposição deste elemento.

Jansson *et al.* [Jansson *et al.*, 1994], Vitousek *et al.* [Vitousek *et al.*, 1997] e Moffat [Moffat, 1998] consideram que actividades humanas como a fertilização agrícola, a utilização de combustíveis fósseis e a limpeza e conversão do uso dos solos aumentaram significativamente a quantidade de azoto nas águas doces.

O CBPA [CBPA, 1997] estima que as perdas por lixiviação do azoto nítrico existente no solo possam variar de poucas a algumas centenas de quilogramas por hectare e ano, dependendo de inúmeros factores como seja o teor de nitratos existentes e a intensidade dos fenómenos de escoamento e de lixiviação, podendo ser potenciados pelo tipo de utilização do solo e pelas técnicas culturais praticadas. As práticas agrícolas incorrectas, no que respeita ao uso de fertilizantes, como a aplicação de adubos de síntese, amoniacais e ureícos à superfície de solos alcalinos sem posterior mobilização potenciam essas perdas, as quais são agravadas se esse espalhamento ocorrer em dias muito quentes ou ventosos ou em solos com má drenagem. Em condições muito desfavoráveis essas perdas poderão atingir os 50% do azoto aplicado.

Sankaram [Sankaram, 2002] aponta também para perdas desta ordem de grandeza (50%) do total de azoto reactivo introduzido anualmente nos sistemas agrícolas. Contudo, essa perda de azoto não se processa apenas pela lixiviação do ião nitrato para as águas subterrâneas. Estudos desenvolvidos por Murray *et al.* [Murray *et al.*, 2004] demonstram que uma parte significativa dos nitratos arrastados sofrem desnitrificação, sendo transformados em óxido nitroso e azoto molecular, escapando-se para a atmosfera pelas frestas e interstícios do solo, enquanto Saunders & Kalff [Saunders & Kalff, 2001] afirmam que a desnitrificação remove a maioria do azoto retido em meio aquático.

A poluição resultante de um excesso de aplicação de compostos azotados faz-se sentir também ao nível do pH do solo [Jansson *et al.*, 1994]. De facto, todos os fertilizantes azotados (com excepção dos adubos alcalinos como sejam os nitratos de cálcio ou de sódio) e a própria biofixação causam acidificação dos solos [Robson, 1989], com perda da biodiversidade vegetal [Jenkinson, 2001].

A poluição por compostos azotados, nomeadamente por nitratos pode ainda ser responsável por problemas de saúde. A meta-hemoglobinémia resulta da redução do nitrato a nitrito, o qual provoca a oxidação da hemoglobina a meta-hemoglobina. Esta doença, que atinge principalmente crianças é também designada por 'doença dos bebés azuis'. Existem também estudos que apontam uma relação entre os nitratos e o cancro do estômago. [Vale & Haie, 2006].

O elevado potencial poluente do ião nitrato e a sua acção sobre a saúde humana têm por isso merecido especial atenção por parte de organismos internacionais e de governos. Assim, a Organização Mundial de Saúde recomenda como Valor Máximo Admissível (VMA) de azoto em águas de consumo humano, 10 mg<sub>N</sub>/L [Galloway *et al.*, 2003]. A Comissão Europeia, através das Directivas nº 75/440/CEE do Conselho, de 16 de Junho de 1975, relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-Membros e nº 91/676/CEE do Conselho, de 12 de

Dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola, fixou 50 mg<sub>nitrato</sub>/L como o valor máximo admissível quer para as águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano quer para as águas destinadas a consumo humano. O referido valor é, ainda, tomado como valor limite, a partir do qual se devem considerar as águas superficiais ou subterrâneas como estando em risco de serem poluídas por nitratos de origem agrícola.

Estas directivas foram transpostas para a legislação nacional pelos Decretos-Lei nº 235/97 de 3 de Setembro e nº 208/2008 de 28 de Outubro, os quais serão discutidos mais adiante.

### **3.2 – O Papel da Pecuária Intensiva na Produtividade do Ciclo do Azoto**

A necessidade de garantir uma alimentação adequada a uma população mundial, em acelerado ritmo de crescimento, tem produzido alterações profundas na quantidade de azoto introduzido na cadeia produtiva de alimentos, com o objectivo de garantir, em primeiro lugar, alimento suficiente para todos e, em segundo lugar, um fornecimento adequado das necessidades proteicas de cada indivíduo.

O aumento da procura de proteína animal e o controlo dos custos de produção a ela associados, de forma a produzir alimento barato e poder sobreviver no competitivo mercado global, nomeadamente nos países ricos onde a terra agrícola é rara e o seu custo elevadíssimo, levou a uma intensificação da produção agrícola, caracterizada por grandes concentrações de animais em pouca área de terreno, originando um enorme incremento na produção de estrumes e chorumes, cuja evacuação e destino final passaram a constituir um problema [Costa *et al.*, 1993; Cabrera *et al.*, 2009].

A produção agrícola intensiva, ao contrário dos sistemas naturais ou da agricultura de subsistência que são limitados quanto ao acesso ao azoto, caracteriza-se por um forte incremento artificial do montante de azoto disponível para as plantas e uma ruptura do equilíbrio natural dos sistemas, com a retirada de parte do azoto do local, através da remoção das culturas e a dispersão do restante, por lixiviação ou para a atmosfera [Richter & Roelcke, 2000].

De acordo com cálculos efectuados por Galloway & Cowling [Galloway & Cowling, 2002] para a década de 1990 e para uma necessidade individual e anual de 2 kg de azoto por habitante, as necessidades totais da população mundial seria de apenas  $11 \times 10^6$  t. Contudo, a produção anual de azoto por acção humana, destinado à produção agro-pecuária rondou as  $110 \times 10^6$  t.

Actualmente, e de acordo com Jenkinson [Jenkinson, 2001], a população mundial consome  $25 \times 10^6$  t de azoto proteico por ano, e estima-se que esse valor atinja os  $40 \times 10^6$  t a  $45 \times 10^6$  t em 2050.

Deste azoto, parte foi consumido em excesso, nomeadamente pela população dos países ocidentais e o restante foi disperso nos ecossistemas [Galloway & Cowling, 2002]. De acordo com estes autores, apenas 14% do total do azoto produzido industrialmente para ser utilizado na fertilização das culturas alimentares é consumido pelos humanos, em cujo trajecto ocorrerão também perdas. Se as culturas forem utilizadas na produção de proteína animal, esses valores serão inferiores, da ordem dos 4%. Os restantes 86% ou 96%, dependendo do tipo de proteína produzida é perdida sob a forma de emissões para o ambiente ou reciclado dentro dos ecossistemas agrícolas.

De acordo com Smil [Smil, 2002] são introduzidas anualmente nos sistemas agrícolas  $170 \times 10^6$  t de azoto reactivo. Dessas,  $120 \times 10^6$  t referem-se a novas introduções (fertilizantes produzidos pelo processo Haber-Bosch e biofixação induzida) e as restantes, cerca de  $50 \times 10^6$  t, referem-se a azoto

reactivo pré-existente (resíduos agrícolas, excrementos animais e deposição atmosférica anterior).

Ainda Smil [Smil, 1999] estima que apenas  $4 \times 10^6$  t das  $170 \times 10^6$  t de azoto que são introduzidas anualmente nos sistemas agrícolas neles ficam retidos.

Galloway & Cowling [Galloway & Cowling, 2002] e Galloway *et al.* [Galloway *et al.*, 2003] consideram que 75% do azoto resultante de actividades humanas é absorvido pela produção alimentar sendo introduzido nos sistemas produtivos agrícolas. Este último autor estima que desse valor,  $33 \times 10^6$  t de azoto sejam consumidos anualmente por animais e que  $6 \times 10^6$  t de azoto sejam consumidos pelo ser humano, sendo os restantes  $121 \times 10^6$  t dispersos na atmosfera sob as formas de óxidos de azoto do tipo  $\text{NO}_x$ , amoníaco, óxido nitroso e azoto molecular, no sistema hídrico sob a forma de azoto reactivo particulado ou dissolvido ou reintroduzidos nos sistemas agrícolas no ciclo agrícola seguinte.

Johnes & Butterfield [Johnes & Butterfield, 2002] consideram que 50% da quantidade de azoto, que atinge as águas costeiras, tem origem em azoto fornecido aos ecossistemas pela actividade pecuária e que não foi retido pelo solo, pelos seres vivos ou libertado para a atmosfera.

O azoto de origem animal atinge valores elevados. Haynes & Williams [Haynes & Williams, 1993] calculam as deposições de azoto provenientes dos ovinos em pastoreio em  $630 \text{ kg}_N/\text{ha.animal.ano}$  e os provenientes de bovinos em  $2.040 \text{ kg}_N/\text{ha.animal.ano}$ , valores muito superiores aos retidos pelas culturas.

Ainda são escassos os conhecimentos acerca das quantidades de azoto perdidas anualmente por desnitrificação na forma molecular a partir dos sistemas agro-pecuários [Galloway *et al.*, 2003], apesar de se estimarem perdas entre 6% e 12% [Smil, 1999].

Sankaram [Sankaram, 2002] considera perdas globais até 50% do azoto reactivo introduzido anualmente nos sistemas agrícolas.

A pecuária tem sido, na maioria dos países, a actividade agrícola de maior crescimento, o qual tem sido acompanhado, tanto a nível dos países desenvolvidos como das economias emergentes, de uma alteração drástica no modo de produção animal, intimamente ligada ao uso do solo e às alterações ao uso do solo e suas repercussões nos ciclos do azoto e do carbono [Steinfeld & Wassenaar, 2007].

Ainda de acordo com estes autores, a pecuária é a actividade que neste momento utiliza a maior área de solos no mundo, sendo responsável pela afectação de aproximadamente 30% da superfície terrestre do planeta, que corresponde a cerca de  $3,9 \times 10^{12}$  de hectares, dos quais  $0,5 \times 10^{12}$  são utilizados em sistemas de produção intensiva de alimento para o gado,  $1,4 \times 10^{12}$  são usados como pastagens intensivas e os restantes  $2 \times 10^{12}$  como pastagens extensivas de baixa produtividade. Isto significa que a pecuária utiliza cerca de 78% do total dos solos agrícolas e 33% dos solos cultiváveis.

Os solos destinados a pastagens baseadas em leguminosas podem variar desde os sistemas de baixa produtividade em zonas áridas, geralmente destinados à produção de ovinos e caprinos, até aos sistemas altamente intensificados e produtivos destinados à produção de leite de bovino [Ledgard, 2001].

A proteína de origem animal (ovos, leite, carne) resulta do consumo de proteína produzida pelas culturas agrícolas. Do mesmo modo que nos sistemas agrícolas, também na produção pecuária ocorrem grandes perdas de azoto. A taxa de eficiência no aproveitamento do azoto orgânico para produção de proteína animal é de cerca de 40% a 50% na produção de aves de capoeira, 35% a 40% na produção de leite e 15 % a 30% na produção de carne bovina. Apenas 15% desse total é consumido pelos humanos [Galloway *et al.*, 2003]. Ledgard [Ledgard, 2001] aponta, porém, para taxas mais baixas na conversão do azoto, geralmente da ordem dos 5-20%, podendo contudo atingir valores até 50%, no caso de pastoreio intensivo.

A carne bovina é o modo menos eficiente de obter proteína animal. Essa ineficiência apenas interessa caso o animal compita com outras espécies zootécnicas por alimento. Dietas à base de concentrado, que mais não são que misturas de cereais, são altamente ineficientes quanto ao uso do azoto [Smil, 2002].

De modo a satisfazer as suas necessidades alimentares, os 9.000 milhões de seres humanos que existirão dentro de 50 anos terão que partilhar a Terra com 3.000 milhões de cabeças de gado (contra os 1.300 milhões actualmente existentes) e com os resíduos por elas produzidos [Smil, 2002], daí resultando uma diminuição acentuada da quantidade de solos aráveis por habitante [Olfs *et al.*, 2005]. Esta situação ocorre já na China, país cujo aumento do poder económico associado a um rápido crescimento demográfico origina uma enorme pressão sobre o solo agrícola e sobre a quantidade de alimento necessário [Richter & Roelcke, 2000].

Uma fertilização inadequada, com um défice ou um excesso de azoto fornecido, traduz-se numa perda económica para o agricultor por diminuição das produções ou da qualidade dos produtos obtidos. Se fornecido em excesso, esse azoto terá ainda impactes ambientais. Ao agricultor compete-lhe decidir quanto ao momento e à quantidade de azoto a aplicar a determinada cultura, de forma a minimizar o seu potencial poluente. No entanto, atendendo a que, por um lado, o azoto é um elemento presente nos campos agrícolas sob diversas formas (nitrato, azoto amoniacal, azoto orgânico) tomando parte numa série de transformações (e.g. mineralização, retenção, lixiviação, desnitrificação) e, por outro lado, sabendo-se que a produção agrícola esperada (forma actual de calcular os valores de azoto necessários) não é idêntica em cada ano e que não é possível prever a quantidade deste nutriente que será fornecido por outras fontes que não a fertilização, pode-se afirmar que a definição da quantidade de azoto a fornecer como adubação é um valor puramente teórico [Olfs *et al.*, 2005].

A agricultura de precisão, baseada no princípio de que as necessidades de azoto variam em função do tempo e lugar [Alphen, 2002] e que o sincronismo entre a quantidade de azoto fornecido e a quantidade de azoto pretendido pela planta é a chave para uma agricultura eficiente e sustentável surge como uma resposta a este problema [Ledgard, 2001; Arrobas *et al.*, 2010].

Advogando a adaptação da fertilização às condições da planta durante o seu ciclo vegetativo em vez de a adaptar a uma determinada produtividade da cultura, dependente de muitos factores incontrolláveis, Alphen [Alphen, 2002] obteve resultados que permitem concluir que, quando comparada com a agricultura convencional, a agricultura de precisão permitiu reduzir o fertilizante fornecido entre 15-27% sem afectar a produção de cereal e sem alterar ou mesmo melhorando ligeiramente a qualidade do grão, mas diminuindo consistentemente a quantidade de azoto residual no solo.

Uma nova geração de fertilizantes de síntese, designados fertilizantes de libertação lenta e fertilizantes de libertação controlada, tenta também melhorar a eficiência da aplicação e utilização do azoto através da libertação do azoto de forma a responder às necessidades das culturas em cada momento do seu ciclo produtivo [Arrobas *et al.*, 2010].

O elevado tempo de residência e a baixa concentração de azoto em pastagens dá-lhe um elevado potencial de acumulação e de circulação interna. A principal forma de perda de azoto nas pastagens ocorre, devido às reduzidas quantidades de precipitação e de escorrência, por emissão para a atmosfera, principalmente se os fogos forem frequentes, em detrimento da lixiviação [Galloway *et al.*, 2003].

Uma das mais importantes conclusões que resultam de estudos realizados nos últimos 20 anos na Europa Ocidental permite afirmar que a aplicação de azoto como fertilizante em culturas cerealíferas, quando acontece na altura certa e na quantidade apropriada, não deixa restos de fertilizante azotado não utilizado no solo [Jenkinson, 2001], significando que a origem do

nitrito lixiviado nos campos agrícolas durante o Outono e Inverno provêm da nitrificação de compostos orgânicos de azoto presentes nos resíduos de produção agrícola, matéria orgânica do solo e excrementos animais. Inferese também, dos pressupostos enunciados por Jenkinson, que poderá resultar de incorrectas práticas agrícolas.

O pastoreio no campo não permite, porém, uma gestão correcta das quantidades de azoto aplicadas, pela impossibilidade de controlar a deposição directa dos dejectos nos terrenos. De acordo com Powell & Russelle [Powell & Russelle, 2009] trata-se de um desperdício de recursos, numa época de preços dos fertilizantes cada vez mais elevados, que alguns agricultores tentam combater promovendo a rotação das folhas de modo a distribuir esta fonte de nutrientes pelas várias culturas e terrenos. A urina deixada sobre o solo, contendo cerca de 35% a 40% do total de azoto (como proteína bruta) consumido pelo animal é libertada principalmente sob a forma de ureia que rapidamente se transforma em ião amónio e depois em amoníaco, forma gasosa que se liberta para a atmosfera. Os restantes 35% a 40% do azoto não assimilados são libertados nos excrementos sólidos.

Valores um pouco mais elevados são apresentados por Sørensen [Sørensen, 2004], que estima que 75% do azoto existente nas dietas do gado bovino leiteiro é excretado através dos dejectos líquidos e sólidos. Contudo, ao contrário de Powell, Sørensen considera que, caso não ocorram perdas de azoto gasoso, devido à mineralização do Azoto orgânico, se pode considerar que o valor fertilizante de um determinado chorume é aproximadamente idêntico ao seu teor em amónio.

Os estudos desenvolvidos por estes autores permitiram concluir que o pastoreio de novilhos permite reciclar o dobro do azoto excretado em comparação com o azoto contido nos estrumes e chorumes de animais estabulados, apesar de perdas superiores a 50%. Cerca de 20 a 30% do azoto dos excrementos produzidos nos estábulos perde-se nas operações de recolha, transporte e deposição.

Wen *et al.* [Wen *et al.*, 2003] demonstram, por outro lado, que a dinâmica do azoto contido nos excrementos varia com a espécie animal. Possivelmente devido à menor proporção de amoníaco no azoto total e à elevada razão carbono/azoto nos dejectos bovinos, a mineralização destes excrementos fornece maior quantidade de azoto mineralizado num estágio mais avançado da cultura (no caso estudado, trigo).

O contributo das espécies de leguminosas utilizadas nas consociações para pastoreio ou para corte e forragem não deve ser ignorado, principalmente nos casos em que se pretende uma agricultura sustentável e de baixo custo económico. De facto, segundo Alho [Alho, 1990], a simbiose *Rhizobium* – leguminosa contribui com mais de 50% do azoto biofixado, representando uma incorporação anual de azoto, à escala global, superior à que provém dos adubos de síntese.

Considerando as enormes quantidades de excrementos animais líquidos e sólidos produzidos numa exploração moderna, com os animais estabulados e longe dos campos cultivados, que resultam em problemas de emissão de odores e de amoníaco resultantes da armazenagem e em problemas de lixiviação resultantes da aplicação nos solos; que as perdas por desnitrificação e volatilização são superiores e mais difíceis de prever que as resultantes da aplicação de fertilizantes azotados inorgânicos, entende-se a dificuldade sentida no uso eficiente dos estrumes e chorumes como fertilizantes, no que respeita ao seu transporte, altura ideal e quantidades a aplicar [Jenkinson, 2001]. A agricultura é, por isso, apontada como a mais importante origem de amoníaco e de óxido nitroso [Jenkinson, 2001], sendo a pecuária responsável por 18% do aquecimento global total, contribuindo com 65% das emissões totais de óxido nitroso, a maior fatia resultando da aplicação de estrumes no solo [Willett *et al.*, 2004; Steinfeld & Wassenaar, 2007].

De facto, Willett *et al.* [Willett *et al.*, 2004] demonstraram que, em solos sujeitos a variados tipos de culturas, enquanto as concentrações de formas orgânicas de azoto são muito constantes, os teores das formas inorgânicas

podem variar muito e dependem directamente do tipo de uso a que o solo está sujeito.

Estudos realizados por Watts *et al.* [Watts *et al.*, 2007] permitiram concluir que a taxa de mineralização do azoto contido nos chorumes usados como fertilizante depende da textura do solo e das condições climáticas, nomeadamente da temperatura.

Por sua vez, estudos conduzidos por Sørensen [Sørensen, 2004], determinaram que a taxa de imobilização do azoto existente no solo é significativamente superior quando se aplicam chorumes quando comparada com a aplicação de adubos azotados de síntese, tendo esses valores variado entre os 46% quando os chorumes foram misturados com o solo, até aos 22% no caso dos chorumes espalhados à superfície do solo e aos 24% no caso dos adubos inorgânicos. Esta conclusão é apoiada por Trindade [Trindade, 1997], que concluiu que a adição de chorumes líquidos não parece desencadear aumentos acentuados da taxa de mineralização no período imediatamente a seguir à sua aplicação.

Isto poderia significar que a aplicação de chorumes traria vantagens ambientais, uma vez que maiores quantidades de formas azotadas imobilizadas no solo significam menores perdas por lixiviação. Contudo, Sørensen [Sørensen, 2004] conclui que em zonas temperadas, em poucos meses, o azoto imobilizado (azoto amoniacal e formas residuais de azoto orgânico) encontra-se estabilizado e é lentamente libertado. Essa libertação ocorre no Outono, quando o solo ganha humidade, havendo maiores riscos de lixiviação em solos que recebem chorumes regularmente em relação aos que recebem azoto mineral.

Estudos desenvolvidos por Murray *et al.* [Murray *et al.*, 2004] e por Singurindy *et al.* [Singurindy *et al.*, 2009] demonstraram que um excesso de nitrato, introduzido artificialmente no solo, origina um acréscimo nos teores de formas voláteis de azoto originados por desnitrificação, quase imediatos no caso do óxido nitroso e do azoto molecular, e a médio prazo

no caso do amoníaco [Molodovskaya *et al.*, 2008] e uma diminuição na produtividade das culturas [Olf *et al.*, 2005; Pereira, 2005].

Pereira [Pereira, 2005] obteve resultados similares. Em testes realizados constatou que nos primeiros 13 dias após a aplicação de chorumes e/ou fracções separadas, ocorreram perdas de azoto nítrico e elevada mobilização de azoto amoniacal, após os quais se iniciou a nitrificação.

A concentração de aminas (AOA reduzidos) em massas de ar sobre *feed-lots* de engorda pode exceder, inclusive, os teores de amoníaco [Schade & Crutzen, 1995]. Estes autores calcularam as emissões anuais de metilamina, a partir de actividades pecuárias, em  $0,15 \times 10^6$  t de azoto, o que significa que, considerando correctas as actuais estimativas, as emissões globais de AOA sob a forma de compostos reduzidos será pouco importante, na ordem de  $1 \times 10^6$  t de azoto por ano. Contudo, à escala local, em zonas de intensa actividade pecuária e pelas razões já apontadas, esta deposição poderá ser relevante.

De forma mais global, a produção agrícola e pecuária contribui, segundo Mosier [Mosier, 2001], com a emissão de grandes quantidades de compostos gasosos de azoto, à escala local e regional, redistribuindo-os por ecossistemas terrestres e aquáticos e contribuindo para atingir concentrações elevadas de ozono a nível local e, a nível global, para a acumulação de gases com efeito de estufa e para a destruição da camada de ozono.

O mesmo autor considera que 50% a 75% das  $55 \times 10^6$  t anuais de amoníaco com origem nos sistemas terrestres provêm de emissões agro-pecuárias, através dos excrementos animais e da aplicação de adubos de síntese. Do mesmo modo, 70% das emissões antropogénicas de óxido nítrico têm origem nos sistemas agro-pecuários. Estes compostos participam em reacções fotoquímicas com o ozono e hidrocarbonetos originando sais e aerossóis que voltam à superfície terrestre como compostos com capacidade fertilizante.

Steinfeld & Wassenaar [Steinfeld & Wassenaar, 2007] estimam que, em meados da década de 90, entre  $9 \times 10^6$  a  $10 \times 10^6$  t de azoto provenientes de excrementos animais aplicados a culturas entravam, anualmente, na cascata de azoto. Destes  $0,4 \times 10^6$  t eram libertados para a atmosfera sob a forma de óxido nitroso, metade derivada das perdas a partir de fertilizantes minerais e a outra metade da fracção de amoníaco dos excrementos que se volatilizou ao atingir as reservas de água.

Experiências desenvolvidas permitem concluir que a fracção líquida dos dejectos apresentam maiores teores de azoto orgânico e maiores taxas de mineralização [Fangueiro *et al.*, 2008] enquanto a fracção sólida apresenta maiores taxas de azoto imobilizável [Pereira, 2005; Fangueiro *et al.*, 2008] com valores de mineralização do azoto a atingirem os 50 % a 60% no caso da urina e os 19% a 22% no caso de fezes e camas [Cusick *et al.*, 2006]. Já Mattila & Joki-Tokola [Mattila & Joki-Tokola, 2003] demonstram que as perdas de azoto amoniacal de diversos tipos de excrementos animais (chorumes crus, chorumes tratados e fracção líquida dos chorumes espalhada sobre os solos) atingem quase os 50%, independentemente do tipo de dejecto.

Por sua vez, Pereira [Pereira, 2005] obteve perdas gasosas totais de azoto (óxido nitroso e azoto molecular) tanto por nitrificação como por desnitrificação, em ensaios de incubação, bastante inferiores, variando entre os 2,9% e os 3,9% no caso de chorumes e estrumes brutos e os 3,5% e os 4,2% no caso de chorumes tratados.

O enterramento dos dejectos, após aplicação nos solos, permite, contudo, eliminar quase completamente essas perdas [Mattila & Joki-Tokola, 2003; Molodovskaya *et al.*, 2008] as quais são mais acentuadas durante o Verão [Mattila & Joki-Tokola, 2003] mas ocorrendo em toda a gama de temperaturas, mesmo em solos gelados [Singurindy *et al.*, 2009].

A injeção dos chorumes permite recuperar até 50% do azoto amoniacal [Mattila *et al.*, 2003] mas a mobilização prévia dos terrenos é responsável pelo aumento das emissões de óxido nitroso [Singurindy *et al.*, 2009].

Experiências conduzidas por Brown *et al.* [Brown *et al.*, 2002] permitiram determinar as perdas diárias de azoto para a atmosfera, sob a forma de óxido nitroso em 0,42 g/m<sup>2</sup>, a partir de dejectos de bovinos de leite, valor substancialmente inferior ao obtido por outros autores (entre 5,3 g/m<sup>2</sup> e 7 g/m<sup>2</sup>) também com excrementos de bovinos leiteiros mas quase duplicando os 0,27 g/m<sup>2</sup> obtidos com excrementos de suíno. Sommer *et al.* [Sommer *et al.*, 2004], por seu lado, obtiveram taxas teóricas de redução de emissões de óxido nitroso para a atmosfera superiores a 50% no caso de chorumes bovinos e de 21% e 35% no caso de chorumes de suíno e de bovino sujeitos a técnicas de mitigação de emissões (arrefecimento a 10 °C, no caso dos suínos, lavagem diária dos excrementos dos pavimentos e canais, no caso dos bovinos). Os referidos valores podem atingir, respectivamente, os 61% e os 71% no caso de estas técnicas serem complementadas com digestão anaeróbia dos excrementos.

As técnicas acima referidas têm um efeito limitado quer no tempo, quer no espaço e obrigam à existência de estruturas apropriadas e novas práticas de manejo nas explorações, i.e., obrigam a investimentos nem sempre fáceis de serem efectuados. Deste modo, o controlo do efeito poluente do azoto deve provir de técnicas que, ao mesmo tempo, promovam uma melhoria ambiental e garantam, também, um benefício económico.

A fertilização de precisão [Alphen, 2002] é uma das técnicas que claramente garantem melhores resultados económicos e ambientais em relação à agricultura baseada na aplicação de teores de nutrientes com base na produção esperada de determinada cultura. É uma técnica particularmente adaptada a explorações pecuárias que recorrem a técnicas de gestão dinâmicas e intensivas. A nova geração de fertilizantes de libertação lenta ou controlada se, por um lado, nem sempre consegue ainda cumprir o objectivo de ajustar o fornecimento do azoto à necessidade da

planta, tem pelo menos um efeito económico positivo, diminuindo o trabalho agrícola necessário, sendo aplicado uma vez para durar todo o ciclo de vida da cultura [Arrobas *et al.*, 2010].

Ainda de acordo com Mosier [Mosier, 2001], por todas estas razões aqui apontadas, a *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) considerou nas suas linhas orientadoras, em 1997, como fontes de azoto introduzido nos sistemas agro-pecuários, a adubação com adubos de síntese, a biofixação, os resíduos agrícolas e os excrementos pecuários.

De modo a evitar os graves prejuízos ambientais resultantes desta prática, muitos países europeus regulamentam os períodos do ano e as quantidades de excrementos animais passíveis de aplicação [Jenkinson, 2001; Sørensen, 2004]. No entanto, outras práticas tendentes à diminuição das emissões poluentes dos compostos podem ser consideradas. Steinfeld & Wassenaar [Steinfeld & Wassenaar, 2007] propõem a melhoria do maneio alimentar dos animais como uma forma de diminuir a quantidade do azoto presente nos excrementos. Mesmo assim, o azoto continuará a neles existir, sendo necessário recorrer a técnicas de diminuição das suas perdas. Estas podem passar por:

- i) Uso de depósitos fechados para armazenagem dos dejectos, diminuindo os teores de oxigénio e, em consequência, as emissões de óxido nitroso [Steinfeld & Wassenaar, 2007; Molodovskaya *et al.*, 2008];
- ii) Controlo da aplicação dos dejectos no solo, no que respeita à época e às quantidades, em resposta ao clima e à fisiologia da cultura em causa [Steinfeld & Wassenaar, 2007];
- iii) Uso de inibidores da nitrificação a adicionar à ureia e ao amónio [Steinfeld & Wassenaar, 2007];
- iv) Melhoria da eficiência do consumo de proteína e aminoácidos adaptando as rações às necessidades alimentares dos animais [Steinfeld & Wassenaar, 2007].

Vitousek *et al.* [Vitousek *et al.*, 2002] constataram que o pastoreio, nomeadamente de espécies vegetais mais ricas em azoto (por estarem associadas a microrganismos biofixadores), é um factor limitante a esta mesma biofixação que não pode ser contornado. Na verdade, a cultura de leguminosas para alimentação do gado obriga ao pastoreio directo ou ao corte para fornecimento de alimento, resultando daí, uma diminuição da capacidade de fixação do azoto que, por outro lado, é introduzido na cultura em resultado directo do pastoreio ou da aplicação de fertilizantes (excrementos animais ou adubos de síntese) destinados à própria recuperação da produtividade da planta.

Os problemas e dificuldades anteriormente enunciadas, resultantes da complexidade do comportamento do azoto nos diversos ecossistemas e das diversas formas em que se pode encontrar, em conjunto com a alteração a que se assiste, à escala global, do padrão de uso dos solos, com a consequente diminuição da sustentabilidade ambiental dos ecossistemas, levam a um aumento da instabilidade do sistema climático global Terra como um todo [Richter & Roelcke, 2000].

### **3.3 – Controlo da Poluição por Azoto em Portugal**

Nos últimos cinquenta anos, e de acordo com Fernandes & Silva [Fernandes & Silva, 2006], a reestruturação das explorações pecuárias ficou a dever-se à evolução tecnológica, à especialização e à intensificação, tendo-se melhorado substancialmente a produtividade dos animais, o que resultou na acumulação de grandes volumes de dejectos, cuja dificuldade em armazenar, reciclar ou tratar é prejudicada pela fragmentação da estrutura fundiária. A baixa capacidade de retenção dos efluentes pecuários produzidos, cujas estruturas de retenção não acompanharam o crescimento das explorações, levaram à necessidade de esvaziar os depósitos de armazenagem com frequência e consequentemente, ao espalhamento dos

chorumes em épocas pouco propícias. Dessas práticas resultam problemas ambientais importantes, a nível do solo, do meio hídrico e do ar, provocados pelo uso excessivo de efluentes no solo, claramente acima das necessidades das culturas, com o conseqüente escoamento superficial e lixiviação dos seus nutrientes para os lençóis freáticos. Desta forma é desperdiçado o valor económico dos efluentes como fertilizante e aumentam-se os problemas ambientais. Estes são causados por:

- i) elevadas perdas de nitratos por lixiviação e em resultado do desconhecimento dos seus teores nos estrumes e chorumes;
- ii) acumulação excessiva de potássio e fósforo nos solos;
- iii) riscos de contaminação dos aquíferos por nitratos, inviabilizando a utilização da água subterrânea para o consumo humano;
- iv) eutrofização das linhas de água com crescimento exagerado de plantas e algas, com a conseqüente diminuição dos teores de oxigénio;
- v) acidificação do solo, por substituição do ião cálcio pelo ião amónio;
- vi) volatilização do azoto, na forma de amoníaco, com perda de valor fertilizante;
- vii) emissão de odores desagradáveis e de gases com efeito de estufa;
- viii) degradação da flora e fauna dos cursos de água por diminuição do oxigénio disponível e pela toxicidade do amoníaco.

Esta intensificação agrícola, para além de riqueza, criou também desafios ambientais, como seja o de encontrar um destino a dar aos excrementos animais produzidos [Costa *et al.*, 1993], os quais rondam as 18 t a 20 t anuais no caso de bovinos de leite ou de engorda em estabulação, 1,7 t a 2 t no caso de suínos de engorda e as 2,5 t no caso de pequenos ruminantes estabulados [CBPA, 1997].

Com base nas estatísticas do ano de 1991, publicadas pelo Instituto Nacional de Estatística (INE), Bicudo & Albuquerque [Bicudo & Albuquerque, 1995] calcularam, para as espécies pecuárias mais importantes (bovinos, ovinos, suínos e galináceos), a produção anual de dejectos, cujos valores rondam os  $25,3 \times 10^6$  t com uma carga orgânica da ordem dos  $3 \times 10^6$  t em termos de Carência Química de Oxigénio (CQO) e dos  $678 \times 10^3$  t em termos de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>).

Os mesmos autores estimam, ainda, que o total de azoto fornecido nos referidos montantes de excrementos é de  $170 \times 10^3$  t anuais, dos quais 75% se apresentam na forma de azoto amoniacal, sendo o sector da bovinicultura responsável por 60% dos montantes totais em termos de excrementos produzidos, carga orgânica existente e nutrientes fornecidos. O sector da suinicultura, por seu lado, é responsável por 25% dos montantes, sendo os sectores avícola e ovino responsáveis por, respectivamente, 10 % e 5%.

Alguns países europeus, sensibilizados para esta problemática pela aprovação comunitária de algumas directivas destinadas a controlar o azoto em terras agrícolas, iniciaram a publicação de legislação destinada a controlar as questões ambientais relacionadas com a agricultura [Alphen, 2002].

Portugal foi um desses países tendo, no início da década de 90 do século passado, transposto para o Direito Interno algumas dessas directivas, com o objectivo de controlar os efeitos poluentes originados pelas actividades pecuárias intensivas.

O ano de 1990 marca o início do combate legal aos efeitos do excesso de azoto sobre o ambiente, ao nível dos recursos hídricos. Toda a inúmera legislação que foi sendo produzida nos últimos vinte anos, visando o controlo, a prevenção e a redução da poluição das massas de água, sejam superficiais ou subterrâneas, reconhece a importância do controlo deste

poluente na manutenção de uma qualidade aceitável dos recursos hídricos do país.

O Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março “*fixava os critérios e normas de qualidade com a finalidade de proteger, preservar e melhorar a água em função dos seus principais usos*”, definindo, simultaneamente, regras objectivas para actuação da Administração Pública e a responsabilidade por danos infligidos à qualidade das águas.

Para cada uma das possíveis utilizações previstas para uma determinada massa de água, esta legislação define conjuntos de parâmetros de poluentes e para cada um destes, o Valor Máximo Recomendado (VMR) e/ou o Valor Máximo Admissível (VMA). Por exemplo, no caso da água bruta para produção de água para consumo humano, os VMA's para as concentrações de nitratos e de nitritos são, respectivamente, 50 mg<sub>nitrato</sub>/L e 0,1 mg<sub>nitrito</sub>/L. Relativamente às águas para fins aquícolas são tidos apenas em consideração os teores em nitrito (cujo VMR é 0,01 mg<sub>nitrito</sub>/L e 0,03 mg<sub>nitrito</sub>/L) e em azoto amoniacal (cujo VMR é 0,04 mg<sub>amónio</sub>/L e 0,2 mg<sub>amónio</sub>/L, respectivamente para águas de salmonídeos e de ciprinídeos. O VMA relativo ao azoto amoniacal é, para ambos os tipos de água, 1 mg<sub>amónio</sub>/L. No que concerne às águas destinada a rega, o VMA é 30 mg/L tanto para nitratos como para nitritos. As rejeições de compostos de azoto com origem nas águas residuais são 50 mg/L para o nitrato, 10 mg/L para o azoto amoniacal e 15 mg/L para o azoto total.

Ainda em 1990, é publicada a Portaria nº 810/90 de 10 de Setembro, aplicada ao controlo das descargas de águas residuais de suiniculturas, a qual deve ser considerada a primeira legislação directamente destinada a controlar o potencial poluente de instalações de pecuária intensiva. Contudo, apenas impunha limites específicos de emissão diários por animal para dois parâmetros, os Sólidos Suspensos Totais (SST) e a Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>), nada referindo quanto às emissões de azoto.

O Decreto-Lei nº 46/94 de 22 de Setembro, destinado a definir os procedimentos de licenciamento das rejeições no domínio hídrico, incluí as rejeições de águas residuais não fazendo, no entanto, distinção entre a rejeição numa linha de água ou sobre o solo, impondo os mesmos valores-limite de rejeição para qualquer das situações. Na prática, não era feita qualquer distinção entre a rejeição directa de uma água residual num sistema hídrico (com todos os possíveis efeitos do seu remanescente nutricional/poluente sobre esses frágeis ecossistemas) e o aproveitamento do seu potencial como fertilizante orgânico na adubação de culturas.

Em 1997, através do Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho, que transpôs a Directiva nº 91/271/CEE do Conselho de 21 de Maio foram, pela primeira vez, identificadas 'zonas sensíveis' e 'zonas menos sensíveis' à poluição e definidas as normas de descarga de poluentes com origem na rejeição de águas residuais urbanas.

Como zonas sensíveis considera as águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano cujo teor em nitratos exceda o previsto na Directiva nº 75/440/CEE de 16 de Julho do Conselho e as massas de água eutróficas ou susceptíveis de se tornarem eutróficas, impondo-se, nestas, a remoção do fósforo e do azoto dentro de certos critérios. Foram definidas quarenta e uma zonas sensíveis, sendo catorze na região Norte do país, dez na zona Centro, três em Lisboa e Vale do Tejo, dez na região Alentejo e quatro no Algarve.

Nestas zonas sensíveis, foram definidos Valores-Limite de Emissão (VLE) de 15 mg<sub>azoto</sub>/L no caso de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) destinadas a tratar cargas poluentes entre dez mil e cem mil equivalentes de população. No caso das cargas poluentes excederem cem mil de equivalentes de população o VLE foi fixado em 10 mg<sub>azoto</sub>/L.

Na classificação de zonas menos sensíveis considerou-se o risco da carga poluente nelas descarregada poder ser transportada para zonas adjacentes onde o seu impacte no ambiente será prejudicial.

Esta primeira lista de zonas sensíveis e zonas potencialmente sensíveis foi substituída pela constante do Decreto-Lei nº 261/99 de 7 de Julho, que passou a abranger as regiões autónomas dos Açores e da Madeira. Dois anos depois, o Decreto-Lei nº 172/2001 de 26 de Maio veio aumentar as áreas das zonas sensíveis através da inclusão das suas bacias hidrográficas. Posteriormente, esta lista de zonas sensíveis e zonas potencialmente sensíveis foi substituída pela lista anexa ao Decreto-Lei nº 149/2004 de 22 de Junho, que diminui o total de zonas para vinte e cinco, das quais seis situavam-se na região Norte, quatro na região Centro, sete na região de Lisboa e Vale do Tejo, cinco no Alentejo e três no Algarve.

Ainda em 1997 entra em vigor a primeira legislação que se debruça apenas sobre a poluição causada por nitratos de origem agrícola e o seu efeito na qualidade das águas superficiais e subterrâneas. O Decreto-Lei nº 235/97 de 3 de Setembro foi publicado com o objectivo expresso de implementar medidas tendentes à *“redução da poluição das águas causada ou induzida por nitratos de origem agrícola, bem como impedir a propagação desta poluição”*. Estabelecia uma relação directa entre a poluição do meio hídrico por nitratos de origem agrícola e a agricultura intensiva, sendo esta responsabilizada apenas pelo uso excessivo de fertilizantes. Mantinha o VMA previstos no Decreto-Lei nº 74/90 para as águas destinadas a consumo humano ressaltando, contudo, que se deve também atender aos conhecimentos existentes sobre o comportamento do azoto nas águas e nos solos e sobre as actividades humanas nas áreas envolventes.

Previa a publicação de uma portaria onde seriam identificadas tanto as águas poluídas como as susceptíveis de o serem e, ainda, as zonas vulneráveis. Determinava a realização de um programa de controlo da concentração de nitratos nas águas doces superficiais e subterrâneas e uma avaliação de alguns tipos de massas de água, sob responsabilidade dos organismos ambientais, em conjunto com os organismos regionais do Ministério da Agricultura. Previa, ainda, a publicação de um Código de Boas Práticas Agrícolas e a formação dos agricultores.

Em 1 de Outubro desse mesmo ano saiu a Portaria nº 1037/97 definindo a lista de águas poluídas por nitratos de origem agrícola e das águas susceptíveis de o virem a ser. Foram determinadas apenas três zonas, uma na região Norte (Esposende – Vila do Conde), uma na região Centro (Aveiro) e a outra no Algarve (Faro). Esta Portaria foi posteriormente revogada pela Portaria nº 258/2003 de 19 de Março, a qual incluiu mais um local no continente, na zona Centro (Mira) e oito na Região autónoma dos Açores (uma na ilhas de Flores, duas na ilha do Pico e cinco na ilha de São Miguel). A Portaria nº 1100/2004 de 3 de Setembro acrescentou duas novas zonas à anterior listagem, as zonas vulneráveis do Tejo e de Beja. A Portaria nº 833/2005 de 16 de Setembro veio alterar a delimitação da zona vulnerável de Esposende – Vila do Conde a acrescentar as zonas de Elvas – Vila Boim no Alentejo e de Luz – Tavira no Algarve. A Portaria nº 1433/2006 de 27 de Dezembro alterou os limites das zonas Esposende – Vila do Conde e Tejo, tendo esta última sido novamente alterada pela Portaria nº 1366/2007 de 18 de Outubro.

A Portaria nº 83/2010 de 10 de Fevereiro veio revogar as Portarias nº 556/2003 de 12 de Julho, nº 557/2003 de 14 de Julho, nº 591/2003 de 18 de Julho e nº 617/2003, de 22 de Julho, reunindo, num único diploma legal, os planos de acção disseminados pelas portarias revogadas, destinado a reduzir a poluição das águas causada ou induzida por nitratos de origem agrícola, bem como impedir a propagação desta poluição nas zonas vulneráveis do continente: Esposende – Vila do Conde, Aveiro, Faro, Mira, Tejo, Beja, Elvas – Vila Boim e Luz – Tavira. Define, para cada zona, uma série de condições de dimensionamento, retenção de efluentes, valorização dos efluentes pecuários em função das culturas e tipos de solos e remete para a legislação específica de licenciamento das explorações pecuárias (discutida mais adiante), alterando em alguns casos as condicionantes nesta definidas.

Existem portanto, neste momento, vinte e cinco zonas sensíveis e potencialmente sensíveis à poluição por nitratos de origem agrícola, todas localizadas no continente e dezasseis zonas consideradas poluídas por

nitratos de origem agrícola ou susceptíveis de o virem a ser, oito das quais no continente e as restantes oito no Arquipélago dos Açores.

O Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto, revogou o Decreto-Lei nº 74/90. No entanto, poucas alterações trouxe, no que respeita ao controlo da poluição por compostos azotados. As principais alterações ocorreram ao nível das águas destinadas à rega onde apenas é citado o VMR para o nitrato, que passou de 5 mg<sub>nitrato</sub>/L no Decreto-Lei nº 74/90 para 50 mg<sub>nitrato</sub>/L. O VMA (30 mg<sub>nitrato</sub>/L) e o parâmetro nitritos foram eliminados.

De forma a dar cumprimento à Directiva nº 98/15/CE de 27 de Fevereiro, da Comissão, foram alterados os VLE das rejeições de águas residuais após tratamento em ETAR's em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização, através do Decreto-Lei nº 348/98 de 9 de Novembro, que alterou o Decreto-Lei nº 152/97 mantendo-se, contudo, os valores para o azoto total e para o fósforo total.

Também o Decreto-Lei nº 235/97 foi alterado, de forma a adaptar o conceito de águas poluídas ou susceptíveis de o serem e de zonas sensíveis à Directiva 75/440/CEE de 16 de Junho, do Conselho, pelo Decreto-Lei nº 68/99 de 11 de Março. Contudo, os valores de referência não foram alterados.

O Decreto-Lei nº 77/2006 de 30 de Março veio complementar a transposição da Directiva nº 2000/60/CE de 23 de Outubro, do Parlamento Europeu e do Conselho e, ao mesmo tempo, definir critérios de classificação do estado dos diversos tipos de massas de águas, superficiais e subterrâneas. Estabelece VLE e normas de qualidade ambiental apresentando listas de substâncias perigosas de controlo prioritário e listas dos principais poluentes, entre os quais se contam substâncias que contribuem para a eutrofização (entre as quais os nitratos e os fosfatos).

Por fim, a Decreto-Lei nº 208/2008 de 28 de Outubro, completa a transposição da Directiva 2006/118/CE de 12 de Dezembro, do Parlamento Europeu e do Conselho e a Lei da Água, definindo os critérios de avaliação

do estado químico da água subterrânea. Pretende garantir a qualidade das águas subterrâneas através do controlo da qualidade das águas superficiais com as quais estão inter-relacionadas, pela contenção de plumas de poluição nelas introduzidas, evitando a introdução de poluentes provenientes de fontes difusas e estabelecendo medidas apertadas de salvaguarda das reservas de água subterrânea destinadas a proteger os ecossistemas aquáticos e terrestres e as utilizações humanas dessas mesmas águas, tendo em vista diminuir os custos de tratamento. Manteve o valor de 50 mg<sub>nitrato</sub>/L, que provém desde o Decreto-Lei nº 74/90, como limite para que uma determinada massa de água passe a ser considerada como poluída ou susceptível à poluição.

Contudo, foi com a publicação da Lei da Água (Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro), que iniciou a transposição, para o Direito interno, da Directiva nº 2000/60/CE de 23 de Outubro, que se verificou uma mudança na forma de se encarar os efluentes das actividades pecuárias. Esta profunda alteração começou de um modo quase imperceptível, com base numa simples frase. De facto, a leitura do seu artigo 62º, relativo à utilização dos recursos hídricos particulares, esclarece que apenas são licenciáveis as rejeições de águas residuais que incidam sobre leitos, margens e águas particulares.

Apesar de não estar ainda perante uma clara distinção entre águas residuais e um material com potencial fertilizante, o facto do seu espalhamento em solos agrícolas (para aproveitamento do seu teor em nutrientes) ter deixado de ser licenciado como uma rejeição de águas residuais e de estar, por isso, obrigado ao cumprimento dos VLE de emissão destas rejeições, como se de uma descarga directa numa massa de água se tratasse foi, sem dúvida, uma decisão que muito terá agradado aos agricultores e produtores pecuários.

O Decreto-Lei nº 226-A/2007 de 31 de Maio, que regulamenta as utilizações dos recursos hídricos definidos pela Lei da Água, veio reforçar esta posição, por força do nº 2 do artigo 57º, ao considerar que a valorização agrícola

destes efluentes não carece de título de utilização do domínio hídrico, desde que assegurado o cumprimento das normas técnicas aplicáveis, no âmbito do processo de licenciamento da exploração pecuária. Apenas nos casos em que a rejeição ocorra nos recursos hídricos (leitões, margens ou águas particulares) se estaria perante a necessidade de prévia obtenção de licença de rejeição de águas residuais, nos termos dos artigos 19º e 57º, nº 2, devendo-se, nessas situações, dar cumprimento aos VLE definidos no Anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto.

Esta nova abordagem à problemática dos efluentes pecuários veio, para além de permitir uma mais fácil valorização do seu potencial fertilizante, contribuir para uma diminuição no consumo de fertilizantes de síntese e dos custos de produção, aumentando as responsabilidades do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Regional e Pescas (MADRP) no que respeita ao controlo da poluição por nitratos de origem agrícola, ao retirar a responsabilidade das decisões ao Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território (MAOT).

A utilização deste subproduto, de reconhecido valor como material orgânico fertilizante ou condicionador das características dos solos, produzido e disponível na própria exploração agrícola é, por isso, uma mais-valia agrícola, ambiental e económica não desprezável, que deve ser incentivada.

Tal facto é reconhecido nas Boas Condições Agrícolas e Ambientais (conjunto de condições que devem ser respeitadas pelo agricultor beneficiário de pagamentos directos) e que têm por objectivo assegurar que as terras agrícolas abrangidas sejam mantidas em boas condições agrícolas e ambientais [BCAA, 2005b; BCAA, 2005a]. É, ainda, reforçado na Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais (ENEAPAI) que esclarece que os produtores agro-pecuários estão obrigados ao cumprimento da legislação referente à valorização agrícola de efluentes ou, sempre que tal se aplicar, à sua rejeição [ENEAPAI, 2007].

O enquadramento legal do aproveitamento dos nutrientes presentes nos excrementos pecuários não se tem posto apenas a nível dos efluentes líquidos, vulgarmente designados por chorumes. Também os estrumes, excrementos secos misturados com camas (palhas, casca de arroz, aparas e serradura), têm sido objecto de intervenção legislativa. A preocupação com a gestão dos resíduos fecais pecuários apenas surgiu com a publicação do Decreto-Lei nº 310/95 de 20 de Novembro, que revogou o primeiro diploma a legislar sobre a gestão de resíduos em Portugal, o Decreto-Lei nº 488/85 de 25 de Novembro.

Este Decreto-Lei excluía do âmbito da sua aplicação, se abrangidos por legislação específica, *“os cadáveres de animais e os resíduos agrícolas que sejam matérias fecais e outras substâncias naturais não perigosas utilizadas nas explorações agrícolas”*. Em 1995 colocava-se, contudo, o problema de não haver ainda legislação específica relativa aos excrementos pecuários.

Este diploma foi posteriormente substituído pelo Decreto-Lei nº 239/97 de 9 de Setembro, o qual manteve a exclusão acima citada. A entrada em vigor do Regulamento (CE) nº 1774/2002 de 3 de Outubro, do Parlamento Europeu e do Conselho (que estabelece as regras sanitárias relativas aos subprodutos animais não destinados ao consumo humano), com as alterações introduzidas pelo Regulamento (CE) nº 808/2003 da Comissão de 12 de Maio de 2003, veio permitir uma nova abordagem do problema do licenciamento da valorização dos estrumes. De facto, este regulamento, de aplicação directa em todos os países membros da comunidade europeia, ao considerar, no nº 37 do Anexo I, o chorume como *“qualquer excremento e/ou urina de animais de criação com ou sem material de cama ou guano que pode ser não tratado ou tratado, em conformidade com o capítulo III do Anexo VIII, ou transformado em unidades de biogás e de compostagem”*, vem classificá-lo como um subproduto e não um resíduo.

Este regulamento foi substituído, a partir de 4 de Março de 2011, pelo Regulamento (CE) nº 1069/2009 de 21 de Outubro, do Parlamento Europeu e do Conselho, o qual manteve o chorume (*“qualquer excremento ou urina*

de animais de criação, com excepção de peixes de criação, com ou sem as camas”) classificado como subproduto. Considera, ainda, estes excrementos animais como fertilizantes orgânicos, podendo ser utilizados para “... melhorar a nutrição vegetal ... e as actividades biológicas do solo...”, podendo, de acordo com a alínea f) do seu artigo 13º, ser aplicados no solo sem serem sujeitos a tratamento. Nesta perspectiva, a sua gestão deixou de estar sujeita à necessidade de licenciamento prevista no Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro. Apesar da classificação como subproduto, este diploma mantém, ainda, a classificação do chorume como resíduo excluindo-o, contudo, do seu âmbito de aplicação, conforme ponto iii) da alínea d) do nº 2 do seu artigo 2º.

A classificação dos excrementos como subproduto veio, no entanto, criar novos problemas ao nível do enquadramento legal e do procedimento de licenciamento. Na verdade, tanto o Decreto-Lei nº 244/2003 de 7 de Outubro, que estabelece o regime a que ficam obrigadas as entidades geradoras de subprodutos animais relativamente à sua recolha, transporte, armazenagem, manuseamento, transformação e utilização ou eliminação, como o Decreto-Lei nº 122/2006, de 27 de Junho que visa assegurar a execução e garantir o cumprimento, no ordenamento jurídico nacional, das obrigações decorrentes do Regulamento (CE) nº 1774/2002, eram omissos sobre a quem recaia a competência para aprovar a gestão dos chorumes produzidos numa exploração pecuária.

Sem ser preciso determo-nos na análise pormenorizada e na enumeração da extensa lista de legislação, pouco clara e pouco eficaz, que regulamentava o licenciamento das diversas actividades e espécies pecuárias, nomeadamente explorações suinícolas e avícolas, pode-se afirmar que nenhuma delas tinha qualquer preocupação quanto ao uso dos excrementos enquanto fertilizantes agrícolas, nem quanto ao controlo do seu potencial poluente deixando, conforme anteriormente descrito, essa tarefa para os serviços descentralizados do MAOT, ao abrigo das legislações relativas à utilização dos recursos hídricos ou à gestão dos resíduos.

A situação começou a alterar-se, primeiro no caso das explorações bovinas, com a publicação do Decreto-Lei nº 202/2005 de 24 de Novembro. O acautelar do cumprimento das normas técnicas e dos aspectos ambientais passou a fazer-se via este diploma, através do Plano de Gestão de Efluentes (previsto no nº 3 do artigo 7º e na alínea h) do nº 2 do Anexo II) a submeter às entidades ambientais competentes (à data as Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional).

Este diploma regulamentava e impunha limites legais à utilização de azoto de origem fecal em zonas de actividade pecuária da espécie bovina. Sendo certo que desde 1997, com o CBPA, cuja publicação estava prevista no Decreto-Lei nº 237/97, os agricultores e produtores animais possuíam um manual de apoio que lhes fornecia um conjunto de orientações e directrizes de base para a gestão do azoto nos ecossistemas agrícolas, é também certo que este era um guia orientativo, sem força legal.

Os critérios de dimensionamento das produções de excrementos, dos seus teores em azoto e, conseqüentemente, das quantidades possíveis de valorização agrícola, propostas pelo Decreto-Lei nº 202/2005, afastavam-se bastante das preconizadas no CBPA, sendo demasiado generalistas, não tinham em conta as necessidades das culturas em função das produtividades esperadas. Na verdade, este diploma considera que um bovino adulto, i.e. com mais de vinte e quatro meses de idade, equivalente a uma Cabeça Normal (CN), produz 45 L diários de fezes e urinas, as quais continham  $2,8 \text{ kg}_{\text{azoto}}/\text{m}^3$ .

A sua revogação, três anos após a entrada em vigor, pelo Decreto-Lei nº 214/2008 de 10 de Novembro trouxe uma abordagem completamente diferente ao processo de dimensionamento das explorações pecuárias, no que respeita à sua capacidade de valorização dos excrementos animais enquanto fertilizantes agrícolas. Desde logo porque este novo diploma, de âmbito mais alargado, que se aplica a todas as espécies pecuárias animais e todos os tipos de actividades englobando espécies pecuárias, retomou os dados de produção e de dimensionamento constantes do CBPA. A partir

deste diploma base foram criados diplomas específicos para grupos de espécies pecuárias, como as Portarias nº 634/2009, nº 635/2009, nº 636/2009, nº 637/2009, e nº 638/2009 de 9 de Junho, destinadas, respectivamente, a equídeos, a leporídeos, a suínos, a aves e a bovinos, ovinos e caprinos, a que acresce a Portaria nº 631/2009, também de 9 de Junho, que determina as regras de utilização e de licenciamento de actividades de transformação de efluentes pecuários e de valorização agrícola de estrumes e chorumes e de outros fertilizantes orgânicos, nomeadamente os produtos derivados de subprodutos de origem animal transformados e dos fertilizantes que os contenham.

Com este grupo de legislação, os cálculos a constar nos Planos de Gestão dos Efluentes Pecuários (PGEP) dos projectos de licenciamento passaram a preocupar-se não somente com as quantidades de estrumes e chorumes produzidos em determinada exploração mas, também, com a capacidade de utilização dos nutrientes neles *contidos*, nomeadamente o azoto e o fósforo, em função das necessidades das culturas produzidas e dos níveis de produção estimados, no pressuposto de que *"a redução das perdas de nitratos do solo arrastados pelas águas de escorrimento superficial e/ou pelas águas de infiltração, para além da diminuição da poluição das águas superficiais e das águas subterrâneas contribui, também, para um melhor aproveitamento do azoto pelas culturas e para o aumento das suas produções concorrendo, assim, para uma rendibilidade económica mais elevada do uso dos fertilizantes e de outros factores de produção"*, uma vez que *"a contaminação das águas com nitratos, quando ultrapassa certos limites, pode ter consequências nefastas para o ambiente e para a própria saúde humana, pelo que deverá ser evitada"* [CBPA, 1997].

Não se pode, contudo, deixar de criticar o grau de exigência deste último conjunto de diplomas relativo ao licenciamento de todas as actividades pecuárias. Sem querer diminuir a importância do efeito poluente do azoto e sem pôr em causa a importância desta legislação, não se pode deixar de constatar que se passou de uma situação de total falta de controlo legal sobre a poluição causada pelo azoto e fósforo provenientes de excrementos

pecuários para uma situação de inúmeras exigências, a que os agricultores não estão habituados e cuja aplicação completa onerará bastante os custos de exploração.

Acresce que a experiência, falhada, do licenciamento das explorações bovinas deveu-se tanto à falta de capacidade dos agricultores como à falta de capacidade técnica e à inércia dos serviços do MADRP. Dessa experiência resultou, passados poucos anos, uma nova legislação que do licenciamento das explorações bovinas de produção de carne ou leite passa a abranger todo o tipo de explorações pecuárias, acompanhada de uma mudança de regras de dimensionamento e de complexidade do processo de licenciamento.

Talvez pelos factos acima descritos, o prazo de 10 de Fevereiro de 2010 para legalização das explorações já existentes, previsto no artigo 67º do Decreto-Lei nº 214/2008 foi já por duas vezes prorrogado, primeiro pelo Decreto-Lei nº 316/2009 de 29 de Outubro e, posteriormente, pelo Decreto-Lei nº 78/2010 de 25 de Junho, estando agora fixado para o dia 31 de Dezembro de 2010.

Entre as alterações nos cálculos de dimensionamento mais importantes e que mais dificuldades podem criar aos agricultores, no que respeita à sua capacidade para gerir o azoto produzido na exploração, estão:

- i) a alteração da equiparação animal vs CN no caso das vacas leiteiras;
- ii) a alteração das quantidades de excrementos produzidos diariamente por animal;
- iii) a alteração da forma de cálculo das quantidades máximas de azoto a introduzir nos solos;
- iv) a introdução do fósforo como factor limitante à aplicação de excrementos.

A alteração da equiparação animal vs CN, com a passagem de uma vaca leiteira com peso vivo superior a 600 kg e/ou uma produção por lactação superior a 7.000 kg de leite, de 1 CN (Decreto-Lei nº 202/2005) a 1,2 CN (Decreto-Lei nº 214/2008) significou, na prática, que uma exploração, mantendo a mesma área de superfície agrícola, necessita reduzir os seus efectivos em 20%, valor que pode ser considerado demasiado elevado.

Como foi referido anteriormente, o Decreto-Lei nº 214/2008 remete para os valores constantes do CBPA. Deste modo, o voltar dos valores de produção de excrementos previstos no Decreto-Lei nº 202/2005 aos valores constantes do CBPA, significou que os valores de produção de águas de lavagem de pavimentos e equipamentos, nomeadamente de ordenha, anteriormente incluídos na produção total por animal, passaram a ser contabilizados separadamente, o que na prática significa um acréscimo da produção de efluentes por animal.

Com a entrada em vigor do Decreto-Lei nº 214/2008 foi alterada a forma de cálculo da quantidade de dejectos animais a espalhar. Se até então, ao abrigo do Decreto-Lei nº 202/2005, esta era calculada com base no tipo de uso do solo em termos de culturas realizadas (duas culturas regadas por ano, uma cultura regada por ano, uma cultura de sequeiro por ano e solos não cultivados e solos florestais) passou a ser calculada com base na necessidade de cada tipo de cultura e produção estimada. A nova fórmula de cálculo, se bem que mais correcta do ponto de vista técnico, é também penalizadora da exploração. Acresce que as tabelas de fertilização a utilizar, constantes do Manual de Fertilização das Culturas [MFC, 2006], não contemplam a totalidade das culturas. Deste modo, há culturas nas quais o agricultor não pode proceder à valorização dos excrementos animais ou, caso o pretenda fazer, terá de propor ele próprio uma tabela alternativa válida o que implica a realização prévia de testes.

Por fim, a introdução, neste último diploma, do nutriente fósforo como condicionante da aplicação de fertilizantes naturais em função da cultura praticada e sua produção prevista veio também penalizar o agricultor que

poderá, em algumas situações, ver-se impossibilitado de aplicar toda a componente azotada que a cultura requer por ter atingido o limite de aplicação de fósforo.

As alterações das condições necessárias à obtenção da licença de exploração penalizam a actividade pecuária, obrigando, pelo menos nas explorações bovinas de leite, à diminuição do efectivo, sem que existam garantias que delas advenham claros benefícios ambientais resultantes de uma diminuição de uma eventual aplicação excessiva de azoto nos solos. O licenciamento através do Decreto-Lei nº 202/2005 nunca permitiu reunir informação suficiente sobre os teores de azoto espalhados nos solos uma vez que terão sido raros os casos de processos de licenciamento que terão chegado ao fim e dos quais tenha resultado informação fornecida pelos agricultores, e por outro lado, desconhecem-se estudos ou relatórios que demonstrem a necessidade das entidades públicas procederem à alteração dos dados de dimensionamento e cálculo.

Mesmo desconhecendo-se a sua fundamentação, importa reconhecer que esta legislação veio definir um conjunto de medidas destinadas a promover a protecção ambiental dos solos e das águas (superficiais e subterrâneas), nomeadamente através da Portaria nº 631/2009, que estabelece as normas regulamentares a que obedece a gestão dos efluentes das actividades pecuárias e as normas técnicas a observar no âmbito do licenciamento das actividades de valorização agrícola ou de transformação dos efluentes pecuários (artigos 3º, 9º, 10º e Anexo II).

Entre as medidas referidas no parágrafo anterior destacam-se:

- A necessidade de dotar os parques exteriores de alojamento temporário de animais com sistemas de retenção das águas pluviais contaminadas com excrementos, de modo a evitar o arrastamento destes para as linhas de água;
- A necessidade de realizar a rotação regular dos parques exteriores não pavimentados, de modo a promover a recuperação do coberto

vegetal ou, em alternativa, remover a matéria orgânica acumulada, a qual deve ser considerada efluente pecuário;

- A necessidade de controlar a aplicação dos nutrientes azoto e fósforo (contidos nos excrementos animais (frescos ou tratados) ou noutros fertilizantes utilizados) de modo que as quantidades aplicadas não excedam as necessidades da cultura, calculadas com base nos níveis de produção estimados;
- A necessidade de respeitar as condicionantes previstas nos programas de acção de zonas vulneráveis a nitratos de origem agrícola ou, na falta delas, as condicionantes impostas pelas entidades quando se pretende proceder à valorização agrícola de efluentes pecuários em zonas vulneráveis a nitratos de origem agrícola ou em solos agrícolas sujeitos a regime de protecção especial;
- A proibição de espalhar os excrementos animais nos meses de Novembro, Dezembro e Janeiro excepto quando precede a instalação imediata de uma cultura ou quando seja agronomicamente justificável a sua aplicação sobre uma cultura já instalada;
- A proibição de espalhar os excrementos animais em solos inundados ou inundáveis e sempre que durante o ciclo vegetativo da cultura ocorram situações de excesso de água no solo;
- A proibição de espalhar os excrementos animais nas zonas de protecção terrestre de albufeiras, lagos e lagoas de águas públicas de serviço público (faixa de 100 m medidos a partir da linha limite de pleno armazenamento ou uma distância superior, se tal constar do plano de albufeira);
- A proibição de espalhar os excrementos animais nas parcelas com Índice de Qualificação Fisiográfica da Parcela (IQFP) igual ou

superior a quatro, com excepção de parcelas em soalco ou terraços e nas áreas integradas em várzeas nessas parcelas;

- A proibição de espalhar os excrementos animais sob condições climatéricas adversas, nomeadamente em caso de precipitação ou quando esta esteja eminente;
- A proibição de espalhar os excrementos animais em solos agrícolas onde não exista cultura nem esteja prevista a sua instalação não sendo, por isso, previsível a utilização próximas dos nutrientes contidos nos dejectos;
- A proibição de espalhar os excrementos animais em dias ventosos ou de elevada temperatura, excepto se os chorumes forem aplicados por injeção directa;
- A obrigatoriedade do enterramento dos chorumes nos solos até no máximo 4 h após o seu espalhamento e dos estrumes até no máximo 24 h (excepto em adubação de cobertura);
- A obrigatoriedade de manter faixas tampão de protecção para os leitos de cursos de água (5 m) e captações de águas subterrâneas para rega (5 m) ou para outros usos (20 m);
- A possibilidade de se promover o tratamento dos efluentes recolhidos destacando-se, de entre os objectivos pretendidos, a diminuição dos teores de azoto de forma a atenuar o risco de poluição do solo e das massas de água superficiais ou subterrâneas.

Para além do cumprimento das condições referidas anteriormente, o agricultor deve ainda cumprir o estipulado no CBPA e as condições impostas que venham a ser imposta e sede de aprovação do PGEP.

Uma análise das condicionantes anteriormente enumeradas permite perceber que o objectivo principal da legislação é evitar uma aplicação

excessiva do nutriente azoto no solo, de forma a impedir a poluição do próprio solo e das águas por perdas por lixiviação.

Apesar de se entender que algumas das medidas foram definidas com o objectivo de impedir o espalhamento de odores, por não ser perceptível na legislação uma preocupação declarada pelos potenciais efeitos poluentes para a atmosfera resultantes de perdas de azoto por volatilização e por desnitrificação, estas acabam também por ter um papel importante na diminuição das perdas de azoto para a atmosfera, contribuindo assim, e ainda que de forma indirecta, para a diminuição dos impactes ambientais causados por este elemento, quando em excesso.

### **3.4 – Proposta de Uma Ficha de Controlo das Aplicações de Dejectos Animais nas Explorações Pecuárias**

A Portaria nº 631/2009, através do seu Anexo V, determina a necessidade das explorações pecuárias possuírem um registo, denominado Caderno de Campo onde devem ser registados os dados relativos a cada aplicação de efluentes nas culturas.

Esta informação deve ser baseada numa série de análises aos solos, às plantas e aos excrementos e fundamentada nas necessidades das culturas, em função da produção prevista, de acordo com o Anexo VI da mesma portaria.

Este registo será o garante do cumprimento das condições de licenciamento e das condicionantes constantes da legislação pelo agricultor perante as entidades oficiais, devendo para isso estar actualizada e sempre disponível para análise. Deve garantir que a actividade pecuária em causa não

contribui, à luz do actual conhecimento sobre o ciclo do azoto e seu impacte como poluente (quando utilizado em quantidade superior à capacidade de retenção pela fauna e flora do solo), para a deterioração ambiental da área onde se localiza.

No Anexo I apresenta-se um protótipo de Ficha de Campo, que deverá ser parte integrante do Caderno de Campo, criada com base na informação que a legislação exige. Esta ficha consta de duas folhas distintas, uma concebida para ser preenchida no terreno, pelo trabalhador, em cada aplicação de fertilizante natural (estrumes e/ou chorumes) ou de síntese (adubos sólidos ou líquidos) e uma segunda ficha, a preencher pelo responsável da exploração e que resumirá o total de aplicações realizadas em cada parcelário ou cultura.

## Capítulo 4 – Modelação do Azoto em Ecossistemas

Desde há muito tempo que o ser humano tem vindo a utilizar modelos para o ajudar a entender a realidade e resolver problemas. Estes reduzem os elementos do universo que se quer analisar aos elementos essenciais para a resolução do problema em causa. Os modelos podem ser físicos ou obtidos através de especificações que se socorrem de métodos formais como, por exemplo, os oriundos da Lógica Matemática [Vicente, 2004].

No desenvolvimento de um modelo para um ecossistema, apenas deverá ser seleccionada a informação relevante para o problema em análise. Contudo, tal objectivo nem sempre é fácil de atingir dada a complexidade dos ecossistemas. Na verdade, estes diferem da maioria dos outros sistemas por serem extremamente adaptáveis, terem capacidade de auto-organização e terem um número elevado de mecanismos de regulação [Straškraba, 1994; Straškraba, 2001].

Jørgensen [Jørgensen, 1997] afirma que a complexidade dos ecossistemas não permite a utilização de equações simples, de uso repetitivo. Tal facto deve-se ao elevado número de componentes e de inter-relações, que torna impossível a análise detalhada de todas as variáveis. Mesmo que existisse tal possibilidade, não seria fácil determiná-las pois as relações são diferentes quando os processos ocorrem na natureza ou no laboratório, isolados dos restantes componentes do ecossistema.

Os problemas que advêm da complexidade dos sistemas naturais, no que respeita ao caso concreto do balanço de massa do ciclo do azoto, foram já evidenciados por autores como Knops, Vitousek ou Galloway [Knops *et al.*, 2002; Vitousek *et al.*, 2002; Galloway *et al.*, 2003]. Os referidos autores consideram necessário determinar as múltiplas interacções entre os diferen-

tes intervenientes em cada subsistema deste ciclo e, desta forma, melhorar os modelos teóricos destinados a calcular os fluxos de azoto. Contudo, a intervenção humana sobre o ciclo do azoto dificulta essa tarefa levando, nalguns casos, ao desconhecimento dos valores exactos das suas perdas para o solo, para as águas superficiais e subterrâneas e/ou para a atmosfera. Os últimos autores consideram ainda que, na maioria dos modelos utilizados, a fixação biológica do azoto se encontra sub-representada ou nem sequer é tida em consideração.

Críticas semelhantes são apontadas por Johnes & Butterfield [Johnes & Butterfield, 2002], os quais consideram que os modelos existentes, exceptuando o proposto por Howarth *et al.* em 1996, não contabilizam os aportes de azoto introduzidos pela pecuária, apesar de ser um dado assente que esta é uma actividade que maiores quantidades de azoto injecta nos sistemas ecológicos e, deste modo, mais contribui para a poluição por compostos azotados, contribuindo com cerca de 50% dos valores totais.

## **4.1 – Perspectiva Histórica**

A modelação de ecossistemas iniciou-se nos anos vinte, com os trabalhos desenvolvidos por Streeter e Phelps sobre o balanço de oxigénio num rio [Streeter & Phelps, 1925], aos quais se seguiram modelos de segunda geração, nas décadas de cinquenta e sessenta e os modelos de terceira geração nos anos setenta. Foi nesta década que surgiram os primeiros modelos de eutrofização.

Os modelos de terceira geração foram acompanhados pelo desenvolvimento acelerado dos meios de cálculo, sendo caracterizados pela sua complexidade. Contudo, logo em meados da década de setenta se concluiu que estes modelos apresentavam falhas relacionadas quer com a quantidade/qualida-

de dos dados disponíveis, quer com o conhecimento sobre os sistemas e processos a modelar [Vicente, 2004].

Os modelos desenvolvidos entre a segunda metade da década de setenta e o final da década de oitenta são designados por modelos de quarta geração. São direccionados, na maioria dos casos, para o estudo de problemas de eutrofização [Couto, 2009]. Caracterizam-se por serem mais simples e realistas. Foi dada ênfase aos conhecimentos, definiram-se procedimentos a seguir, como a conceptualização do problema, a selecção dos parâmetros, a verificação, a calibração, a análise de sensibilidade e a validação [Vicente, 2004]. Paralelamente foi dada relevância aos estudos de complexidade dos modelos em função dos dados disponíveis, do problema a resolver, do ecossistema em causa e do estado dos conhecimentos [Jørgensen, 1995].

Os modelos anteriormente referidos provaram ser, no geral, limitados no tempo e no espaço. Desde o final da década de noventa que se assiste à reavaliação dos modelos. Foi-lhes reconhecida demasiada rigidez em oposição à extrema flexibilidade dos ecossistemas, o que não lhes permite prever a adaptabilidade, as variações de dinâmica e as alterações estruturais sofridas pelos ecossistemas em virtude de possuírem mecanismos de auto-organização e de auto-regulação [Straškraba, 1994; Straškraba, 2001]. Surgiram então os modelos de estrutura dinâmica ou de quinta geração, cuja principal característica inovadora se prende com a sua capacidade de preverem as mudanças estruturais que ocorrem nos ecossistemas. Vários autores têm recorrido aos modelos de estrutura dinâmica no estudo dos diversos factores que intervêm ou influenciam o ciclo do azoto, destacando-se os trabalhos de Smith *et al.* [Smith *et al.*, 1997], Plochl, 2001 [Plochl, 2001], Sharma *et al.* [Sharma *et al.*, 2003], Yesinacar *et al.* [Yesinacar *et al.*, 2008] Chen *et al.* [Chen *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009], Deng *et al.* [Deng *et al.*, 2009] e Arrobas *et al.* [Arrobas *et al.*, 2010] com recurso à inteligência artificial e a sistemas inteligentes com destaque para as redes neuronais artificiais e a aprendizagem-máquina; os trabalhos de Moomaw & Birch [Moomaw & Birch, 2006], Zheng *et al.* [Zheng *et al.*, 2008] e Spiertz [Spiertz, 2010] com recurso a funções objectivo; os trabalhos de Crews

[Crews, 1999], de Richter & Roelcke [Richter & Roelcke, 2000] e de McInnes & Haq [McInnes & Haq, 2007] baseados na teoria do caos; os trabalhos de Wolsing & Priemé [Wolsing & Priemé, 2004] e Vellinga *et al.* [Vellinga *et al.*, 2004] recorrendo a algoritmos genéticos; os trabalhos de Ledgard [Ledgard, 2001], Peoples *et al.* [Peoples *et al.*, 2001], Crews & Peoples [Crews & Peoples, 2005] e Shepherd & Chambers [Shepherd & Chambers, 2007] com recursos a árvores de decisão; os trabalhos de Alphen [Alphen, 2002], Agostini *et al.* [Agostini *et al.*, 2010] e Buczko & Kuchenbuch [Buczko & Kuchenbuch, 2010] usando modelos baseados em conhecimento difuso e os trabalhos de Kim *et al.* [Kim *et al.*, 2006] usando combinações destas técnicas.

Na Figura 3 apresenta-se a cronologia do desenvolvimento da modelação ambiental.

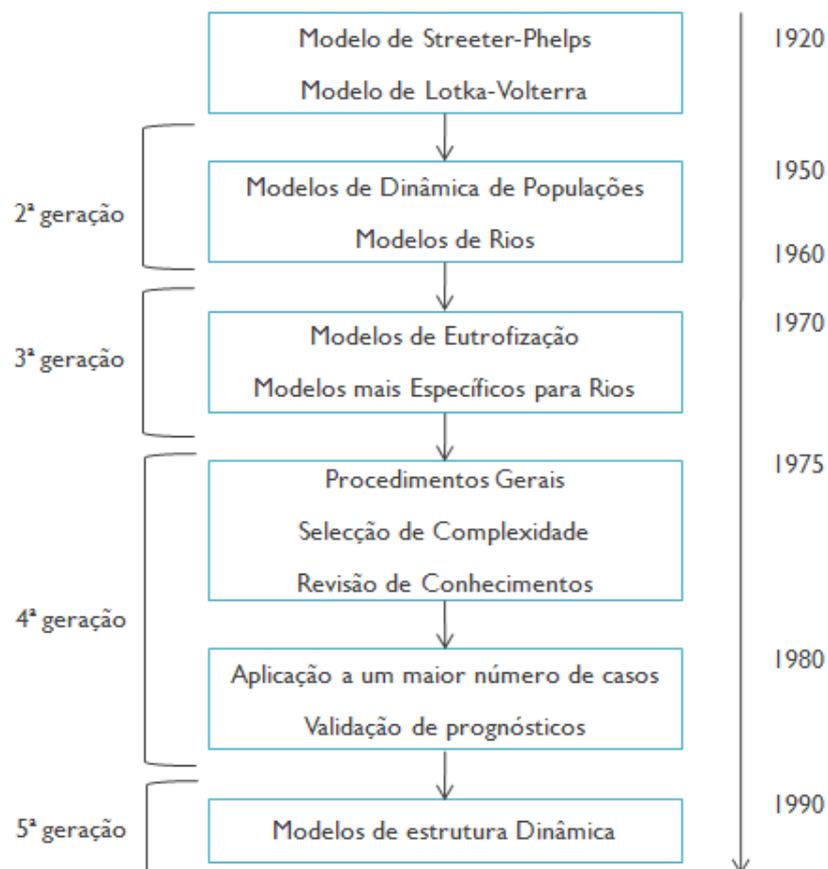


Figura 3 – Esquema do desenvolvimento da modelação ambiental.

Adaptado de Couto [Couto, 2009].

Um outro aspecto que também é interessante focar está relacionado com os ecossistemas modelados e com os problemas abordados. A tabela 1 refere-se ao esforço de modelação para alguns ecossistemas enquanto a Tabela 2 diz respeito aos problemas modelados. Foi adoptada a escala de 0 a 5 proposta por Jørgensen [Jørgensen, 1995] onde:

- 5 denota ecossistemas/problemas sobre os quais têm recaído esforços de modelação muito intensos (muitos modelos calibrados e validados);
- 4 denota ecossistemas/problemas que têm sido alvo de esforços de modelação intensos;
- 3 denota ecossistemas/problemas que têm atraído alguns esforços de modelação;
- 2 denota ecossistemas/problemas que têm poucos modelos devidamente calibrados e validados;
- 1 denota ecossistemas/problemas para os quais só existe um modelo calibrado e validado ou existem vários modelos cuja calibração e validação seja insuficiente; e
- 0 denota ecossistemas/problemas sobre os quais não foi feito praticamente nenhum esforço de modelação.

A análise das Tabelas 1 e 2 evidencia que têm recaído esforços intensos relativamente a ecossistemas sensíveis ao azoto destacando-se também os problemas que envolvem, directa ou indirectamente, o ciclo biogeoquímico deste elemento, a produção agro-pecuária e a poluição por compostos de azoto.

Tabela 1 – Esforço de modelação para alguns ecossistemas

<b>Ecossistema</b>	<b>Esforço de Modelação</b>
Rios	5
Lagos, albufeiras, barragens	5
Estuários	5
Zonas costeiras	4
Alto mar	3
Zonas pantanosas	4
Deserto	1
Florestas	4
Terrenos agrícolas	5
Savanas	2
Ecossistemas do Ártico	0

Tabela 2 – Esforço de modelação para alguns problemas ambientais

<b>Ecossistema</b>	<b>Esforço de Modelação</b>
Eutrofização	5
Balanço de oxigénio	5
Poluição das águas subterrâneas e superficiais	5
Poluição com metais pesados	4
Poluição com pesticidas	4
Efeito de estufa	5
Chuvas ácidas	5
Distribuição de poluentes no ar	5
Destrução da camada de ozono	4

## **4.2 – Um Exemplo da Aplicação de Modelos à Previsão da Concentração de Nitratos no Solo**

O montado é um ecossistema muito particular, típico das regiões mediterrânicas, ocupando extensas áreas no sul da Península Ibérica. Neste ecossistema, as árvores apresentam grande espaçamento entre si, interagindo localizadamente com o solo e a vegetação sob coberto, diferenciando assim as características do solo da área sob a acção da sua copa das daquela em que essa acção não se verifica. Tal diferenciação dever-se-á à acumulação de folhada no solo do sob coberto e ao retorno de nutrientes, quer devido à decomposição da folhada acumulada e das raízes senescentes da árvore, quer ainda, devido à precipitação que atravessa a copa e que escorre pelo tronco das árvores [Nunes *et al.*, 2007].

Os processos de mineralização do azoto orgânico são fundamentais na sustentabilidade dos ecossistemas, quer naturais quer intervencionados pelo homem [Giardina *et al.*, 2001]. A diferenciação do microclima do solo e das suas características físicas e químicas, entre áreas sob e fora da acção da copa das árvores, poderão originar distintas disponibilidades de formas de azoto assimiláveis pelas plantas. Atendendo a que agricultura eficiente e sustentável é, como foi referido anteriormente, baseada no princípio de que as necessidades de azoto variam em função do tempo e lugar e no sincronismo entre a quantidade de azoto fornecido e a quantidade de azoto pretendido pela planta é de todo o interesse desenvolver modelos de previsão do teor de nutrientes no solo.

Nunes [Nunes, 2005] estabeleceu modelos de regressão linear múltipla para determinar a concentração de nitratos no solo a partir da temperatura do ar, temperatura do solo, precipitação e humidade do solo. Contudo, os coeficientes de determinação ajustados ( $R_a^2$ ) não foram muito elevados, sendo 0,57 e 0,65 respectivamente para as regiões sob a copa das árvores e fora delas. O desempenho dos modelos foi atribuído à heterogeneidade dos dados já que diziam respeito a um período de dois anos.

Na tentativa de obter modelos com melhores desempenhos, Nunes *et al.* [Nunes *et al.*, 2011] recorreram a ferramentas e técnicas de *data mining*. Utilizaram métodos de aprendizagem não supervisionada sobre os dados relativos à da temperatura do ar, temperatura do solo, precipitação e humidade do solo tendo em vista segmentar os dados de modo a que, dentro de um determinado segmento, os dados fossem mais homogéneos. Obtiveram três segmentos e, para cada um deles, desenvolveram modelos de regressão linear múltipla que se apresentam na Tabela 3.

Nesta tabela, SNC denota a concentração de nitrato no solo, AT denota a temperatura média do ar no período entre amostragens, AT5 e AT10 denotam, respectivamente, a temperatura média do ar nos cinco e nos dez dias anteriores à amostragem, PR denota a precipitação acumulada no período entre amostragens, PR5 e PR10 denotam, respectivamente, a precipitação média nos cinco e nos dez dias anteriores à amostragem, ST denota a temperatura do solo e SWC denota a humidade no solo. Os coeficientes de determinação obtidos variaram entre 0,71 e 0,90 (para as regiões sob a copa das árvores) e entre 0,82 e 0,90 (para as regiões fora da copa das árvores).

Tabela 3 – Modelos de regressão linear múltipla para os três segmentos obtidos para cada uma das regiões em estudo

<b>Regiões Fora da Copa das Árvores</b>	
Segmento 1	$SNC = - 3.88 - 0.99*AT + 0.02*PR5 + 1.27*ST$
Segmento 2	$SNC = - 1.80 + 0.14*AT + 0.40*PR5 - 0.05*PR10$
Segmento 3	$SNC = - 5.71E-4 + 0.02*AT5 + 0.05*AT10 + 0.08*AT + 0.02*PR5 + 0.01*PR10 - 0.03*PR + 0.10*ST$
<b>Regiões Sob a Copa das Árvores</b>	
Segmento 1	$SNC = - 2.01 + 0.43*ST$
Segmento 2	$SNC = - 4.72 - 0.29*AT5 + 0.60*AT10 + 0.27*PR5 + 0.05*SWC$
Segmento 3	$SNC = - 13.37 + 0.72*AT5 + 0.15*SWC$

Relacionaram, ainda, cada um dos segmentos obtidos com as estações do ano em que as amostras foram colhidas (Figura 4). A análise da Figura 4 mostra que o segmento 1 é constituído por todas as amostras colhidas no Inverno e ainda algumas colhidas na Primavera e no Outono. O segmento 2 integra a maioria das amostras colhidas na Primavera e algumas colhidas no Outono. Por fim, o segmento 3 comporta a maioria das amostras referentes ao Outono e algumas referentes à Primavera.

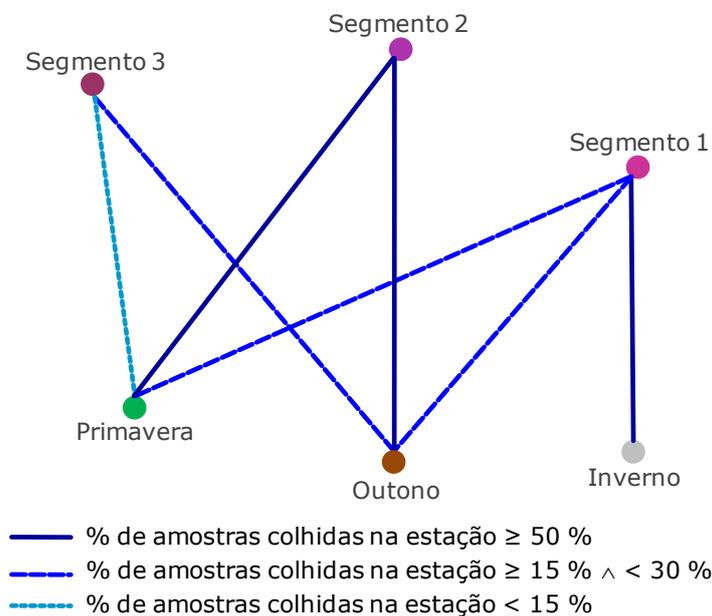


Figura 4 – Associações entre as estações do ano em que ocorreu a amostragem e os segmentos formados. Diagrama cedido pelos autores.

Os autores desenvolveram, também, modelos explicativos dos segmentos obtidos utilizando Árvores de Decisão (Figura 5). A Figura 5 mostra que o segmento 1 é caracterizado por temperaturas médias do ar referentes aos cinco dias anteriores à amostragem ser igual ou inferior a 13,3 °C. Os segmentos dois e três caracterizam-se por temperaturas médias do ar referentes aos cinco dias anteriores à amostragem ser superior a 13,3 °C distinguindo-se por apresentarem precipitações acumuladas nos cinco dias anteriores à amostragem, respectivamente, não superiores e superiores a 10 mm.

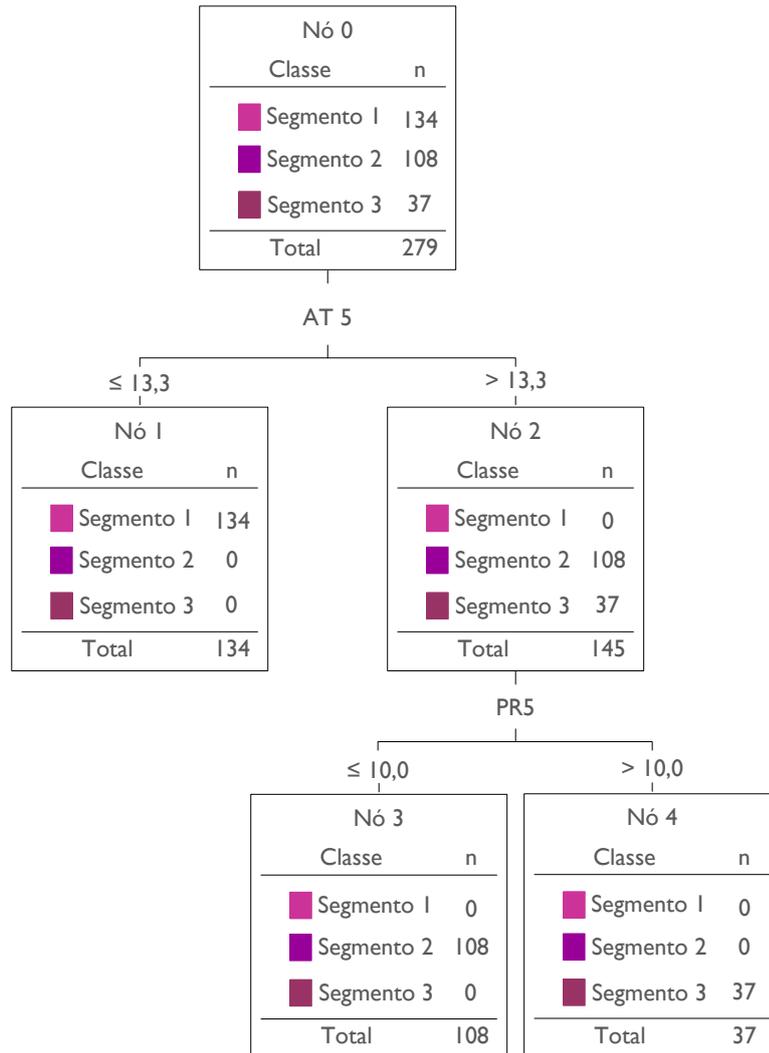


Figura 5 – Árvore de decisão explicativa do modelo de segmentação. Figura cedida pelos autores.

## Capítulo 5 – Conclusões

O ciclo do azoto é um dos ciclos biogeoquímicos mais complexos, cuja compreensão apresenta elevada dificuldade, devido às inúmeras formas que o azoto pode tomar. A cada forma corresponde um composto com características próprias e diferentes potenciais de reacção e, em consequência, com diversas formas de interacção com o meio, possibilitando aos seres vivos modos distintos de utilização.

O azoto, na sua forma orgânica, é um factor fundamental na regulação da produtividade dos sistemas ecológicos terrestres, e a sua concentração no solo mantém-se aproximadamente constante, independentemente dos diversos usos a que este possa ser sujeito. Os teores de azoto nas suas formas inorgânicas, por seu lado, podem estar sujeitos a grandes variações, em função do tipo de uso a que o solo está sujeito.

A interferência humana rompeu o equilíbrio natural deste ciclo, introduzindo artificialmente, nos diversos ecossistemas grandes quantidades de azoto de origem antropogénica, sob formas inorgânicas que por serem instáveis e facilmente lexiviáveis não permitem a sua transformação em azoto orgânico, contribuindo, de forma decisiva, para a poluição do ar, do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Atendendo ao que foi exposto, a gestão deste ciclo, alterado por acção humana, é uma tarefa extremamente difícil. As interacções que se desenvolvem entre os diversos compostos de azoto e os seus potenciais efeitos poluentes estão intrinsecamente ligados. Esse facto deve ser tido em consideração quando se pretende implementar medidas conducentes à diminuição de determinado poluente azotado, pois pode originar um incremento de outro, podendo resultar, daí, um aumento não previsto do efeito poluente.

Devido a esta interactividade entre compostos azotados, torna-se necessário estudar o ciclo do azoto de forma global, quando se investigam cenários de redução de perdas deste nutriente para o ambiente. Contudo, são numerosos e diversificados os factores que influenciam a produtividade do ciclo do azoto, condicionado pela influência humana. A estes juntam-se vários outros aspectos e dificuldades que também devem ser tidas em consideração. Deste modo, ressalva-se:

- que se pretendem obter valores à escala mundial;
- que a quantificação de fenómenos naturais nunca é tarefa fácil;
- o grande número de transformações a que os compostos azotados estão sujeitos;
- o montante anual de azoto antropogénico produzido pelas actividades humanas não é fácil de quantificar e os valores disponíveis não são os mais fiáveis;
- a capacidade de retenção do azoto nos solos depende das características pedológicas e biogeoquímica deste, do teor em matéria orgânica, do grau de humidade, do clima, das culturas ou vegetação instaladas;
- que dentro de cada espécie animal, a quantidade de azoto expelida nos excrementos varia com o indivíduo, a idade, a alimentação, o tipo de estabulação, o tipo de cama, o manejo produtivo e o clima;
- que a capacidade de fixação do azoto, por processo biológicos, depende do tipo de biofixadores considerados (e.g. cianobactérias de vida livre, bactérias e cianobactérias vivendo em simbiose com plantas, bactérias heterotróficas);
- que os microrganismos referidos anteriormente vivem numa série de ecossistemas distintos, não se podendo afirmar com certeza que

- a taxa de fixação e a importância na fixação do azoto seja, em todos eles, idêntica;
- a dinâmica do azoto fornecido pelos dejectos, e o modo como interage no ciclo biogeoquímico do referido elemento varia conforme a espécie animal;
- que a dimensão do dejecto animal influencia a taxa de mineralização do azoto;
- que a fixação biológica é realizada por enzimas fortemente dependentes dos teores de oxigénio, que se querem baixos;
- que o azoto, quando presente em elevadas concentrações, funciona como inibidor da sua própria biofixação;
- que a carência de outros elementos pode alterar ou inibir os processos de fixação do azoto;
- que a produtividade esperada de uma cultura, para além de depender do tipo de solos e as suas características específicas, da sua interacção com as espécies pecuárias e com a comunidade microbiana do solo, do grau de simbiose com as espécies fixadoras de azoto, pode sofrer variações anuais importantes, por diversos factores, nomeadamente os edafo-climáticos.

Perante tão complexa lista de factores é fácil entender a dificuldade que se coloca em qualquer tentativa de contabilização das quantidades de azoto introduzidas nos solos, introduzidas nos recursos hídricos, excretadas pelos animais, retidas pelos solos e aproveitadas pelas plantas. Na verdade, à escala global, esta é uma tarefa hercúlea, demasiado complicada para que possa haver uma uniformidade de resultados.

Por isso, e apesar de se conhecer com um rigor relativo a quantidade de azoto reactivo criado pelo homem e as perdas para a natureza, os dados relativos aos valores ou taxas de acumulação de azoto nos reservatórios

naturais, nomeadamente nos não agrícolas, não estão, ainda, bem quantificados, resultando, daí, o desconhecimento dos valores exactos das suas perdas para o solo, para as águas superficiais, para as águas subterrâneas ou para a atmosfera. Pelo contrário, ao nível de algumas culturas de interesse agro-pecuário, nomeadamente de leguminosas, pode-se afirmar que, actualmente, existe já um conhecimento relevante quer ao nível da biologia molecular quer ao nível do funcionamento das plantas, mesmo que os valores relativos aos teores de azoto fornecidos aos sistemas agro-pecuários e que são retidos nos alimentos sejam algo díspares.

Não se afigurará, por isso, estranho que inúmeros autores defendam a necessidade de mais estudos e uma melhor definição dos factores a utilizar nesses estudos, de modo a que se possam validar os resultados obtidos. Nesse sentido, novas formas de abordagem, recorrendo a modelos de estrutura dinâmica têm sido utilizados no estudo dos diversos factores que intervêm ou influenciam o ciclo biogeoquímico do azoto.

É fundamental aprofundar estudos acerca da eficiência do uso do azoto como fertilizante e dos 'caminhos' das suas perdas, seja nos sistemas de produção vegetal seja nos de produção animal, de modo a clarificar os balanços globais de azoto e melhorar a sua eficiência na produção agro-pecuária. Este conhecimento torna-se essencial para avaliar a eficácia das políticas de redução de emissões de amoníaco, nitrato, azoto molecular e óxidos de azoto. Os estudos anteriormente referidos devem ser realizados em solos agrícolas e não agrícolas, à escala regional e à escala global, uma vez que apesar dos pontos de emissão serem bem localizados, os seus efeitos podem fazer-se sentir a uma escala mais alargada.

O acréscimo de Azoto introduzido nos últimos anos nos sistemas naturais resulta, em grande parte, da necessidade de satisfazer as necessidades alimentares de uma população mundial crescente. Nos países desenvolvidos verifica-se um excesso de ingestão de proteína azotada enquanto que, nos países em vias de desenvolvimento, esse consumo é inadequado.

Se é verdade que da eliminação desta disparidade resulta um aumento total da quantidade de azoto a ingerir, também é verdade que nos países desenvolvidos pode (deve) haver uma evolução na dieta alimentar tendente a diminuir o montante de proteína ingerida por indivíduo. Para isso é preciso apostar na educação alimentar acompanhada de uma evolução do sistema produtivo. Contudo, enquanto esse dia não chega, assistimos a uma intensificação agrícola de abrangência mundial. Para além da continuada intensificação agro-pecuária nos países industrializados, assiste-se, também, à intensificação da produção agrícola e pecuária nos países em vias de desenvolvimento, fruto da melhoria da qualidade de vida e do aumento populacional nessas regiões.

A referida intensificação baseia-se, fundamentalmente, no uso maciço de fertilizantes azotados. Estes são baratos quando comparados com o acréscimo de produção que promovem. Por isso, a mudança de hábitos alimentares, acompanhada da melhoria das práticas agrícolas e da eficiência da produção alimentar serão a forma mais eficaz de controlo do uso futuro de fertilizantes azotados.

A aposta numa agricultura de baixas necessidades em azoto, apoiada na ciência e na melhoria da tecnologia, é fundamental para reduzir as entradas de fertilizantes azotados a um mínimo que permita a sua total utilização e/ou retenção no solo, com um mínimo de perdas por mineralização e lixiviação. O passo fundamental para controlar o potencial poluente deste elemento coloca-se, portanto, ao nível da correcta quantificação das quantidades de azoto a fornecer às culturas. Conseguir fornecer este nutriente, que na maioria dos casos é o nutriente limitante ao desenvolvimento de uma cultura, na altura mais propícia e na quantidade certa é o grande desafio, tendo em conta que, por um lado, um *deficit* de azoto se traduz em prejuízos económicos (por incorrecto desenvolvimento ou por perda de qualidade da cultura) e, por outro lado, que o excesso de azoto traz sérios problemas de poluição.

As actividades agrícolas, nomeadamente a pecuária, estão presentes na maioria dos ecossistemas terrestres pelo que a influência poluente das emissões de azoto está largamente distribuída. A intensificação da produção animal a que se assiste nos países em vias de desenvolvimento é, por isso, factor de grande preocupação uma vez que, como foi anteriormente referido, quanto maior a quantidade de azoto introduzido nos sistemas agrícolas, maior a quantidade que se perde por via aérea e aquática.

Da intensificação pecuária resultaram enormes quantidades de excrementos animais para as quais é necessário encontrar um destino final. O aumento dos preços da energia, que se reflectem nos preços dos adubos sintéticos, e as preocupações ambientais têm contribuído para a resolução deste problema, incrementando a reciclagem dos estrumes e chorumes, valiosa fonte de azoto para as produções agrícolas por possuírem ureia, amónia e azoto orgânico.

Assim, parte importante das acções tendentes a contrabalançar os montantes crescentes de azoto de origem agro-pecuária, que anualmente são introduzidos nos sistemas biotas terrestres e aquáticos passa pela implementação de práticas correctas de armazenagem e gestão dos dejectos animais produzidos. Estas práticas passam pela criação de mecanismos destinados a diminuir as perdas de azoto para a atmosfera sob formas gasosas, i.e. amoníaco e óxido nitroso, que causam uma diminuição do teor de azoto que pode vir a ser utilizado na adubação das culturas. Na verdade, a diminuição do teor de azoto pode ser entendida como uma perda económica, derivada da necessidade de a compensar recorrendo a adubos sintéticos.

Os equipamentos de separação das fracções líquida e sólida dos excrementos têm como finalidade facilitar a armazenagem destes e a sua posterior valorização. De facto, permitem criar um fertilizante rico em azoto orgânico e com elevadas taxas de mineralização (chorume) e outro com elevados teores de azoto não imobilizável (estrume). A injeção dos chorumes animais no solo pode, por um lado, diminuir a quantidade de

amoníaco libertado para a atmosfera mas, por outro, aumentar os teores de nitratos no solo, podendo-se expectar maiores efeitos poluentes derivados da sua lixiviação e da produção de óxido nitroso por desnitrificação.

Por isso, um aspecto essencial que não deve ser esquecido prende-se com o facto de algumas técnicas tendentes a diminuir uma determinada forma de poluição azotada poder originar um incremento de outro(s) composto(s) azotado(s) e, assim, criar novos potenciais poluentes. Deste modo, qualquer tentativa de redução das perdas de azoto nas actividades agro-pecuárias deve apostar na limitação da produção de proteína bovina apenas através do recurso a pastagens não fertilizadas ou minimamente fertilizadas.

Em Portugal, o combate no terreno à poluição provocada pelo azoto está no início. A transposição de legislação comunitária, a definição de locais poluídos por diversos tipos de poluentes ou com elevada susceptibilidade de o serem, a definição de áreas poluídas por nitratos agrícolas, a actual legislação de licenciamento das explorações pecuárias e a obrigatoriedade destas apresentarem um projecto de gestão dos efluentes produzidos são os primeiros passos para o controlo dos efeitos do uso excessivo de azoto na agricultura portuguesa.

As bases estão lançadas, para que resultem importa que as autoridades competentes (leia-se serviços centrais e regionais do MADRP) lhes dêem seguimento através da sua aplicação, controlo e fiscalização. Esse trabalho deve ser complementado com estudos que permitam acompanhar a evolução das técnicas produtivas agro-pecuárias e a clarificação de questões ainda em aberto como sejam a revisão dos teores de azoto a aplicar em culturas intensivas de leguminosas destinadas à produção de forragem, com sete a oito cortes anuais; a definição de teores a aplicar na manutenção de plantações florestais de espécies de crescimento rápido; a definição das perdas de azoto por armazenagem temporária nos depósitos de excrementos existentes nas explorações.

Interessante seria também que os muitos dados de aplicação de dejectos animais e seus nutrientes, que por força da legislação deverão ser recolhidos pelas unidades pecuárias ou outras actividades agrícolas que os usem, sejam tratados e analisados e complementados com a obtenção de dados de campo, permitindo que deles resultem novos conhecimentos relativos à dinâmica do azoto assim fornecido aos solos, ao estado geral das águas portuguesas, bem como melhores métodos de gestão das explorações pecuárias.

De modo a facilitar o trabalho de recolha de dados, por parte das explorações pecuárias, desenvolveu-se um modelo de ficha de registo da informação, com base no que a própria legislação exige. Este modelo, composto por uma ficha a preencher pelo tractorista e uma ficha de sistematização da informação, a preencher pelo responsável técnico da exploração, é destinado a demonstrar, perante as entidades fiscalizadoras, o cumprimento das imposições legais.

A finalizar, pode-se dizer que se conseguiu dar resposta a uma parte significativa dos objectivos inicialmente estabelecidos, quando se pensou em realizar este trabalho. Apesar de não ter sido possível obterem-se valores concretos da quantidade de azoto que circula, sob as mais diversas formas, neste ciclo e de não se ter conseguido determinar quantitativamente o aporte de azoto antropogénico resultante das actividades humanas, nomeadamente aquele que resulta da produção pecuária, considera-se ter sido possível justificar as razões desta impossibilidade, ao mesmo tempo que se tentou analisar e explicar a vasta gama de reacções e intervenções que ocorrem no ciclo biogeoquímico do azoto.

## Referências Bibliográficas

- [Agostini *et al.*, 2010] Agostini, F., Tei, F., Silgram, M., Farneselli, M., Benincasa, P. & Aller, M. F., Decreasing Nitrate Leaching in Vegetable Crops with Better N Management. Em Eric Lichtfouse Eds. Eds., Genetic Engineering, Biofertilization, Soil Quality and Organic Farming - Sustainable Agriculture Reviews, Vol. 4, pp. 147-200, Springer, Dordrecht, Holanda, 2010.
- [Alho, 1990] Alho, L. M., Fixação de azoto pela simbiose Rhizobium - leguminosa. Isolamento de Rhizobium spp., Relatório elaborado para uma aula teórico-prática com vista às provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 1990.
- [Alho, 2006] Alho, L. M., Implantação de estirpes de Rizóbio em solos do Alentejo, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2006.
- [Alisson, 1966] Allison, F. E., The fate of Nitrogen applied to soils. *Advanced Agronomy*, 18: 219-258, 1966.
- [Alphen, 2002] Alphen, B. J., A case study on precision nitrogen management in dutch arable farming. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 62: 151-161, 2002.
- [Arrobas *et al.*, 2010] Arrobas, M., Parada, M. J., Magalhães, P. & Rodrigues, M. A., Nitrogen use efficiency and economic efficiency of slow release N fertilizers applied to irrigated turfs in a Mediterranean environment. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, DOI 10.1007/s10705-010-9397-x.
- Boas Condições Agrícolas e Ambientais (BCAA) Despacho Normativo nº 7/2005. D.R. nº 22, Série I-B (2005a) 839-841.

- Boas Condições Agrícolas e Ambientais (BCAA). Despacho Normativo nº 33/2005 de 28 de Junho. D.R. nº 122, Série I-B (2005b) 4019-4021.
- [Bicudo & Albuquerque, 1995] Bicudo, J. R. & Albuquerque, A., Caracterização do Sector da Suinicultura relativamente ao Estado de Adequação à Legislação Ambiental. Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa, Portugal, 1995.
- [Bovallius *et al.*, 1978] Bovallius, A., Bucht, B., Roffey, R. & Anas, P., Three-year investigation of the natural airborne bacterial flora at four localities in Sweden. *Applied and Environmental Microbiology*, 35: 847-852, 1978.
- [Brock, 2000] Brock, W. H., *The Chemical Tree: A History of Chemistry*. W. W. Norton & Company, Nova Iorque, E.U.A., 2000.
- [Brown *et al.*, 2002] Brown, H. A., Wagner-Riddle, C. & W.Thurtell, G., Nitrous oxide flux from a solid dairy manure pile measured using a micrometeorological mass balance method. *Nutrient Cycling and Agroecosystems*, 62: 53-60, 2002.
- [Buczko & Kuchenbuch, 2010] Buczko, U. & Kuchenbuch, R. O., Environmental Indicators to Assess the Risk of Diffuse Nitrogen Losses from Agriculture. *Environmental Management*, 45: 1201-1222, 2010.
- [Cabrera *et al.*, 2009] Cabrera, V. E., Stavast, L. J., Baker, T. T., Wood, M. K., Cram, D. S., Flynn, R. P. & Ulery, A. L., Soil and runoff response to dairy manure application on New Mexico rangeland. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 131: 255-262, 2009.
- [CBPA, 1997] CBPA, Código das Boas Práticas Agrícolas para a Protecção da Água Contra a Poluição com Nitratos de Origem Agrícola. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas, Lisboa, Portugal, 1997.
- [Chang, 2005] Chang, R., *Química*. 8ª Ed., McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U., Madrid, Espanha, 2005.

- [Chen *et al.*, 2009] Chen, L. J., Xing, L. & Han, L. J., Quantitative determination of nutrient content in poultry manure by near infrared spectroscopy based on artificial neural networks. *Poultry Science*, 88: 2496-2503, 2009.
- [Chen *et al.*, 2008] Chen, L. J., Cui, L. Y., Xing, L. & Han, L. J., Prediction of the Nutrient Content in Dairy Manure Using Artificial Neural Network Modeling. *Journal of Dairy Sciences*, 91: 4822-4829, 2008.
- [Costa *et al.*, 1993] Costa, A. S. V., Dias, J. C. V., Sempiterno, C. M. L. & Dias, R. M. S., Protecção das águas doces, costeiras e estuarinas contra a poluição causada por nitratos - contribuição para o estudo das fontes poluidoras de origem agro-pecuária. Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Direcção Geral do Ambiente, Lisboa. 1993.
- [Couto, 2009] Couto, C., Avaliação e controlo da qualidade da água de albufeiras com base em modelos dinâmicos, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2009.
- [Crews, 1999] Crews, T. E., The presence of nitrogen fixing legumes in terrestrial communities: Evolutionary vs. ecological considerations. *Biogeochemistry*, 46: 233-246, 1999.
- [Crews & Peoples, 2005] Crews, T. E. & Peoples, M. B., Can the Synchrony of Nitrogen Supply and Crop Demand be Improved in Legume and Fertilizer-based Agroecosystems? A Review *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 72: 101-120, 2005.
- [Cusick *et al.*, 2006] Cusick, P. R., Powell, J. M., Kelling, K. A., Hensler, R. F. & Munoz, G. R., Dairy manure N mineralization estimates from incubations and litterbags. *Biology and Fertility of Soils*, 43: 145-152, 2006.
- Decreto-Lei nº 488/85. D.R. nº 271, Série I (85.Nov.25) 3905-3907.

- Decreto-Lei nº 74/90. D.R. nº 55, Série I-A (90.Mar.07) 981-1024.
- Decreto-Lei nº 46/94. D.R. nº 44, Série I-A (94.Fev.22) 772-789.
- Decreto-Lei nº 310/95. D.R. nº 268, Série I-A (95.Nov.20) 7120-7124.
- Decreto-Lei nº 152/97. D.R. nº 139, Série I-A (97.Jun.19) 2959-2966.
- Decreto-Lei nº 235/97. D.R. nº 203, Série I-A (97.Set.03) 4640-4644.
- Decreto-Lei nº 239/97. D.R. nº 208, Série I-A (97.Set.09) 4775-4780.
- Decreto-Lei nº 236/98. D.R. nº 176, Série I-A (98.Ago.01) 3676-3722.
- Decreto-Lei nº 348/98. D.R. nº 259, Série I-A (98.Nov.09) 5982-5983.
- Decreto-Lei nº 261/99. D.R. nº 156, Série I-A (99.Jul.07) 4232.
- Decreto-Lei nº 68/99. D.R. nº 59, Série I-A (99.Mar.11) 1372-1373.
- Decreto-Lei nº 172/2001. D.R. nº 122, Série I-A (2001.Mai.26) 3112-3113.
- Decreto-Lei nº 244/2003. D.R. nº 232, Série I-A (2003.Out.07) 6603-6606.
- Decreto-Lei nº 149/2004. D.R. nº 145, Série I-A (2004.Jun.22) 3805-3809.
- Decreto-Lei nº 202/2005. D.R. nº 226, Série I-A (2005.Nov.24) 6690-6697.
- Decreto-Lei nº 122/2006. D.R. nº 122, Série I-A (2006.Jun.27) 4538-4542.
- Decreto-Lei nº 77/2006. D.R. nº 64, Série I-A (2006.Mar.30) 2331-2354.
- Decreto-Lei nº 178/2006. D.R. nº 171, Série I (2006.Set.05) 6526-6545.
- Decreto-Lei nº 226-A/2007. D.R. nº 105,, 2º Suplemento, Série I (2007.Mai.31) 3644-(24) – 3644-(48).
- Decreto-Lei nº 214/2008. D.R. nº 218, Série I (2008.Nov.10) 7820-7854.
- Decreto-Lei nº 208/2008. D.R. nº 209, Série I (2008.Out.28) 7569-7575.

Decreto-Lei nº 316/2009. D.R. nº 210, Série I (2009.Out.29) 8245-8248.

Decreto-Lei nº 78/2010. D.R. nº 122, Série I (2010.Jun.25) 2274-2278.

Deng, C., Kong, D., Song, Y., Zhou, L. & Gu, J., A Soft-Sensing Approach to On-Line Predicting Ammonia-Nitrogen Based on RBF Neural Networks. *Proceedings of Embedded Software and Systems, ICESS'09. International Conference on 2009*, 454-458, 2009.

Directiva 75/440/CEE do Conselho, de 16 de Junho de 1975. Jornal Oficial da Comunidade Europeia, L 194 (1975.07.25) 0026-0031.

Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991. Jornal Oficial da Comunidade Europeia, L 375 (1991.12.31) 0001-0008.

Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais (ENEAPAI). Despacho nº 8277/2007 de 29 de Maio. D.R. nº 89, Série II (2007) pp 12074-12119.

[Fangueiro *et al.*, 2008] Fangueiro, D., Chadwick, D. & Bol, R., Assessment of potencial N mineralization of different particle-size fractions in two dairy cattle slurries. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171: 313-315, 2008.

[Fernandes & Silva, 2006] Fernandes, A. & Silva, P., Chorumes nas Explorações de Bovinicultura Leiteira Intensiva – Opções de Tratamento. Em *O Minho, a Terra e o Homem*, 51, pp. 83-91, Direcção Regional de Agricultura de Entre o Douro e Minho, Porto, Portugal. 2006.

[Firestone & Davidson, 1989] Microbiological basis of NO and N<sub>2</sub>O production and consumption in soil. Em M. O. Andreae & D. S. Schimel Eds., *Exchanges of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*, pp. 7-21, John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 1989.

- [Galloway, 1998] Galloway, J. N., The Global Nitrogen Cycle: Changes and Consequences. *Environmental Pollution*, 102: 15-24, 1998.
- [Galloway & Cowling, 2002] Galloway, J. N. & Cowling, E. B., Reactive Nitrogen and The World: 200 Years of Change. *Ambio*, 31: 64-71, 2002.
- [Galloway *et al.*, 1995] Galloway, J. N., Schlesinger, W. H., Levy, H., Michaels, A. & Schnoor, J. L., Anthropogenic enhancement - environmental response. *Global Biogeochemistry Cycles*, 9: 235-252, 1995.
- [Galloway *et al.*, 2003] Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B. & Cosby, B. J., The nitrogen cascade. *Bioscience*, 53: 341-356, 2003.
- [Galloway *et al.*, 2004] Galloway, J. N., Dentener, F. j., Capone, D. G., Boyer, E. W., Howarth, R. W., Seitzinger, S. P., Asner, G. P., Cleveland, C., Green, P., Holland, E., Karl, D. M., Michaels, A. F., Porter, J. H., Townsend, A. & Vorosmarty, C., Nitrogen Cycles: Past, Present and Future. *Biogeochemistry*, 70: 153-226, 2004.
- [Giardina *et al.*, 2001] Giardina, C. P., Ryan, M. G., Hubbard, R. M. & Binkley, D., Tree species and soil textural controls on carbon and nitrogen mineralization rates. *Soil Science Society of America Journal*, 65: 1272-1279, 2001.
- [Hasan, 2004] Hasan, H., Understanding the Elements of the Periodic Table: Nitrogen. Rosen Publishing Group, Nova Iorque, E.U.A., 2004.
- [Haynes & Williams, 1993] Haynes, R. J. & Williams, P. H., Nutrient cycling and soil fertility in the grazed pasture ecosystem. *Advances in Agronomy*, 49: 119-199, 1993.
- [Holland *et al.*, 1999] Holland, E. A., Dentener, F. J., Braswell, B. H. & Sulzman, J. M., Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, 46: 7-43, 1999.

- [Houweling *et al.*, 1998] Houweling, S., Dentener, F. & Lelieveld, J., The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 103: 10.673-10.696, 1998.
- [Howard & Rees, 1996] Howard, J. B. & Rees, D. L., Structural basis of biological nitrogen fixation. *Chemical Reviews*, 96: 2965-2982, 1996.
- [Howarth *et al.*, 1996] Howarth, R. W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, A., Jaworski, N., Downing, J. A., Elmgren, R., Caraco, N. & Lajtha, K., Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences. *Biogeochemistry*, 35: 75-139, 1996.
- [Hutchinson *et al.*, 1983] Hutchinson, G. L., Mosier, A. R. & Andre, C. E., Ammonia and amine emissions from a large cattle feedlot. *Journal of Environmental Quality*, 11: 288-293, 1983.
- [Ingham, 2010] <http://www.soilfoodweb.com.au/index.php?pageid=329> (Visitado em 16 de Outubro de 2010).
- [IST, 2005] <http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=387> (Visitado em 16 de Outubro de 2010).
- [Jansson *et al.*], 1994 Jansson, M., Anderson, R., Berggren, H. & Leonardson, L., Wetlands and lakes as nitrogen traps. *Ambio*, 23: 320-325, 1994.
- [Jenkinson, 2001] Jenkinson, D. S., The Impact of humans on the nitrogen cycle, with focus on temperate arable agriculture. *Plant and Soil*, 228: 3-15, 2001.
- [Johnes & Butterfield, 2002] Johnes, P. J. & Butterfield, D., Landscape, regional and global estimates of nitrogen flux from land to sea: Errors and uncertainties. *Biogeochemistry* 57-58: 429-476, 2002.

- [Jones & Cookson, 1983] Jones, B. L. & Cookson, J. T., Natural atmospheric microbial conditions in a typical suburban area. *Applied and Environmental Microbiology*, 45: 919-934, 1983.
- [Jørgensen, 1995] Jørgensen, S. E., State of the art of ecological modelling in limnology. *Ecological Modelling*, 78: 101-115, 1995.
- [Jørgensen, 1997] Jørgensen, S. E., Integration of Ecosystems Theories: A Pattern. 2<sup>a</sup> ed., Kluwer, Dordrecht, Holanda, 1997.
- [Kim et al., 2006] Kim, M. Y., Jee, H. K., Lee, S. T. & Kim, M. K., Prediction of nitrogen and phosphorus transport in surface runoff from agricultural watersheds. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 10: 53-58, 2006.
- [Knops et al., 2002] Knops, J. M. H., Bradley, K. L. & Wedin, D. A., Mechanisms of plant species impact on ecosystem nitrogen cycle. *Ecology Letters*, 5: 454-466, 2002.
- [Ledgard, 2001] Ledgard, S. F., Nitrogen cycling in low input legume-based agriculture, with emphasis on legume/grass pastures. *Plant and Soil*, 228: 43-59, 2001.
- Lei 58/2005. D.R. nº 249, Série I-A (2005.Dez.29) 7280-7310.
- [Lindemann et al., 1982] Lindemann, J., Constantinidou, H. A., Barchet, W. R. & Upper, C. D., Plants as Sources of Airborne Bacteria, Including Ice Nucleation-Active Bacteria *Applied and Environmental Microbiology*, 44: 1059-1063, 1982.
- [Littmann, 1997] Littmann, T., Atmospheric input of dust and nitrogen in the Nizzana sand dune ecosystem, north-western Negev, Israel. *Journal of Arid Environments*, 36: 433-457, 1997.

- [Lobert et al., 1991] Lobert, J., Scharffe, D., Hao, W., Kuhlbusch, T., Warneck P. & Crutzen, P., Experimental evaluation of biomass burning emissions: Nitrogen and carbon containing compounds. Em J. S. Levine Eds., *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, pp. 289-304, MIT Press, Cambridge, EUA, 1991.
- [LSS, 2009] <http://www.labsafety.com/> (Visitado em 30 de Junho de 2009).
- [Machado et al., 2006] Machado, P., Félix, R., Rodrigues, R., Oliveira, S. & Rodrigues-Pousada, C., Characterization and Expression Analysis of the Cytochrome *bd* Oxidase Operon from *Desulfovibrio gigas*. *Current Microbiology*, 52: 274-281, 2006.
- [Mattila & Joki-Tokola, 2003] Mattila, P. K. & Joki-Tokola, E., Effect of treatment and application technique of cattle slurry on its utilization by ley: I. Slurry properties and ammonia volatilization. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 65: 221-230, 2003.
- [Mattila et al., 2003] Mattila, P. K., Joki-Tokola, E. & Tanni, R., Effect of treatment and application technique of cattle slurry on its utilization by ley: II. Recovery of nitrogen and composition of herbage yield. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 65: 231-242, 2003.
- [McInnes & Haq, 2007] McInnes, A. & Haq K., Contributions of Rhizobia to Soil Nitrogen Fertility. Em L. K. Abbot & D. V. Murphy Eds., *Soil Biological Fertility - a Key to Sustainable Land Use in Agriculture*, pp. 99-128, Springer, Dordrecht, Holanda, 2007.
- [MFC, 2006] MFC, Manual de Fertilização das Culturas. Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, INIAP/MADRP Lisboa, Portugal, 2006.
- [Milne & Zika, 1993] Milne, P. J. & Zika, R. G., Amino Acid Nitrogen in Atmospheric Aerosols: Occurrence, Sources and Photochemical Modification. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 16: 361-398, 1993.

- [Moffat, 1998] Moffat, A. S., Global nitrogen overload problem grows critical. *Science* 279: 988-989, 1998.
- [Molodovskaya et al., 2008] Molodovskaya, M., Singurindy, O., Richards, B. K. & Steenhuis, T. S., Nitrous oxide from aerated dairy manure slurries: Effects of aeration rates and oxic/anoxic phasing. *Bioresource Technology*, 99: 8643-8648, 2008.
- [Moomaw & Birch, 2006] Moomaw, W. & Birch, M., Cascading costs: An economic nitrogen cycle. *Science in China. Series C : Life Sciences*, 48, special number: 678-696, 2006.
- [Mopper & Zika, 1987] Mopper, K. & Zika, R. G., Free amino acids in marine rains: evidence for oxidation and potential role in nitrogen cycling. *Nature*, 325: 246-249, 1987.
- [Mosier, 2001] Mosier, A. R., Exchange of gaseous nitrogen compounds between agricultural systems and the atmosphere. *Plant and Soil*, 228: 17-27, 2001.
- [Mosier et al., 1973] Mosier, A. R., Andre, C. E. & Viets, F. G. J., Identification of aliphatic amines volatilized from cattle feedyard. *Environmental Science and Technology*, 7: 642-644, 1973.
- [Mosier et al., 2002] Mosier, A. R., Bleken, M. A., Chaiwanakupt, P., Ellis, E. C., Freney, J. R., Howarth, R. B., Matson, P. A., Minami, K., Naylor, R., Weeks, K. N. & Zhu, Z., Policy implications of human-accelerated nitrogen cycling. *Biogeochemistry* 57/58: 477-516, 2002.
- [Murray et al., 2004] Murray, P. J., Hatch, D. J., Dixon, E. R., Granger, S., O'Prey, C., Stevens, R. J., Laughlin, R. J. & Jarvis, S. C., Transformations of nitrogen at the interface between the topsoil and an impervious clay subsoil. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 4: 45-52, 2004.

- [Neff *et al.*, 2002] Neff, J. C., Holland, E. A., Dentener, F. J., McDowell, W. H. & Russell, K. M., The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? *Biogeochemistry*, 57/58: 99-136, 2002.
- [Nelson, 1982] Gaseous losses of nitrogen other than through denitrification. Em Stevenson F.J. Eds., Nitrogen in Agricultural Soils, pp. 123-172, American Society of Agronomy, Madison, E.U.A., 1982.
- [Nunes *et al.*, 2011] Nunes, J., Madeira, M., Gazarini, L., Neves, J. & Vicente, H., A Data Mining Approach to Improve Multiple Regression Models of Soil Nitrate Concentration Predictions in *Quercus rotundifolia* "Montados" (Portugal). *Agroforestry Systems (aceite para publicação)*, 2011.
- [Nunes *et al.*, 2007] Nunes, J. D., Gazarini, L. & Madeira., M., Diversidade funcional em sistemas de montado: fluxo de nutrientes em *Quercus rotundifolia* Lam.. *Revista de Ciências Agrárias*, 30: 235-250, 2007.
- [Nunes, 2005] Nunes, J. M. S. D., Interação Solo-Árvore Isolada em Montados de Azinho (*Quercus rotundifolia* Lam.): Processos Fundamentais, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2005.
- [NYU, 2010] <http://homepages.nyu.edu/~pet205/nitrogen.html> (Visitado em 16 de Outubro de 2010).
- [Olf *et al.*, 2005] Olf, H. W., Blankenau, K., Brentrup, F., Jasper, J., Link, A. & Lammel, J., Soil- and plant-based nitrogen-fertilizer recommendations in arable farming. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168 441-431, 2005.
- [Olson & Kurtz, 1982] Crop nitrogen fertilizer effects on nitrogen requirements, utilization and fertilization. Em F. V. Stevenson Eds., Nitrogen in Agricultural Soils, pp. 567-604, American Society of Agronomy, Madison, E.U.A., 1982.

[Partington, 1989] Partington, J. R., A Short History of Chemistry. Dover Publications, 3ª Edição Revista, Nova Iorque, E.U.A., 1989.

[Paul & Clark, 1996] Paul, E. A. & Clark, F. E., Soil microbiology and biochemistry. Academic Press, San Diego, E.U.A., 1996.

[Peoples *et al.*, 2001] Peoples, M. B., Bowman, A. M., Gault, R. R., Herridge, D. F., McCallum, M. H., McCormick, K. M., Norton, R. M., Rochester, I. J., Scammell, G. J. & Schwenke, G. D., Factors regulating the contributions of fixed nitrogen by pasture and crop legumes to different farming systems in eastern Australia. *Plant and Soil*, 228: 29-41, 2001.

[Pereira, 2005] Pereira, J. L., Manipulação de Efluentes de Bovinicultura: Pré-Tratamento e Aplicação ao Solo, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2005.

[Pidwirny, 2006] <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9s.html> (Visitado em 16 de Outubro de 2010).

[Plochl, 2001] Plochl, M., Model of ammonia emission from manure on the field. Em T. Juliszewski Eds., *Proceedings of Farm Work Science Facing Challenges of the XXI Century*, 259-268, Wageningen Academic Publishers, Cracóvia, Polónia. 2001.

Portaria nº 810/90. D.R. nº 209, Série I (90.Set.10) 3672.

Portaria nº 1037/97. D.R. nº 227, Série I-B (97.Out.02) 5380-5381.

Portaria n.º 258/2003. D.R. n.º 66, Série I-B (2003.Mar.19) 1866-1868.

Portaria nº 1100/2004. D.R. nº 208, Série I-B (2004.Set.03) 5909-5911.

Portaria nº 833/2005. D.R. nº 179, Série I-B (2005.Set.16) 5589-5590.

Portaria nº 1433/2006. D.R. nº 247, Série I (2006.Dez.27) 8568-8569.

Portaria nº 1366/2007. D.R. 201, Série I (2007.Out.18) 7653-7654.

Portaria nº 634/2009. D.R. nº 111, Série I (2009.Jun.09a) 3596-3602.

Portaria nº 631/2009. D.R. nº 111, Série I (2009.Jun.09b) 3580-3594.

Portaria nº 638/2009. D.R. nº 111, Série I (2009.Jun.09c) 3622-3629.

Portaria nº 637/2009. D.R. nº 111, Série I (2009.Jun.09d) 3615-3622.

Portaria nº 636/2009. D.R. nº 111, Série I (2009.Jun.09e) 3608-3615.

Portaria nº 635/2009. D.R. nº 111, Série I (2009.Jun.09f) 3602-3608.

Portaria nº 83/2010. D. R. nº 28, Série I (2010.Fev.10) 380-392.

[Postgate, 1982] Postgate, J. R., *The Fundamentals of Nitrogen Fixation*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 1982.

[Powell & Russelle, 2009] Powell, J. M. & Russelle, M. P., Dairy heifer management impacts manure N collection and cycling through crops in Wisconsin, USA. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 131: 170-177, 2009.

[Quintas et al., 2008] Quintas, A., Freire, A. P. & Halpern, M., *Bioquímica - Organização Molecular da Vida*. Lidel, Lisboa, 2008.

Regulamento (CE) nº 1774/2002 de 3 de Outubro, do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial da Comunidade Europeia*, L 273 (2002.Out.10) 1-95.

Regulamento (CE) nº 1069/2009 de 21 de Outubro, do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial da União Europeia*, L 300 (2009.Nov.14) 1-33.

[Richter & Roelcke, 2000] Richter, J. & Roelcke, M., The N-cycle as determined by intensive agriculture - examples from central Europe and China. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 57: 33-46, 2000.

- [Roberts, 1990] Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment*, 24A: 243-287, 1990.
- [Robson, 1989] Robson, A. D., Soil Acidity and Plant Growth. Academic Press, Marrickville, Austrália, 1989.
- [Rodrigues et al., 2006] Rodrigues, R., Vicente, J. B., Félix, R., Oliveira, S., Teixeira, M. & Rodrigues-Pousada, C., *Desulfovibrio gigas* Flavodiiron Protein Affords Protection against Nitrosative Stress In Vivo. *Journal of Bacteriology*, 188: 2745-2751, 2006.
- [Sankaram, 2002] Sankaram, A., Nitrogen in crop production – Tough to curb liability. *Current Science*, 82: 1067-1068, 2002.
- [Santos, 1986] Santos, J. Q., Fertilizantes: fundamentos e aspectos práticos da sua aplicação. 2ª Ed., Europa- América, Mem Martins, Portugal, 1986.
- [Saunders & Kalff, 2001] Saunders, D. L. & Kalff, J., Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia* 443: 205-212, 2001.
- [Schade & Crutzen, 1995] Schade, G. W. & Crutzen, P. J., Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potencial source of N<sub>2</sub>O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22: 319-346, 1995.
- [Sharma et al, 2003] Sharma, V., Negi, S. C., Rudra, R. P. & Yang, S., Neural networks for predicting nitrate-nitrogen in drainage water. *Agricultural Water Management*, 63: 169, 2003.
- [Shepherd & Chambers, 2007] Shepherd, M. & Chambers, B., Managing nitrogen on the farm. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87: 558-568, 2007.

- [Singurindy *et al.*, 2009] Singurindy, O., Molodovskaya, M., Richards, B. K. & Steenhuis, T. S., Nitrous oxide emissions at low temperatures from manure-amended soils under corn (*Zea mays* L.). *Agriculture, Ecosystems and Environment* 132: 74-81, 2009.
- [Smil, 1999] Smil, V., Nitrogen in Crop Production: An Account of Global Flows. *Global Biogeochemistry Cycles*, 13: 647-662, 1999.
- [Smil, 2002] Smil, V., Nitrogen and Food Production: Proteins for Human Diets. *Ambio*, 31: 126-131, 2002.
- [Smith *et al.*, 1997] Smith, J. U., Dailey, A. G., Glendinin, M. J., Bradbury, N. J., Addiscott, T. M., Smith, P., Bide, A., Boothroyd, D., Brown, E., Cartwright, R., Chorley, R., Cook, S., Cousins, S., Draper, S., Dunn, M., Fisher, A., Griffith, P., Hayes, C., Lock, A., Lord, S., Mackay, J., Malone, C., Mitchell, D., Nettleton, D., Nicholls, D., Overman, H., Purslow, J., Scholey, A., Senior, S., Sim, L. & Taylor, P., Constructing a nitrogen fertilizer recommendation system using a dynamic model. *Soil Use and Management*, 31: 225-228, 1997.
- [Sommer *et al.*, 2004] Sommer, S. G., Petersen, S. O. & Moller, H. B., Algorithms for calculating methane and nitrous oxide emissions from manure management. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 69: 143-154, 2004.
- [Sørensen, 2004] Sørensen, P., Immobilisation, remineralisation and residual effects in subsequent crops of dairy cattle slurry nitrogen compared to mineral fertiliser nitrogen. *Plant and Soil* 267: 285-296, 2004.
- [Spiertz, 2010] Spiertz, J. H. J., Nitrogen, Sustainable Agriculture and Food Security: A Review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30: 43-55, 2010.

- [Steinfeld & Wassenaar, 2007] Steinfeld, H. & Wassenaar, T., The role of livestock production in carbon and nitrogen cycles. *Annual Review of Environment Resources*, 32: 241-269, 2007.
- [Straškraba, 1994] Straškraba, M., Ecotechnology models for reservoir water quality management. *Ecological Modelling*, 74: 1-38, 1994.
- [Straškraba, 2001] Straškraba, M., Natural control mechanisms in models of aquatic ecosystems. *Ecological Modelling*, 140: 195-205, 2001.
- [Streeter & Phelps, 1925] Streeter, H. & Phelps, E., A study of pollution and the natural purification of the Ohio River. Public Health Bulletin nº 146, USA Public Health Service, Washington, E.U.A., 1925.
- [Trindade, 1997] Trindade, H., Fluxos e Perdas de Azoto em Explorações Forrageiras de Bovinicultura Leiteira no Noroeste de Portugal, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal, 1997.
- [Vale & Haie, 2006] Vale, B. & Haie, N., Efeitos Prejudiciais na Saúde Humana Derivados por Ingestão de Nitratos na Zona Vulnerável nº 1 (Freguesias: Apúlia, Fão) e na Zona Não Vulnerável (Freguesias: Fonte Boa, Gandra, Gemeses, Rio Tinto). *Proceedings of 8º Congresso da Água*, Figueira da Foz, Portugal, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, 2006.
- [Vellinga et al., 2004] Vellinga, T. V., Andre, G., Schils, R. L. M. & Oenema, O., Operational nitrogen fertilizer management in dairy farming systems. *Grass and Forage Science*, 59: 364-377, 2004.
- [Vicente, 2004] Vicente, H., Especificação e Prototipação da Sistemas de Gestão e Controlo da Qualidade da Água de Albufeiras, Departamento de Química, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2004.

- [Vitousek *et al.*, 1997] Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Schlesinger, W. H. & Tilman, D. G., Human alteration of the global nitrogen cycle:sources and consequences. *Ecology Applied*, 7: 737-750, 1997.
- [Vitousek *et al.*, 2002] Vitousek, P. M., Cassman, K., Cleveland, C., Crews, T., Field, C. B., Grimm, N. B., Howarth, R. W., Marino, R., Martinelli, L., Rastetter, E. B. & Sprent, J. I., Towards an ecological understanding of biological nitrogen fixation. *Biogeochemistry* 57/58: 1-45, 2002.
- [Vries *et al.*, 2003] Vries, W., Kros, J., Oenema, O. & Klein, J., Uncertainties in the fate of nitrogen II: A quantitative assessment of the uncertainties in major nitrogen fluxes in the Netherlands. *Nutrient Cycling in Agrosystems* 66: 71-102, 2003.
- [Watts *et al.*, 2007] Watts, D. B., Torbert, H. A. & Prior, S. A., Mineralization and Nitrogen in Soils, Amended with Dairy Manure as Affected by Wetting/Drying Cycles. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38: 2013-2116, 2007.
- [Wen *et al.*, 2003] Wen, G., Schoenau, J. J., Charles, J. L. & Inananga, S., Efficiency parameters of nitrogen in hog and cattle manure in the second year following application. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166: 490-498, 2003.
- [Wikipedia, 2010] [http://en.wikipedia.org/wiki/Main\\_Page](http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page) (Visitado em 18 de Outubro de 2010).
- [Willett *et al.*, 2004] Willett, V. B., Green, J. J., MacDonald, A. J., Baddeley, J. A., Cadisch, G., Francis, S. M. J., Goulding, K. W. T., Saunders, G., Stockdale, E. A., Watson, C. A. & Jones, D. L., Impact of land use on soluble organic nitrogen in soil. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 4: 53-60, 2004.

[Wolsing & Priemé, 2004] Wolsing, M. & Priemé, A., Observation of high seasonal variation in community structure of denitrifying bacteria in arable soil receiving artificial fertilizer and cattle manure by determining T-RFLP of *nir* gene fragments. *FEMS Microbiology Ecology*, 48: 261-271, 2004.

[Yesinacar et al., 2008] Yesinacar, M. I., Sahinkaya, E., Naz, M. & Ozkaya, B., Neural networks prediction of nitrate in groundwater of Harran Plain. Turkey. *Environmental Geology*, 56: 19-25, 2008.

[Zahran, 1999] Zahran, H. H., Rhizobium-legume symbiosis and nitrogen fixation under severe conditions and in arid climate. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 63: 968-989, 1999.

[Zheng et al., 2008] Zheng, X., Liu, C. & Han, S., Description and application of a model for simulating regional nitrogen cycling and calculating nitrogen flux. *Advances in Atmospheric Sciences*, 25: 181-201, 2008.

# **Anexo I – Fichas de Controlo das Aplicações de Dejectos Animais nas Explorações Pecuárias**

Este Anexo contém uma proposta de Ficha de Campo, que deverá ser parte integrante do Caderno de Campo, criada com base na informação que a legislação exige. Esta ficha consta de duas folhas distintas, uma concebida para ser preenchida no terreno, pelo trabalhador, em cada aplicação de fertilizante natural (estrumes e/ou chorumes) ou de síntese (adubos sólidos ou líquidos) e uma segunda ficha, a preencher pelo responsável da exploração e que resumirá o total de aplicações realizadas em cada parcelário ou cultura.



# Ficha Anual de Controlo de Fertilização

Nº UP: \_\_\_\_\_

Nome da Exploração: \_\_\_\_\_

Nº Registo de Exploração: \_\_\_\_\_

Cultura Praticada: \_\_\_\_\_

Produtividade Estimada: \_\_\_\_\_ kg/ha

Produtividade Obtida: \_\_\_\_\_ kg/ha

Nº de Parcelário (P3)	Área Fertilizada (ha)	Tipos de Fertilizantes Usados <sup>a)</sup>	Quantidade Aplicada (t)	Azoto Fornecido (kg/t fertilizante)	Total de Azoto Aplicado (kg)	Fósforo Fornecido (kg/t fertilizante)	Total de Fósforo Aplicado (kg)	Outras Considerações <sup>b)</sup>
<b>Total</b>								

d) Tipo de fertilizante: estrume próprio/comprado, chorume próprio/comprado, mistura estrume+chorume, águas de lavagem, fertilizante sólido (indicar nome e teores de N e P), fertilizante líquido (indicar nome e teores de N e P).

e) Informar sobre a origem da informação relativa às necessidades das culturas em nutrientes e sobre a quantidade de nutrientes presentes nos fertilizantes usados.

	Quantidade Necessária Estimada (kg/ha)	Quantidade Fornecida (kg/ha)	Resultado Final <sup>c)</sup> (kg/ha)
<b>Azoto</b>			
<b>Fósforo</b>			

f) O valor será positivo se a quantidade de nutriente aplicada for inferior à quantidade máxima necessária estimada e negativo se a quantidade de nutriente aplicada for superior à necessária.

**O Responsável:** \_\_\_\_\_

