



Joana Filipa Gil Andrade

# Estabilização química de lamas de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Setembro de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joana Filipa Gil Andrade

# Estabilização química de lamas de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos

Projeto de Tese na área científica de Engenharia do Ambiente, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e Doutor Rui C. Martins e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## **Supervisores:**

Prof. Dr. Margarida Maria João de Quina  
Dr. Rui C. Martins

## **Instituições:**

Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra  
Rua Sílvio Lima, Pólo II 3030-790 Coimbra Portugal

Coimbra, 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



*“Se estivermos no rumo certo, tudo o que temos a fazer é continuar a caminhar”*

Antigo Provérbio Budista



## **Agradecimentos**

Depois de seis longos e trabalhosos anos, chega ao fim o meu percurso académico, terminando com este trabalho. Cheguei até aqui graças a muitas pessoas, a quem estarei sempre grata, pois auxiliaram-me sempre que foi preciso contribuindo assim para o meu sucesso pessoal e formação académica.

Primeiramente quero agradecer à Professora Doutora Margarida Maria João de Quina, a minha orientadora, que sempre se mostrou disponível, me apoiou desde o primeiro dia e pelas sugestões e críticas concedidas ao longo deste trabalho.

Ao Doutor Rui C. Martins, o meu co-orientador, que sempre se mostrou disponível para dar sugestões, por todo o apoio que me deu e claro a sua alegria contagiante que deu muitas vezes para descontraír.

À Daniela Lopes, por tudo o que me ensinou quer a nível laboratorial quer a nível teórico. Apesar de não me acompanhar até ao fim, foi essencial para que este trabalho fosse avante, mesmo longe nunca deixou de ajudar e dar apoio.

À Laura Cruz que demonstrou ser uma pessoa prestável, pois ajudou-me e disponibilizou tudo o que foi preciso, para a continuação do estudo deste trabalho, que anteriormente ela tinha iniciado.

À Telma Matias por todo o conhecimento e ajuda fornecida para a realização de FTIR inserido neste trabalho.

Às minhas companheiras de laboratório, Helga Seca e Mafalda Cardoso, por todas as horas que passamos no B13 e B16, as gargalhadas e conversas pelo meio do trabalho que cada uma desenvolveu, foram essenciais para que os dias corressem da melhor maneira possível sem que nenhuma de nós desanimasse.

Aos meus colegas e amigos que me acompanharam nestes seis anos de estudante de Coimbra, Catarina Figueira, Ana Lemos, Cândida Silva, Tiago Pinto, João Diogo Carlos e João Filipe Correia, por todo o apoio, saídas, conversas, lágrimas e amizade que vão ficar para a vida.

Ao meu namorado Márcio Arcanjo, que ouviu os meus medos, as minhas vitórias e que me apoiou incondicionalmente sempre que foi preciso, fazendo muitas vezes que eu não desistisse.

Por fim, à minha família, nomeadamente aos meus pais e irmão, foi graças a eles que consegui chegar ao fim deste percurso. Sei que não foi fácil, mas juntos conseguimos e este trabalho é para vocês.







## Resumo

Neste estudo foi considerado um resíduo resultante da digestão anaeróbia (DA) de resíduos sólidos urbanos (RSU) separados numa unidade de tratamento mecânico biológico (TMB). Neste âmbito, o principal objetivo deste trabalho foi o de otimizar um processo de oxidação química que pudesse substituir a compostagem na estabilização das lamas de digestão anaeróbia (LDA).

O sistema selecionado consistiu no processo de Fenton, em que é feita uma oxidação química com a adição de peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e de ferro ( $Fe^{2+}$ ), de modo a que se consiga obter um ótimo na libertação de carbono em forma de  $CO_2$  (C- $CO_2$ ). Por forma a otimizar o tratamento foram testados vários níveis de carga de ferro e de peróxido de hidrogénio. Esta oxidação química deu origem às lamas tratadas (LT). Através de uma análise estatística baseada num desenho de experiências para inferir quais as condições ótimas para o processo de Fenton. Usaram-se a carga de  $Fe^{2+}$  e de  $H_2O_2$  como variáveis independentes e o C- $CO_2$  como variável dependente. A análise da superfície de resposta levou à conclusão que as condições ótimas para o tratamento de oxidação química seriam 35,6 g  $H_2O_2$  kg TS<sup>-1</sup> e 33,1 g  $Fe^{2+}$  kg TS<sup>-1</sup>, mantendo o pH a 3, temperatura ambiente e a razão L/S a 5, em que o C- $CO_2$  libertado seria de 32,38 mg.

A estabilidade biológica dos materiais obtidos foi comparada com as LDA e com composto proveniente da estação de TMB (CMP). A amostra CMP, obteve um nível de *oxygen uptake rate* (OUR) de baixa biodegradabilidade, por sua vez a amostra LDA, obteve um OUR na gama da biodegradabilidade moderada. Já as LT, com o tratamento de oxidação química, diminui o OUR em relação ao das LDA, mas continuou na gama da biodegradabilidade moderada.

O nível de fitotoxicidade também foi medido, em que o índice de germinação (GI) com o tratamento de oxidação química subiu de 37,4% para 99,6% revelando assim que o extrato das LT é um extrato não fitotóxico.

Neste trabalho utilizou-se também a Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR), onde foram comparadas as três amostras, LDA, LT e CMP. Concluiu-se que o tratamento químico introduz compostos OH (hidroxilação) nos anéis aromáticos formando assim álcoois secundários que foi revelada pela presença de um pico em 1122 cm<sup>-1</sup> apenas nas LT.

O tratamento de oxidação química mostrou ser um processo viável e que pode substituir a compostagem dando origem a um material biologicamente estável num curto espaço de tempo.



## Abstract

This study considered a residue resulting from the anaerobic digestion (DA) of the organic fraction of municipal solid waste (RSU) obtained from a mechanical biological treatment (TMB) unit. In this context, the main purpose of this work was to optimize a chemical oxidation process that could replace the composting in the stabilization of this sludge (LDA).

The system selected consisted on Fenton's reagent, in which the chemical degradation of organic matter is performed by adding hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ), to achieve an optimum in mineralization which is determined by the amount of carbon released in the form of  $\text{CO}_2$  (C-CO<sub>2</sub>). In order to optimize the treatment, various charge levels of iron and hydrogen peroxide were tested through a statistical analysis based on an experiments design. The  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  charges were used as independent variables, and C-CO<sub>2</sub> was used as dependent variable. The analysis of response surface led to the conclusion that the optimal conditions for chemical oxidation treatment would be 35,6 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  kg TS<sup>-1</sup> and 33,1 g  $\text{Fe}^{2+}$  kg TS<sup>-1</sup>, maintaining the pH 3, room temperature, and the L/S ratio at 5, wherein the C-CO<sub>2</sub> released would be 32,38 mg.

The biological stability of the obtained materials was compared with the LDA and the compost attained from the TMB station (CMP). The CMP sample showed an oxygen uptake rate (OUR) within the low biodegradability levels, on the other hand the LDA sample obtained an OUR in the range of moderated biodegradability. For LT obtained from the chemical oxidation treatment, the OUR decreased in relation to the OUR of LDA, but remained in the range of moderated biodegradability.

The phytotoxicity level was also measured and it was concluded that the germination index (GI) of the LDA increased from 37,4% to 99,6% when they were subjected to chemical oxidation, thus revealing that the LT extract is non-phytotoxic.

This work also used the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to compare the three samples – LDA, LT and CMP composition. It was concluded that the chemical treatment introduces OH compounds (hydroxylation) on the aromatic rings, thereby forming secondary alcohols revealed by the presence of a peak at 1122 cm<sup>-1</sup> only in LT.

The chemical oxidation treatment was shown to be a viable process that can replace the composting resulting in a stable biologically material in a shorter period of time when compared with composting.





# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>v</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>viii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ix</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>xv</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>xvi</b>
<b>Lista de Acrónimos</b> .....	<b>xviii</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e Motivação .....	1
1.2. Objetivo do trabalho .....	2
1.3. Organização do trabalho .....	2
<b>2. Fundamentos Teóricos</b> .....	<b>5</b>
2.1. Unidades de tratamento mecânico biológico .....	5
2.2. Processos de estabilização de matéria orgânica em resíduos sólidos .....	6
2.2.1. Compostagem.....	7
2.2.2. Estabilização química pelo processo de Fenton.....	9
2.2.3. Estabilização química com cal .....	11
2.2.4. Secagem térmica .....	11
2.3. Métodos de avaliação da estabilidade de resíduos sólidos .....	11
2.3.1. Respirometria .....	12
2.3.2. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR).....	14
<b>3. Estado da Arte</b> .....	<b>15</b>
3.1. Processo de Fenton em biossólidos .....	15
3.2. Métodos para avaliar a estabilidade da matéria orgânica .....	16
3.3. FTIR.....	18
<b>4. Métodos e Metodologias Experimentais</b> .....	<b>21</b>
4.1. Humidade.....	21
4.2. Sólidos Voláteis .....	21
4.3. pH.....	21
4.4. Capacidade de retenção da água .....	22
4.5. Carbono Orgânico Total .....	22
4.6. Estabilização química através do processo de Fenton .....	23
4.7. Desenho de Experiências do Processo de Fenton .....	25

4.8. Fitotoxicidade.....	25
4.9. Ensaio de Respirimetria .....	27
4.10. Análise através de FTIR .....	29
<b>5. Análise e Discussão de Resultados.....</b>	<b>31</b>
5.1. Caracterização dos resíduos .....	31
5.2. Estabilização pelo Processo de Fenton.....	34
5.2.1. Otimização do processo de Fenton através de um desenho de experiências .....	38
5.3. Avaliação de estabilidade biológica dos materiais.....	40
5.3.1. Ensaio de Respirimetria .....	40
5.3.2. Fitotoxicidade .....	49
5.3.3. Análise da estabilidade biológica por FTIR .....	50
<b>6. Conclusões e Propostas de trabalho futuro .....</b>	<b>53</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>55</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> - Esquema simplificado da estação de tratamento mecânico biológico.....	6
<b>Figura 2.2</b> - Perfil de temperatura no processo de compostagem (adaptado Trautmann e Krasny, 1997). .....	8
<b>Figura 2.3</b> - Perfil de OUR típico (adaptado de Ponsá et al. (2010)). .....	13
<b>Figura 4.1</b> - Esquema de montagem para o tratamento de Fenton e quantificação de CO <sub>2</sub> libertado durante a reação.....	23
<b>Figura 4.2</b> - Representação esquemática do reator; (b) Reator usado para a determinação dos índices respirométricos (Paulino, 2013). .....	27
<b>Figura 4.3</b> - Representação do esquema de montagem (Paulino, 2013). .....	28
<b>Figura 5.1</b> - Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na otimização do tratamento de estabilização química, medindo o carbono orgânico removido, pelo método de determinação de CO <sub>2</sub> libertado (Cruz, 2014). .....	35
<b>Figura 5.2</b> - Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na otimização do tratamento de estabilização química, medindo o carbono orgânico removido, pelo método de determinação de CO <sub>2</sub> libertado, com a adição de Fe <sup>2+</sup> em várias concentrações.....	37
<b>Figura 5.3</b> - Quantificação de VS nas amostras em estudo. ....	38
<b>Figura 5.4</b> - Importância das variáveis no modelo. ....	39
<b>Figura 5.5</b> - Superfície de resposta das experiências planeadas. ....	40
<b>Figura 5.6</b> - Perfil de temperatura no interior dos reatores para CMP. ....	41
<b>Figura 5.7</b> - Perfil de oxigénio à saída dos reatores para CMP. ....	42
<b>Figura 5.8</b> - Perfil de OUR para CMP. ....	43
<b>Figura 5.9</b> - Perfil de temperatura no interior dos reatores para LDA. ....	44
<b>Figura 5.10</b> - Perfil de oxigénio à saída dos reatores para LDA. ....	44
<b>Figura 5.11</b> - Perfil de OUR para LDA. ....	45
<b>Figura 5.12</b> - Perfil de temperatura no interior dos reatores para LT.....	46
<b>Figura 5.13</b> - Perfil de oxigénio à saída dos reatores para LT.....	47
<b>Figura 5.14</b> - Perfil OUR para LT. ....	47
<b>Figura 5.15</b> - Limites de estabilidade respirométricos (adaptado de Barrena et al. (2011)). ..	48
<b>Figura 5.16</b> – (a)Ensaio branco de controlo para determinação do GI; (b) Extrato de LT para determinação do GI. ....	50
<b>Figura 5.17</b> - Espectros FTIR do composto (CMP), lamas de digestão anaeróbia (LDA) e lamas tratadas (LT). .....	50







## Índice de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> - Condições operatórias e principais alterações observadas na aplicação do reagente de Fenton em biossólidos. ....	15
<b>Tabela 3.2</b> - Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos. ....	17
<b>Tabela 3.3</b> - Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos (continuação). 18	
<b>Tabela 3.4</b> - Métodos para avaliar os compostos químicos presentes.....	19
<b>Tabela 4.1</b> - Níveis usados nas experiências pelo modelo. ....	25
<b>Tabela 4.2</b> - Classificação da fitotoxicidade dos índices de germinação obtidos com <i>Lepidium sativum</i> (adaptado de (Trautmann e Krasny, 1997))......	26
<b>Tabela 5.1</b> - Caracterização físico-química e de materiais pesados das LDA. ....	31
<b>Tabela 5.2</b> - Caracterização de análise elementar das LDA usadas neste estudo. ....	32
<b>Tabela 5.3</b> - Caracterização físico-química da nova amostra LDA usadas neste estudo.....	34
<b>Tabela 5.4</b> - Condições experimentais do tratamento de oxidação química com a variação da concentração do peróxido de hidrogénio em sistema <i>semi-batch</i> (Cruz, 2014). ....	34
<b>Tabela 5.5</b> - Condições experimentais do tratamento de oxidação química para o estudo do efeito das concentrações do peróxido de hidrogénio e de ferro em sistema semi-batch. ....	36
<b>Tabela 5.6</b> - Concentrações de peróxido de hidrogénio e ferro usadas nos ensaios realizados. ....	36
<b>Tabela 5.7</b> - Condições experimentais para os ensaios respirométricos E1 e E2 com base no consumo de oxigénio. ....	41
<b>Tabela 5.8</b> - Condições experimentais para os ensaios respirométricos E3 e E4 com base no consumo de oxigénio. ....	43
<b>Tabela 5.9</b> - Condições experimentais para os ensaios respirométricos E5 e E6 com base no consumo de oxigénio. ....	46
<b>Tabela 5.10</b> - Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados ao CMP, às LDA e às LT.....	49



## Lista de Acrónimos

CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos

CQO – Carência Química de Oxigênio

CMP – Composto

C<sub>org</sub> – Carbono orgânico

DA – Digestão Anaeróbia

EC – *Electrical Conductivity* (Condutividade Elétrica)

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier)

GI – Índice de Germinação

H – Humidade

LDA – Lamas de Digestão Anaeróbia

LT – Lamas Tratadas

L/S – Razão Líquido/Sólido

OUR – *Oxygen Uptake Rate* (Taxa de Consumo de Oxigênio)

PERSU I – Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos I

PERSU II – Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos II

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

TMB – Tratamento Mecânico Biológico

TDS – *Total Dissolved Solids* (Sólidos Totais Dissolvidos)

TKN – *Total Kjeldahl Nitrogen* (Azoto Kjeldahl Total)

TOC – *Total Organic Total* (Carbono Orgânico Total)

TS – *Total Solids* (Sólidos Totais)

VS – *Volatile Solids* (Sólidos Voláteis)

WHC – *Water Holding Capacity* (Capacidade de Retenção de Água)



## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento e Motivação

Hoje em dia, há cada vez mais a preocupação de valorizar os resíduos produzidos, evitando o mais possível a deposição em aterro. Neste âmbito, importa referir o Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos, publicado em 1997, o PERSU I, e com aplicação até 2006. Este plano teve o mérito de garantir o encerramento de todas as lixeiras, a construção de estruturas para o tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e ainda o reforço acentuado da recolha seletiva da reciclagem, com metas específicas (APA, 2014).

Posteriormente, foi elaborado o PERSU II que estará em vigor até 2016, e que se encontra publicado pela portaria nº 187/2007, de 12 de Fevereiro. Este plano dá continuidade ao PERSU I, tendo em atenção as novas exigências, verificando o cumprimento dos objetivos comunitários em matéria de desvios de resíduos urbanos biodegradáveis de aterro, de reciclagem e de valorização de materiais. Adicionalmente, o PERSU II define ainda regras a nível municipal e intermunicipal onde são identificadas as prioridades a observar na gestão de Resíduos Sólidos Urbanos (APA, 2014).

A atual hierarquia de gestão de resíduos impõe como prioridade a prevenção como a redução na fonte, segue-se a reutilização, a reciclagem ou a valorização, sendo a última opção a deposição em aterro.

Os planos estratégicos promoveram como principal objetivo, criar uma política específica de gestão integrada de RSU, que devem ser recolhidos diariamente por empresas especializadas, que os encaminham para estações de tratamento, onde serão tratados. Estas estações de tratamento podem ser estações de transferência, estações de triagem ou estações de tratamento mecânico biológico (TMB).

As unidades de TMB são sistemas que combinam processos mecânicos com o tratamento biológico dos resíduos. O primeiro é executado por crivagens automáticas e aberturas de sacos, separação balística, com o objetivo de remover elementos recicláveis dos não recicláveis. O último consiste na estabilização dos resíduos orgânicos, que poderá ser por decomposição aeróbia transformando a matéria orgânica em composto, ou então pode ser por processos anaeróbios transformando os compostos orgânicos em biogás, fazendo um posterior aproveitamento energético.

Neste estudo serão consideradas as lamas provenientes de uma estação de TMB da zona centro, formadas no processo de digestão anaeróbia. Estas lamas de digestão anaeróbia (LDA) são tipicamente encaminhadas para um estágio de compostagem, onde se produz um



## 1. Introdução

omposto maturado, após cerca de 7 meses. As LDA na estação TMB seguem para compostagem por serem lamas húmidas e não estabilizadas biologicamente. A estabilização pode levar meses, tornando-se um tempo muito longo para uma utilização útil do produto final.

Na prática, existem vários tipos de tratamento possíveis para a estabilização de matéria orgânica. Contudo, neste estudo será usado o tratamento de oxidação química, pelo processo de Fenton. Este tratamento será testado como método alternativo ao processo de compostagem, dado que este último tem, em geral, uma cinética muito lenta. Se a oxidação química da matéria orgânica for eficiente e for possível atingir um nível adequado de estabilização biológica, o mesmo poderá ser posteriormente usado como corretivo de solos.

### **1.2. Objetivo do trabalho**

O objetivo deste trabalho é estudar a estabilização da matéria orgânica presente em lamas de digestão anaeróbia (LDA) formadas na decomposição de resíduos orgânicos de uma estação de TMB. O método de estabilização química consiste no processo de Fenton aplicado à fase sólida. Na prática, pretende-se verificar a viabilidade deste sistema de oxidação química como substituto da compostagem, de forma a minimizar o tempo requerido para obter um material estável.

### **1.3. Organização do trabalho**

Esta dissertação foi organizada em cinco capítulos principais. O primeiro capítulo apresenta o âmbito do estudo e dá uma visão geral acerca da problemática dos resíduos sólidos urbanos, onde se indica a origem do resíduo considerado neste estudo. Por outro, nesta secção definem-se os objetivos do estudo e a estrutura da dissertação.

O segundo capítulo contém os fundamentos teóricos que suportam o trabalho realizado. O capítulo três apresenta a revisão bibliográfica, onde é feita uma análise do uso do processo de Fenton em diversas aplicações. Por outro lado, é realizado um resumo dos trabalhos desenvolvidos no âmbito dos métodos que permitem determinar o grau de estabilidade de um material sólido, nomeadamente a respirometria e a espectroscopia de infravermelhos (FTIR).

No quarto capítulo são apresentados os materiais e metodologias experimentais, utilizadas. No quarto capítulo indicam-se os principais resultados e a discussão. Por último,

no sexto capítulo, resumem-se as conclusões mais relevantes da investigação realizada e sugerem-se algumas linhas de investigação para trabalho futuro.

## 1. Introdução

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Unidades de tratamento mecânico biológico

As lamas usadas neste trabalho provêm de uma estação de tratamento mecânico biológico (TMB), que recupera materiais que podem ser reciclados e valorizados partir dos resíduos sólidos urbanos (RSU).

Os RSU são recebidos na TMB na zona de indiferenciados, sendo de seguida feita a separação mecânica, de modo a garantir que é separada a matéria orgânica, os resíduos recicláveis, os resíduos que podem gerar combustíveis (combustíveis derivados de resíduos - CDR) e ainda uma fração de refugo. A separação mecânica dos resíduos é feita através de diversos equipamentos, designadamente crivos rotativos, separadores balísticos, magnéticos e ópticos.

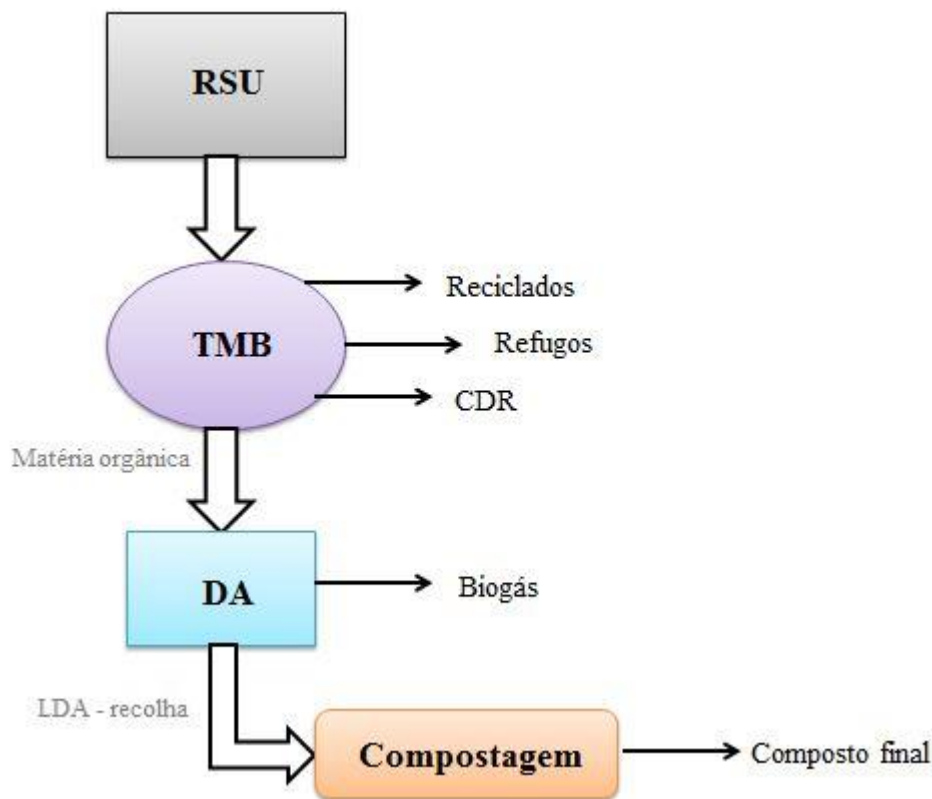
Os resíduos com potencial para serem reciclados, são separados consoante o seu tamanho e o tipo de resíduo, e posteriormente enviados para a indústria recicladora, de onde vão surgir novos produtos. Quanto aos CDR, após a sua seleção, estes são compactados e transportados para a unidade de produção de combustíveis. No que diz respeito aos resíduos de refugo, dado que estes não têm qualquer tipo de utilidade, seguem diretamente para o aterro sanitário. A matéria orgânica que é separada no tratamento mecânico, passa por equipamentos que a preparam para poder ser enviada para o tratamento biológico. Na Figura 2.1 é apresentado um esquema resumido da estação de TMB, onde foram recolhidas as LDA.

Para o tratamento biológico através de digestão anaeróbia (DA) ser eficaz, é necessário fazer uma suspensão aquosa com a matéria orgânica, da qual devem ser removidos os contaminantes como areias. O processo DA ocorre em dois digestores com operação contínua, mesofílicos, com um tempo de residência de cerca de duas semanas, de modo a que a matéria orgânica seja eficientemente convertida em biogás. O biogás produzido com um poder calorífico adequado para valorização energética, é depois extraído, purificado e armazenado, sendo posteriormente transformado em energia elétrica. Uma fração da suspensão de biomassa e matéria orgânica não convertida é desidratada por meio de centrífugas, originando assim as lamas de digestão anaeróbia (LDA). A água que é retirada da desidratação da matéria orgânica é tratada numa ETAR, e posteriormente reciclada.

As lamas desidratadas na unidade de TMB, são enviadas para compostagem, onde são misturadas com um material estruturante (aparas de madeira). A compostagem decorre em túneis próprios durante duas semanas. Durante a fase de permanências nos túneis, ocorre a biodegradação do substrato orgânico, com temperatura, arejamento e humidade controlada.

## 2. Fundamentos Teóricos

Finalmente, os túneis são esvaziados, mas a estabilização da matéria orgânica continua durante pelo menos mais dez semanas, de modo a produzir-se o composto final maturado.



**Figura 2.1** - Esquema simplificado da estação de tratamento mecânico biológico.

As LDA consideradas neste trabalho foram recolhidas antes destas iniciarem o processo de compostagem.

### 2.2. Processos de estabilização de matéria orgânica em resíduos sólidos

A estabilização da matéria orgânica presente em resíduos sólidos ou lamas deve permitir obter um material que seja resistente à degradação biológica, ou seja, a mediada por microrganismos. Esta estabilização pode ser de vários tipos, nomeadamente através de processos biológicos (e.g. compostagem), processos químicos (e.g. oxidação química pelo processo de Fenton ou através de cal) ou processos térmicos (e.g. secagem). O destino final que é muitas vezes dado à matéria orgânica estabilizada é em aplicações agrícolas, designadamente como fertilizante e/ou corretivo de solos.

### 2.2.1. Compostagem

A compostagem é um dos métodos mais comuns e fáceis de implementar para valorizar resíduos sólidos urbanos evitando, por isso, a sua deposição em aterro. Alguns estudos referem que a compostagem é uma das tecnologias mais interessantes quer a nível ambiental quer a nível económico (Gae et al., 2004), pelo que tem vindo a ser cada vez mais utilizado.

As lamas de digestão anaeróbia (LDA) consideradas neste estudo, têm tido como destino final a compostagem como método de estabilização, sendo produzido um composto, que pode ser usado como corretor de solos, por exemplo.

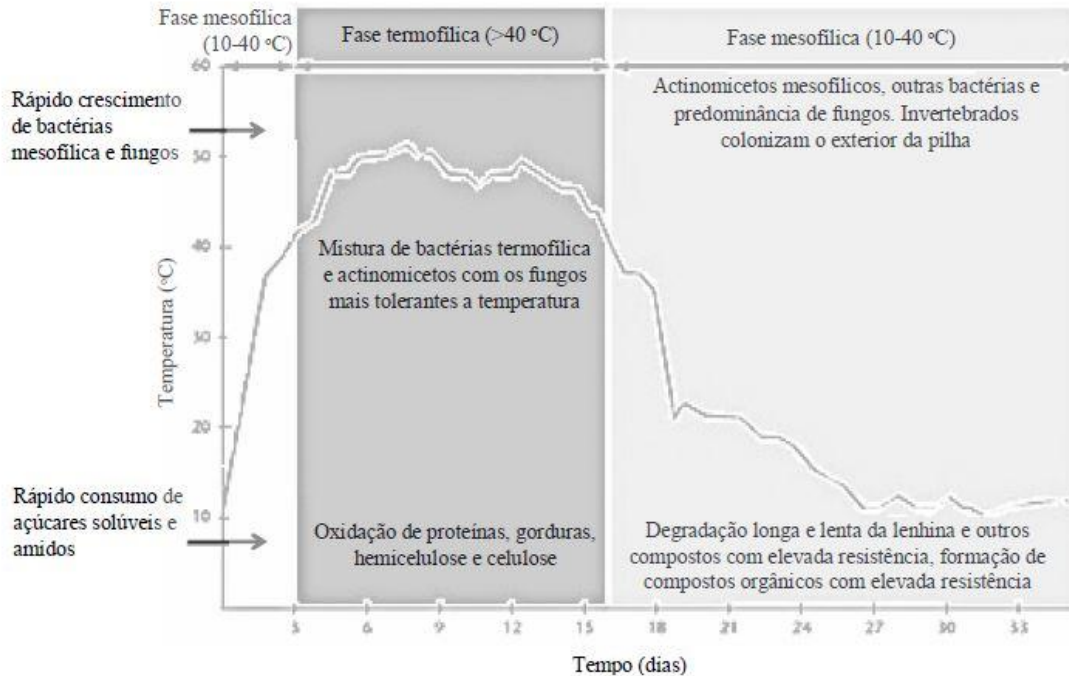
A compostagem é um processo biológico aeróbio que permite a oxidação parcial da matéria orgânica, restando no final, um material húmico, habitualmente designado por composto (Hang, 1993). Em operação descontínua, esta tecnologia envolve três etapas: a fase mesofílica, a fase termofílica e por fim ocorre novamente uma fase mesofílica.

No primeiro estágio mesofílico a temperatura pode atingir os 40°C num período de tempo curto (algumas horas ou 1 a 2 dias). Nesta fase intervêm microrganismos mesofílicos, que têm a capacidade de quebrar ligações dos compostos facilmente biodegradáveis, fazendo assim com que a temperatura aumente. Quando a temperatura excede os 40°C, começa a etapa termofílica, em que os microrganismos mesofílicos são substituídos pelos termofílicos. Com o aumento da temperatura, o processo de degradação das proteínas, das gorduras e dos hidratos de carbono é cada vez mais rápido.

Na terceira fase, a temperatura volta a diminuir, fazendo assim com que os microrganismos termofílicos voltem a dar lugar aos mesofílicos. Esta última fase é habitualmente designada de maturação. Nesta última etapa, que pode demorar meses, ainda há a possibilidade de ocorrerem reações químicas caracterizadas por cinéticas lentas (meses). (Trautmann e Krasry, 1997).

## 2. Fundamentos Teóricos

A Figura 2.2 ilustra o perfil de temperatura característico das três fases da compostagem descontínua.



**Figura 2.2** - Perfil de temperatura no processo de compostagem (adaptado Trautmann e Krasny, 1997).

Analisando o perfil verifica-se que na primeira fase as temperaturas estão entre 10 e 40°C. Nesta etapa, a decomposição fica a cargo dos microrganismos mesofílicos, que oxidam rapidamente os compostos solúveis, uma vez que são facilmente biodegradáveis. É devido à atividade biológica destes microrganismos que a temperatura aumenta. Para temperaturas acima dos 40°C, começa a atividade dos microrganismos termofílicos. Nesta etapa termofílica, com o aumento da temperatura, o processo de degradação de proteínas, gorduras e de hidratos de carbono complexos, ficam mais acelerados. Com o aumento gradual da mineralização da matéria orgânica, o alimento acessível diminui e a biodegradação diminui conseqüentemente. Assim, também a temperatura diminui, aparecendo novamente os microrganismos mesofílicos, entrando o composto em fase de maturação.

Na última etapa, há ainda ocorrência de reações que levam à estabilização de matéria orgânica, mas a temperatura é próxima da temperatura ambiente, uma vez que o calor é libertado a uma taxa reduzida.

Este tipo de processo é longo e exige um algum controlo, sendo a fase de maturação a mais demorada (Trautmann e Kasny, 1997).

### 2.2.2. Estabilização química pelo processo de Fenton

Para degradar a matéria orgânica em águas residuais é usado muitas vezes o processo de Fenton, que tem como principal objetivo oxidar a matéria orgânica em substâncias cada vez menos complexas e em última instância em água e dióxido de carbono.

Segundo Neyens *et al.* (2003) os processos de oxidação química podem ter diversas aplicações:

- i) Tratamento de compostos orgânicos perigosos presentes em baixas concentrações, em águas subterrâneas contaminadas.
- ii) Pré-tratamento antes de sistemas de depuração biológicos, designadamente para pequenos volumes de águas residuais contendo compostos biorefractários.
- iii) Tratamento de águas residuais com constituintes que são resistentes a métodos de biodegradação.
- iv) Pós-tratamento a seguir a sistemas biológicos para depurar o efluente final.

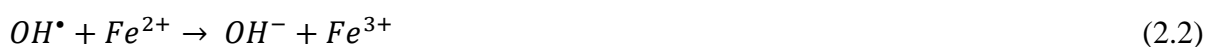
O tratamento por Fenton tem sido ainda usado na degradação total ou parcial de contaminantes em produtos menos nefastos, ou na diminuição das cadeias dos compostos não degradáveis, com o intuito de que seja possível um tratamento biológico.

É uma metodologia pouco exigente em termos operatórios, pois pode ser implementada à pressão e temperatura ambiente, tendo ainda a vantagem de ser facilmente aplicável quer a nível laboratorial quer a nível industrial (Paulino, 2013).

Segundo Neyens *et al.* (2003) a reação de Fenton consiste na produção de radicais hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), a partir de um oxidante poderoso, o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), na presença de iões de  $\text{Fe}^{2+}$ , que tem o papel de catalisador. Resumidamente, o processo de Fenton, pode traduzir-se pela Eq. (2.1)



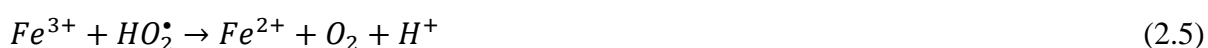
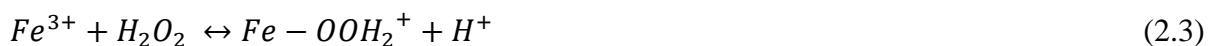
Simultaneamente ocorre diversas reações que podem contribuir para aumentar ou diminuir a eficiência do processo. Por exemplo, a reação indicada na Eq. (2.2) permite a oxidação de iões ferrosos e férricos:





## 2. Fundamentos Teóricos

Os íões ferrosos podem ainda ser regenerados por reação com o peróxido de hidrogénio dando origem aos radicais hidroperóxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) de acordo com as Eqs. (2.3) a (2.5), que são menos reativos que os radicais hidróxilo.



A presença excessiva de ferro e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no processo Fenton, pode dificultar a formação de radicais  $\text{HO}^\bullet$  (Eq. 2.2 e 2.6) diminuindo assim a eficiência de oxidação da matéria orgânica. Neste sentido, a seleção da carga destes dois reagentes deve ser cuidadosa.



O reagente de Fenton atua de uma forma eficiente numa gama ácida de pH, sendo o valor ótimo entre 2 e 4. De acordo com a literatura, quando aplicado em sistema semi-sólido, deve ser usada uma relação líquido/sólido, menor ou igual 5:1 para solos contaminados (Neyens *et al.*, 2003).

O processo de Fenton oxida facilmente a matéria orgânica, transformando-a principalmente em água, sais inorgânicos e dióxido de carbono (mineralização total) ou em compostos orgânicos menos complexos (oxidação parcial). Este sistema apresenta várias vantagens, tais como: alta eficiência na degradação da matéria orgânica, facilidade na sua operação, redução da toxicidade, diminuição de maus odores, aptidão para tratar diferentes compostos, e capacidade de aumentar da biodegradabilidade (Neyens *et al.*, 2003).

No entanto, podem ser mencionadas algumas desvantagens, tais como a necessidade de pH ácido e de elevadas quantidades de ferro que, no caso dos efluentes líquidos, irá dar origem a uma elevada quantidade de lamas ferrosas (Paulino, 2013).

Este procedimento será aplicado às LDA, com o intuito de encontrar as melhores condições operatórias (concentração de peróxido de oxigénio e de ferro) para a sua estabilização. O resíduo estabilizado por via química será depois comparado com o composto produzido industrialmente a partir das LDA.

### 2.2.3. Estabilização química com cal

Este tipo de estabilização envolve a adição de cal, que é um produto fortemente alcalino, tornando o meio de estabilização inadequado para o crescimento e sobrevivência da maioria dos microrganismos. Este processo é relativamente barato, permite condicionar todo o tipo de lamas, promove a precipitação de metais pesados tóxicos (se presentes), reduz a carência bioquímica de oxigênio e a liberação de odores (Sousa, 2005).

A cal que normalmente se adiciona tem a forma de cal viva (CaO) ou cal hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>), se em vez de se usar cal hidratada no tratamento, usar cal viva com alto teor de humidade o efeito é o mesmo que a cal hidratada, implicando apenas uma menor dosagem de outros reagentes (Sousa, 2005).

A reação da cal viva com água é uma reação que liberta calor (António, 2009), cerca de 1160 kJ kg<sup>-1</sup>, Eq. (2.7)



A adição de cal a lamas permite a melhoria nas características da desidratação das lamas, o aumento do pH para 11,5-12 num período de duas semanas, ocorrendo ainda inativação de vírus e bactérias patogénicos (Sousa, 2005).

### 2.2.4. Secagem térmica

A secagem térmica tem como intuito a redução da humidade nas lamas, através da evaporação de água livre com auxílio de energia térmica. Neste processo de estabilização os sólidos totais não sofrem alteração visto que é removida apenas a água, o que provoca a redução da atividade dos organismos patogénicos presentes nas lamas.

A secagem térmica é um método muitas vezes aplicado quando se pretende diminuir o volume/massa das lamas, bem como os custos associados a tratamentos subsequentes. No entanto, trata-se de uma tecnologia cara devido ao combustível que é utilizado para gerar calor, necessitando ainda de mão-de-obra especializada para manuseamento e controlo (Sousa, 2005).

## 2.3. Métodos de avaliação da estabilidade de resíduos sólidos

A avaliação da estabilidade de resíduos sólidos pretende medir a possibilidade de a matéria orgânica presente ser ou não facilmente degradada biologicamente. Deste modo, a

## 2. Fundamentos Teóricos

medição deste parâmetro não é fácil, e são normalmente utilizados métodos indiretos para obter a resposta pretendida. Neste trabalho foi utilizado um método respirométrico e análises de FTIR.

### 2.3.1. Respirometria

O teste respirométrico tem como base a determinação do consumo de oxigénio que está diretamente relacionado com a atividade microbiana (Wichuck *et al.*, 2010).

Nos processos de compostagem, é atingido um alto nível de estabilidade biológica, através de processos aeróbios que degradam a matéria orgânica restando no final substâncias húmicas e fúlvicas.

Os testes respirométricos com consumo de oxigénio podem ser divididos em métodos estáticos e dinâmicos. Nos métodos estáticos, a medição é feita na ausência de circulação de ar, enquanto que nos métodos dinâmicos existe arejamento contínuo da biomassa, ou seja, existe circulação de oxigénio (Adani *et al.*, 2004).

Os resultados obtidos pelos testes respirométricos estáticos, normalmente são traduzidos pelo índice SRI (*Static Respiration Index*) ou RI (*Respirometric Index*). Este índice, em geral, subestima o consumo de oxigénio real num dado reator fechado e pode ser definido pela Eq. (2.8),

$$SRI = \frac{V \cdot P \cdot 32 \cdot s \cdot 60}{R \cdot T \cdot M \cdot DM \cdot VS} \quad (2.8)$$

onde, V é o volume de ar dentro do reator (L); P pressão atmosférica (atm); 32 peso molar do O<sub>2</sub> (g mol<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>); s declive do consumo de O<sub>2</sub> por unidade de tempo (mol do O<sub>2</sub> mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>); 60 fator de conversão de minutos para horas; R constante dos gases perfeitos (0,08206 L atm mol.K<sup>-1</sup>); T temperatura (K); M massa da amostra utilizada no teste em base húmida (kg); DM fração de matéria seca de amostra utilizada no teste (kg DM kg<sup>-1</sup>); VS fração de matéria orgânica (sólidos voláteis) da amostra utilizada no teste em base seca (kg VS kg DM<sup>-1</sup>). O SRI é neste caso expresso em g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

A medição obtida pelos testes dinâmicos, define-se por *Dynamic Respiration Index* (DRI) ou Oxygen Uptake Rate (OUR), e traduz a taxa de oxigénio consumido pelos microrganismos numa determinada massa de sólidos no período de tempo em que há maior atividade microbiana, Eq. (2.9),

$$OUR = \frac{F(O_{2\text{ in}} - O_{2\text{ out}})}{M \cdot 100} \cdot \frac{P \cdot 32 \cdot 60}{R \cdot T \cdot DM \cdot VS} \quad (2.9)$$

onde, F caudal de ar de entrada no reator ( $\text{L min}^{-1}$ );  $O_{2\text{ in}}$  percentagem de  $O_2$  no ar à entrada do reator (% ,  $\text{mol } O_2 \text{ mol}^{-1}$ );  $O_{2\text{ out}}$  percentagem de  $O_2$  no ar à saída do reator (% ,  $\text{mol } O_2 \text{ mol}^{-1}$ ). O OUR é expresso em  $\text{g } O_2 \text{ kg VS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

O OUR é um método mais fiável e quantifica um composto como estável para valores menores do que  $1000 \text{ mg } O_2 \text{ kg VS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . O OUR pode ser um método útil para medir a estabilidade biológica de resíduos orgânicos, calculando uma média de 24 horas em que há uma maior atividade microbiana. Os valores entre  $1000$  e  $500 \text{ mg } O_2 \text{ kg}^{-1}$  de sólidos voláteis (VS) definem a média e a alta estabilidade biológica, respetivamente (Adani *et al.*, 2004).

No presente estudo, o parâmetro OUR foi selecionado para determinar a estabilidade da matéria orgânica presente no resíduo.

Na literatura, observa-se que outros autores estabeleceram índices respirométricos, para medir a estabilidade de vários materiais orgânicos. Um desses autores foi Ponsá *et al.* (2010) e um exemplo de um perfil OUR está indicado na Figura 2.3

Ao observar a Figura 2.3, nota-se a existência de um máximo que corresponde ao tempo de maior atividade microbiana. O aumento OUR indica que há aumento da atividade microbiana, logo há matéria orgânica que está a ser degradada na amostra, e que para isso os microrganismos precisam de  $O_2$ .

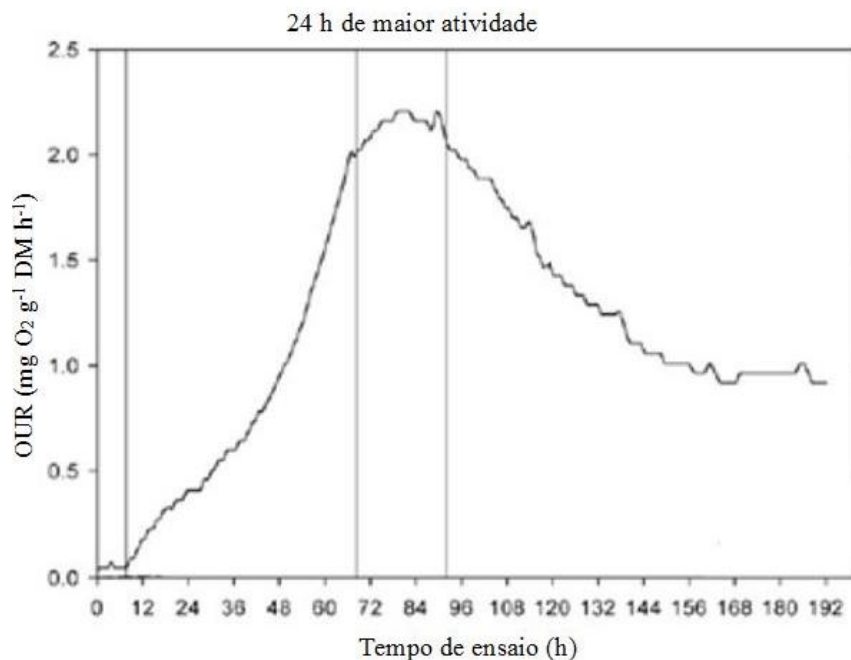


Figura 2.3 - Perfil de OUR típico (adaptado de Ponsá *et al.* (2010)).

## 2. Fundamentos Teóricos

O decréscimo de OUR indica que o consumo de oxigénio diminui pelo facto de que a quantidade de matéria orgânica biodegradável estar a diminuir.

### **2.3.2. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia FTIR, tem como intuito a obtenção de espectros resultantes da intervenção da luz infravermelha com o material em análise, que provoca movimentos vibracionais, mais propriamente o estiramento e a deformação. O estiramento destes movimentos acontece quando os átomos estão no mesmo eixo em que a distância entre eles aumenta ou diminui. Porém a deformação acontece quando os átomos mudam de posição em relação ao eixo original (Stevenson, 1994).

Esta técnica tem bandas características de absorção de radiação infravermelha, que constitui a base na análise estrutural e qualitativa. As bandas de absorção têm intensidade diretamente proporcional à probabilidade da transição entre o estado fundamental e vibracional (Celina, 1997).

A investigação da espectroscopia do FTIR tem sido aplicada à caracterização de ácidos húmicos de origens variadas, e ainda de vários resíduos orgânicos provenientes de diferentes tratamentos (Provenzano *et al.*, 2010).

Os espectros de FTIR de lamas de digestão, mostram assim bandas de absorção ligadas a grupos funcionais que retratam as principais características químicas do resíduo podendo indicar de onde são originados (Provenzano *et al.*, 2010).

### 3. Estado da Arte

#### 3.1. Processo de Fenton em biossólidos

O uso do processo de Fenton mostrou ser um tratamento eficaz na redução da carga orgânica e de contaminantes, tanto quando utilizado isoladamente ou combinado com outros tratamentos. Esta tecnologia tem sido muito usada no tratamento de efluentes líquidos. Contudo, neste trabalho será considerado no âmbito de biossólidos, o que é pouco referido na literatura. De facto, no trabalho desenvolvido, o processo de Fenton será aplicado a LDA provenientes de uma estação de TMB, que necessitam ainda de um processo de estabilização.

Os trabalhos já realizados são recentes e usam diversos tipos de lamas, com origens e características muito diferentes (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1** - Condições operatórias e principais alterações observadas na aplicação do reagente de Fenton em biossólidos.

Referência	Tipo de resíduo	Características do resíduo	Condições operatórias ótimas	Conclusões
Neyens <i>et al.</i> , 2003	Lamas de ETAR	TS=6% VS=55% TS $\rho=1,048 \text{ kg L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]=25 \text{ g kg TS}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}]=1,67 \text{ g kg TS}^{-1}$ pH=3 $t_R=60 - 90 \text{ min}$ Agitação=250 rpm $T=T_{\text{amb}}$ , $P=P_{\text{amb}}$	No composto final houve uma redução de sólidos superiores a 20%.
Hu <i>et al.</i> , 2010	Lamas de suinicultura e aviário	Elevada concentração de compostos aromáticos tóxicos: Anilina=1,91 mol $\text{kg TS}^{-1}$ O-nitoanilina=90,8 $\text{mg kg TS}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]=9,8 \text{ mol kg TS}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}]=0,062 \text{ mol kg TS}^{-1}$ pH=3,5 $t_R=6 \text{ h}$ $T=T_{\text{amb}}$	No composto final houve uma remoção de compostos tóxicos de 100% de Anilina e de 98,5% de O-nitoanilina.
Erden e Filibeli, 2010	Lamas de ETAR	TS=1,8% VS=54,44% TS SS=13500 $\text{mg L}^{-1}$ VSS=9500 $\text{mg L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]=60 \text{ g kg TS}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}]=0,067 \text{ g g}^{-1}$ pH=3 Catalisador: $\text{FeSO}_4$ Agitação: 100 rpm $T=T_{\text{amb}}$ $P=P_{\text{amb}}$	O composto final foi neutralizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e foi então sujeito ao processo de Fenton após o processo de digestão anaeróbia. Posto isto o composto final apresenta uma remoção de 28,2% de TS, 26,8% de VS, 39,6% de SS e ainda 46,3% de VSS.
Beneduci <i>et al.</i> , 2012	Resíduos alimentares	TOC=58,86% C/N=31	$t_R=6 \text{ h}$ $P=0,01 \text{ bar}$ Catalisador: 6% (w/w) $\text{Fe}^{2+}$ - DTPA pH=5 $\text{H}_2\text{O}_2$ induz a presença de microrganismos aeróbios.	O composto final ficou no final com um aspeto castanho-escuro, seco, com uma razão C/N de 12 e com uma redução de $C_{\text{org}}$ de 20%. Este material apresentou ainda um elevado grau de decomposição oxidativa, tendo aumentado o conteúdo em compostos com baixo peso molecular.

TS-total solids; VS-volatile solids; SS- suspended solids; VSS- volatile suspended solids; TOC-total organic carbon;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $[\text{Fe}^{2+}]$ -Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $t_R$ -Tempo de residência; P- Pressão; T- Temperatura; Corg- Carbono orgânico; DTPA- Ácido dietilenotriaminopentacético;  $\rho$ - Densidade.

### 3. Estado da Arte

Neyens *et al.* (2003) aplicaram o processo de Fenton à escala piloto, na degradação de lamas provenientes de uma ETAR, com o objetivo de selecionar quais seriam as condições ditas ótimas de operação e qual o agente floculante com melhor desempenho. De acordo com estes autores, as condições ótimas envolvem a adição de 25g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  kg  $\text{TS}^{-1}$ , 1,67g  $\text{Fe}^{2+}$  kg  $\text{TS}^{-1}$ , pH 3, a temperatura e pressão ambiente, dando origem a uma redução de 20% de sólidos.

Hu *et al.* (2010) estudaram lamas de suinicultura e aviário, que por sua vez continham compostos aromáticos de anilina e o-nitroanilina. O objetivo deste estudo era remover os compostos orgânicos pelo processo de Fenton em fase semi-sólida sem que houvesse geração de efluentes. Este estudo foi realizado com uma concentração de 9,8 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  kg  $\text{TS}^{-1}$ , 0,062 mol kg de  $\text{Fe}^{2+}$ , pH 3,5, sendo usada uma temperatura ambiente com um tempo de reação de 6 h. Nestas condições, atingiu-se 100% de remoção de Anilina e 98% de O-nitroanilina.

No estudo realizado por Erden e Filibeli (2010) foram analisadas lamas de ETAR, com o intuito de observar o efeito na desintegração dos flocos com a aplicação do processo de Fenton no desempenho na digestão anaeróbia das lamas. Verificou-se uma remoção de 28,2% de TS, 26,8% de VS, 39,6% de SS e ainda 46,3% de VSS nas condições ótimas. No estudo constatou-se ainda que o Fenton processado no lodo leva a uma maior redução na fase sólida e existe também uma maior produção de metano em cada experiência. O resíduo foi submetido ao processo de Fenton como pré-tratamento num reator de digestão anaeróbia tendo sido antes sujeito a uma neutralização com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Beneduci *et al.* (2012) analisaram resíduos alimentares, com o objetivo de avaliar o comportamento dos catalisadores de ferro (II) baseados no processo de compostagem de resíduos sólidos orgânicos. Neste estudo os autores usaram um catalisador de ferro, verificando assim que no processo fermentativo ocorreu na presença de microrganismos aeróbios constituindo assim uma fonte endógena para a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com o uso do processo de Fenton neste estudo ocorreu uma redução de carbono orgânico de 20%.

### **3.2.Métodos para avaliar a estabilidade da matéria orgânica**

Há vários métodos que permitem avaliar o grau de estabilidade da matéria orgânica. As Tabelas 3.2 e 3.3 resumem alguns estudos da literatura, onde se indica o objetivo de cada trabalho, os índices calculados e as principais conclusões.

**Tabela 3.2** - Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos.

Referência	Objetivo	Índices calculados	Conclusões
Scaglia <i>et al.</i> , 2000	Determinar a estabilidade biológica em vários materiais.	OUR, SRI	Os valores de SRI são normalmente metade de OUR. O SRI menospreza o consumo de oxigênio real. OUR provou ser o método mais seguro definindo um composto estável se o consumo de O <sub>2</sub> for inferior a 1000 mg O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> . A temperatura pode ser usada como um parâmetro opcional para verificar o grau de estabilidade biológica do composto final.
Adani <i>et al.</i> , 2003	Determinar a estabilidade biológica de vários materiais.	OUR, SRI, SOUR, OD <sub>20</sub> , matéria orgânica hidrofóbica e hidrofílica.	Os índices OUR, SRI e SOUR para além de mostrarem uma boa correlação entre si, podendo ainda descreverem uma tendência de estabilidade biológica entre eles.
Adani <i>et al.</i> , 2004	Confirmar o método experimental de medição de OUR e propor um limite de estabilidade biológica.	Determinar OUR para vários tempos.	OUR resulta melhor com quantidades maiores de amostra em relação a outros métodos. Há uma boa correlação entre a metodologia/modelo. São ainda propostos valores para as 24 horas onde existe maior atividade, de 1000 e de 500 mg O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> para compostos frescos, são também propostos valores para as 96h, 57190 e 28950 mg O <sub>2</sub> kg VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> para compostos maduros.
Gea <i>et al.</i> , 2004	Avaliar, comparar e medir OUR, SRI e o quociente respiratório (RQ) para definir o grau de estabilidade.	OUR, SRI, RQ, temperatura, caudal de ar, O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	OUR é o método mais adequado para a medição da estabilidade biológica. Existem algumas dificuldades no início da medição de SRI, devendo-se às limitações de oxigênio. SRI não deve ser usado a 37°C na fase termofílica. O método RQ não mostrou ser um método útil para medir a estabilidade biológica.
Gomez <i>et al.</i> , 2006	Retificar as diferentes técnicas respirométricas disponíveis e os distintos limites de estabilização propostos.	Captura de O <sub>2</sub> , SOUR, OD <sub>20</sub> , OUR, SRI, AT <sub>4</sub>	O método mais indicado depende do objetivo do ensaio. Os índices OUR e SRI foram os mais úteis para determinar a estabilidade.
Barrera <i>et al.</i> , 2006	Retificar as diferentes técnicas para medir a estabilidade e os limites sugeridos.	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , OUR, SRI, SOUR, OD <sub>20</sub>	Não há nenhum método que seja capaz de monitorizar e determinar o grau de estabilidade de um material em simultâneo. No entanto o SRI e o OUR são úteis para estes casos.
Barrera <i>et al.</i> , 2009	Comparar e determinar as correlações de vários métodos, em lamas de tratamento mecânico biológico.	OUR, SRI, biogás produzido	Os índices anaeróbios com base na produção de biogás correlacionam-se bem como a biodegradação da matéria orgânica.

OUR-oxygen uptake rate; SRI-static respiration index; SOUR-specific oxygen uptake rate; OD<sub>20</sub>-Cumulative O<sub>2</sub> uptake in 20 h; AT<sub>4</sub>-cumulative oxygen consumption in 4 days. TS-total solids; VS-volatile solids; AT<sub>24h</sub>- cumulative oxygen consumption in 24 h of maximum activity; SS- suspended solids; VSS- volatile suspended solids; TOC-total organic carbon; OUR-oxygen uptake rate for a given time.



**Tabela 3.3** - Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos (continuação).

Referência	Objetivo	Índices calculados	Conclusões
Ponsá <i>et al.</i> , 2010	Identificar quais os índices respirométricos a utilizar e como os usar, para a medição da biodegradabilidade da matéria orgânica.	OUR <sub>máx</sub> , OUR <sub>1h</sub> , OUR <sub>24h</sub> , AT <sub>4</sub> , AT <sub>24h</sub>	Os índices estudados mostram uma boa correlação entre si, indicando que o OUR é o índice mais útil para medir a estabilidade. OUR <sub>24h</sub> é considerado um parâmetro rápido e sensível. AT <sub>4</sub> quantifica a quantidade de matéria orgânica presente na amostra avaliada.
Cokgor <i>et al.</i> , 2012	Comparar processos de estabilização aeróbia com aeróbia/anóxica a nível da matéria orgânica e qual o seu efeito na atividade microbiana das lamas de ETAR.	SS, VSS, TOC, OUR	O estudo realizado na estabilização aeróbia/anóxica mostrou ser viável, devido a uma maior eficiência na remoção de sólidos. Houve alta remoção de TOC comparando com SS e VSS, mostrando que a quantidade de matéria orgânica biodegradável aumentou nos processos de estabilização estudados.

OUR-oxygen uptake rate; SRI-static respiration index; SOUR-specific oxygen uptake rate; OD<sub>20</sub>-Cumulative O<sub>2</sub> uptake in 20 h; AT<sub>4</sub>-cumulative oxygen consumption in 4 days. TS-total solids; VS-volatile solids; AT<sub>24h</sub>- cumulative oxygen consumption in 24 h of maximum activity; SS- suspended solids; VSS- volatile suspended solids; TOC-total organic carbon; OUR-oxygen uptake rate for a given time.

Na comunidade científica, apesar de existirem muitos estudos acerca de qual o melhor método de determinar a estabilidade da matéria orgânica, ainda não há consenso de qual é o mais adequado. Contudo, para alguns autores, o OUR e SRI são os parâmetros mais fiáveis (Scaglia *et al.*, 2000; Gea *et al.*, 2004; Gomez *et al.*, 2006; Barrera *et al.*, 2006; Ponsá *et al.*, 2010 e Cokgor *et al.*, 2012).

Scaglia *et al.* (2000) verifica que os valores de OUR normalmente são o dobro de SRI, pois o SRI subestima o consumo real de oxigénio. Deste modo, o OUR mostrou ser o método mais fiável na definição de composto estável, mas apenas para valores inferiores a 1000 mg O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Adani *et al.* (2003) concluíram que os índices OUR, SRI e SOUR tinham uma boa correlação entre eles, indicando que estes podiam descrever a tendência da estabilidade biológica entre eles. Também Adani *et al.* (2004) indicaram que o método OUR era o mais adequado para uma boa correlação.

### 3.3.FTIR

A técnica analítica FTIR tem vindo a mostrar ser expedita para verificar quais os compostos químicos presentes em amostras, tornando-se assim mais fácil verificar a evolução da composição dos resíduos ao longo dos tratamentos aplicados. A Tabela 3.4 resume alguns

dos trabalhos publicados que usam esta metodologia para avaliar a estabilidade de resíduos sólidos.

**Tabela 3.4 - Métodos para avaliar os compostos químicos presentes.**

Referência	Tipo de resíduo	Técnica usada	Conclusões
Grube <i>et al.</i> , 2006	Composto obtido a partir de lamas de ETAR	FTIR	O FTIR foi usado para monitorizar o processo de compostagem, avaliar a taxa de degradação e verificar a maturidade. Esta técnica mostrou ser um método rápido e útil para monitorizar o processo de compostagem, contudo as misturas de compostagem precisam de estudos introdutórios dos espectros.
Droussi <i>et al.</i> , 2009	Resíduos de lagar de azeite	FTIR e DSC	DSC e FTIR revelaram que a biodegradação de matéria-prima é heterogênea, podendo ser atribuída à perda de compostos alifáticos e estruturas peptídicas, havendo assim um aumento das estruturas aromáticas que ocorrem nomeadamente na fase de maturação. No final da etapa de maturação, as técnicas DSC e FTIR mostraram espectros semelhantes, comprovando o elevado grau de humificação dos compostos finais.
Pognani <i>et al.</i> , 2010	Resíduos sólidos urbanos	FTIR	Permite a determinação dos principais grupos funcionais da matéria orgânica que mudam significativamente durante o tratamento biológico de matéria orgânica.
Provenzano <i>et al.</i> , 2011	Estrume de bovino, efluentes de lagares de azeite, bagaço de azeitona, silagem de sogros, resíduos agro-industriais.	FTIR e Fluorescência	Obtiveram-se espectros de FTIR e de fluorescência semelhantes para resíduos que foram produzidos numa unidade de co-digestão, revelando assim as principais características dos resíduos orgânicos do qual eles são produzidos. As técnicas usadas permitiram caracterizar qualitativamente e distinguir a composição química dos resíduos.
Carchesio <i>et al.</i> , 2014	Substratos agrícolas, oriundos de frutas e herbáceas	FTIR e DTA	Os perfis de infravermelhos para os resíduos selecionados em pares revelaram algumas diferenças, nomeadamente pela produção de metano de cada teste.

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy; DTA - differential thermal analysis; DSC - differential scanning calorimetry.

O FTIR é referido por alguns autores como a técnica rápida e útil para identificar as diferenças resultantes do tratamento dos resíduos (Grube *et al.*, 2006 e Pognani *et al.*, 2010).

No estudo realizado por Doussi *et al.* (2009) a técnica do FTIR é realizada a par com a técnica DSC, revelando que a biodegradação dos resíduos de lagar de azeite é heterogênea, podendo haver perda de compostos alifáticos, e aumento das estruturas aromáticas. As técnicas em análise revelaram espectros semelhantes na fase de maturação.

Provenzano *et al.* (2011) realizaram análises FTIR e fluorescência, constataram que quando os resíduos são produzidos em unidades de co-digestão, estes mostram as principais características espectroscópicas dos resíduos orgânicos dos quais são produzidos. Neste estudo

### 3. Estado da Arte

os autores conseguiram ainda caracterizar qualitativamente e diferenciar os resíduos quanto à sua composição química.

Por fim, Carchesio *et al.* (2014) incidiram o estudo nas técnicas FTIR e DTA em substratos agrícolas, oriundos de frutas e herbáceas. Na técnica FTIR os pares usados revelaram diferenças em alguns picos, devido à produção de metano verificado nos diversos testes.

## 4. Métodos e Metodologias Experimentais

Neste capítulo serão descritas as técnicas analíticas e experimentais que foram utilizadas durante a prossecução desta tese.

### 4.1. Humidade

A humidade foi quantificada em triplicado nas lamas de digestão anaeróbia e nas lamas tratadas. Assim, pesando 3 a 4 g de resíduo em cadinhos, as amostras foram secas numa estufa a 105°C durante 24 h. A humidade foi obtida comparado a massa da amostra antes e depois de seca (Eq. 4.1)

$$H(\%) = \frac{m_{amostra} - m_{amostra\ seca}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde H é a humidade da amostra (%);  $m_{amostra}$  a massa da amostra pesada no início (g);  $m_{amostra\ seca}$  a massa da amostra seca após 24h a 105°C.

### 4.2. Sólidos Voláteis

Os sólidos voláteis (VS) foram determinados em triplicado, pesando 1 a 2 g da amostra seca em cadinhos.

As amostras são colocadas na mufla durante 2 h a 550°C. Pela Eq. (4.2) é então possível determinar a quantidade de VS, expressa em percentagem.

$$VS(\%) = \frac{m_{amostra\ a\ 105^\circ c} - m_{amostra\ a\ 550^\circ c}}{m_{amostra\ a\ 105^\circ c}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde  $m_{amostra\ a\ 550^\circ c}$  é a massa de amostra após 2 h a 550°C na mufla;  $m_{amostra\ a\ 105^\circ c}$  é a quantidade de massa de amostra inicialmente seca a 105°C.

### 4.3. pH

O pH das lamas tratadas e não tratadas foi determinado com o auxílio do equipamento *Multi-parameter analyser Consort* (C863). Para tal foi feita uma suspensão numa razão líquido sólido (L/S) de 10L kg<sup>-1</sup>, o pH foi medido no líquido sobrenadante após um de repouso 15 minutos.

### 4.4. Capacidade de retenção da água

A capacidade de retenção da água (WHC) foi calculada em triplicado, com auxílio de frascos de plástico abertos na base, onde foram colocadas quatro redes de dois tipos para que a água pudesse passar, mas a amostra sólida não fosse perdida. Pesou-se e registou-se a massa dos frascos com as redes, colocando-se mais ou menos 2 cm de altura de amostra, pesando-se novamente o conjunto. Os frascos com as amostras foram colocados num tabuleiro com água, abertos para ocorrer os efeitos da capilaridade. Passadas 24 h os recipientes foram tapados, retirados da água e colocados numa grelha para que assim ocorresse a drenagem da água sem evaporação, durante mais 24 h. Ao fim de 48 horas do início e com auxílio de uma pipeta de Pasteur e de papel absorvente retirou-se a água retida nos frascos e pesou-se novamente o conjunto.

As Eqs. (4.3) e (4.4) permitem para calcular a WHC da amostra.

$$m_{saturada} = m_{conj.saturada} - m_{conj}. \quad (4.3)$$

$$WHC = \frac{m_{saturada} - m_{amostra\ seca}}{m_{saturada}} \quad (4.4)$$

onde  $m_{saturada}$  é a massa da amostra saturada (g);  $m_{conj. saturada}$  é a massa do conjunto no final do ensaio (g);  $m_{conj.}$  é a massa do conjunto (frasco mais redes) (g).

### 4.5. Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (TOC) presente nas amostras sólidas foi determinado com o auxílio do equipamento SSM 5000 A – Shimadzu, pela diferença entre carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC).

A quantidade de carbono total da amostra é obtida a partir da combustão total, que liberta o carbono na forma de dióxido de carbono, que será identificado por infravermelhos. A quantidade de carbono inorgânico é obtida adicionando ácido de modo a transformar todo o carbono inorgânico em dióxido de carbono, que será igualmente identificado por um detetor de infravermelhos.

Assim, o TOC determinado pela Eq.(4.5)

$$TOC(\%) = TC(\%TS) - IC(\%TS) \quad (4.5)$$

#### 4.6. Estabilização química através do processo de Fenton

O processo de oxidação química, teve como ponto de partida a metodologia desenvolvida por Cruz (2014), que por sua vez se baseou no procedimento proposto por Hu *et al.* (2010) e nas condições referidas por Neyens *et al.* (2003). A otimização do processo teve como objetivo a libertação máxima de carbono na forma de CO<sub>2</sub> (C-CO<sub>2</sub>).

O processo de estabilização através do reagente de Fenton foi aplicado em condições semi-batch, onde foi usado um balão de três entradas com uma capacidade de 0,5 L. A amostra foi colocada em suspensão, numa razão de L/S de 5 L kg<sup>-1</sup>, sendo agitada magneticamente através de uma placa de agitação. Os gases libertados na reação de oxidação são conduzidos a dois lavadores de gases em série, contendo a solução de NaOH, de modo a captar o CO<sub>2</sub>.

Na experiência do processo de Fenton foi variado a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 5 e 50 g kg TS<sup>-1</sup>, o pH foi mantido em 3 (o valor de pH considerado como ótimo para este processo) por via de adição de (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 3 M. Adicionalmente, variou-se ainda a concentração de ferro, visto que em estudos anteriores se verificou que a quantidade de ferro presente nas lamas não é suficiente para se atingir a eficiência ótima do tratamento Cruz (2014).

O pH 3 foi atingido pela adição faseada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Adicionaram-se primeiramente 8 mL, e passados 15 min, adicionaram-se mais 6 mL.

Passados 30 min do início da experiência, adicionou-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo o CO<sub>2</sub> libertado captado durante 15 min nos frascos de NaOH.

A Figura 4.1 mostra o esquema de montagem usado,



**Figura 4.1** - Esquema de montagem para o tratamento de Fenton e quantificação de CO<sub>2</sub> libertado durante a reação.

#### 4. Métodos e Metodologias Experimentais

A avaliação de eficiência do processo é feita pela quantificação de CO<sub>2</sub> libertado durante a reação de oxidação. Para realizar essa quantificação é necessário uma solução de NaOH (0,5 M) que ao reagir com o dióxido de carbono produzido durante o tratamento forma carbonato de sódio e água, como se pode ver na Eq. (4.6)



De seguida é acrescentado metade do volume de uma solução de BaCl<sub>2</sub> (0,7M) ao NaOH, para precipitar os carbonatos, de acordo com a Eq. (4.7)



Posteriormente adiciona-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína à solução anterior que é titulada com uma solução padrão de HCl (0,5 M) até à viragem de cor-de-rosa a transparente. Para calcular o CO<sub>2</sub> produzido na reação, recorreu-se à Eq. (4.8)

$$C - CO_2(mg) = \left( \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{1000} - \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl}}{1000} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot 12000 \quad (4.8)$$

onde C-CO<sub>2</sub> é a massa de carbono libertado na forma de CO<sub>2</sub> (mg); V<sub>NaOH</sub> é o volume da solução de NaOH colocado primeiramente nos lavadores de gases; C<sub>NaOH</sub> é a concentração da solução de NaOH (mol L<sup>-1</sup>); V<sub>HCl</sub> é o volume de HCl usado na titulação (mL); C<sub>HCl</sub> é a concentração da solução de HCl (mol L<sup>-1</sup>); 1000 é o fator de conversão de mililitro para litro; ½ é a correção estequiométrica da equação; 12000 é o peso molecular do carbono (mg mol<sup>-1</sup>).

As soluções preparadas de HCl e NaOH foram aferidas. Na aferição da solução HCl foi utilizado bórax (tetraaborato de sódio tetra hidratado) e como o indicador o vermelho metilo de modo a registar na titulação a sua mudança de cor de amarelo a cor-de-rosa. Este ensaio foi realizado pelo menos em duplicado. A concentração de HCl foi determinada pela Eq. (4.9),

$$C_{HCl} \left( \frac{mol}{L} \right) = \frac{m_{borax}(g)}{V_{HCl na aferição}(mL) \times 0,1906} \quad (4.9)$$

No que diz respeito à aferição da solução de NaOH, foram dissolvidas cerca de 0,4 g de hidrogenoflitalato de potássio (HFP) em 50 mL de água destilada. Posteriormente,

adicionaram-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína, ficando a solução incolor. Na titulação do NaOH, a solução passa para cor-de-rosa, sendo esta aferição repetida em duplicado. A concentração de NaOH foi determinada pelas Eqs. (4.10) e (4.11),

$$n_{NaOH}(mol) = \frac{m_{HFP}(g)}{M_{HFP}(\frac{g}{mol})} \quad (4.10)$$

$$C_{NaOH} \left( \frac{mol}{L} \right) = \frac{n_{NaOH}(mol)}{V_{NaOH \text{ na aferição}}(L)} \quad (4.11)$$

#### 4.7. Desenho de Experiências do Processo de Fenton

Para otimizar as condições operatórias no tratamento de oxidação pelo reagente de Fenton, recorreu-se a um desenho de experiências a três níveis (-1, 0, 1).

As variáveis independentes (fatores) foram a concentração de  $Fe^{2+}$  ( $g \text{ kg TS}^{-1}$ ), e de  $H_2O_2$  ( $g \text{ kg TS}^{-1}$ ) e a variável dependente o C-CO<sub>2</sub> ( $mg \text{ kg}^{-1}$ ). Os níveis utilizados nas experiências estão indicados na Tabela (4.1).

**Tabela 4.1** - Níveis usados nas experiências pelo modelo.

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	1
$Fe^{2+}$ ( $g \text{ kg TS}^{-1}$ )	0	25	50
$H_2O_2$ ( $g \text{ kg TS}^{-1}$ )	5	25	50

O *software* usado para realizar as análises aos resultados do desenho de experiências foi o STATISTICA 10.0.

#### 4.8. Fitotoxicidade

A avaliação da fitotoxicidade foi realizada com base no procedimento descrito por Trautmann e Krasny (1997), através de ensaios de germinação de sementes de agrião de jardim (*Lepidium sativum*).

O procedimento envolve a preparação de um extrato do material a testar com água destilada, numa razão L/S=10. Para tal, 6 g de amostra (base seca) foram colocadas em suspensão em 60 mL de água destilada, promovendo a sua agitação. Posteriormente procedeu-se à centrifugação durante 20 min, sendo o sobrenadante ainda filtrado.



#### 4. Métodos e Metodologias Experimentais

Para promover a germinação das sementes foram preparadas cinco caixas de *petri*, onde se colocou papel de filtro humedecido com 5 mL do extrato. Adicionalmente, foram realizados ensaios de controlo, onde se colocaram 5 mL de água destilada em vez do extrato. Em cada uma das caixas de *petri* foram colocadas 10 sementes de *Lepidium sativum* uniformemente distribuídas. Por último, as caixas foram fechadas e colocadas numa estufa a de 27°C, durante 48 h num ambiente escuro.

No fim do procedimento, registou-se o número de sementes germinadas (G) assim como o comprimento das raízes (com um paquímetro) (L), quer nos meios de teste como nos meios de controlo.

O índice de germinação (GI) é então calculado pela Eq. (4.12)

$$GI = \frac{\%G \times \%L}{10} \quad (4.12)$$

As percentagens G e L são obtidas pelas Eqs. (4.13) e (4.14), respetivamente,

$$\%G = \frac{G_t}{G_c} \times 100 \quad (4.13)$$

$$\%L = \frac{L_t}{L_c} \times 100 \quad (4.14)$$

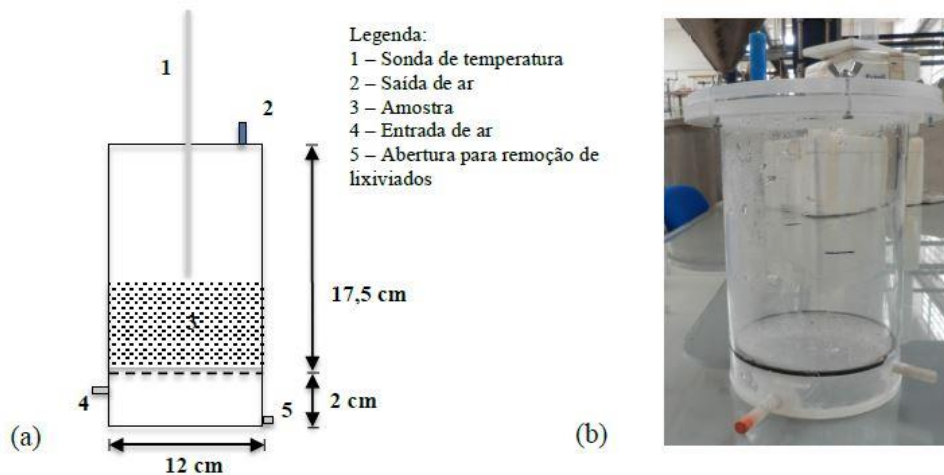
onde  $G_t$  é a média aritmética do número de sementes germinadas em cada meio de cultivo;  $G_c$  é a média aritmética do número de sementes germinadas nos ensaios de controlo;  $L_t$  é o comprimento médio das raízes no meio de cultivo de teste;  $L_c$  é o comprimento médio das raízes no meio de cultivo de controlo. Finalmente a classificação dos índices de germinação, realiza-se em base na Tabela (4.2)

**Tabela 4.2** - Classificação da fitotoxicidade dos índices de germinação obtidos com *Lepidium sativum* (adaptado de Trautmann e Krasny, (1997)).

GI (%)	Classificação qualitativa do material
> 100	O material favorece a germinação e o crescimento da raiz das plantas
80 – 100	Não fitotóxico
60 - 80	Moderadamente fitotóxico
60 – 40	Fitotóxico
< 40	Muito fitotóxico

#### 4.9. Ensaio de Respirometria

A estabilidade da matéria orgânica foi medida nas amostras de composto, lamas de digestão anaeróbia e lamas tratadas pela metodologia desenvolvida por Paulino (2013). Para tal foi utilizada a instalação composta por dois reatores com um volume idêntico (Figura 4.2).



**Figura 4.2** - Representação esquemática do reator; (b) Reator usado para a determinação dos índices respirométricos (Paulino, 2013).

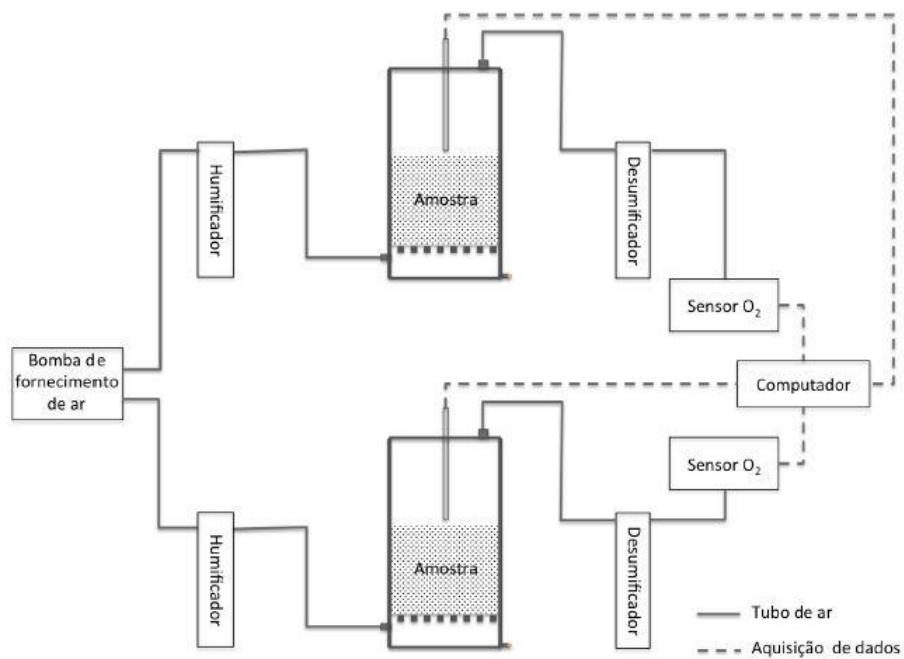
Cada reator tem uma entrada de ar na base, o qual é fornecido através de uma bomba de aquário, com um caudal de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  aproximadamente. O ar é distribuído uniformemente na base do reator, através de uma placa perfurada.

No topo dos reatores existem sondas de temperatura e saídas de ar, tal como se esquematiza nas Figuras 4.3 e 4.4. O ar é humificado antes de entrar no reator e passa através de um condensador antes da medição da concentração do oxigénio.

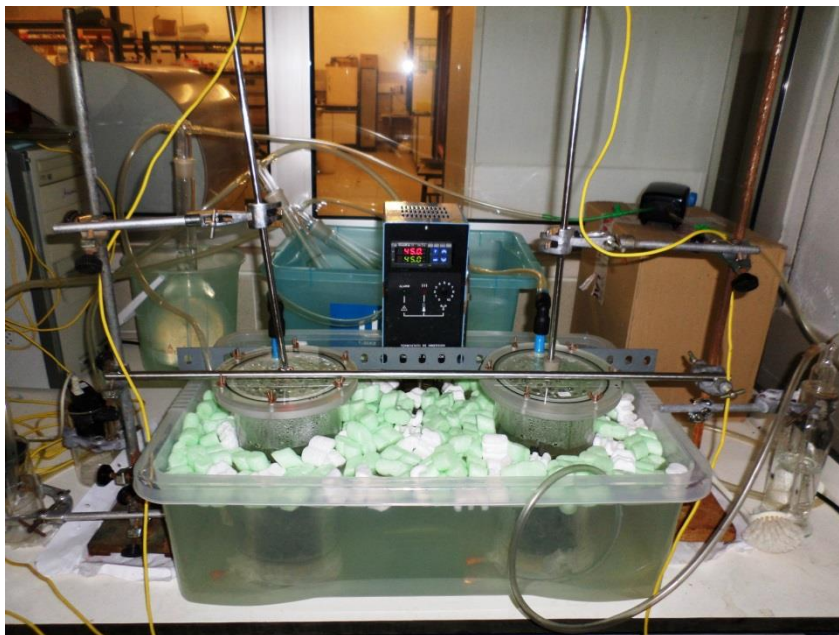
Para que a temperatura dos reatores seja uniforme e constante ( $\sim 37^\circ\text{C}$ ), estes são colocados num banho térmico de  $45^\circ\text{C}$ . Este ensaio teve a duração de 4 dias, durante os quais a temperatura e a concentração de oxigénio foram registadas com intervalos de 10 e 15 minutos, respetivamente.

A medição da temperatura foi efetuada através de um termopar do tipo K (Brasimar Automação) e registada com recurso ao *software* Virtual HMI CSMSTRSX, Redlon. A concentração de oxigénio foi medida com recurso a sensores de oxigénio XLS1047 e registado pelo *software* XLlogger.

#### 4. Métodos e Metodologias Experimentais



**Figura 4.3** - Representação do esquema de montagem (Paulino, 2013).



**Figura 4.4** - Equipamento experimental para os ensaios respirométricos.

Nas amostras testadas, o teor de umidade foi ajustado a 60% da sua capacidade de retenção da água (WHC). Adicionalmente, foi utilizado como agente *bulking*, esferas de vidro, de modo a que a amostra tenha porosidade adequada ao seu arejamento.

O grau de estabilidade das amostras foi determinado pelo parâmetro OUR, que determina a taxa de oxigénio consumida pelos microrganismos na amostra,  $g O_2 kg VS^{-1} h^{-1}$ , o qual foi calculado pela Eq. (4.15) (Gea *et al*, 2004)

$$OUR (g O_2 kg VS^{-1} h^{-1}) = \frac{F(O_{2 in} - O_{2 out})}{M \cdot 100} \cdot \frac{P \cdot 32 \cdot 60}{R \cdot T \cdot ST \cdot VS} \quad (4.15)$$

onde é o caudal de ar que entra no reator ( $L min^{-1}$ ); M é a massa total da amostra no reator (kg); P é a pressão atmosférica (atm); 32 é a massa molar do  $O_2$  ( $g mol^{-1}$ ); 60 é o fator de conversão de minutos para horas; R é a constante dos gases perfeitos ( $L atm mol^{-1} K^{-1}$ ); T é a temperatura (K);  $O_{2in}$  é a percentagem de oxigénio de ar à entrada do reator ( $\% mol O_2 mol^{-1}$ );  $O_{2out}$  é a percentagem de oxigénio de ar à saída do reator ( $\% mol O_2 mol^{-1}$ ).

#### 4.10. Análise através de FTIR

Para a observação dos espectros foi necessário fazer pastilhas de KBr, pastilhas essas que necessitam de KBr próprio para FTIR.

As análises de FTIR às amostras sólidas foram realizadas no equipamento JASCO FT/IR – 4200 *Fourier Transform Infrared Spectrometer*, sendo os espectros registados na gama de  $4000 - 400 cm^{-1}$ , com uma resolução de  $2 cm^{-1}$  e com um varrimento de  $64 scans min^{-1}$ .

As amostras foram analisadas com base em pastilhas de KBr. Assim, inicialmente o KBr bem como as amostras foram colocadas na estufa durante 24 h a  $60^\circ C$ . As lamas tratadas foram secas adicionalmente durante mais 4 h na estufa a  $80^\circ C$ .

Seguidamente procedeu-se à moagem de KBr e das amostras num almofariz de ágata com o intuito de diminuir o raio das partículas para  $200 \mu m$ , aproximadamente. Depois de as pastilhas serem devidamente obtidas por prensagem foram armazenadas na estufa a  $60^\circ C$  durante 24 h.

#### 4. Métodos e Metodologias Experimentais

## 5. Análise e Discussão de Resultados

### 5.1. Caracterização dos resíduos

No trabalho que antecedeu esta tese, (Cruz, 2014) foi realizada a caracterização das lamas provenientes de digestão anaeróbia (LDA), que foram também usadas neste trabalho. A caracterização físico-química abrangeu vários parâmetros, tais como a humidade (H), sólidos totais (TS), sólidos voláteis (VS), sólidos dissolvidos totais (TDS), capacidade de retenção de água (WHC), razão C/N, densidade, pH, condutividade elétrica (EC), carência química de oxigénio (CQO), carbono total orgânico (TOC), azoto Kjeldahl (TKN), análise de metais pesados (Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni) e ainda a análise elementar de N, C, H, S.

Esta caracterização foi comparada com os valores encontrados na literatura que estão resumidos nas Tabelas 5.1 e 5.2.

**Tabela 5.1** - Caracterização físico-química e de materiais pesados das LDA.

Parâmetros	LDA	Massaccesi <i>et al.</i> , (2013)	Valorgas – Itália, (2013)	Valorgas – Portugal, (2013)
H (%)	70,3±0,5	55,1±0,4	99,3	96,78
TS (%)	29,8±,5	44,9±0,4	0,72	3,22
VS (%TS)	57,2±0,09	66,8±1	57,2	58,7
TDS (%TS)	10,7±0,3	Nd	Nd	Nd
WHC (%)	75,4±0,2	Nd	Nd	Nd
Razão C/N	15,0	8,3	1,3	2,3
Densidade bulk (g/mL)	1,1±0,03	Nd	Nd	Nd
pH	8,4±0,001	6,4±0,01	8,4	8,3
EC (mS/cm)	8,4±0,01	3,7±0,03	Nd	Nd
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	2199,0±11,7	Nd	Nd	Nd
TOC (%TS)	27,5±0,50	13,6	1,8*	10,3*
TKN (%TS)	1,8±0,11	3,49	1,4*	4,5*
<b>Metais pesados</b>				
Pb	101,2±2,5	21,1-34,1	6,64	11,7
Cu	109,6±1,2	32,9-58,2	34,8	58,7
Zn	351,9±33,3	63,4-147,3	140,0	401,0
Cd	3,1±2,3	<0,005	0,32	1,5
Cr	26,5±1,3	<0,05-24,9	23,5	13,0
Ni	22,7±3,0	<0,05	10,4	6,7
Fe	7811,3±104,7	Nd	5700	3700

\*-g/kg, Nd- não definido

**Tabela 5.2** - Caracterização de análise elementar das LDA usadas neste estudo.

Análise elementar (%TS)	LDA	Massaccesi <i>et al.</i> , (2013)	Valorgas – Itália, (2013)	Valorgas – Portugal, (2013)	Zhang <i>et al.</i> , (2012) *
N	2,0	Nd	Nd	Nd	1,3±0,1
C	29,7	Nd	Nd	Nd	33,0±1,0
H	3,8	Nd	Nd	Nd	4,8±0,3
S	<LD	Nd	Nd	Nd	0,3±0,04

LD-limite de detecção, Nd-não definido, \* - resíduos antes do tratamento de digestão anaeróbia

A humidade das LDA pode variar significativamente dependendo da forma como as lamas são desidratadas na unidade industrial. A humidade das LDA usadas neste estudo rondou os 70%. Assim, a partir da humidade podem determinar-se os sólidos totais (TS=100 - H%), que neste caso são de 30%.

Os sólidos voláteis são uma medida indireta da quantidade de matéria orgânica presente na amostra, e as LDA testadas apresentam 47,2% VS, o que é um valor um pouco baixo quando comparado com o que é reportado na literatura (entre 57,2 a 66,8% TS). Esta diferença pode estar relacionada com a eficiência do processo de digestão anaeróbia a que as lamas foram sujeitas na TMB.

Os sólidos totais dissolvidos dizem respeito à quantidade de matéria orgânica e inorgânica solúvel e neste caso o valor obtido foi de 10,7%, estando assim próximo do valor referido por Zhu *et al.* (2014) que foi de 13,2% TS.

A capacidade de retenção da água (75% determinado para as LDA) é um parâmetro bastante importante, nomeadamente para os ensaios de respirometria. A razão C/N avalia o balanço nutricional entre o carbono e o azoto o qual é importante para os processos biológicos. As LDA são caracterizadas com C/N igual a 15, o que é considerado um valor relativamente baixo para implementar processos de compostagem. Ainda assim, este valor encontrando-se perto do valor referido na literatura, 8,3.

A condutividade elétrica evidencia de uma forma indireta a quantidade de sais dissolvidos a partir das LDA, e o valor obtido foi de 8,4 mS cm<sup>-1</sup>, estando na gama sugerida por Massaccesi *et al.* (2013) e Zhu *et al.* (2014).

A carência química de oxigénio relaciona-se com a quantidade total de oxigénio que é necessária para mineralizar o material orgânico em CO<sub>2</sub> e água, sendo portanto uma medida indireta da carga orgânica. O resultado determinado em laboratório foi de 2199 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, em

meio dissolvido, significando que as LDA têm bastante material orgânico, comparando com Cabbai *et al.* (2013) em que as lamas possuíam um CQO de 1624 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

O TOC indica a concentração de carbono orgânico presente diretamente nas lamas, e o valor alcançado de 27,5%TS encontrando-se assim no intervalo referido na literatura apresentada.

O TKN avalia a quantidade de azoto orgânico e amoniacal presente na amostra, o resultado obtido foi de 1,8%, estando dentro dos valores referidos na literatura.

A determinação da concentração de metais pesados foi feita após digestão ácida do resíduo sólido, onde se obteve 101,2 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 109,6 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 352,9 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 3,1 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 26,5 mg kg<sup>-1</sup> de Cr, 22,7 mg kg<sup>-1</sup> de Ni e 7811,3 mg kg<sup>-1</sup> de Fe. Os valores de Pb, Cu, Cd, Cr e Ni são mais elevados do que o que reportado em trabalhos anteriores. Inicialmente pensou-se que o Fe contido nas LDA seria o suficiente para a realização do processo de Fenton não havendo a necessidade de adicionar mais catalisador ao sistema (Cruz, 2014). No entanto, Cruz (2014) concluiu que a quantidade deste metal presente nas lamas poderia não ser suficiente. Assim um dos objetivos do presente trabalho foi o de otimizar este parâmetro como será discutido mais tarde.

De seguida, a caracterização passou pela análise elementar para a quantificação de C, N, H e S. Os resultados obtidos foram de 2% de N, 29,7% de C e 3,8% de H, que estão de acordo com os valores apresentados por Zhang *et al.* (2012). Por sua vez o elemento S estava abaixo do limite de deteção, indicando que a amostra de LDA não tem quantidades significativas, confirmando assim o que é apresentado na literatura.

A massa volúmica *bulk*, diz respeito à massa da mostra necessária para preencher um certo volume, o valor que caracteriza as LDA é 1,1 g mL<sup>-1</sup> estando próximo do valor obtido por Zhu *et al.* (2014) que foi de 1 g mL<sup>-1</sup>.

Por fim, o pH obtido foi de 8,4 mostrando assim que as LDA são alcalinas, confirmando o que é referido na literatura por Valorgas – Portugal, (2013) e por Valorgas – Itália, (2013), com o valor de 8,3 e 8,4, respetivamente.

É de referir que no presente trabalho, foi usada também uma amostra diferente da utilizada por Cruz (2014). No entanto, esta foi coletada e processada do mesmo modo pelo que se considera que no geral tem as mesmas propriedades. Ainda assim, optou-se por apenas determinar/confirmar novamente alguns dos parâmetros. De facto, de acordo com a Tabela 5.4 os valores obtidos agora são muito semelhantes aos resultantes do trabalho antecessor.



**Tabela 5.3** - Caracterização físico-química da nova amostra LDA usadas neste estudo.

Parâmetros	Nova amostra de LDA	Cruz (2014)
H (%)	63,02±1,8	70,3±0,5
VS (%TS)	42,07±1,3	47,2±0,03
WHC (%)	74,7±0,48	75,4±0,2
TOC (%TS)	23,37	27,5±0,50

Os valores da Tabela 5.3 foram usados para efetuar os cálculos necessários para este trabalho, outros valores da caracterização usados pertencem ao trabalho desenvolvido por Cruz (2014).

## 5.2. Estabilização pelo Processo de Fenton

O tratamento de oxidação química foi o objetivo principal neste trabalho, de modo a que se obtivesse as condições operatórias ótimas, para assim ser possível tratar as LDA e desenvolver um tratamento alternativo à compostagem.

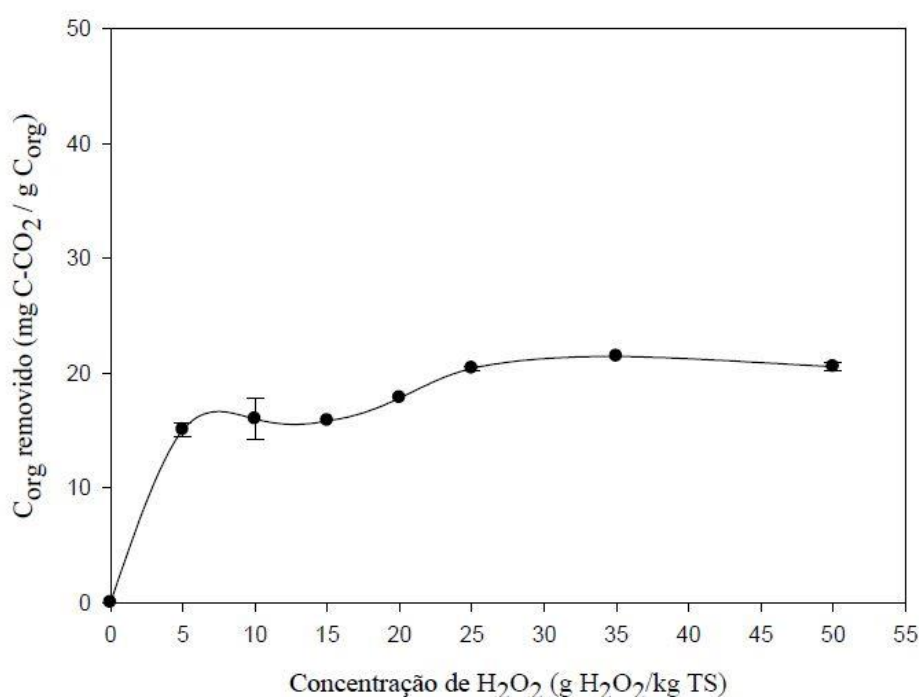
Esta parte do estudo foi a continuação do trabalho desenvolvido por Cruz (2014), no âmbito na otimização do processo de oxidação química pelo processo de Fenton. Nesse, verificou-se que a concentração ótima de peróxido de hidrogénio para este tratamento seria de 25g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kg TS<sup>-1</sup> quando a quantidade de ferro usada era a que estava presente na amostra, ou seja, sem adição extra de ferro (as restantes condições do ensaio encontram-se na Tabela 5.4).

**Tabela 5.4** - Condições experimentais do tratamento de oxidação química com a variação da concentração do peróxido de hidrogénio em sistema *semi-batch* (Cruz, 2014).

Condições experimentais	Ensaio
Massa de resíduo (g TS)	20
Temperatura	T <sub>amb</sub>
L/S (L kg <sup>-1</sup> )	5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg TS <sup>-1</sup> )	25
pH <sub>i</sub>	3
Número de lavadores de gases	2
t <sub>R</sub> (min)	15

T<sub>amb</sub> - temperatura ambiente (20°C), t<sub>R</sub> - tempo de residência, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] - concentração de peróxido de hidrogénio, pH<sub>i</sub>-pH inicial

De facto, essas condições ótimas foram estabelecidas com base nos resultados da Figura 5.1, que mostra a quantidade de  $\text{CO}_2$  libertada durante o processo de Fenton com a variação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De um modo geral observa-se o aumento da quantidade de  $\text{CO}_2$  libertado com a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  injetada no sistema. No entanto, para cargas superiores a  $25 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg TS}^{-1}$ , verifica-se que se atinge um patamar na libertação de  $\text{CO}_2$ , significando assim que o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não leva a um aumento da oxidação da matéria, sendo que o valor máximo de  $\text{CO}_2$  libertado foi de  $20,4 \text{ mg C-CO}_2 \text{ g C}_{\text{org}}^{-1}$ .



**Figura 5.1** - Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na otimização do tratamento de estabilização química, medindo o carbono orgânico removido, pelo método de determinação de  $\text{CO}_2$  libertado (Cruz, 2014).

Com o objetivo de verificar o impacto da carga de ferro na eficiência do processo de Fenton, este parâmetro foi variado usando como fonte de Ferro o reagente  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Assim, e uma vez que a razão  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  é um fator chave neste tipo de tratamento, foram realizados ensaios variando a concentração de Fe e a de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na gama  $6 - 50 \text{ g Fe kg TS}^{-1}$  e  $5 - 50 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg TS}^{-1}$ .

O aparato experimental utilizado nestes testes foi idêntico ao usado por Cruz (2014), e encontra-se indicado na Figura 4.1.

## 5. Análise e Discussão de Resultados

A Tabela 5.5 descreve as restantes condições experimentais que foram mantidas constantes em todos os ensaios.

**Tabela 5.5** - Condições experimentais do tratamento de oxidação química para o estudo do efeito das concentrações do peróxido de hidrogénio e de ferro em sistema semi-batch.

Condições experimentais	
Massa de resíduo	20 g (base seca)
Temperatura	T <sub>amb</sub>
L/S (L kg <sup>-1</sup> )	5
pH <sub>i</sub>	3
t <sub>R</sub> (min)	15
Número de lavadores de gases	2

L/S – razão líquido sólido, pH<sub>i</sub> – pH inicial, t<sub>R</sub> – tempo de residência, T<sub>amb</sub> – temperatura ambiente (20°C).

Importa referir que em ensaios preliminares se verificou que ao fim de 15 min a produção de CO<sub>2</sub> cessava pelo que este foi o tempo de reação utilizado nas experiências subsequentes. No que diz respeito ao número de lavadores, verificou-se que dois seriam suficientes, visto que o NaOH presente no primeiro lavador consegue aprisionar praticamente todo o CO<sub>2</sub> libertado na reação, indo apenas para o segundo lavador uma pequena quantidade de CO<sub>2</sub>.

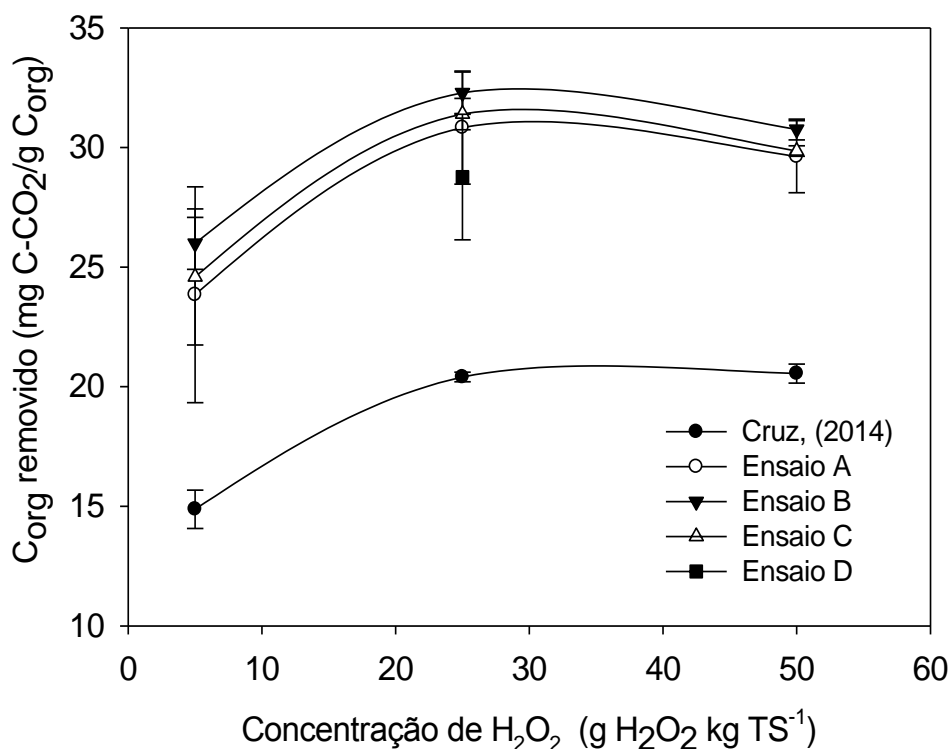
Na Tabela 5.6 encontram-se as condições experimentais usadas no presente trabalho, para otimizar as condições operatórias do processo de Fenton tendo em vista a estabilização química. Esta otimização foi feita com base no desenho de experiências em que os fatores considerados foram a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a concentração de Fe<sup>2+</sup>. A massa de lamas utilizada nestes ensaios foi de 20 g (base seca).

**Tabela 5.6** - Concentrações de peróxido de hidrogénio e ferro usadas nos ensaios realizados.

Ensaio	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] g kg TS <sup>-1</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ] g kg TS <sup>-1</sup>
A1	5	6
A2	25	6
A3	50	6
B1	5	12,5
B2	25	12,5
B3	50	12,5
C1	5	25
C2	25	25
C3	50	25
D2	25	50

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] – concentração de peróxido de hidrogénio; [Fe<sup>2+</sup>] - concentração de ferro.

Para verificar a eficiência do processo de oxidação química na estabilização das LDA recorreu-se à determinação de  $\text{CO}_2$  libertado. Os resultados obtidos ao fim de 15 min para cada ensaio encontram-se na Figura 5.2.



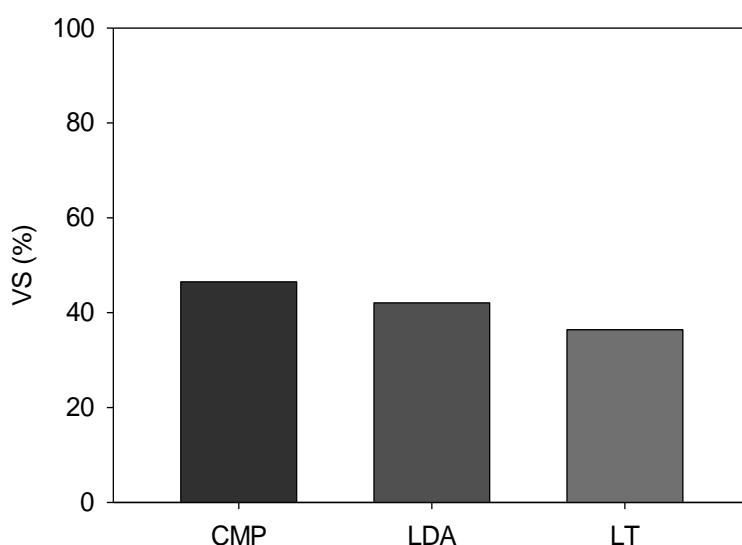
**Figura 5.2** - Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na otimização do tratamento de estabilização química, medindo o carbono orgânico removido, pelo método de determinação de  $\text{CO}_2$  libertado, com a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  em várias concentrações.

Para efeitos comparativos, na Figura 5.2 encontram-se também os ensaios realizados por Cruz (2014), sem adição de ferro. De acordo com os resultados, seja qual for a carga de Ferro usada, verifica-se o mesmo comportamento do sistema com a quantidade de peróxido: aumento da eficiência com a concentração de oxidante até  $25 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg TS}^{-1}$ , seguida de uma diminuição para valores mais elevados deste composto. De facto, quando em excesso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem capacidade de reagir com os radicais hidroxilo reduzindo assim o grau de oxidação obtida (efeito *scavenger*).

Em geral, o aumento da quantidade de Ferro no sistema leva a um maior grau de oxidação que se traduz por um aumento da quantidade de  $\text{C-CO}_2$  produzido. Para o ensaio B, em que se adicionou  $12,5 \text{ g Fe}^{2+} \text{ kg TS}^{-1}$  observou-se uma libertação média de  $32,29 \text{ mg C-CO}_2 \text{ g C}_{\text{org}}^{-1}$ . No entanto, há que referir que acima de um determinado valor de carga de Ferro (ensaios C e D) a eficiência do processo de Fenton diminui devido ao conhecido efeito *scavenger* deste reagente quando em excesso. O excesso de Ferro tem capacidade de reagir

com os radicais hidroxilo produzidos diminuindo assim a quantidade destes oxidantes disponível para a reação.

Uma outra forma de medir a eficiência do processo de oxidação química é pela determinação dos sólidos voláteis (VS). Na Figura 5.3 encontra-se a comparação de VS entre as três amostras: o composto proveniente da estação TMB (CMP), as lamas (LDA) e as lamas tratadas quimicamente (LT). Pode verificar-se um decréscimo dos VS na amostra que foi sujeita ao ensaio ótimo pelo processo da oxidação química quando comparado com as LDA.



**Figura 5.3** - Quantificação de VS nas amostras em estudo.

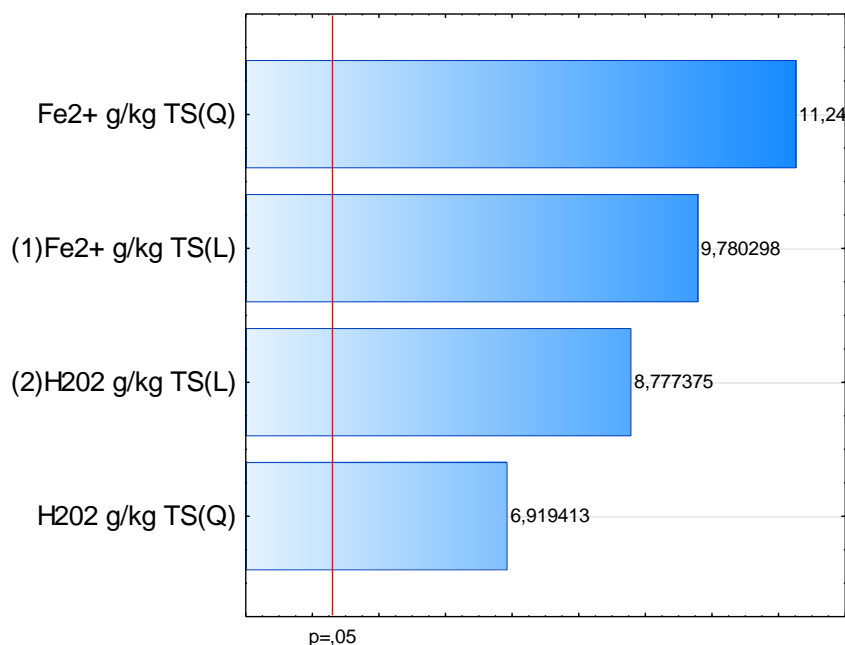
Pela Figura 5.3 verifica-se assim que o tratamento aplicado neste trabalho é potencialmente mais eficiente na diminuição de VS do que aquele que é usado na estação de tratamento mecânico biológico de onde as lamas são originárias. De facto, a quantidade de VS nas LDA é 42,07% (TS) enquanto que nas LT é de 36,39% (TS), por sua vez a quantidade de VS no CMP proveniente da estação TMB é de 46,52% (TS) (Cruz, 2014).

### **5.2.1. Otimização do processo de Fenton através de um desenho de experiências**

O desenho de experiências é muitas vezes usado para inferir qual o efeito das variáveis e das suas diferentes combinações, verificando assim estatisticamente quais é que são as mais importantes para o processo e quais as condições que levam a uma eficiência ótima (Martins *et al.* 2010).

A metodologia estatística baseada num desenho de experiências foi usada para verificar qual seria o efeito das variáveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  na oxidação da matéria orgânica, medida através da libertação de carbono em forma de  $\text{CO}_2$  durante o tratamento de oxidação química. Por outro lado, esta técnica permitiu inferir quais as cargas dos dois reagentes que levam a uma oxidação máxima do resíduo.

A Figura 5.4 indica a importância das variáveis para o modelo, verificando-se que para um grau de confiança de 95% quer a carga  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quer a carga de  $\text{Fe}^{2+}$  são importantes. Uma vez que os coeficientes de regressão para as duas variáveis são positivos, isto implica que o aumento na carga de ambos os reagentes aumenta a eficiência do processo (até ao valor ótimo).



**Figura 5.4** - Importância das variáveis no modelo.

Por outro lado, da análise estatística fica patente que os efeitos de segunda ordem não podem ser negligenciados. Isto significa que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais será de segunda ordem, equação (5.1).

$$Y = 12,25(\pm 0,699) + 0,53296(\pm 0,06)X_1 - 0,00748(\pm 0,001)X_1^2 + 0,64282(\pm 0,04)X_2 - 0,00971(\pm 0,0008)X_2^2 \quad (5.1)$$

## 5. Análise e Discussão de Resultados

onde, Y representa o C-CO<sub>2</sub> libertado na reação de oxidação química, o X<sub>1</sub> a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o X<sub>2</sub> a quantidade de Fe<sup>2+</sup>. O coeficiente de correlação obtido foi bastante satisfatório, com um valor de 0,996.

A Figura 5.5 mostra a superfície de resposta em que a quantidade de C-CO<sub>2</sub> libertada pode ser relacionada com as concentrações dos reagentes e assim obter as condições operatórias ótimas.

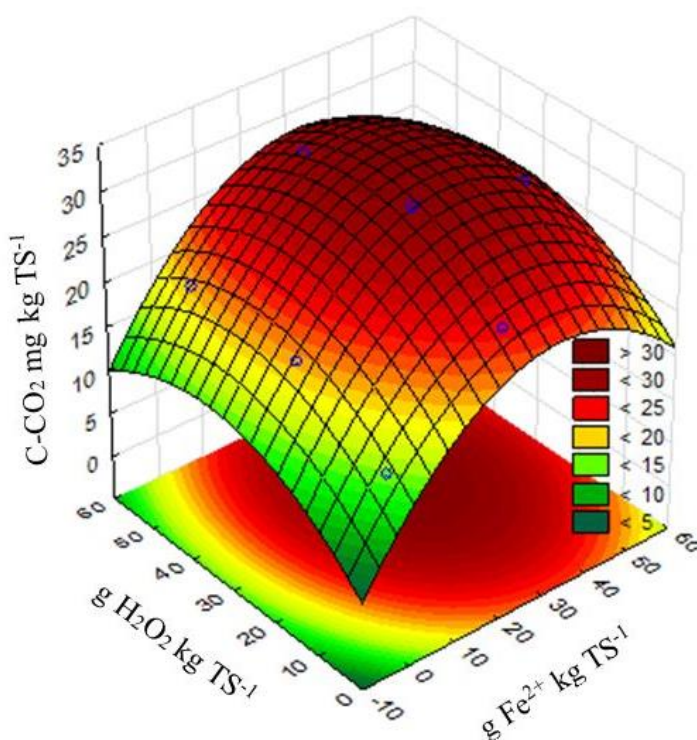


Figura 5.5 - Superfície de resposta das experiências planejadas.

O ponto ótimo de operação foi obtido analiticamente com o auxílio das derivadas em ordem a X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> da equação apresentada pelo modelo, como sendo 35,6 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kg TS<sup>-1</sup> e 33,1 g Fe<sup>2+</sup> kg TS<sup>-1</sup>. Assim, conclui-se que as condições ótimas de tratamento das lamas por processo de Fenton implicam o uso de 35,6 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> g kg TS<sup>-1</sup> e 33,1 g Fe<sup>2+</sup> kg TS<sup>-1</sup> levando a liberação de 32,38 mg de C-CO<sub>2</sub>.

### 5.3. Avaliação de estabilidade biológica dos materiais

#### 5.3.1. Ensaio de Respirometria

A avaliação de estabilidade foi efetuada para as três amostras, CMP, LDA e LT, de forma a comparar o desempenho dos materiais resultantes da oxidação química com os

provenientes da compostagem realizada pela estação de tratamento mecânico biológico. Foi então calculado o OUR para as três amostras. No primeiro teste utilizou-se amostra CMP que se trata de um composto supostamente estável uma vez que já passou por cerca de 7 meses de maturação.

Para esta amostra usaram-se as condições descritas na Tabela 5.7.

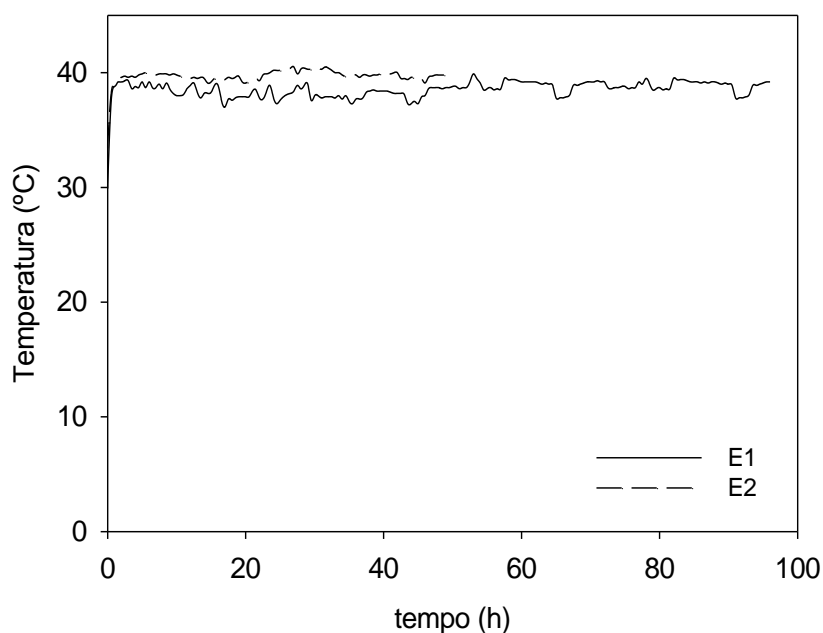
**Tabela 5.7** - Condições experimentais para os ensaios respirométricos E1 e E2 com base no consumo de oxigênio.

Condições experimentais	Ensaio	
	E1	E2
Massa da amostra (g)	103,44	199,95
Caudal de ar médio (mL min <sup>-1</sup> )	20,7	21,4
Concentração de O <sub>2</sub> à entrada do reator (%)	19,96	18,98
VS (%)	46,51	46,51
Duração do ensaio (h)	96	49

VS – sólidos voláteis.

Foram feitos dois ensaios (E1 e E2) para assim se avaliar a reprodutibilidade nos resultados. Contudo, no ensaio E1 não foi corrigida a humidade inicial da amostra. A humidade desta era de 33%, e no ensaio devia rondar os 50%, visto que a capacidade de retenção do CMP é de 59,9%. Por sua vez, o ensaio E2 foi já realizado com o parâmetro de humidade corrigido, o que revelou não influenciar significativamente os resultados obtidos.

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os perfis de temperatura, de oxigênio e OUR dos ensaios E1 e E2.

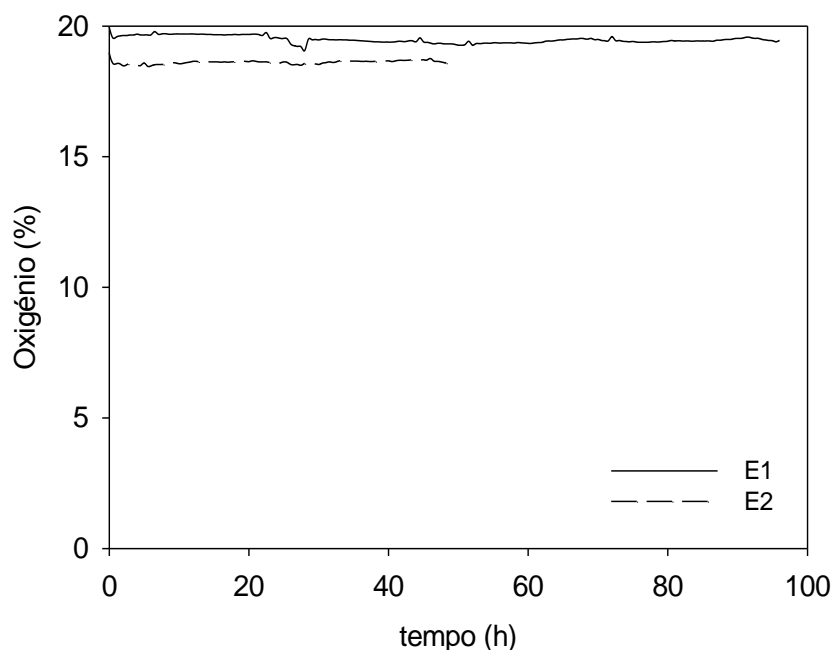


**Figura 5.6** - Perfil de temperatura no interior dos reatores para CMP.



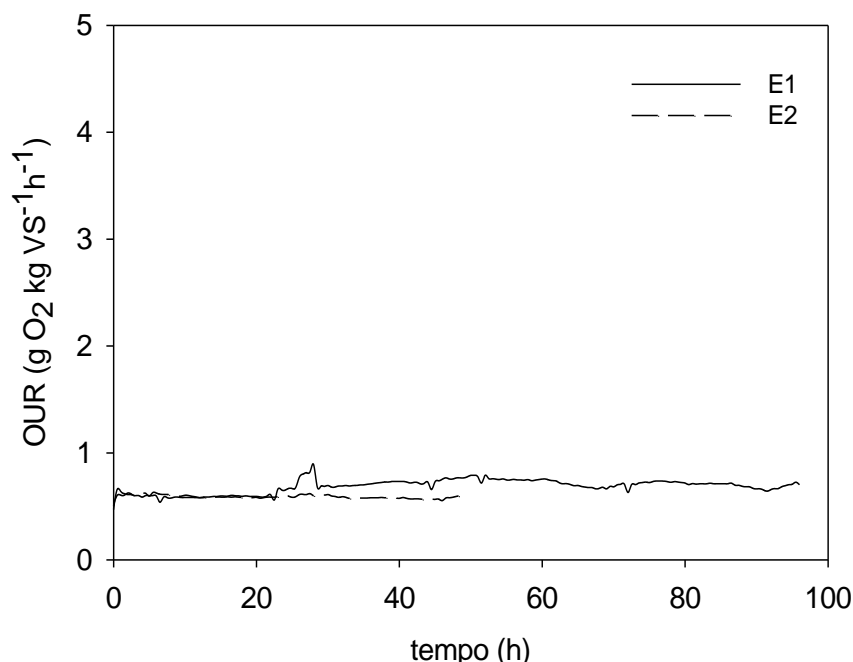
## 5. Análise e Discussão de Resultados

Observando o perfil de temperatura (Fig.5.6) nota-se que a mesma se mantém relativamente constante ao longo dos ensaios E1 e E2, rodando os  $37\pm 2^{\circ}\text{C}$  conforme é pretendido.



**Figura 5.7** - Perfil de oxigênio à saída dos reatores para CMP.

A Figura 5.7 mostra o perfil de oxigênio, observa-se que também esta variável se manteve aproximadamente constante ao longo do tempo. No E1 o oxigênio ronda os 19%, já o E2 ronda os 18%. De notar que o ensaio E2 decorreu ao longo de apenas 49 h, dado que de acordo com os resultados do E1 este tempo era suficiente uma vez que o material é bastante estável. Este comportamento era espetável, pois o CMP é um composto com 7 meses de maturação, o que leva a uma atividade microbiana muito reduzida, não havendo assim um significativo consumo de oxigênio.



**Figura 5.8** - Perfil de OUR para CMP.

Com os dados recolhidos para o consumo de  $O_2$ , foi possível definir perfis de índice de respiração dinâmica (OUR), pela equação (4.15). Analisando a Figura 5.8, verifica-se que tanto no E1 como no E2 este parâmetro aproximadamente constante. Este parâmetro permite saber se há ou não atividade microbiana que é indicada pelo consumo de  $O_2$ , caso haja matéria orgânica para degradar. De acordo com estes resultados, o consumo de  $O_2$  é negligenciável.

O teste respirométrico que se realizou de seguida, foi às LDA, em duplicado (E3 e E4) teve as condições referidas na Tabela 5.8.

**Tabela 5.8** - Condições experimentais para os ensaios respirométricos E3 e E4 com base no consumo de oxigénio.

Condições experimentais	Ensaio	
	E3	E4
Massa da amostra (g)	204,64	205,48
Caudal de ar médio ( $mL\ min^{-1}$ )	20,6	21,4
Concentração de $O_2$ à entrada do reator (%)	19,02	17,84
VS (%)	42	42
Duração do ensaio (h)	96	96

VS – sólidos voláteis.

Os ensaios tiveram condições experimentais parecidas, a humidade da amostra rondava os 63%, daí não ter havido necessidade de a corrigir, uma vez que a capacidade de retenção das LDA era de aproximadamente 75%.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 representam os perfis de temperatura, oxigénio e OUR dos ensaios E3 e E4.

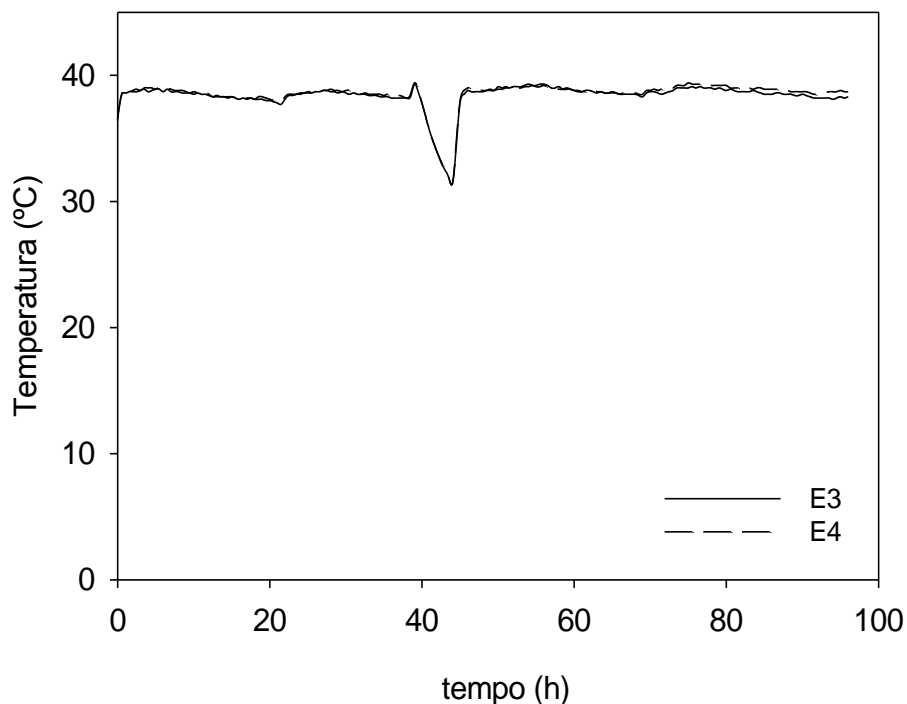


Figura 5.9 - Perfil de temperatura no interior dos reatores para LDA.

A Figura 5.9 representa o perfil de temperaturas dos ensaios E3 e E4 que mostra que este parâmetro se mantém constante ao longo do tempo rondando os  $37\pm 2^\circ\text{C}$ , expeto durante as horas 42 – 45. Esta descida de temperatura deveu-se a uma falha no sistema de aquecimento durante o período noturno.

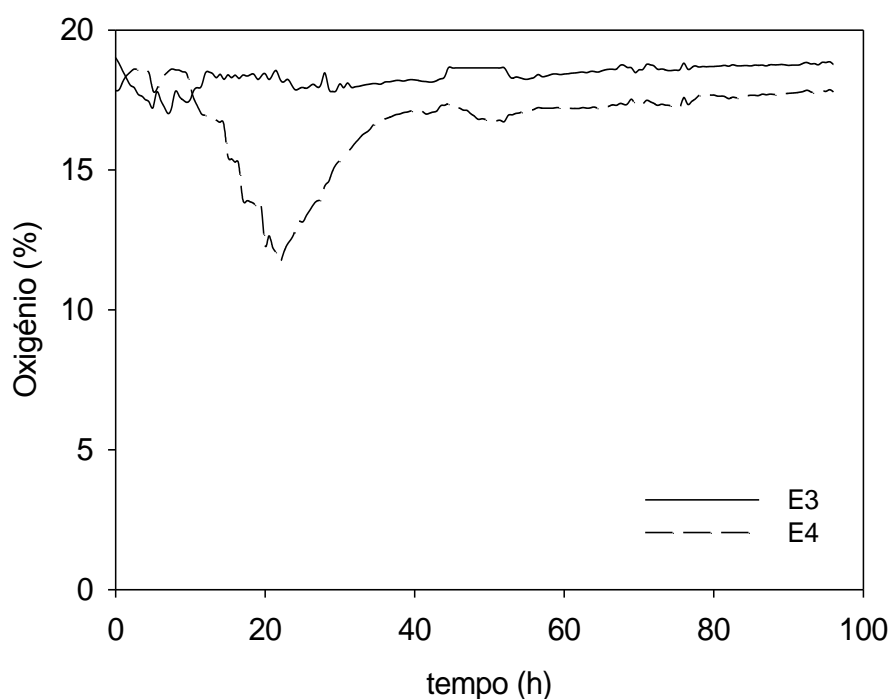


Figura 5.10 - Perfil de oxigénio à saída dos reatores para LDA.

O perfil de oxigénio está descrito na Figura 5.10 que mostra que os ensaios E3 e E4 não são concordantes apesar de terem sido usadas as mesmas condições experimentais. Como se está a trabalhar com material biológico por vezes é difícil haver reprodutibilidade nas experiências realizadas. No ensaio E3 não houve praticamente consumo de oxigénio, mantendo-se em média nos  $17 \pm 1$  % de  $O_2$ . Este resultado revelaria que não existiu atividade microbiana significativa. No entanto, este resultado é de todo impossível pois o material em estudo são lamas de digestão anaeróbia, sendo esperado haver algum consumo de oxigénio, tal como se observa no ensaio E4. Assim, coloca-se a possibilidade de uma aparente falha na sonda de medição de  $O_2$ . De facto, os resultados do ensaio E4 (réplica do E3) seguem o comportamento expectável verificando-se um aumento do consumo de oxigénio, com um máximo às 22 h depois do início do ensaio, atingindo uma concentração de oxigénio à saída do reator de 11,72%. Depois deste período, a concentração de oxigénio aumenta acabando por estabilizar atingindo assim a concentração de  $O_2$  inicial.

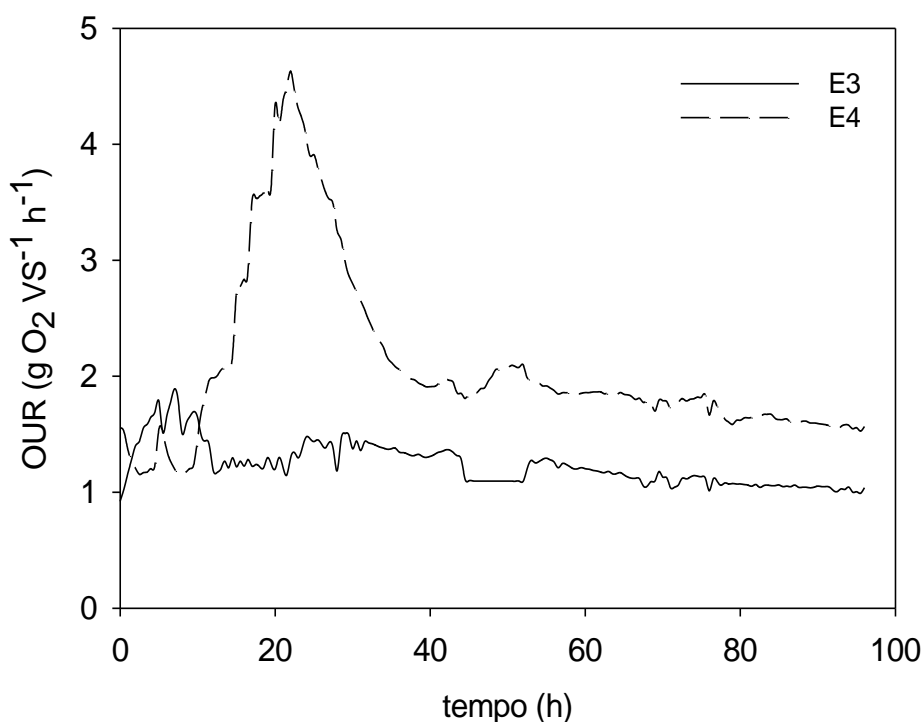


Figura 5.11 - Perfil de OUR para LDA.

O OUR está descrito na Figura 5.11, este perfil foi obtido pela equação (4.15) e pelos dados recolhidos ao longo do tempo. O OUR do ensaio E3 não evidenciou grande variação com o tempo. Pelo contrário, no E4 observou-se um máximo às 22 h, acabando por estabilizar no decorrer do ensaio. A descida da temperatura nas horas 42 – 45, não causou influência significativa no perfil de OUR final.

## 5. Análise e Discussão de Resultados

Por fim, o teste respirométrico foi aplicado às lamas que sofreram o tratamento de oxidação química (E5 e E6). As condições experimentais estão descritas na Tabela 5.10.

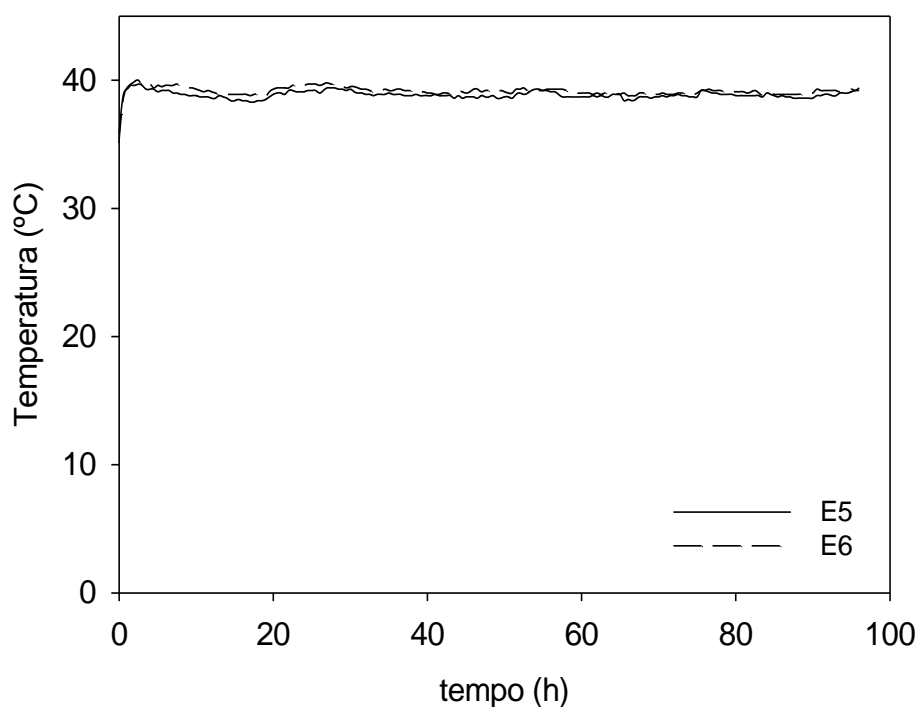
**Tabela 5.9** - Condições experimentais para os ensaios respirométricos E5 e E6 com base no consumo de oxigénio.

Condições experimentais	Ensaio	
	E5	E6
Massa da amostra (g)	211,64	213,89
Caudal de ar médio (mL min <sup>-1</sup> )	20,9	20,5
Concentração de O <sub>2</sub> à entrada do reator (%)	19,28	18,44
VS (%)	36,39	36,39
Duração do ensaio (h)	96	96

VS – sólidos voláteis.

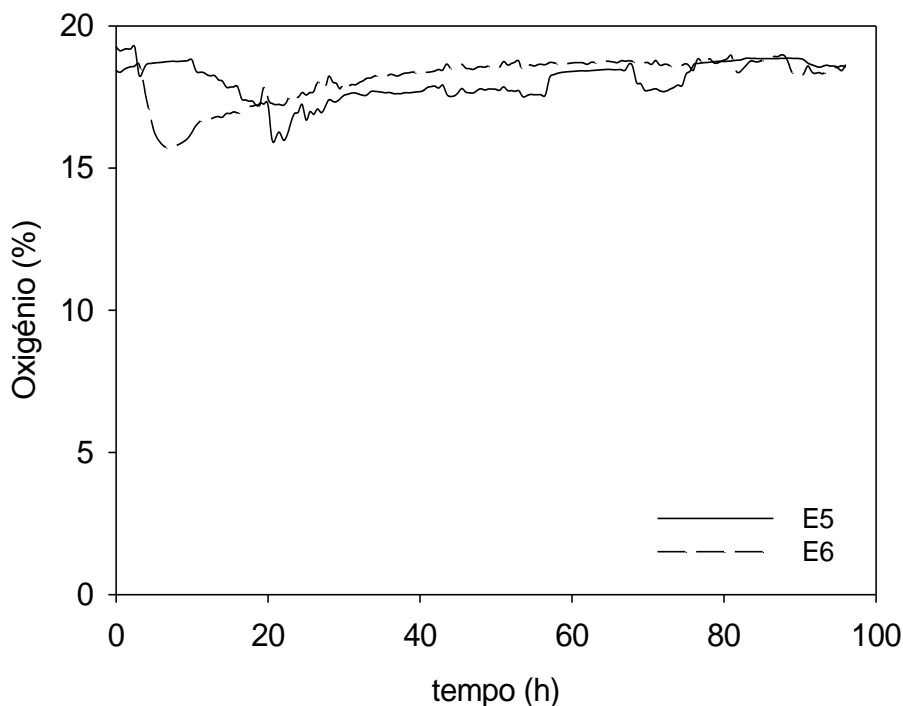
As lamas foram tratadas duas semanas antes da realização do teste respirométrico, para que estas perdessem o excesso de peróxido de hidrogénio. Posteriormente, a humidade foi corrigida para 60%, visto que a capacidade de retenção era de aproximadamente 73%.

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 relatam os perfis de temperatura, oxigénio medidos e o OUR calculado.



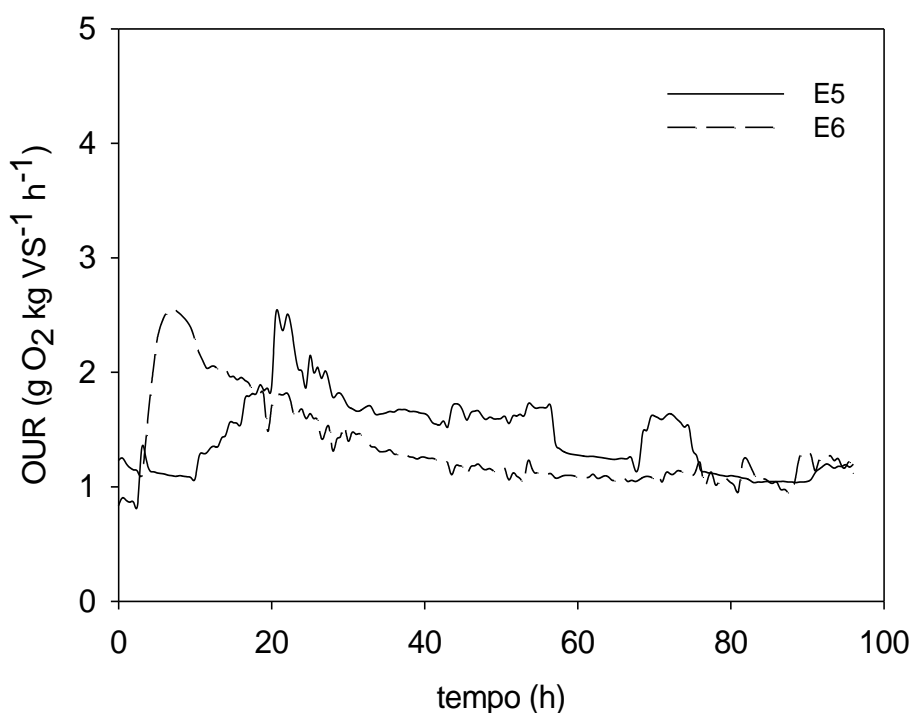
**Figura 5.12** - Perfil de temperatura no interior dos reatores para LT.

Na Figura 5.12 é mostrado o perfil de temperatura, que como se pode observar, se manteve constante ao longo das 96 h, rondando os  $37\pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.13** - Perfil de oxigênio à saída dos reatores para LT.

A Figura 5.13 descreve o consumo de oxigênio nestes ensaios, podendo observar-se que o consumo de oxigênio foi semelhante ao longo do tempo. Contudo, o consumo máximo de  $\text{O}_2$  no ensaio E5 foi obtido às 22 h, com uma concentração de  $\text{O}_2$  a rondar os 15,99%, enquanto que no E6 ocorreu às 7 h, com uma concentração de  $\text{O}_2$  de 15,69%.



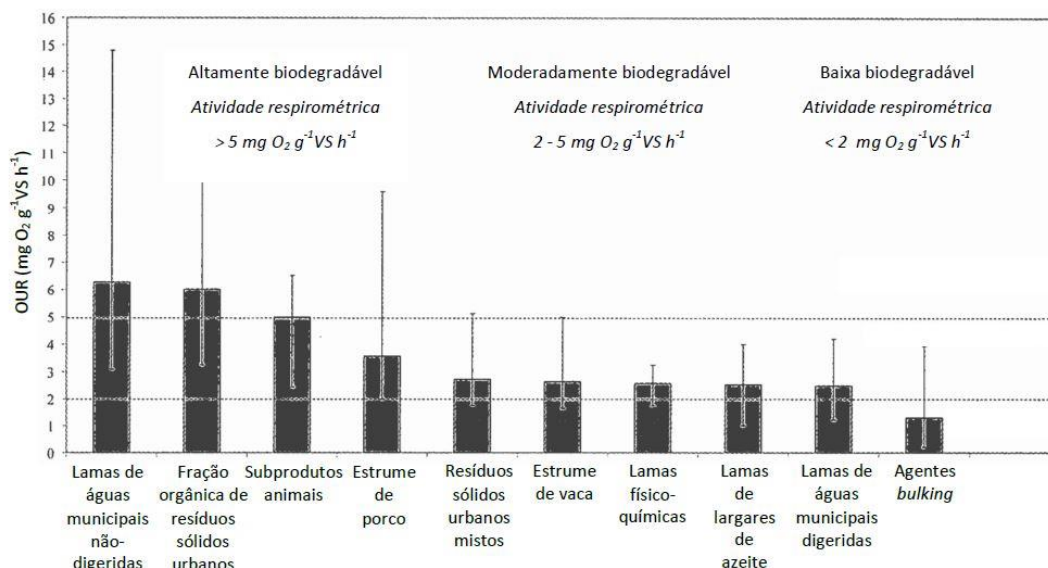
**Figura 5.14** - Perfil OUR para LT.

## 5. Análise e Discussão de Resultados

A Figura 5.14 ilustra o perfil OUR, calculado pela equação (4.15), para as lamas tratadas. Neste caso, os perfis são análogos, tendo-se obtido máximos de amplitude mas em horas diferentes, acabando depois por estabilizar ao longo do teste.

Ao comparar a Figura 2.3 com os perfis OUR obtidos neste trabalho, verifica-se que as LDA e LT têm um comportamento análogo, indicando assim que a taxa de degradação da matéria orgânica ainda é significativa.

Barrena *et al.* (2011) sugeriram limites de estabilidade para resíduos sólidos de acordo com o respetivo OUR (Figura 5.15), de modo a classificar a estabilidade dos resíduos altamente biodegradáveis, moderadamente biodegradáveis e baixa biodegradabilidade.



**Figura 5.15** - Limites de estabilidade respirométricos (adaptado de Barrena et al. (2011)).

Um resíduo estabilizado é caracterizado por uma baixa biodegradabilidade, por sua vez um resíduo instável apresenta uma elevada biodegradabilidade.

Assim, o  $OUR_{máx}$  é um índice que permite aferir a estabilidade biológica de um resíduo. No entanto, uma vez que se trata de um único valor trata-se de um parâmetro de alguma forma incerto. Assim, foram ainda determinados os índices  $OUR_{1h}$  e  $OUR_{24h}$ , para avaliar o grau de estabilidade das três amostras, CMP, LDA e LT, que se encontram na Tabela 5.11. O índice  $OUR_{máx}$  mostra o valor máximo de OUR calculado durante o ensaio, o índice  $OUR_{1h}$  e  $OUR_{24h}$  mostram os valores médios de OUR para 1 h e 24 h, respetivamente, no período da maior atividade microbológica

**Tabela 5.10** - Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados ao CMP, às LDA e às LT.

	CMP			LDA		LT		
	E1	E2	Média±SD	E3	E4	E5	E6	Média±SD
<b>OUR<sub>máx</sub></b> (g O <sub>2</sub> kg VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,89	0,63	0,76±0,18	1,89	4,63	2,57	2,5	2,54±0,05
<b>OUR<sub>1h</sub></b> (g O <sub>2</sub> kg VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,8	0,62	0,71±0,13	1,81	4,53	2,55	2,43	2,49±0,08
<b>OUR<sub>24h</sub></b> (g O <sub>2</sub> kg VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,69	0,60	0,65±0,06	1,41	3,10	1,94	1,78	1,86±0,11

SD – desvio padrão

Ao observar a Tabela 5.10 conclui-se que todos os índices (OUR<sub>máx</sub>, OUR<sub>1h</sub> e OUR<sub>24h</sub>) permitem classificar o CMP com um material com baixa biodegradabilidade (Barrena *et al.*, 2011).

Por sua vez, a amostra LDA (atendendo apenas ao ensaio E4) revela uma biodegradabilidade moderada, pois apresenta os índices na gama 2-5 g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Este comportamento era esperado, pois parte da matéria orgânica facilmente degradável já tinha sido estabilizada no decorrer do processo da digestão anaeróbia. Por fim, a amostra LT encontra-se na gama da biodegradabilidade moderada, porém o OUR<sub>24h</sub> apresenta um valor inferior ao do patamar da baixa biodegradabilidade (< 2 g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) mostrando assim que o tratamento de oxidação química é em parte eficaz para a estabilização das lamas provenientes da estação TMB.

### 5.3.2. Fitotoxicidade

Para avaliar o nível de fitotoxicidade na amostra que sofreu o tratamento de oxidação química, recorreu-se ao índice de germinação (GI). Este parâmetro apenas nos diz se a amostra é fitotóxica ou não, não indicando quais os compostos presentes na amostra, que provocam a fitotoxicidade.

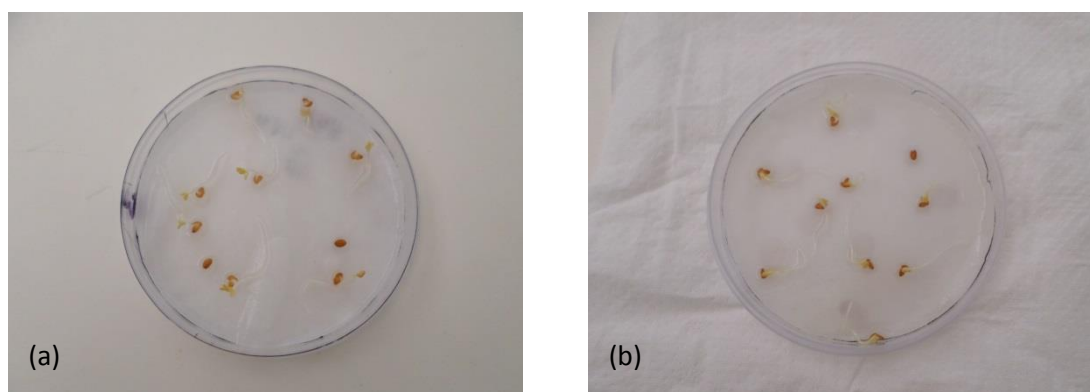
Anteriormente Cruz (2014), determinou o GI para as LDA, em que se obteve um valor de 37,4%, valor esse semelhante ao referido pela literatura, que ronda os 35,7 e os 53,1% (Massaccesi *et al.*, 2013). Este valor indica que, pela tabela 4.2, as LDA dão origem a extratos muito fitotóxicos.

No caso das lamas que sofreram o tratamento de oxidação química (LT), obteve-se um GI de 99,61±10,34%. A Figura 5.16 mostra os resultados obtidos num extrato branco e num extrato de LT. Este resultado revela assim que este resíduo produz um extrato não fitotóxico. Neste sentido, conclui-se que o processo de Fenton é bastante eficaz na remoção da



## 5. Análise e Discussão de Resultados

fitotoxicidade das lamas provenientes da digestão anaeróbia da fração biodegradável dos RSU.

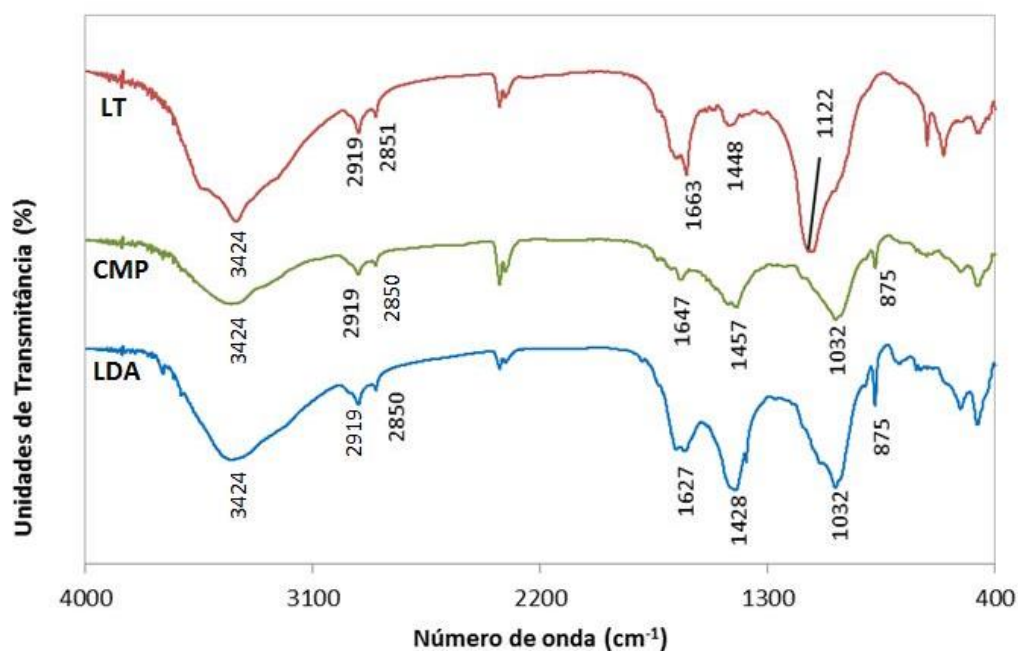


**Figura 5.16** – (a)Ensaio branco de controlo para determinação do GI; (b) Extrato de LT para determinação do GI.

Assim, as lamas ao sofrerem o tratamento pelo processo de Fenton dão origem a um material que pode potencialmente ter utilidade como corretivo de solos.

### 5.3.3. Análise da estabilidade biológica por FTIR

A técnica da espectroscopia do FTIR é uma ferramenta que permite identificar os principais grupos químicos presentes na amostra, tal como foi referido na seção 2.3.2. Esta metodologia foi usada para verificar as diferenças entre os principais compostos químicos existentes nas amostras em estudo, o CMP, as LDA e as LT.



**Figura 5.17** - Espectros FTIR do composto (CMP), lamas de digestão anaeróbia (LDA) e lamas tratadas (LT).

De acordo com a Figura 5.17, existe um pico em  $3424\text{ cm}^{-1}$  para as três amostras, ou seja, situado na banda larga entre  $3500$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que se deve essencialmente ao estiramento das ligações O-H e há presença de água (Provenzano *et al.*, 2011; Faria, 2012).

Existe também semelhança entre as três amostras, nas bandas  $2919$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , com picos em  $2919$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  nas amostras LDA e CMP e  $2919$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  nas LT. Estes picos devem-se à presença de moléculas de ácidos alifáticos, sendo atribuídos aos estiramentos de ligações C-H, vibrações simétrica e assimétrica de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (Pognani *et al.*, 2010). Neste caso não há grande diferença entre LDA e LT, porque o processo de Fenton tem dificuldade em degradar estas ligações (grupos refratários).

De seguida, observa-se um pico  $1627\text{ cm}^{-1}$  no CMP,  $1647\text{ cm}^{-1}$  nas LDA e  $1663\text{ cm}^{-1}$  nas LT, os quais pertencem todos à banda situada entre  $1630$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que pela literatura são atribuídas a anéis aromáticos C=C, C=O de amidas I, cetonas e grupos de quinonas (Pognani *et al.*, 2010; Carchesio *et al.*, 2014). Estes picos são mais evidentes no CMP e nas LT, indicando que estes são materiais mais estáveis uma vez que há um aumento das estruturas aromáticas, podendo também dever-se à criação de novos ácidos fenólicos.

Os picos em  $1428\text{ cm}^{-1}$  para o CMP,  $1457\text{ cm}^{-1}$  para LDA e  $1448\text{ cm}^{-1}$  para LT, denotam uma grande diferença na intensidade do pico entre CMP e LT, significando que o tratamento aplicado às lamas afeta estas estruturas químicas. Estes picos devem-se ao estiramento das ligações C-H em estruturas alifáticas (estruturas não aromáticas), podendo também dever-se a ligações C-H de deformações da lenhina (Carchesio *et al.*, 2014; Grube *et al.*, 2006). O sinal é mais acentuado no CMP, podendo dever-se às aparas de madeira ricas em lenhina que são usados como agente *bulking*.

Existe um grande pico em  $1122\text{ cm}^{-1}$ , que apenas é detetado para as LT e segundo Provenzano *et al.* (2011) e Droussi *et al.* (2009), é atribuído a estiramentos de ligações C-O de alcóois secundários. De facto, o tratamento de oxidação química que foi aplicado pode introduzir grupos OH nas cadeias dos grupos que formam álcoois secundários (hidroxilação).

Para as amostras CMP e LDA surgem picos a  $1032\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos a estiramentos de ligações C-O de polissacarídeos (Grube *et al.*, 2006). O sinal é mais acentuado no CMP, apesar dos polissacarídeos serem facilmente biodegradáveis no processo de compostagem. Contudo, a sua presença mais acentuada no CMP pode dever-se à fração limitada de polímeros, tais como substâncias húmicas.

Por fim, aparece um pico relevante em  $875\text{ cm}^{-1}$  para as LDA e para o CMP, que são atribuídos ao estiramento de ligações C-H de anéis aromáticos (Pognani *et al.*, 2010). Este pico não aparece nas LT, pois o processo de Fenton pode substituir os átomos H em grupos

## 5. Análise e Discussão de Resultados

OH (hidroxilação). Este último pico é mais acentuado no CMP, pois a compostagem promove a formação de anéis aromáticos, fazendo assim com que haja um aumento das ligações C-H.

## 6. Conclusões e Propostas de trabalho futuro

O objetivo principal deste trabalho foi investigar e otimizar a estabilização da matéria orgânica presente nas LDA provenientes de uma estação de TMB através do processo de Fenton.

As LDA são caracterizadas por uma humidade de 63%, 42% de sólidos voláteis, 75% de capacidade de retenção de água e 23,37% TOC. No que diz respeito à estabilização pelo processo de Fenton, esta foi feita num sistema *semi-batch*, em que se variou a concentração de  $H_2O_2$  e de  $Fe^{2+}$ , de modo a obter um máximo de libertação de carbono na forma de  $CO_2$  (C- $CO_2$ ). Numa primeira fase, analisou-se o efeito da carga de ferro na eficiência do processo de Fenton tendo-se verificado que usando cargas de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  de 25 g  $H_2O_2$  kg  $TS^{-1}$  e 12,5 g  $Fe^{2+}$  kg  $TS^{-1}$ , se obtém uma libertação de 32,29 mg C- $CO_2$  g  $Corg^{-1}$ . Pelo método de determinação de VS, verificou-se que as lamas submetidas ao tratamento de oxidação química têm um decréscimo de VS em relação às LDA e ao CMP.

A otimização da estabilização pelo processo de Fenton foi baseada sobretudo num desenho de experiências, testando o efeito das concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  na oxidação da matéria orgânica, e medindo como variável de saída a libertação de C- $CO_2$ . Da análise da superfície de resposta concluiu-se que as concentrações ótimas obtidas seriam 35,6 g  $H_2O_2$  kg  $TS^{-1}$  e 33,1 g  $Fe^{2+}$  kg  $TS^{-1}$ , levando a uma libertação de 32,38 mg de C- $CO_2$ .

Na avaliação de estabilidade, foi medido o OUR das amostras em estudo. Assim, para o CMP obteve-se um OUR na gama de baixa biodegradabilidade, o que era espectável uma vez que este material tinha 7 meses de maturação. Por sua vez, as LDA revelaram um OUR correspondente a uma biodegradabilidade moderada. Para as LT, o OUR obtido evidenciou um material com biodegradabilidade moderada, mas próximo da gama da baixa biodegradabilidade, mostrando que o tratamento de oxidação química é eficaz na estabilização das lamas oriundas da estação de TMB.

No que toca à fitotoxicidade, o índice de germinação das lamas que sofreram tratamento foi comparado com as lamas iniciais tendo-se verificado um aumento de 37,4% para 99,6%, revelando assim que o extrato das LT é não fitotóxico. Deste modo, o processo de Fenton é eficaz na remoção da fitotoxicidade das lamas, podendo as LT serem usadas como corretivo de solos.

As análises FTIR permitiram comparar e detetar quais os compostos químicos presentes nas amostras em análise, verificou-se que o tratamento de oxidação química introduz compostos OH (hidroxilação) nos anéis aromáticos, o que forma assim álcoois secundários.

## 6. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

De uma forma global pode concluir-se que o processo de Fenton é uma alternativa à compostagem dando origem a um material estável biologicamente e com reduzida fitotoxicidade num tempo de operação reduzido.

### **Propostas para trabalhos futuros**

Com vista a trabalhos futuros, para assim responder a algumas questões às quais ainda não se obteve resposta, propõe-se:

- Aprofundar a análise das alterações nas características químicas das LDA após o tratamento de oxidação química;
- Avaliar a carência química de oxigénio que permanece nas LT, de modo a determinar a quantidade de matéria orgânica que foi degradada pela oxidação química;
- Testar experimentalmente as concentrações de  $H_2O_2$  e de  $Fe^{2+}$  obtidas pelo desenho de experiências como correspondendo às condições de operação ótimas;
- Realizar ensaios de oxidação química pelo processo de Fenton, para avaliar a influência da temperatura e da razão L/S na eficiência do processo;
- Aprofundar a análise respirométrica às LDA, para confirmar seu nível de estabilidade inicial;
- Testar métodos alternativos ao processo de Fenton para a estabilização da matéria orgânica, como por exemplo, a via da secagem térmica.

## Referências Bibliográficas

António, D. M. R., (2009). Estabilização Química de Lamas de Suinicultura com Cal. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.

Agência Portuguesa do Ambiente (APA), 2014 disponível em <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108&sub3ref=209>, consultado dia 18 Março 2014.

Adani, F., Gigliotti, G., Valentini, F., Laraia, R., (2003). Respiration index determination: A comparative study of different methods. *Compost Science & Utilization* 11, 144 – 151.

Adani, F., Confalonieri, R., Tambone, F., (2004). Dynamic respiration index as a descriptor of the biological stability of organic waste. *Journal of Environmental Quality* 33, 1866 – 1876.

Barrena, R., Lima, F.V., Sánchez, A., (2006). The use of respiration índices in the composting process: a review. *Waste Management & Research* 24, 37 – 47.

Barrena, R., Imporzano, G., Ponsá, S., Gea, T., Artola, A., Vázquez, F., Sánchez, A., Adani, F., (2009). In search of a reliable technique for the determination of the biological stability of the organic matter in the mechanical-biological treated waste. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1065 – 1072.

Barrena, R., Gea, T., Ponsá, S., Ruggieri, L., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., (2011). Categorizing Raw Organic Material Biodegradability Via Respiration Activity Measurement: A Review. *Compost Science & Utilization*, 19 (2), 105 – 113.

Beneduci, A., Costa, I., Chidichimo, G., (2012). Use of Iron (II) Salts and Complexes for the Production of Soil Amendments from Organic Solid Wastes. *International Journal of Chemical Engineering*, 1 – 9.

Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E., Goi, D., (2013). BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste Management*, 33 (7), 1626 – 32.

## Referências Bibliográficas

Carchesio, M., Tatano, F., Lancellotti, I., Taurino, R., Colombo, E., Barbieri, L., (2014). Comparison of biomethane production and digestate characterization for selected agricultural substrates in Italy. *Environmental Technology*, 2014.

Celina, M., Ottesen, D.K., Gillen, K.T., Clough, R.L., (1997). FTIR Emission Spectroscopy Applied to Polymer Degradation. *Polym Degrad Stab.* 58, 15.

Cokgor, E. U., Okutman Tas, D., Zengin, G. E., Insel, G., (2012). Effect of stabilization on biomass activity. *Journal of Biotechnology*, 157 (4), 547 – 53.

Cruz, L. I. G., (2014). Caracterização e estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica. Tese de mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade de Coimbra.

Droussi, Z., D'oraziob, V., Provenzano, M. R., Hafidic, M., Ouattmane, A., (2009). Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1281 – 1285.

Erden, G. e Filibeli, A., (2010). Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion. *Desalination*, 251, 58–63.

Faria, D. S. M., (2013). Análise da evolução do grau de maturação em processos de compostagem. Tese de mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade de Coimbra.

Gea, T., Barrena, R., Artola, A., Sánchez, A., (2004). Monitoring the biological activity of the composting process: Oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI), and respiratory quotient (RQ). *Biotechnology and Bioengineering*, 88 (4), 520 – 7.

Gomez, R. B., Lima, F. V., Ferrer, A. S., (2006). The use of respiration indices in the composting process: a review. *Waste Management & Research*, 24 (1), 37-47.

- Grube, M., Lin, J.G., Lee, P.H., Kokorevicha, S., (2006). Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* 130 (2006) 324 – 333.
- Hang, R. T., (1993). *The Practical Handbook of composting Engineering*. CRC-Press, USA.
- Hu, L.F., Long, Y.Y., Feng, H.J., Yao, J., Fang, C.R., Shen, D.S., (2010). A New Hazardous Solid Waste Detoxication Method: Semi-solid Fenton Process (SSFP). *Water, Air, & Soil Pollution*, 212 (1-4), 3 – 12.
- Martins, R. C., Rossi, A. F., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R. M., (2010). Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, Article A84.
- Massaccesi, L., Sordi, A., Micale, C., Cucina, M., Zadra, C., Di Maria, F., Gigliotti, G., (2013). Chemical characterisation of percolate and digestate during the hybrid solid anaerobic digestion batch process. *Process Biochemistry*, 48 (9), 1361 – 1367.
- Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De heyder, B., (2003). Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 91-106.
- Paulino, F. S., (2013). *Estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica: avaliação e tratamento*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra.
- Pognani, M., Barrena, R., Font, X., Scaglia, B., Adani, F., Sánchez, A., (2010). Monitoring the organic matter properties in a combined anaerobic/aerobic full-scale municipal source-separated waste treatment plant. *Bioresource Technology* 101 (2010) 6873 – 6877.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., (2010). Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *Journal of Environmental Quality* 39, 706 – 712.
- Provenzano, M. R., Iannuzzi, G., Fabbri, C., Senesi, N., (2011). Qualitative Characterization and Differentiation of Digestates from Different Biowastes Using FTIR and Fluorescence Spectroscopies. *Journal of Environmental Protection* 2, 83 - 89.



## Referências Bibliográficas

Stevenson F.J., (1994). *Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed., John Wiley & sons, inc, USA, ISBN 0-471-59474-1.

Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P. L., Adani, F., (2000). Respiration Index Determination: Dynamic and Static Approaches. *Compost Science & Utilization*, 8 (2), 90 – 98.

Sousa, R. J. V., (2005). *Estratégias de Gestão de Lamas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Extrusão de Lamas para Aplicação na Agricultura*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto.

Trautmann, N. M., Krasny, M. E., (1997). *Composting in the classroom: Scientific Inquiry for High School Students*. Dubuque, Iowa: Kendall/Hunt Publishing Company.

VALORGAS project report: D6.2: Evaluation of the quality, biosecurity and agronomic usefulness of digestates from different digester trials, (2013)

Wichuk, K.M., McCartney, D., (2010). Compost stability and maturity evaluation – a literature review. *Canadian Journal of Civil Engineering* 37, 1505 – 1523.

Zhang, Y., Banks, C. J., Heaven, S., (2012). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. *Journal of Environmental Management*, 104, 166 – 74.

Zhu, N.M., Qiang-Li, Guo, X.J., Hui-Zhang, Yu-Deng., (2014). Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 18 – 24.