

Abílio Filipe Saraiva Paulino

Estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica: avaliação e tratamento

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Abílio Filipe Saraiva Paulino

Estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica: avaliação e tratamento

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Orientadores

Doutora Margarida Maria João de Quina

Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Coimbra, setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*“Perfection is not attainable,
but if we chase perfection we can catch excellence”*

Vince Lombardi

AGRADECIMENTOS

Durante este longo percurso, várias foram as pessoas que contribuíram para levar este trabalho a bom termo. Recordo todos aqueles que me apoiaram e contribuíram ao longo destes anos, para o meu desenvolvimento pessoal e formação académica.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores Doutora Margarida Quina e Doutor Licínio Ferreira pela orientação, supervisão disponibilidade, ajuda incansável e conhecimentos transmitidos.

Igualmente agradeço à Doutora Micaela Soares e ao Doutor Rui Martins por toda a disponibilidade, paciência e “*know-how*” partilhado sem os quais esta dissertação não seria possível.

Os meus agradecimentos ao senhor José Santos, por todo o trabalho realizado na elaboração e nos diversos reajustes que foram necessárias efetuar até à configuração final dos reatores e ao técnico de moagem José Gaspar, por facultar os tubos de acrílico utilizados na construção destes.

Deixo um especial agradecimento às verdadeiras amigas que construí na minha vida, pela camaradagem, apoio incondicional, enorme compreensão em todas as minhas ausências e pela certeza de que de alguma forma, estarão sempre presentes como até aqui o fizeram.

Agradeço a todos aqueles, que de forma direta ou indireta enriqueceram o meu percurso de vida, em especial durante o trajeto académico que tanto me fez crescer.

Por último e inevitavelmente o mais profundo dos agradecimentos, fica para os meus pais e irmãos... por tudo. Pelos valores que me transmitiram, pelo amparo e compreensão, pelo incentivo e os conselhos. Obrigado pelos sacrifícios que fizeram para que possa ser a pessoa que sou hoje.

A todos o meu mais sincero agradecimento e reconhecimento.

RESUMO

Os resíduos sólidos orgânicos têm vindo a revelar-se um problema a nível mundial, não só pelas enormes quantidades produzidas, mas também pela diversificada natureza destes materiais. Até ao momento a compostagem apresenta-se como uma das opções mais promissoras para tratar estes resíduos, uma vez que se trata de um método biológico e o composto produzido tem aplicabilidade prática, como corretivo de solos. Contudo, revela-se um processo moroso, em virtude de envolver cinéticas lentas de transformação da matéria orgânica, sendo necessário meses de maturação até se poder utilizar o composto final.

Por esta razão, neste trabalho pretende desenvolver-se uma metodologia adequada e geral para medir a estabilidade biológica destes materiais, sejam estes tratados por via biológica ou química. Adicionalmente, foi nosso objetivo iniciar um estudo que envolva oxidação química da matéria orgânica facilmente biodegradável (como método alternativo à compostagem), de modo a obter um material estável e similar ao tradicional composto, mas obtido com tempos reacionais muito inferiores aos da compostagem.

A metodologia desenvolvida para medir a estabilidade baseia-se na respirometria, que tem por base o consumo de oxigénio por parte dos microrganismos em regime dinâmico, tendo esta sido utilizada para determinar o grau de estabilidade das amostras de casca de batata antes e pós tratamento. Na fase de operacionalização desta metodologia, foram utilizados também materiais como casca de arroz, casca de ovo, aparas de relva e composto maturado. A instalação laboratorial desenvolvida consistiu num conjunto de dois reatores de 1,8 L cada, com arejamento forçado e monitorizados durante quatro dias, relativamente ao consumo de oxigénio e temperatura. Durante os ensaios realizados verificou-se reprodutibilidade de valores entre os dois reatores.

De forma a comprovar os resultados obtidos pelo método respirométrico com base no consumo de O₂, efetuaram-se também ensaios respirométricos com base na libertação de CO₂. Concluiu-se que os resultados alcançados por ambos os métodos, apresentavam coerência entre si.

O procedimento utilizado para oxidação química da matéria orgânica facilmente biodegradável, foi o reagente de *Fenton* (mistura oxidante de H₂O₂ e um catalisador de ferro). O material testado foi a casca de batata. Para avaliar a sua eficiência foram produzidos extratos aquosos antes e depois do tratamento, os quais foram analisados através de HPLC, e onde foram medidas propriedades como pH, cor e aspecto visual, carência química de oxigénio, teor de fenóis, açúcares totais e redutores. Foi ainda analisada a matriz sólida da casca de batata e casca de batata tratada através de FTIR. Todos os testes indicaram

ocorrência de oxidação química no material, à exceção da carência química de oxigênio e da quantidade de açúcares totais que se mostraram inconclusivos.

ABSTRACT

Organic solid residues may create negative environmental impacts, mainly due to their biological instability, huge quantity produced and varied nature. Until now, composting has been considered as one of the most promising technologies to treat these residues, since it is a biological method and the produced compound has practical applications as a soil amendment. However, it involves slow kinetic, and long periods of maturing are required before application.

In this scope, this study aims to develop a suitable and general methodology to measure the stability of a material to biological oxidation, independently if it was produced by biological or chemical methods. In addition, our goal was to initiate a study involving chemical oxidation of easily biodegradable organic matter (as an alternative method to composting), in order to obtain a material as stable and similar composts, but obtained much faster than in composting processes.

The tested methodology to measure stability was based on respirometry and involves microorganism oxygen consumption in dynamic regime. This method was tested to evaluate the stability degree of potato peels samples before and after treatment. In addition, materials like rice husk, eggshell, grass clippings and matured compost were also tested. The developed installation in the laboratory, consisted in a set of two reactors of 1,8 L each, with forced aeration and that operate four days for monitoring of the oxygen consumption and temperature. During the tests, reproducibility between the two reactors was found.

In order to confirm the results obtained by the respirometric method based on O₂ consumption, also respirometric tests based on CO₂ release were also tried. It was concluded that the results achieved by both methods led to similar conclusions.

The procedure used for chemical oxidation of easily biodegradable organic matter was based on *Fenton's* reagent (oxidant mixture of H₂O₂ and an iron catalyst). Potato peels were used as sample material. In order to evaluate the efficiency of the chemical stabilization, aqueous extracts were produced before and after the treatment, which were analysed through HPLC and several properties such as pH, colour, visual aspect, chemical oxygen demand, phenol content, total sugars and reducing sugars. Moreover, treated and untreated potato peels were analysed by FTIR directly in solid matrices. All the tests indicated the occurrence of chemical oxidation on the material, with the exception of chemical oxygen demand and total sugar amount, which were inconclusive.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Âmbito e motivação.....	1
1.2 – Objectivos do trabalho.....	2
1.3 – Organização do trabalho.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO.....	3
2.1 – Estabilização por via biológica.....	3
2.2 – Estabilização por via química.....	4
2.3 – Métodos de determinação do grau de estabilidade.....	5
3. ESTADO DE ARTE.....	17
4. MATERIAIS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS.....	21
4.1 – Materiais.....	21
4.2 – Caracterização dos materiais.....	21
4.3 – Teste respirométrico com base no consumo de oxigénio.....	25
4.4 – Teste respirométrico com base na libertação de dióxido de carbono.....	28
4.5 – Tratamento químico de oxidação.....	30
5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	33
5.1 – Caracterização dos materiais.....	33
5.2 – Operacionalização da metodologia para medição da estabilidade biológica.....	34
5.3 – Ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio.....	39
5.4 – Ensaio respirométrico com base na libertação de dióxido de carbono.....	45
5.5 – Avaliação do tratamento químico de oxidação.....	48
6. CONCLUSÃO E PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO.....	53
7. BIBLIOGRAFIA.....	57
ANEXOS.....	61
ANEXO A.....	63
ANEXO B.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Perfil de temperatura típico durante um processo de compostagem (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).	3
Figura 2.2 – Métodos para determinação do grau de estabilidade ao nível biológico.	6
Figura 2.3 – Limites de estabilidade respirométricos sugeridos na literatura (adaptado de Barrena <i>et al.</i> , 2011).	9
Figura 2.4 – Hidrólise do FDA em fluoresceína.	12
Figura 2.5 – Processos bióticos e abióticos envolvidos na formação e remoção da matéria orgânica durante o processo de compostagem (adaptado de Said–Pullicino <i>et al.</i> , 2007).	14
Figura 4.1 – (a) Representação esquemática; (b) Fotografia de um reator utilizado para determinação dos índices respirométricos dinâmicos.	26
Figura 4.2 – Configuração experimental para determinação dos índices respirométricos dinâmicos.	27
Figura 4.3 – Equipamento experimental para determinação dos índices respirométricos dinâmicos.	27
Figura 4.4 – Configuração experimental para determinação dos índices respirométricos estáticos.	29
Figura 5.1 – Verificação do caudal de ar inicial e após 2 h de funcionamento da bomba...	34
Figura 5.2 – Avaliação do comportamento do caudal de ar no sistema em condições típicas de funcionamento.	35
Figura 5.3 – Perfil de temperatura obtido do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigénio, utilizando um reator (R2), efetuado à casca de arroz.	36
Figura 5.4 – a) Perfis de oxigénio obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efetuados à casca de arroz; b) Perfis de temperatura obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efetuados à casca de arroz.	36
Figura 5.5 – a) Perfis de oxigénio obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efetuados à casca de ovo; b) Perfis de temperatura obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efetuados à casca de ovo.	37

Figura 5.6 – Perfil de oxigénio obtido do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efetuado às aparas de relva.	38
Figura 5.7 – a) Perfis de oxigénio obtidos do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigénio, com utilização de dois reatores em paralelo (R1 e R2), efetuado à casca de batata; b) Perfis de temperatura obtidos do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigénio, com utilização de dois reatores em paralelo (R1 e R2), efetuado à casca de batata.	38
Figura 5.8 – Monitorização do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CB: a) Perfil de oxigénio à saída do reator; b) Perfil de temperatura no interior do reator; c) Perfil do OUR.	41
Figura 5.9 – Monitorização do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CBT: a) Perfil de oxigénio à saída do reator; b) Perfil de temperatura no interior do reator; c) Perfil do OUR.	43
Figura 5.10 – Ensaio respirométricos com base na libertação de dióxido de carbono realizados para os materiais: a) CO; b) AR; c) CA; d) CM; e) CB; f) CB inoculada com CM.	46
Figura 5.11 – Ensaio respirométricos com base na libertação de dióxido de carbono realizados na CBT tratada após 7 dias e 30 dias do tratamento de oxidação química: a) CBT; b) CBT inoculada com CM; c) CBT inoculada com CB.	47
Figura 5.12 – Espectros obtidos por FTIR para as amostras de CB e CBT.	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Qualificação do grau de estabilidade pelo método de auto-aquecimento (adaptado de Brinton <i>et al.</i> , 2001).	7
Tabela 2.2 – Limites de estabilidade respirométricos sugeridos na literatura (adaptado de Barrena <i>et al.</i> , 2006).	8
Tabela 2.3 – Limites de estabilidade respirométricos sugeridos na literatura (adaptado de Barrena <i>et al.</i> , 2006) (continuação).	9
Tabela 2.4 – Qualificação do grau de estabilidade pelo método respirométrico de libertação de CO ₂ (adaptado de Wood <i>et al.</i> , 2009).	10
Tabela 3.1 – Metodologias para avaliar o grau de estabilidade através de testes respirométricos.	17
Tabela 3.2 – Metodologias para avaliar o grau de estabilidade através de testes respirométricos (continuação).	18
Tabela 3.3 – Metodologias para avaliar o grau de estabilidade através de testes respirométricos (continuação).	19
Tabela 5.1 – Caracterização dos materiais utilizados no presente estudo.	33
Tabela 5.2 – Condições operatórias dos ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio nos reatores R1 e R2 para a CB.	39
Tabela 5.3 – Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados à CB, utilizando os reatores R1 e R2.	42
Tabela 5.4 – Condições operatórias do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio nos reatores R1 e R2 para a CBT.	42
Tabela 5.5 – Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados à CBT, utilizando os reatores R1 e R2.	44
Tabela 5.6 – Avaliação do tratamento químico de oxidação, com base no extrato aquoso.	48
Tabela 5.7 – Análise de HPLC realizada aos extratos das amostras de CB e CBT.	50
Tabela A.1 – Principais gamas de absorção em infravermelho utilizadas na técnica FTIR.....	63

LISTA DE ACRÓNIMOS

- AcR – Açúcares redutores
- AcT – Açúcares totais
- AR – Aparas de relva
- AT – *Cumulative oxygen consumption* (consumo cumulativo de oxigénio)
- CM – Composto maturado
- CA – Casca de arroz
- CB – Casca de batata
- CBT – Casca de batata tratada
- CO – Casca de ovo
- CQO – Carência química de oxigénio
- DM – *Dry matter* (fração de matéria seca)
- DRI – *Dynamic respiration index* (índice respirométrico dinâmico)
- DSC – *Differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varrimento)
- FDA – *Fluorescein diacetate* (diacetato de fluoresceína)
- FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*)
- HPLC – *High-performance liquid chromatography* (cromatografia líquida de alta eficiência)
- IR – *Infrared* (infravermelho)
- OD₂₀ – *Oxygen demand over 20 h of test* (carência de oxigénio acumulada em 20 h)
- OUR – *Oxygen uptake rate* (taxa de consumo de oxigénio)
- RI – *Respirometric index* (índice respirométrico)
- SOUR – *Specific oxygen uptake rate* (taxa de consumo de oxigénio específica)
- SRI – *Static respiration index* (índice respirométrico estático)
- TG – *Thermogravimetry* (termogravimetria)
- TPh – *Total phenolic content* (teor de fenóis total)
- UAF – *Unit air flowrate* (caudal de ar por unidade de sólidos voláteis)
- UV – *Ultraviolet* (ultra violeta)
- UV-Vis – *Ultraviolet-visible* (ultra violeta – visível)
- VS – *Volatile solids* (sólidos voláteis)
- WEOC – *Water-extractable organic carbon* (carbono orgânico extratável em água)
- WEOM – *Water-extractable organic matter* (matéria orgânica extratável em água)
- WHC – *Water holding capacity* (capacidade de retenção de água)

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Âmbito e motivação

Nos últimos anos, a gestão, tratamento e eliminação de resíduos sólidos orgânicos, aliado às quantidades crescentes de resíduos sólidos orgânicos com diferentes proveniências, tornou-se um problema a nível mundial. Do ponto de vista prático, económico e ambiental, a reciclagem e o tratamento de resíduos sólidos é a forma mais sustentável de gerir estes materiais (Barrena *et al.*, 2007). Entre as tecnologias disponíveis para os resíduos sólidos (tratamento mecânico-biológico, aterro sanitário, incineração e compostagem) a compostagem apresenta-se como uma das opções mais promissoras e economicamente viável, uma vez que o composto produzido tem aplicabilidade prática, como corretivo de solos (Gae *et al.*, 2004; Beneduci *et al.*, 2012).

A compostagem é uma tecnologia, que permite tratar múltiplos resíduos/sub-produtos de origem agroindustrial, cuja instabilidade biológica pode ser causadora de problemas ambientais relacionados com o crescimento e proliferação de agentes patogénicos, emissões de gases e/ou líquidos com mau odor ou substâncias de elevada toxicidade que podem acabar por contaminar também os solos. Por outro lado, este processo pode ser entendido como um método de reciclagem de resíduos sólidos orgânicos em corretor de solos, os quais devem ter um elevado grau de estabilidade. Neste âmbito, o conceito de estabilidade pode ser entendido como a taxa ou grau de decomposição da matéria orgânica, expressa como uma função da atividade microbiana e avaliada por meio de medições respirométricas e/ou do estudo das transformações nas características químicas do composto (Said-Pullicino *et al.*, 2007).

Assim, tendo em vista os perigos associados à instabilidade de resíduos sólidos orgânicos, pretende desenvolver-se uma metodologia adequada para medir a estabilidade, seja esta obtida por via biológica ou química.

O método mais utilizado para estabilizar materiais orgânicos é a compostagem, a qual tem a desvantagem de envolver cinéticas lentas de transformação da matéria orgânica, sendo necessário meses de maturação até se poder utilizar o composto final, sem efeitos adversos para o solo e/ou plantas. Com este trabalho pretende ainda desenvolver-se um procedimento que conduza à oxidação química da matéria orgânica facilmente biodegradável, com tempos reacionais inferiores aos da compostagem, de modo a obter um produto com elevado grau de estabilidade biológica e que possa de igual modo ser utilizado como corretivo de solos.

Introdução

Importa salientar que o desenvolvimento da tecnologia proposta pode ser muito versátil, abrindo múltiplas vias que podem ter um impacto económico, ambiental e social importante, designadamente no tratamento de resíduos tóxicos, resíduos farmacêuticos e na remediação de solos contaminados (com pesticidas, herbicidas, nitratos, etc.).

1.2 – Objectivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho é estabelecer uma metodologia capaz de avaliar o grau de estabilidade biológica de materiais sólidos de diversas proveniências, como por exemplo, resíduos industriais (casca de ovo, casca de batata e casca de arroz), resíduos agrícolas (aparas de relva) e materiais tratados (composto e casca de batata tratada quimicamente). Adicionalmente, pretende-se testar a oxidação química da matéria orgânica facilmente biodegradável, de modo a obter um material estável e similar a um composto tipo proveniente de um processo de compostagem.

1.3 – Organização do trabalho

Este trabalho encontra-se dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo, indica-se o âmbito e motivação do trabalho, os objectivos e a organização do mesmo. O segundo capítulo é constituído por um resumo do processo de estabilização por via biológica, do processo de estabilização por via química e uma breve abordagem dos diversos métodos utilizados na determinação da estabilidade biológica. O terceiro capítulo, refere-se ao estado de arte, onde é indicado um resumo da informação encontrada na literatura científica, relacionado com as metodologias desenvolvidas neste estudo. No quarto capítulo, são indicadas as metodologias experimentais e descrito os procedimentos utilizados neste trabalho. O quinto capítulo consta da discussão dos resultados obtidos durante este estudo. Finalmente, no sexto capítulo são resumidas as principais conclusões e as propostas para trabalho futuro.

Neste trabalho foram utilizados alguns materiais já estudados num projeto mais amplo e relacionado com a “valorização de casca de ovo por processos de compostagem”. Assim, alguns resultados aqui reportados foram obtidos em conjunto pela equipa desse projeto.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO

2.1 – Estabilização por via biológica

Entre as tecnologias disponíveis para tratamento de resíduos sólidos orgânicos a compostagem é uma das mais interessantes ambiental e economicamente, e por isso um dos métodos mais utilizados (Gae *et al.*, 2004).

A compostagem é um processo biotecnológico de reciclagem e/ou valorização dos resíduos orgânicos, pelo qual diferentes comunidades de microrganismos decompõem matéria orgânica em moléculas simples, tais como dióxido de carbono e água, restando no final compostos orgânicos mais complexos, tais como ácidos húmicos e fúlvicos (Barrena *et al.*, 2006). Este processo utiliza oxigénio atmosférico em condições controladas em relação a diversos parâmetros, designadamente em relação à temperatura, pH, humidade e tamanho das partículas. Deste modo, é possível influenciar a disponibilidade química e física dos nutrientes ao ataque dos microrganismos, para produzir um produto final de valor acrescentado, usualmente designado composto. Este material deve ser estável do ponto de vista ambiental, higienizado devido às gamas de temperaturas termofílicas atingidas no processo e possível de ser utilizado como corretivo de solos.

No processo descontinuo de compostagem são geralmente bem evidenciadas três fases distintas ao nível do perfil de temperaturas, tal como se representa na Figura 2.1.

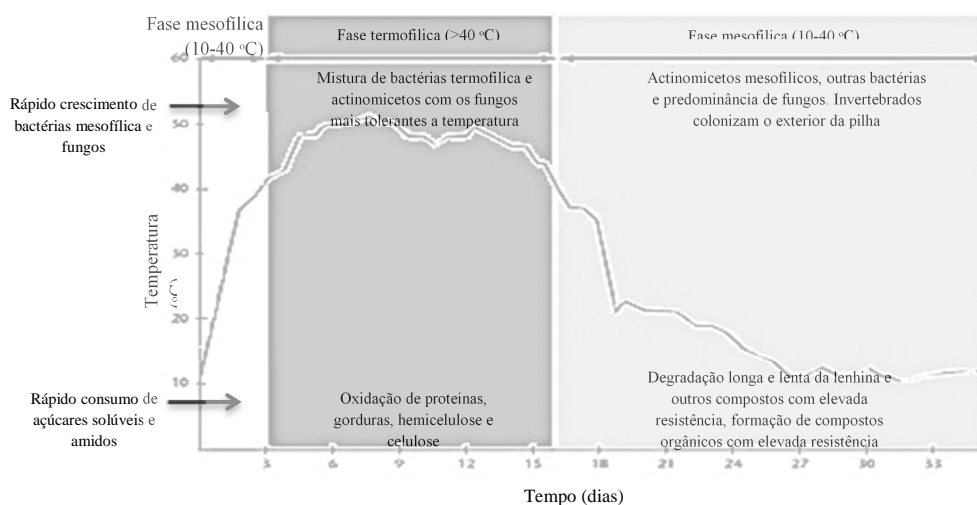


Figura 2.1 – Perfil de temperatura típico durante um processo de compostagem (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997)

O processo de compostagem tem início com a oxidação rápida dos compostos

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

facilmente biodegradáveis, açúcares e proteínas, por parte dos microrganismos mesofílicos. Esta etapa denomina-se fase mesofílica e caracteriza-se por um aumento de temperatura proveniente das reações de oxidação exotérmicas de origem biológica.

Quando a temperatura excede os 40 °C, os microrganismos mesofílicos dão lugar a microrganismos termofílicos, que serão responsáveis pelo aumento da temperatura até à gama de 55-75 °C. Esta gama de temperatura promoverá a eliminação de microrganismos patogénicos, ervas daninhas e larvas, higienizando o produto final. A fase termofílica é caracterizada pela degradação de macromoléculas como proteínas, gorduras e hidratos de carbono complexos.

A progressiva mineralização da matéria orgânica biodegradável acaba por conduzir a uma diminuição na temperatura, dando origem, de novo, a microrganismos mesofílicos que promovem a fase de maturação do composto. Nesta fase, mesmo havendo continuidade nas reações que estabilizam a matéria orgânica, garantindo uma boa qualidade do produto final, o calor liberta-se a uma taxa reduzida quando comparada com a taxa de calor libertado pela mistura e voltam a observar-se temperaturas que rondam a ambiente (Trautmann e Krasny, 1997).

Apesar de ser um dos processos mais interessantes e economicamente viáveis, a reciclagem de resíduos orgânicos pode ser um processo inconveniente devido ao mau odor, principalmente durante a fase mesofílica inicial. Contudo, o problema mais limitante para a exploração plena desta tecnologia, é a lentidão intrínseca ao processo de biodegradação, o qual se prolonga por vários meses (Beneduci *et al.*, 2012).

2.2 – Estabilização por via química

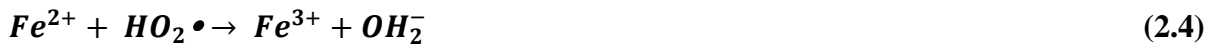
Em alternativa à estabilização por via biológica, podem utilizar-se processos de oxidação química, como por exemplo o tratamento de *Fenton*. Este tratamento tem sido utilizado para a degradação total ou parcial de contaminantes em produtos menos prejudiciais, ou na redução das cadeias dos compostos não biodegradáveis, para tornar possível um posterior tratamento biológico (anaeróbios ou aeróbios). Sendo uma tecnologia pouco exigente a nível de condições de pressão e temperatura (ambiente), é de fácil implementação tanto ao nível laboratorial como industrial (Martins e Quinta-Ferreira, 2009).

O processo de *Fenton* é um dos mais utilizados no tratamento de águas residuais, designadamente na decomposição dos compostos orgânicos em água e dióxido de carbono. O reagente de *Fenton* é uma mistura de peróxido de hidrogénio e iões de Fe^{2+} , de modo a

promover a reação (2.1). Na prática, pretende-se induzir a formação de radicais hidroxilo, geralmente em meio ácido, os quais têm um poder fortemente oxidante.



Contudo, podem ocorrer diversas reações secundárias, equações 2.2 a 2.6, que dão origem ao efeito *scavenger*. Este efeito é definido como um abaixamento do potencial de oxidação dos radicais formados, o que conseqüentemente incita a menores eficiências do processo. Este fenómeno sucede não só porque os radicais hidroxilo dão origem a radicais com poder de oxidação inferiores, mas também porque há consumo de Fe^{2+} e H_2O_2 necessário à reação principal (Herney-Ramirez *et al.*, 2008).



O tratamento de *Fenton* tem como principais desvantagens, o facto de poder requerer pH ácidos e as elevadas quantidade de lamas ferrosas produzidas, levando a um aumento de custos de laboração devido ao tratamento destes sub-produtos de reação.

2.3 – Métodos de determinação do grau de estabilidade

As metodologias que permitem avaliar o grau de estabilidade de um composto são muito diversificadas e na literatura encontra-se referência aos métodos referidos na Figura 2.2.

Métodos como o teste de *Dewar*, testes respirométricos estáticos ou Solvita® são geralmente utilizados para obtenção de resultados de forma fácil e económica. No entanto, nenhuma das técnicas até agora sugeridas fornece informação suficiente por si só, não havendo opções óptimas e como tal, devem ser realizados testes complementares para validação do grau de estabilidade do material em estudo (Fernandez *et al.*, 2012).

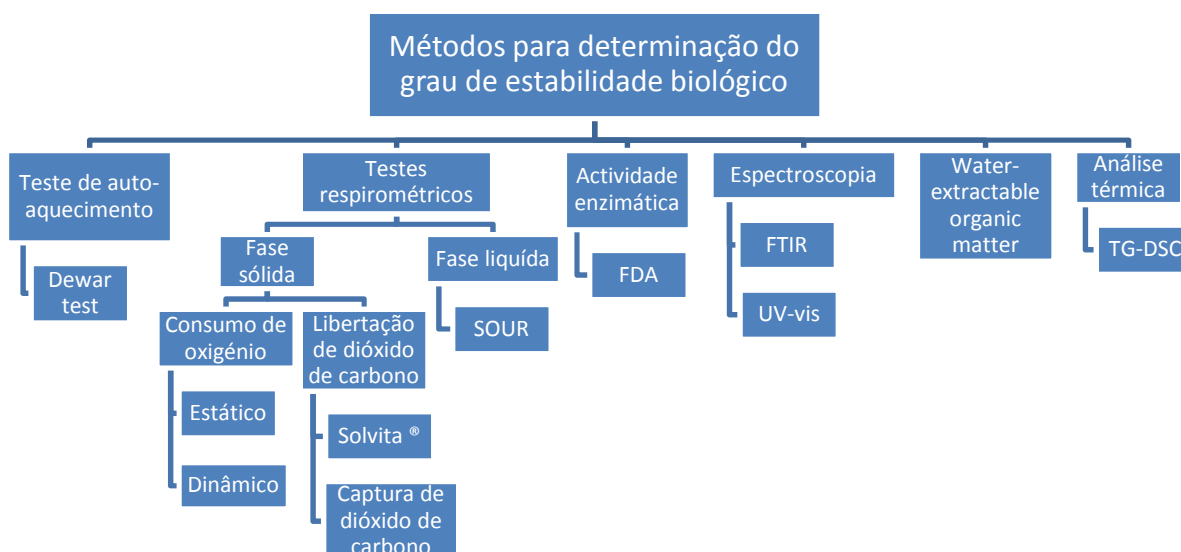


Figura 2.2 – Métodos para determinação do grau de estabilidade ao nível biológico.

No presente estudo foram utilizados dois métodos para avaliar o grau de estabilidade: teste respirométrico de consumo de oxigénio em regime dinâmico e teste respirométrico baseado na libertação de dióxido de carbono, uma vez que estes são descritos na literatura como sendo mais fiáveis (Wichuk e McCartney, 2010).

• Teste de auto-aquecimento

Este tipo de teste tem por base a avaliação do calor libertado por parte dos microrganismos durante o processo de degradação da matéria orgânica. Desta forma, procede-se à monitorização da temperatura observada no material em análise e colocado num vaso de *Dewar* (vaso hermético), durante 2-9 dias. Assim, de acordo com a elevação de temperatura atingida durante o período de controlo, ΔT , é possível categorizar o material em cinco classes de estabilidade, Tabela 2.1 (Brinton *et al.*, 2001).

Este teste é tido como uma boa opção para estimar a estabilidade biológica de um material, uma vez que mede indiretamente a atividade respirométrica através do calor libertado (Koenig e Bari, 2000). Todavia, é importante referir que este teste pode apresentar alguns resultados erróneos quando a humidade da amostra é baixa, ou se ocorrer respiração de microrganismos anaeróbios (Brinton, 2000).

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

Tabela 2.1 – Qualificação do grau de estabilidade pelo método de auto-aquecimento (adaptado de Brinton *et al.*, 2001).

ΔT acima de T_{amb} (°C)	Classe	Descrição	Categoria
0 – 10	V	Muito estável; Composto maturado	Composto final
10 – 20	IV	Moderadamente estável; Em fase de maturação	
20 – 30	III	Material em decomposição; Composto ativo	Composto ativo
30 – 40	II	Não maturado, novo e composto muito ativo	
> 40	I	Matéria-prima; Fresco	Composto fresco

- **Teste respirométrico com base no consumo de oxigénio**

O consumo de oxigénio, sendo uma variável que está diretamente relacionada com a atividade microbiana, é um dos parâmetros mais aceites por parte da comunidade científica para a medição do grau de estabilidade (Wichuk e McCartney, 2010).

Para este tipo de teste podem considerar-se dois regimes. Por um lado, é possível utilizar testes estáticos, onde é estimada a atividade microbiana de forma *off-line* e sem fornecimento contínuo de oxigénio. Por outro lado, e ao contrário dos testes anteriores, os métodos em regime dinâmico permitem determinar a atividade microbiana com base numa leitura *on-line*, na presença de uma corrente contínua de oxigénio, evitando que este se torne um elemento limitante da reação (Adani *et al.*, 2004).

Usualmente, os resultados dos testes respirométricos estáticos, são expressos através de um índice SRI (*Static Respiration Index*) ou simplesmente RI (*Respirometric Index*). Este parâmetro pode ser definido como sendo o oxigénio consumido e medido por um eléctrodo em contacto com a atmosfera livre da biomassa num reator fechado e sem arejamento, determinado pela equação (2.7).

$$SRI = \frac{V \cdot P \cdot 32 \cdot s \cdot 60}{R \cdot T \cdot M \cdot DM \cdot VS} \quad (2.7)$$

onde SRI é expresso em g O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹; V é o volume de ar dentro do reator (L); P é a pressão atmosférica (atm); 32 é o peso molecular do oxigénio (g mol⁻¹ O₂); s é o declive do consumo de O₂ por unidade de tempo (mol O₂ mol⁻¹ min⁻¹); 60 é o factor de conversão de minutos para horas; R é a constante de gases perfeitos (0,08206 L atm mol⁻¹ K⁻¹); T é a temperatura (K); M é a massa da amostra utilizada no teste em base húmida (kg); DM é fracção de matéria seca da amostra utilizada no teste (kg DM kg⁻¹); VS é a fracção de matéria orgânica (sólidos voláteis) da amostra utilizada no teste em base seca (kg VS kg DM⁻¹).

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

No âmbito dos testes dinâmicos pode definir-se o *Dynamic Respiration Index* (DRI), vulgarmente também designado por *Oxygen Uptake Rate* (OUR). Este consiste na taxa de oxigénio consumido pelos microrganismos numa dada massa de sólidos e para o período de tempo de maior atividade. A equação (2.8) permite determinar este valor, do DRI ou OUR:

$$OUR = \frac{F \cdot (O_{2\text{ in}} - O_{2\text{ out}})}{M \cdot 100} \cdot \frac{P \cdot 32 \cdot 60}{R \cdot T \cdot DM \cdot VS} \quad (2.8)$$

onde OUR é expresso em g O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹; F é o caudal de ar de entrada no reator (L min⁻¹); O_{2in} é a percentagem de oxigénio no ar à entrada do reator (% mol O₂ mol⁻¹); O_{2out} é a percentagem de oxigénio no ar à saída do reator (% mol O₂ mol⁻¹).

É também frequente a utilização do parâmetro consumo cumulativo de oxigénio (AT), ou seja, o oxigénio consumido ao longo do tempo. Este parâmetro é determinado pelo cálculo do integral do OUR instantâneo num dado tempo de monitorização de oxigénio (área abaixo da curva de monitorização) e pela equação (2.9).

$$AT_n = \int_t^{t+n} OUR_t \cdot dt \quad (2.9)$$

onde AT_n é o consumo cumulativo de oxigénio ao fim de n tempo (g O₂ kg VS⁻¹); t é o instante inicial da análise; n é a gama de tempo da análise do AT_n; OUR_t é a taxa de consumo de oxigénio instantânea no momento t (g O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹).

Na literatura podem encontrar-se diferentes limites para qualificar o grau de estabilidade/não estabilidade de compostos, Tabelas 2.2 e 2.3. Contudo, alguns autores fazem referência a uma possível divisão da estabilidade de compostos em alta, moderada ou baixa biodegradabilidade, como mostra a Figura 2.3.

Tabela 2.2 – Limites de estabilidade sugeridos na literatura (adaptado de Barrena *et al.*, 2006).

Índice respirométrico estático (SRI)	
0,5 mg O ₂ g ⁻¹ VS h ⁻¹	US Department of Agriculture and US Composting Council 2001; Iannotti <i>et al.</i> 1993
3 mg O ₂ g ⁻¹ VS day ⁻¹	US Department of Agriculture and US Composting Council 2001
0,6 mg O ₂ g ⁻¹ VS h ⁻¹	Italia (Regione Veneto, I)
5 mg O ₂ g ⁻¹ TS ^{**} 96 h ⁻¹	Sapromat, Austrian and German indicator (AT4)
10 mg O ₂ g ⁻¹ TS ^{**}	AT4 (European Union 2001)

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

Tabela 2.3 – Limites de estabilidade sugeridos na literatura (adaptado de Barrena *et al.*, 2006) (continuação).

Índice respirométrico dinâmico (DRI)	
0,5 mg O ₂ g ⁻¹ VS h ⁻¹	Italy (Regione Lombardia)
1 mg O ₂ g ⁻¹ VS h ⁻¹	DRI (European Union 2001)
57190 mg O ₂ kg ⁻¹ VS 96 h ⁻¹ (média estabilidade biológica)	AT ₄ (Adani <i>et al.</i> , 2004)
28950 mg O ₂ kg ⁻¹ VS 96 h ⁻¹ (alta estabilidade biológica)	AT ₄ (Adani <i>et al.</i> , 2004)
35-50 mg O ₂ g ⁻¹ VS 96 h ⁻¹	ASTM* 1996

*ASTM – American Society for Testing and Materials; **TS – total solids (sólidos totais).

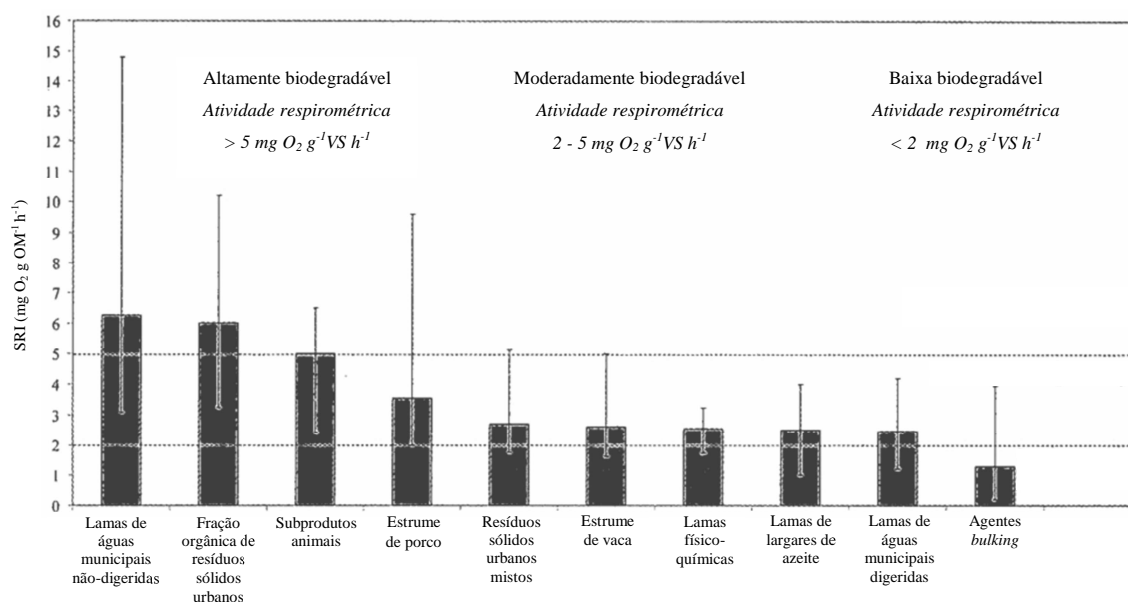


Figura 2.3 – Limites de estabilidade respirométricos sugeridos na literatura (adaptado de Barrena *et al.*, 2011).

- **Teste respirométrico com base na liberação de dióxido de carbono**

A produção de dióxido de carbono também está relacionada com a atividade microbiana, dado que é um dos produtos resultantes da mineralização da matéria orgânica. Porém, os processos baseados na medição de liberação de CO₂ têm alguma incerteza associada, devido à dúvida em relação à origem do CO₂, que pode ser a respiração aeróbia ou anaeróbia (Adani *et al.*, 2001).

Dentro deste grupo de testes, existem duas variantes mais utilizadas. Por um lado, o teste comercial Solvita®, mais usado no ambiente industrial. Por outro, o método de captura de dióxido de carbono mais realizado no meio acadêmico. Este último referido, por ser barato e de fácil utilização, foi também aplicado neste estudo.

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

Este teste baseia-se na captura de CO₂, proveniente da respiração microbiana, que reage com uma solução de NaOH, formando carbonato de sódio e água (equação 2.10). Os carbonatos são então precipitados utilizando uma solução de cloreto de bário em excesso (equação 2.11), evitando assim consumo de HCl durante a titulação. Na prática, a solução resultante será titulada com HCl, de forma a quantificar o NaOH que não reagiu (equação 2.12).



Uma vez encontrado o volume de HCl gasto para titular a solução, é possível quantificar o CO₂ produzido (equação 2.13) e posteriormente classificar o grau de estabilidade da amostra em estudo (Tabela 2.4).

$$\text{CO}_2 \cdot C_{\text{amostra}} = \left(\frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH real}}}{1000} - \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl real}}}{1000} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot 12000 - \text{CO}_2 \cdot C_{\text{Branco}} \quad (2.13)$$

onde CO₂·C_{amostra} é a massa de carbono libertado na forma de CO₂ (mg); V_{NaOH} é o volume de solução de NaOH colocado inicialmente no frasco (mL); C_{NaOH real} é a concentração da solução de NaOH (mol/L); V_{HCl} é o volume de solução de HCl utilizado na titulação (mL); C_{HCl real} é a concentração da solução de HCl (mol/L); 1000 é o factor de conversão de mililitro para litro; 1/2 é a correção estequiométrica de acordo coma equação (2.10); 12000 é o peso molecular do carbono (mg/mol); CO₂·C_{Branco} é a massa de carbono libertado na forma de CO₂ no ensaio branco (mg).

Tabela 2.4 – Qualificação do grau de estabilidade pelo método respirométrico de libertação de CO₂ (adaptado de Wood *et al.*, 2009).

Produção CO ₂ (mg CO ₂ -g ⁻¹ C)	Taxa Respirométrica	Estado do Material
<5	Muito lenta	Muito estável
5 – 16	Moderadamente lenta	Estável
16 – 32	Moderada	Instável
> 32	Elevada	Muito instável

Para determinar os valores de carbono libertado é importante conhecer com rigor a concentração das soluções de NaOH e de HCl. Para tal, é fundamental efetuar uma aferição a

cada uma das soluções, o mais próximo possível da data da sua utilização, de forma a obter-se a concentração real das soluções.

- **Teste respirométrico de consumo de oxigénio em fase líquida**

Com o objectivo de tentar ultrapassar o efeito limitante do fornecimento de O₂, foi desenvolvido um teste onde a medição de oxigénio é realizada em matriz aquosa, uma vez que a barreira gás-líquido para a difusão do oxigénio é reduzida.

Ao realizar um teste respirométrico de consumo de oxigénio em fase líquida, podem geralmente determinar-se dois índices principais, o *Specific oxygen uptake rate* (SOUR) e a carência de oxigénio acumulada em 20 h (OD₂₀). O primeiro parâmetro é determinado através da medição das variações da concentração de O₂, por meio de uma sonda de O₂ dissolvido, num extrato obtido a partir da amostra sólida, o qual deve estar em condições óptimas para ocorrer atividade microbiana. O parâmetro OD₂₀ é determinado através do integral da curva de SOUR ao longo das 20 h iniciais da análise (Said-Pullicino *et al.*, 2007).

Assim, quando os dados recolhidos no ensaio são representados num gráfico consumo de oxigénio (mg O₂ g⁻¹ VS h⁻¹) vs tempo (h), deve observar-se um máximo, o qual correspondendo ao valor de SOUR, determinado pela equação (2.14). A área abaixo da curva do gráfico determinada pela equação (2.15), corresponde ao OD₂₀.

$$SOUR = \frac{60 \cdot |S|_{max} \cdot V_{susp}}{m \cdot DM \cdot VS} \quad (2.14)$$

onde SOUR é expresso em mg O₂ g⁻¹ VS h⁻¹; |S|_{max} é o declive absoluto máximo (mg O₂ L⁻¹ min⁻¹); V_{susp} é o volume da suspensão (L); m é a massa da amostra em base húmida utilizada no teste (g).

$$OD_{20} = \frac{60 \cdot V_{susp}}{m \cdot DM \cdot VS} \cdot \int_{t=0}^{20} |S|_t \cdot dt \quad (2.15)$$

onde OD₂₀ é calculado em mg O₂ g⁻¹ VS; |S|_t é a taxa de consumo de oxigénio no tempo *t* (mg O₂ L⁻¹ min⁻¹).

Este parâmetro, não deve ser utilizado diretamente para determinar grau de estabilidade de um material, necessitando de maior investigação, uma vez que a variedade de matéria orgânica abrangida por este tipo de teste é vasta e conseqüentemente a solubilidade da mesma varia, influenciando os resultados (Adani *et al.*, 2003). Desta forma, um teste em meio aquoso torna-

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

se muito incerto de material para material. Contudo, de acordo com Lasaridi & Stentiford (1998) é habitual admitir que o valor de $1 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ VS h}^{-1}$ é o limite para considerar um material estável ou não estável.

• Medição da Atividade Enzimática

A medição da atividade enzimática também pode ser utilizada para determinar a estabilidade de um material, uma vez que a presença de enzimas está correlacionada com a degradação da matéria orgânica. Dado ao elevado número de enzimas existentes, torna-se necessário escolher aquelas que permitam uma melhor avaliação do grau de estabilidade.

Assim, optou-se pelo método de hidrólise do diacetato de fluoresceína (FDA), reconhecido por muitos autores como adequado para a medição da atividade microbiana total e utilizado num alargado número de amostras, pois a capacidade de hidrolisar o FDA é comum à maioria dos decompositores, bactérias e fungos.

O FDA é um composto incolor que pode ser hidrolisado por variadas enzimas, tais como as proteases, lípases e esterases, levando à libertação de um produto final colorido, a fluoresceína (Figura 2.4). Este produto final absorve fortemente radiação no comprimento de onda visível (490 nm) e é quantificável por espectrofotometria UV/Vis (Adam e Duncan, 2001).

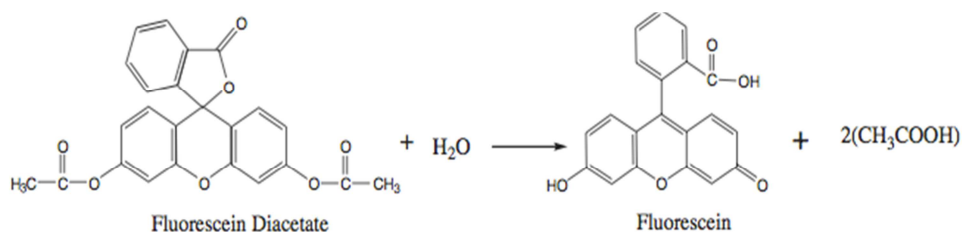


Figura 2.4 – Hidrólise do FDA em fluoresceína.

Este método tem como vantagens a sua simplicidade, rapidez e apresenta uma boa sensibilidade, mas ainda assim um pouco menor do que os testes de medição da evolução de CO₂-C (Ntougias *et al.*, 2006). No entanto, apesar de não ter sido encontrada na literatura informação sobre quais os limites de qualificação para o grau de estabilidade a considerar, este método exibe uma boa correlação com os testes respirométricos (Schnürer e Rosswall, 1982).

- **Espectroscopia**

Os métodos que envolvem a espectroscopia são bastante utilizados para caracterização das estruturas químicas existente numa dada amostra e desta forma, é possível determinar indiretamente o grau de estabilidade. Estes métodos baseiam-se no fornecimento de energia com um comprimento de onda específico, o qual afeta as ligações (caso do espectro IR) ou as transições electrónicas (caso do espectro UV-vis).

Para a espectroscopia FTIR (*Fourier transform infrared*) permite obter um espectro de absorção, emissão, fotocondutividade ou dispersão de *Raman*, a partir dos movimentos vibracionais (estiramento e deformação). Assim, de entre as diversas gamas existentes (Anexo A), na literatura é sugerida a interpretação das razões de correlação dos picos de intensidade (2920/1640 e 2850/1640) para quantificação do grau de estabilidade. Este indicador é usado, por um lado porque ocorre um decréscimo da intensidade do pico relativo às ligações metileno-alifáticas (2920 e 2850 cm^{-1}) e por outro lado, um aumento das substâncias aromáticas e polissacarídeos (1640 cm^{-1}), ambas coincidentes com o processo de estabilização da matéria orgânica (Fernandez *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2011).

Para a espectroscopia por UV-vis (200-800nm), é criado um espectro de absorção baseado na energia utilizada, para que ocorram transições electrónicas dos electrões do estado fundamental a um estado de energia maior. Desta forma, é sugerido na literatura que o grau de aromaticidade e o peso molecular da matéria orgânica, é eficazmente quantificado por medição da absorvância dentro da gama do espectro UV (250-280 nm). Em particular, quando se utiliza um comprimento de onda de 254 nm, é possível obter informação acerca das estruturas aromáticas da matéria orgânica (He *et al.*, 2011).

- **Water-extractable Organic Matter**

A análise de matéria orgânica extratável (*Water-extractable Organic Matter – WEOM*) também pode ser utilizada para medir o grau de estabilização de um material. Este método baseia-se no facto de a matéria orgânica dissolvida representar a fracção mais biodegradável e de ser expectável que a quantidade de carbono orgânico solúvel diminua ao logo do tempo de compostagem (Said-Pullicino *et al.*, 2007).

Para fazer este ensaio, efetua-se uma extração da matriz sólida em análise e remove-se a fracção de carbono inorgânico através da acidificação da amostra (Gigliotti *et al.*, 2002). Após estes dois passos, a fracção de carbono orgânica é então tratada de forma a obter a fracção hidrofílica e a hidrofóbica. A fracção de matéria orgânica que tem afinidade com a

Fundamentos teóricos do processo de estabilização

água estará mais acessível à decomposição, matéria facilmente biodegradável, por parte dos microrganismos, tal como mostra o Figura 2.5.

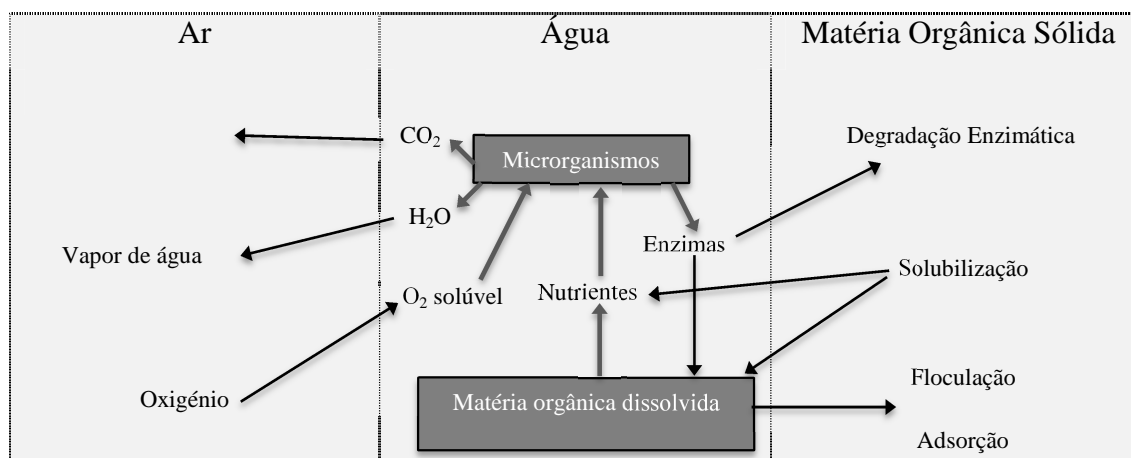


Figura 2.5 – Processos bióticos e abióticos envolvidos na formação e remoção da matéria orgânica durante o processo de compostagem (adaptado de Said-Pullicino et al., 2007).

Ao longo do tempo de compostagem, a concentração de WEOC (*water-extractable organic carbon*) varia consoante a solubilização de compostos de baixo peso molecular solúveis em água (aumento do WEOC), e a mineralização dos compostos orgânicos solúveis em água que formam substâncias orgânicas de baixa solubilidade que tendem a flocular (diminuição do WEOC) (Said-Pullicino *et al.*, 2007).

Assim a razão *WEOC* entre hidrofóbica/*WEOC* hidrofílica pode indicar a estabilidade de um composto, uma vez que depende da fracção hidrofílica (responsável principal pela não-estabilidade de um composto) e também porque esta razão é representativa dos fenómenos que ocorrem na degradação da matéria orgânica.

- **Análise térmica**

As técnicas de análise térmica, como a termogravimetria (TG) e a *differential scanning calorimetry* (DSC), permitem conhecer propriedades físicas e químicas dos materiais, bem como dos produtos de reação, ao longo do tempo ou da temperatura, quando a temperatura da amostra é submetida a condições específicas e controladas.

Estas técnicas são de simples e rápida utilização, as análises são pouco dispendiosas e permitem utilizar amostras sólidas, evitando assim extrações químicas. Todavia, apesar de ser necessário maior conhecimento sobre a aplicabilidade da técnica a avaliar a estabilidade, este tipo de análise é tido como promissor na caracterização da evolução da matéria orgânica ao

longo do processo de biodegradação e conseqüentemente, na qualificação do grau de estabilidade (Fernandez *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2011).

A termogravimetria permite avaliar a variação da massa de uma amostra, resultante das transformações químicas, à medida que a temperatura varia. Na literatura, podemos encontrar explicação para os diversos termogramas que podem surgir na análise. Por exemplo, o comportamento observado na gama de temperaturas entre os 200 – 600 °C é frequentemente correlacionado com a decomposição da matéria orgânica, onde a variação a 295 °C está relacionada com a degradação da matéria facilmente biodegradável e a gama entre 400 – 600 °C com a dissociação e decomposição de compostos aromáticos e de estruturas com alto peso molecular. Por fim, a gama de temperaturas entre os 650 – 750 °C, gama onde ocorre a maior perda de massa quando comparada com os restantes picos, é atribuída à decomposição térmica dos carbonatos. Na literatura é sugerida a utilização da razão da perda de massa observada a 295 °C e na gama 400 – 600 °C para avaliar a estabilidade biológica da amostra (Wu *et al.*, 2011).

A técnica DSC avalia as variações energéticas durante os processos físicos e químicos da amostra, devido à variação da temperatura aplicada. Durante esta análise é habitual observar libertação de calor na gama de temperaturas entre 210 – 350 °C, a qual está associada à combustão de hidratos de carbono, e que diminuirá à medida que o composto se torna mais estável. Quando sujeito à gama de temperaturas entre 400 – 540 °C, indica a degradação de estruturas aromáticas, que em geral, aumentam com a estabilidade do composto.

3. ESTADO DE ARTE

Na realização deste trabalho foi necessário apurar quais as melhores metodologias para avaliar o grau de estabilidade dos materiais a estudar. Neste contexto foram selecionadas duas metodologias possíveis:

- i) Teste respirométrico com base no consumo de oxigénio em regime dinâmico;
- ii) Teste respirométrico com base na libertação e captura de dióxido de carbono.

Nas Tabelas 3.1 a 3.3 são indicados objetivos, parâmetros e conclusões retirados da literatura para fundamentar a seleção destas metodologias.

Tabela 3.1 – Metodologias para avaliar o grau de estabilidade através de testes respirométricos.

Ref.	Objetivos	Parâmetros quantificados	Conclusões
Scaglia <i>et al.</i> , 2000	Determinar a estabilidade biológica em diversos materiais por meio de medição dos parâmetros OUR e SRI.	OUR; SRI.	Os resultados mostram que os valores de OUR são, por norma, o dobro dos valores de SRI. Assim, o SRI subestima o consumo de oxigénio real. O OUR provou ser o método mais sensível e define um composto estável para valores inferiores a 1000 mg O ₂ kgVS ⁻¹ h ⁻¹ . A temperatura da biomassa pode ser utilizada como um parâmetro adicional para definir o grau de estabilidade biológica de um composto.
Adani <i>et al.</i> , 2001	Propor de um novo equipamento e método científico para determinação da estabilidade biológica por medição do OUR.	Temperatura em vários locais; Concentração de oxigénio e dióxido de carbono; caudal de ar; OUR.	O método evita os problemas relacionados com a transferência de oxigénio, que ocorrem em condições estáticas, quando são utilizadas grandes quantidades de amostra. Os dados obtidos por este método são confirmados com fundamentos teóricos.
Adani <i>et al.</i> , 2003	Determinar a estabilidade biológica com três métodos respirométricos em diferentes matrizes orgânicas.	OUR; SRI; SOUR; OD ₂₀ ; Matéria orgânica hidrofóbica e hidrofílica.	Os índices OUR, SRI e SOUR podem descrever a tendência da estabilidade biológica e mostram uma boa correlação entre si.
Brewer e Sullivan, 2003	Avaliar da estabilidade e maturidade de compostos recorrendo a vários métodos. Avaliar o efeito do arejamento forçado na qualidade de um composto.	CO ₂ por três vias; Auto-aquecimento; Fitotoxicidade; Odor e cor;	Os ensaios respirométricos usados revelaram-se promissores para futuros testes. Todos os ensaios respirométricos identificaram uma grande atividade respirométrica na fase ativa da compostagem e períodos relativamente estáveis na fase de maturação.
Adani <i>et al.</i> , 2004	Validar o método experimental de medição de OUR e proposta de um limite de estabilidade biológica.	Determinação do OUR para vários tempos.	O método resulta melhor com maiores quantidades de amostra em relação a outros métodos. Boa correlação metodologia/modelo. São sugeridos valores de OUR, calculados nas 24 h mais ativas, de 1000 e de 500 mg de O ₂ KgVS ⁻¹ h ⁻¹ ou 57190 e 28950 mg de O ₂ KgVS ⁻¹ h ⁻¹ para compostos frescos (média estabilidade biológica) e maduros (alta estabilidade biológica), respetivamente.

Estado de arte

Tabela 3.2 – Metodologias para avaliar o grau de estabilidade através de testes respirométricos (continuação).

Ref.	Objetivos	Parâmetros quantificados	Conclusões
Gea <i>et al.</i> , 2004	Medir, avaliar e comparar OUR, SRI e quociente respiratório (RQ) para qualificação do grau de estabilidade.	OUR; SRI; RQ; Temperatura; Caudal de ar; O ₂ -CO ₂ .	OUR apresenta-se como o parâmetro mais adequado à medição da estabilidade biológica. Verificam-se obstáculos nas primeiras fases da medição de SRI, possivelmente devido a limitações de oxigénio. SRI a 37 °C não deve ser usado em amostras recolhidas na fase termofílica. RQ não se apresentou como uma ferramenta útil na quantificação do grau de estabilidade.
Tremier <i>et al.</i> , 2005	Desenvolver e aplicar um modelo para caracterizar um composto quanto à biodegradabilidade. Estudar o efeito da temperatura com humidade constante.	Parâmetros caracterizadores do composto; Temperatura; Humidade.	O modelo é uma ferramenta fiável, simples e que ajuda a estimar a biodegradabilidade do substrato sólido. Para este material a temperatura ótima ronda os 38,5 °C.
Adani <i>et al.</i> , 2006	Avaliar 144 amostras com o método de medição de OUR e criticar os resultados com base nos parâmetros medidos ao longo dos ensaios.	OUR; Temperatura; Caudal de ar específico; pH.	O OUR correlaciona-se bem com a temperatura e com o caudal de ar específico mas não com o pH. OUR de 1000 – 500 mg O ₂ kgVS ⁻¹ h ⁻¹ tem uma correlação com a temperatura de 25,8 e 30,5 °C e um caudal de ar de 8,6 e 13,4 m ³ mgVS ⁻¹ h ⁻¹ .
Barrena <i>et al.</i> , 2006	Rever e discutir as diferentes técnicas respirométricas existentes e seus limites de estabilidade propostos.	CO ₂ ; O ₂ ; OUR; SRI; SOUR; OD20; Temperatura.	Não existe um método respirométrico capaz de monitorizar e determinar o grau de estabilidade de um composto em simultâneo. Mas o SRI e o OUR são úteis nestas tarefas. O método mais apropriado depende do fim que se pretende atingir, mas vários autores referem o parâmetro OUR como o mais fiável para medir a atividade microbiana.
Barrena <i>et al.</i> , 2009	Estudar, comparar e determinar as correlações de diversos métodos, dentro dos grupos aeróbio e anaeróbio, propostos por vários autores nos tratamentos mecânico-biológicos.	OUR; SRI; Biogás produzido.	Índices aeróbios são úteis na determinação da estabilidade biológica de materiais sólidos heterogêneos. Índices anaeróbios baseados na produção de biogás correlacionam-se bem com a biodegradação da matéria orgânica, apesar de variarem entre amostras líquidas e sólidas. Os resultados obtidos mostram capacidade por parte dos métodos para medição da biodegradação da matéria orgânica.
Ponsá <i>et al.</i> , 2010	Estabelecer quais os índices respirométricos a utilizar e a forma de os expressar, para a medição da biodegradabilidade da matéria orgânica e qualificação da estabilidade dos compostos orgânicos	OUR _{max} ; OUR _{1h} ; OUR _{24h} ; AT ₄ ; AT _{24h} .	Todos os índices apresentados se correlacionam bem e o OUR é um indicador útil para uma análise da biodegradabilidade. Enquanto o OUR _{24h} deve ser considerado um índice rápido e sensível, o AT ₄ quantifica o conteúdo de matéria orgânica biodegradável presente na amostra. A temperatura e o caudal usados são 37 °C e 20-30 ml/min.

Tabela 3.3 – Metodologias para avaliar o grau de estabilidade através de testes respirométricos (continuação).

Ref.	Objetivos	Parâmetros quantificados	Conclusões
Wichuk e McCartney, 2010	Identificar o melhor método para determinar a estabilidade e maturidade biológica, especialmente para fins de avaliação de conformidade. Identificar um único teste aceite e capaz de determinar a estabilidade e a maturidade.	Revisão de um alargado número de métodos e parâmetros.	Até ao momento, nenhum método é consistente e confiável para avaliar a maturidade e a estabilidade. Se um único método tivesse de ser escolhido, seria da categoria dos testes respirométricos, pois são índices bem estabelecidos e não dependentes do material de alimentação. No atual estado do conhecimento, considera-se que uma combinação de métodos, conduz a decisões mais confiáveis para avaliar a estabilidade e maturidade.
Barrena <i>et al.</i> , 2011	Revisão sobre a atividade respiratória de um alargado número de amostras sólidas que se destinam ao tratamento biológico.	Atividade respirométrica.	A gama de níveis de atividade respirométrica vai desde 7 mg O ₂ g OM ⁻¹ h ⁻¹ para lamas de águas residuais municipais não-digeridas até inferiores a 2 mg O ₂ g OM ⁻¹ h ⁻¹ para agentes <i>bulking</i> . O máximo atingido foi de 14,8 mg O ₂ g OM ⁻¹ h ⁻¹ para lamas de águas residuais municipais não-digeridas. De acordo com esta revisão é possível qualificar os compostos estudados em categorias de atividade biológica.
Komilis e Kanellos, 2012	Estudar a influência do tamanho das partículas, caudal de ar e UAF (<i>unit air flowrates</i>) durante os testes respirométricos dinâmicos no consumo de O ₂ e geração de CO ₂ , e conseqüentemente, na atividade respirométrica.	OUR _{24h} ; AT ₄ ; AT ₇ ; CO ₂ <i>index</i> ; Total CO ₂ ; RQ; UAF.	OUR _{24h} e AT ₇ diminuem com o aumento do tamanho das partículas e aumentam com o aumento do caudal de ar. A geração de CO ₂ e o RQ não devem ser utilizados como indicadores de estabilidade durante o teste respirométrico dinâmico, devido à forte influência das condições experimentais. Correlação positiva entre OUR _{24h} e UAF e negativa entre CO ₂ <i>index</i> e o UAF.

A avaliação da biodegradabilidade e qualificação do grau de estabilidade de um composto, tem levantado bastante controvérsia no seio da comunidade científica, não existindo consenso de que método deve ser utilizado na determinação da atividade microbiana, e conseqüentemente na estabilidade biológica.

Segundo Wichuk e McCartney (2010), os métodos respirométricos são mais fiáveis e reprodutíveis, pois são índices bem estabelecidos e não dependentes do material de alimentação. Estes, sendo métodos que quantificam o consumo de O₂ ou a geração de CO₂, são parâmetros diretamente relacionados com a atividade microbiana e correlacionam-se bem com a estabilidade biológica (Barrena *et al.*, 2006). Esta opinião é compartilhada por um alargado número de autores, como por exemplo, Adani *et al.* (2003) e Brewer e Sullivan (2003), que ao longo dos seus estudos referem o grande potencial dos métodos respirométricos para caracterizar a estabilidade biológica.

Até ao momento, nenhum método é fiável o suficiente para permitir avaliar a estabilidade biológica de uma amostra, mas se um único método fosse escolhido, seria de

entre os testes respirométricos (Wichuk e McCartney, 2010). Da mesma opinião partilha Barrena *et al.* (2006), referindo que os índices SRI e OUR são ferramentas úteis para esta avaliação, sendo mesmo o índice OUR referenciado na literatura como o mais fiável para medir a atividade microbiana. Wichuk e McCartney (2010) reconhecem que o mais cauteloso, segundo o estado do conhecimento atual, será considerar a utilização de mais que um método para avaliar a estabilidade de uma amostra. Por exemplo, para aplicação na indústria devem ser selecionados métodos rápidos e simples, como o teste de auto-aquecimento, mas devem ser complementados com outros métodos mais precisos.

Vários autores realizaram ensaios de medição de estabilidade num alargado número de amostras, sendo possível encontrar na literatura diversos estudos que remetem para a qualificação do grau de estabilidade com base em limites respirométricos. Segundo Scaglia *et al.* (2000) um valor de OUR inferior a 1000 mg O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹ define um composto estável. Por sua vez, Adani *et al.* (2004) considera uma divisão em duas categorias 1000 e 500 mg de O₂ Kg VS⁻¹ h⁻¹ ou de 57190 e 28950 mg de O₂ Kg VS⁻¹ 96 h⁻¹ para compostos frescos (média estabilidade biológica) e maduros (alta estabilidade biológica), respetivamente. Já Barrena *et al.* (2011) define a estabilidade de um composto em alta biodegradabilidade (atividade respirométrica superior a 5 mg O₂ g OM⁻¹ h⁻¹), biodegradabilidade moderada (atividade respirométrica entre 2 – 5 mg O₂ g OM⁻¹ h⁻¹) e baixa biodegradabilidade (atividade respirométrica inferior a 2 mg O₂ g OM⁻¹ h⁻¹).

Durante a análise da literatura, verificou-se que parâmetros como a temperatura e o caudal de alimentação, podem ser importantes para a realização dos ensaios respirométricos. São também importantes para que existam boas condições para a atividade dos microrganismos (Adani *et al.*, 2006). No caso da temperatura são referidos diversos valores, mas segundo Tremier *et al.* (2005) a temperatura ótima para o material estudado ronda os 38,5 °C. Por sua vez Ponsá *et al.* (2010) utiliza 37 °C nos seus ensaios. Já no que diz respeito ao caudal de ar de alimentação, Ponsá *et al.* (2010) indica um caudal de 30 ml min⁻¹ para amostras ativas biologicamente e de 20 ml min⁻¹ para amostras mais estáveis biologicamente.

Por fim, é importante referir que segundo Komilis e Kanellos (2012), em ensaios respirométricos dinâmicos não deve ser utilizado como indicador de estabilidade a geração de CO₂, uma vez que as condições experimentais têm uma forte influência sobre este parâmetro.

4. MATERIAIS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são indicados os materiais estudados, os procedimentos utilizados para a sua caracterização, os testes respirométricos realizados, bem como uma descrição do equipamento projetado para a execução dos testes respirométricos de consumo de oxigénio.

4.1 – Materiais

Os materiais utilizados tiveram diversas origens. A casca de arroz (CA) foi fornecida por uma fábrica de descasque de arroz; as aparas de relva (AR) foram obtidas num estádio nacional de futebol e crivadas através de uma malha de 5 cm de forma a obter um material homogéneo em tamanho e forma; a casca de ovo (CO) foi fornecida por uma indústria portuguesa que fabrica produtos derivados de ovo; a casca de batata (CB) foi coletada numa indústria nacional de produção de batatas fritas; o composto em fase de maturação (CM) foi obtido pela mistura e compostagem dos materiais referidos (Soares *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2013).

4.2 – Caracterização dos materiais

- **Humidade**

A humidade das amostras foi determinada pesando uma caixa de *petri*, previamente seca a 105 °C durante aproximadamente 1 h e arrefecida num exsiccador, antes de se registar a sua massa. De seguida, colocou-se uma pequena porção de amostra (1 – 2 g) registando-se a massa antes de secar na estufa a 105 °C. Após 24 h foi arrefecida no exsiccador até à temperatura ambiente e novamente pesada. A equação (4.1) foi usada na determinação da humidade.

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

onde H é a humidade da amostra (%); $m_{amostra}$ é a massa de amostra pesada inicialmente (g); $m_{amostra\ seca}$ é a massa de amostra seca a 105 °C (g).

- **Sólidos voláteis**

Os sólidos voláteis foram determinados apenas para as amostras de CB e CBT. Utilizaram-se três cadinhos (réplicas) com massa conhecida, onde foi colocado aproximadamente uma grama de amostra seca. Os cadinhos foram então colocados durante 4 h numa mufla a 550 °C. Desta forma foi possível determinar a perda de massa orgânica da amostra através da equação (4.2).

$$VS = 100 - \frac{m_{amostra\ 550^{\circ}C}}{m_{amostra\ seca}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde VS é o teor de sólidos voláteis da amostra (%); $m_{amostra\ 550^{\circ}C}$ é a massa de amostra pesada após 4 h a 550 °C (g).

- **Capacidade de retenção de água**

A capacidade de retenção de água foi determinada utilizando frascos de plástico, com 72 mm de altura, 55 mm de diâmetro no topo e 47 mm de diâmetro na base, onde foi feita uma abertura circular de aproximadamente 27 mm. No fundo de cada frasco, foi colocado um conjunto de quatro redes, com dois tamanhos de malha distintos, de modo a impedir a passagem da amostra, mas não da água. Este conjunto (frasco mais respectivas redes) foi pesado e os seus valores registados.

De seguida, foi colocada uma pequena quantidade de amostra, perfazendo aproximadamente 2 cm de altura e efetuou-se nova pesagem.

Os conjuntos foram então colocados num tabuleiro com água, mantendo-os abertos à atmosfera de forma a favorecer o efeito de capilaridade. Após 24 h, os conjuntos foram retirados do tabuleiro, tapados para evitar perdas por evaporação e colocados sobre uma grelha para que ocorra a drenagem da água em excesso, repousando por mais 24 h.

Por fim, extraiu-se as porções de água que aderiram à superfície do conjunto com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur* e de papel absorvente, seguindo-se nova pesagem. As equações (4.3) e (4.4) foram utilizadas para determinar a massa de amostra saturada e a capacidade de retenção de água, respetivamente.

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

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

onde $m_{saturada}$ é a massa de amostra saturada (g); $m_{conj. saturado}$ é a massa do conjunto no final do ensaio (g); $m_{conj.}$ é a massa do conjunto (g); WHC é a capacidade de retenção de água (%).

- **Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier**

A técnica de análise FTIR foi utilizada para caracterizar as amostras de CB e CBT. A amostra foi seca a 60 °C durante um período de 48 h, moída e crivada para ter um diâmetro de partícula menor que 200 µm. A amostra foi então inserida num espectrómetro JASCO FT/IR – 4200, num amostrador ATR, efetuando-se um varrimento (64 scans) de comprimento de onda de absorvância entre 550 e 4000 cm^{-1} .

- **Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)**

A técnica HPLC foi aplicada para analisar um extrato de amostra fresca de CB e outro de CBT em água destilada, numa razão líquido/sólido (base seca) de 20. Após 24 h em agitação orbital, foi removido o sobrenadante por filtração a vácuo. O pH do extrato resultante foi corrigido para um valor superior a 10, de forma a precipitar o ferro dissolvido. Efetuou-se nova filtragem para remoção do ferro. O pH foi novamente corrigido para o valor original. Este procedimento realizou-se para evitar o entupimento da coluna por parte do ferro e utilizou-se um medidor de pH *CRISON micropH2002*.

O extrato final foi então colocado em tubos adequados e injetado num *Knauer Smartline Autosampler 3800*. Utilizou-se eluente, 20% de metanol em água ligeiramente acidificada, a um caudal de 1 mL min^{-1} e bombeado por uma *Knauer WellChrom K-1001 pump* através de uma coluna *C18* a 85 °C. A medição foi feita a 254 nm (Martins e Quinta-Ferreira, 2006).

- **Carência química de oxigénio (CQO)**

O teste de CQO foi realizado segundo o método de dicromato e foi utilizado os extratos da secção 4.2.5. Num tubo apropriado foi colocado 1,2 mL de solução digestão de dicromato de potássio, 2,8 mL de solução ácida de hidrogenoftalato de potássio e 1 mL de extrato. Após fechar o frasco, este foi inserido num *Thermoreactor ECO 25* a 148 °C durante 2 h. De seguida, este foi retirado e colocado em repouso por mais 1 h. Por fim, efetuou-se a

Materiais e metodologias experimentais

leitura dos valores de CQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) num medidor *Photolab S6 WTW Series* a um comprimento de onda de 605 nm sendo realizadas 3 réplicas por amostra (Martins e Quinta-Ferreira, 2006).

- **Teor de fenóis**

O teor de fenóis (TPh) foi analisado por colorimetria usando o reagente *Folin-Ciocalteu* e foi determinado nos extratos da secção 4.2.5. Numa cuvete de plástico foi colocado 20 μL de amostra e diluiu-se em 1,58 mL de água destilada. Após agitação adicionou-se 100 μL de reagente *Folin-Ciocalteu* e 300 μL de solução saturada de carbonato de sódio, agitou-se novamente e deixou-se em repouso no escuro. Após 2 h foi realizada a medição da absorvância num *PG Instruments T60 UV/VIS spectrophotometer* a um comprimento de onda de 765 nm. O branco consistiu em 20 μL de água destilada que sofre o mesmo tratamento. Neste ensaio foram realizadas 3 réplicas por amostra (Martins e Quinta-Ferreira, 2006). O valor de absorvância foi convertido em concentração através da curva de calibração (4.5).

$$\text{TPh} = \frac{\text{Abs} - 0,0119363868}{0,0007508397} \quad (4.5)$$

onde TPh é expresso em mg ácido gálico L^{-1} ; Abs é a absorvância (nm).

- **Açúcares totais**

O método de determinação dos açúcares totais (AcT) consistiu na adição de 100 μL de amostra dos extratos da secção 4.2.5 (previamente diluída se necessário) e 900 μL de água destilada, num tubo de ensaio. Após agitação, adicionou-se 25 μL de solução de fenol (8.1 g fenol cristalizado em 10 mL de água destilada) e tornou a agitar-se. Adicionou-se 2.5 mL de H_2SO_4 concentrado, agitou-se novamente, e deixou-se repousar durante 30 min. Efetuou-se a medição da absorvância a um comprimento de onda de 485 nm num *PG Instruments T60 UV/VIS spectrophotometer*. O branco consistiu em água destilada (100 μL). O valor de absorvância é convertido em concentração através da curva de calibração (4.6) (feita com xilose) previamente obtida.

$$\text{AcT} = 0,3323 \cdot \text{Abs} - 0,005 \quad (4.6)$$

onde AcT é expresso em mg mL^{-1} .

- **Açúcares Redutores**

Os açúcares redutores (AcR) foram determinados adicionando 1 mL de amostra dos extratos da secção 4.2.5 (previamente diluída se necessário) num tubo de ensaio de 25 mL, onde se adicionou 1 mL de reagente DNS (Anexo B). Agitou-se e colocou-se num banho de água a ferver durante 5 min. Findo esse tempo colocou-se o tubo num banho de água fria para arrefecer, adicionou-se 10 mL de água destilada e deixou-se repousar por mais 15 min. As misturas foram transferidas para cuvetes de plástico e efetuou-se a leitura da absorvância a 540 nm num *PG Instruments T60 UV/VIS spectrophotometer*. A curva de calibração (4.7) foi utilizada para converter os valores de absorvância em concentrações de glucose.

$$\text{AcR} = 2,288 \cdot \text{Abs} + 0,0389 \quad (4.7)$$

onde AcR é expresso em mg mL^{-1} .

4.3 – Teste respirométrico com base no consumo de oxigénio

A instalação utilizada para medir a estabilidade da matéria orgânica, foi desenvolvida durante este estudo e consiste num conjunto de reatores (R1 e R2) cuja representação esquemática se indica na Figura 4.1. Os reatores foram construídos em acrílico, são hermeticamente fechados e têm um volume interno (desde a placa perfurada até ao topo) de 1,8 L. Na base do reator, é alimentado o ar, e existe uma placa de acrílico perfurada de modo a distribuir o mais uniformemente possível este. Na câmara abaixo da placa de acrílico, para além da entrada de ar, foi incorporada um abertura para remoção de lixiviados, caso seja necessário fazê-lo. No topo do reator, para além de uma saída de ar, é também inserida a sonda de temperatura, de forma a monitorizar esta variável ao longo do tempo. Dado que se pretende realizar os ensaios a uma temperatura constante de $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, os reatores são colocados num banho térmico (Iannotti *et al.*, 1993; Ponsá *et al.*, 2010).

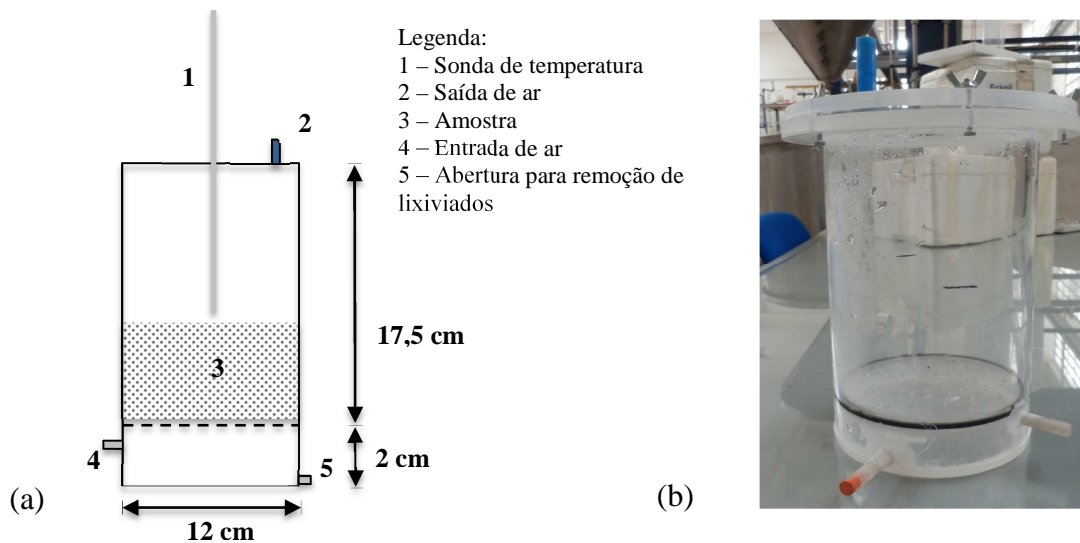


Figura 4.1 – (a) Representação esquemática; (b) Fotografia de um reator utilizado para determinação dos índices respirométricos dinâmicos.

O fornecimento de ar é feito por meio de uma bomba de aquário, cujo o caudal máximo é aproximadamente 1 L/min. Nos ensaios, o caudal era ajustado através de uma válvula para cerca de 20 mL/min (materiais mais estáveis) e 30 mL/min (materiais mais ativos) (Ponsá *et al.*, 2010).

No circuito de ar existe um humificador e um condensador, antes e depois do reator, respetivamente. Estes equipamentos garantem não só que o ar à entrada do reator se encontra saturado, mas também para que ocorre condensação do vapor de água antes da medição de oxigénio.

Os testes respirométricos decorrem durante 4 dias, sendo os valores de concentração de oxigénio e de temperatura monitorizados em intervalos de 15 e 10 minutos, respetivamente. A concentração de oxigénio é medida na corrente de saída com auxílio de um sensor de oxigénio gasoso *XLS1047* (gama de concentrações: 0 – 100 % oxigénio; exatidão: 0,01 %) e pelo *software XLlogger*. A temperatura é medida imediatamente acima da amostra sólida, no centro do reator, com um termopar do tipo K (Bresimar Automação) (gama de temperatura: 0 – 1000 °C; exatidão: 0,1 °C) e registada por um *Virtual HMI CSMSTRSX, Redlion*.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 é mostrado o *layout* da instalação desenvolvida.

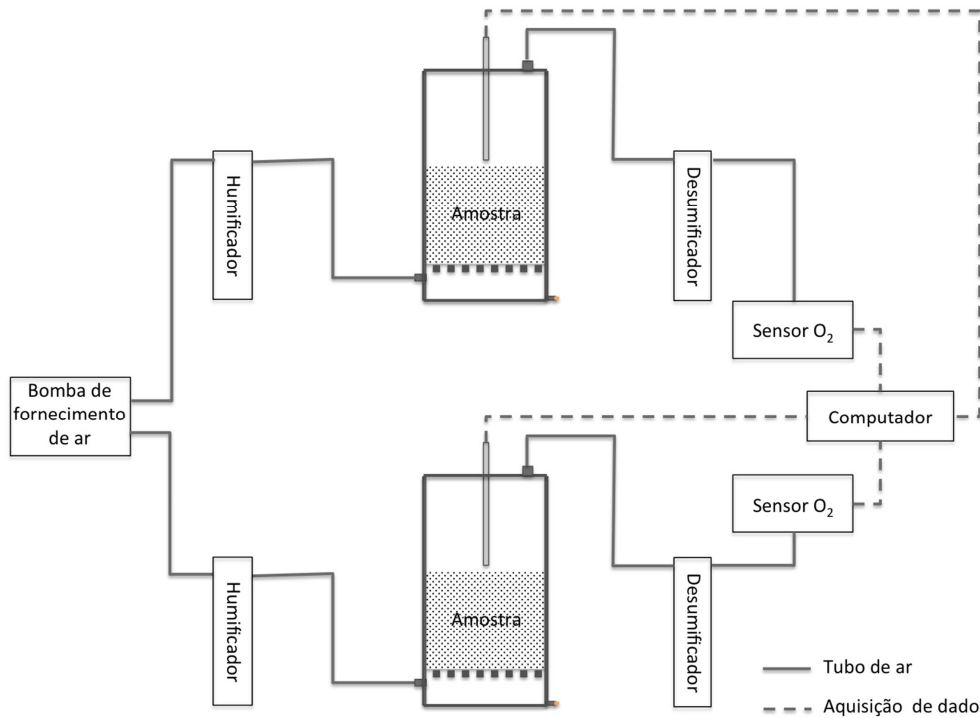


Figura 4.2 – Configuração experimental para determinação dos índices respirométricos dinâmicos.

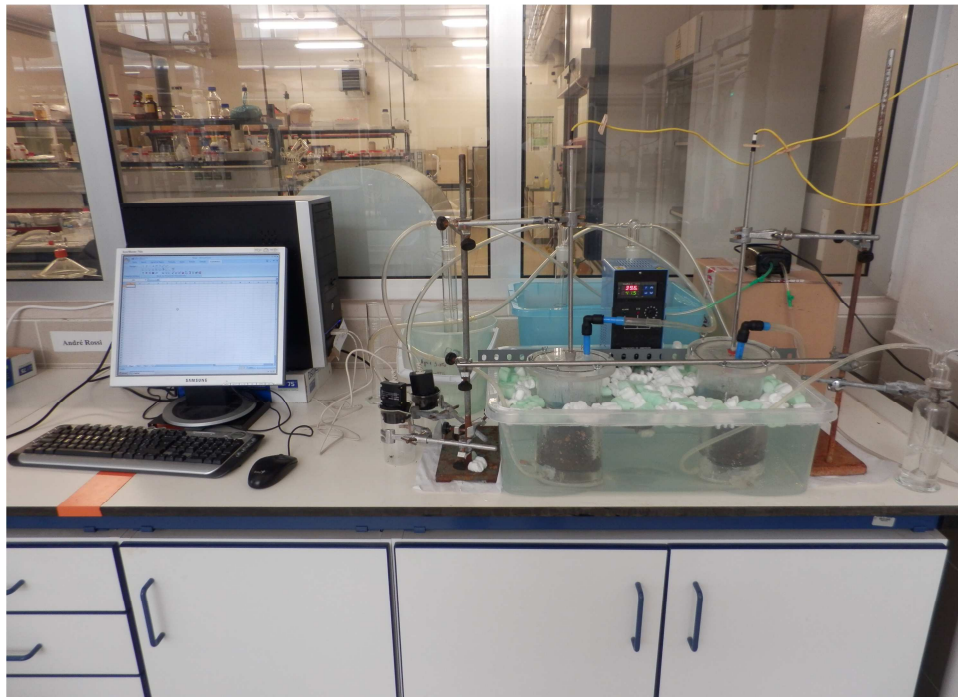


Figura 4.3 – Equipamento experimental para determinação dos índices respirométricos dinâmicos.

Antes da monitorização liga-se a bomba de alimentação de ar e o banho térmico, de forma a que o caudal e a temperatura do processo estejam o mais estável possível no início de cada ensaio.

Materiais e metodologias experimentais

De seguida, efetua-se uma correção da humidade da amostra a testar para 60% da capacidade de retenção de água do material. Em alguns casos foi utilizado um agente *bulking*, para evitar o empacotamento excessivo da amostra, que pode ser causador de problemas no fornecimento homogéneo de oxigénio (Tremier *et al.*, 2005). A amostra é colocada sobre a placa perfurada de cada um dos reatores, sendo registado previamente a massa utilizada no ensaio.

Após fechar os reatores, conecta-se ao sistema de ar, colocam-se dentro do banho térmico e é inserida a sonda de medição de temperatura. De seguida, ajustam-se os caudais de ar da alimentação para os valores referidos anteriormente. Quando todas as condições do teste estão nos valores especificados, dá-se início à recolha de dados.

O tratamento de dados, recolhidos durante o ensaio, foi feito utilizando as equações (2.8) e (2.9) descritas na secção 2.3 deste trabalho.

4.4 – Teste respirométrico com base na libertação de dióxido de carbono

O teste de respirometria baseado na libertação de dióxido de carbono por parte de microrganismos, foi utilizado de forma a qualificar o grau de estabilidade das amostras em estudo. Estes ensaios decorreram durante cinco dias. Inicialmente, os frascos de plástico com 72 mm de altura e 47 mm de diâmetro, foram pesados. De seguida, ajustou-se o teor de humidade da amostra a testar para 60% da capacidade de retenção de água, proporcionando condições ideais à atividade biológica e introduziu-se a amostra corrigida nos frascos de plástico. Após a amostra ser bem homogeneizada, foi colocada em repouso até ao dia seguinte para que ocorra estabilização.

Num frasco hermeticamente fechado (frasco de incubação) com capacidade de 1 L, foi colocado um pedaço de papel de filtro húmido, de modo a manter condições de saturação e o frasco de plástico com a amostra já estabilizada. De seguida, colocou-se uma rede em cima do frasco da amostra, para servir de suporte ao frasco contendo NaOH. Neste frasco colocou-se um volume conhecido de NaOH 0,5 M. Após vedar o frasco de incubação, este foi colocado a uma temperatura controlada de 37 °C. Foi realizado em simultâneo, um ensaio branco (sem adição de amostra), que sofreu o mesmo procedimento. Na Figura 4.4 é ilustrado o esquema do conjunto descrito anteriormente.

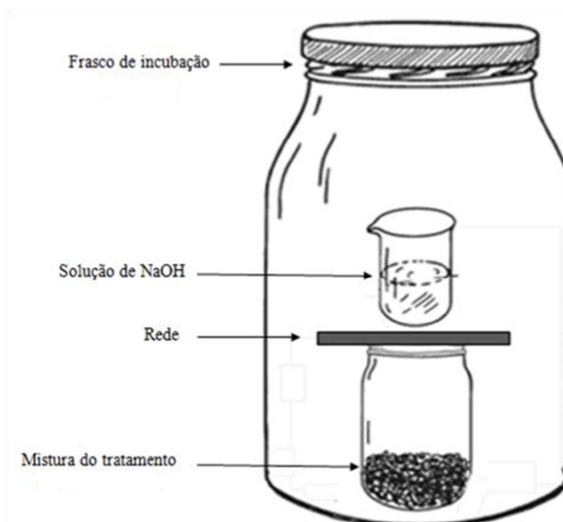


Figura 4.4 – Configuração experimental para determinação dos índices respirométricos estáticos.

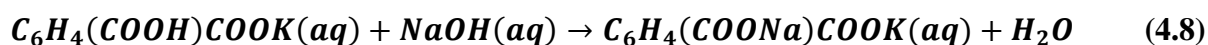
Após 24 h a 37 °C, iniciou-se a primeira monitorização e apenas durante esta etapa, o frasco permanece aberto de forma a renovar o ar, proporcionando condições aeróbias. A monitorização consiste na quantificação de CO₂, capturado pela solução de NaOH, medido por titulação da solução anterior com HCl 0,5 M e adicionando BaCl₂ 0,7 M, em excesso, para que ocorra precipitação dos carbonatos. Para tal, colocou-se a solução de NaOH num *erlenmeyer*, bem como as águas de lavagem do respetivo frasco, de modo a não ocorrerem perdas da solução. De seguida, adicionou-se a solução de BaCl₂ (metade do volume de NaOH inicial) tornando a solução branca, uma vez que os carbonatos formados da reação entre o CO₂ e o NaOH precipitam na forma de BaCO₃. Depois de adicionar 3 gotas de fenolftaleína, a solução fica cor-de-rosa e foi realizada a titulação com HCl até viragem do indicador para a cor inicial (branco). O frasco de plástico que contém a amostra sólida é pesado, para determinar se é necessário corrigir a humidade através da adição de água. O frasco da amostra é novamente inserido no frasco de incubação, juntamente com o frasco de NaOH com uma solução fresca de NaOH de volume e concentração real conhecida. Por fim, fecha-se e coloca-se o frasco de incubação à temperatura de 37 °C até nova monitorização (24 h). As monitorizações realizaram-se durante três dias consecutivos, e foram efetuadas 3 réplicas por amostra.

A determinação do CO₂ libertado durante o ensaio, foi quantificado utilizando a equação (2.13) descrita na secção 2.3 deste trabalho.

A aferição da solução de NaOH foi realizada por titulação com o padrão primário de hidrogenoftalato de potássio (HFP) (equação 4.8). Para tal, pesaram-se 2 gramas de HFP num *erlenmeyer* que se dissolveram em água destilada (3 réplicas). De seguida, adicionaram-se 2 a

Materiais e metodologias experimentais

3 gotas de fenolftaleína e titulou-se com a solução de NaOH desde incolor até à viragem para cor-de-rosa.



Por fim, determinou-se a concentração real da solução utilizando as equações (4.9) e (4.10).

$$n_{NaOH} = \frac{m_{HFP}}{M_{HFP}} \quad (4.9)$$

$$C_{NaOH\ real} = \frac{n_{NaOH}}{V_{NaOH\ aferição}} \quad (4.10)$$

onde n_{NaOH} é o número de moles de NaOH (mol); m_{HFP} é a massa pesada de HFP (g); M_{HFP} é o peso molecular do HFP (g/mol); $V_{NaOH\ aferição}$ é o volume de NaOH utilizado na titulação (L).

Na aferição da solução de HCl utilizou-se tetraborato de sódio decaidratado (bórax) (equação 4.11). Para tal, pesaram-se 0,4 a 0,5 grama num *erlenmeyer* e dissolveram-se em água destilada (novamente 3 réplicas). De seguida, adicionaram-se 2 a 3 gotas de vermelho de metilo e efetuou-se a titulação com a solução de HCl até à viragem para cor-de-rosa, sendo a solução inicial de cor amarela.



Uma vez determinado o volume de HCl utilizado na titulação, podemos determinar a concentração real da solução pela equação (4.12).

$$C_{HCl\ real} = \frac{m_{Bórax}}{V_{HCl\ aferição} \cdot 0,1906} \quad (4.12)$$

onde $m_{Bórax}$ é a massa pesada de bórax (g); $V_{HCl\ aferição}$ é o volume de HCl utilizado na titulação (ml); 0,1906 é o fator de conversão de moles de bórax em moles de HCl.

4.5 – Tratamento químico de oxidação

O tratamento químico foi efectuado na amostra de casca de batata (CB), e teve por base o reagente de *Fenton*. Para estimar a quantidade de reagente de *Fenton* necessário,

recorreu-se ao conhecimento prévio da emissão de dióxido de carbono verificada para a amostra CB, no ensaio descrito na secção 4.4. Com base nestas emissões e admitindo uma estequiometria 1:1, estimou-se a quantidade de oxigénio consumido ($O_{2\text{ cons}}$). Posteriormente determinaram-se as razões peróxido de hidrogénio/amostra e sulfato de ferro/amostra com auxílio das equações (4.13) e (4.14).

$$V_{H_2O_2} = \frac{2,13 \cdot O_{2\text{ cons}}}{\rho \cdot C_{\text{solução } H_2O_2}} \quad (4.13)$$

$$m_{FeSO_4} = \frac{2,13 \cdot O_{2\text{ cons}}}{M_{H_2O_2}} \cdot M_{FeSO_4} \quad (4.14)$$

onde $V_{H_2O_2}$ é o volume de H_2O_2 a adicionar por grama de carbono orgânico da amostra ($mL\ H_2O_2\ g\ C_{\text{org}}^{-1}$); 2,13 é o coeficiente estequiométrico de conversão de CQO em H_2O_2 ; $O_{2\text{ cons}}$ é a quantidade de oxigénio consumido por grama de carbono orgânico ($mg\ O_2 \bullet C\ g\ C_{\text{org}}^{-1}$); $C_{\text{solução } H_2O_2}$ é a pureza da solução de H_2O_2 ($g\ H_2O_2\ g^{-1}$ de solução); ρ é a densidade do H_2O_2 ($mg\ mL^{-1}$); m_{FeSO_4} é a massa de $FeSO_4$ a adicionar por grama de carbono orgânico da amostra ($mg\ FeSO_4\ g\ C_{\text{org}}^{-1}$); $M_{H_2O_2}$ é o peso molecular do peróxido de hidrogénio ($mg\ mmol^{-1}$); M_{FeSO_4} é o peso molecular do sulfato de ferro ($mg\ mmol^{-1}$).

De seguida, efetuou-se a pesagem da amostra e transferiu-se esta para um misturador *Kenwood*, o qual promove o contacto entre reagentes e amostra, com movimentos rotacionais e planetários.

Iniciou-se o tratamento com a adição de aproximadamente 34,8 g de $FeSO_4$ à amostra sólida e misturou-se durante 10 min. De seguida, adicionou-se lentamente, (reação é exotérmica) 12,7 g de peróxido de hidrogénio, mantendo a agitação por mais 20 min. Por fim, a amostra tratada foi colocada num tabuleiro, num local arejado, para facilitar a perda do peróxido de hidrogénio, que não reagiu.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 – Caracterização dos materiais

Os materiais utilizados ao longo deste estudo foram a casca de arroz (CA), casca de ovo (CO), aparas de relva (AR), casca de batata (CB), composto maturado (CM) obtido com os materiais anteriores e casca de batata tratada quimicamente (CBT). Na Tabela 5.1 são indicadas as principais propriedades necessárias para a interpretação dos resultados subsequentes, sendo indicado na maioria dos casos o desvio padrão associado a três determinações (no mínimo).

Tabela 5.1 – Caracterização dos materiais utilizados no presente estudo.

Propriedades	Materiais					
	CA	CO	AR	CM	CB	CBT
H (%)	10,7±0,5	15,4±0,9	75,5±4,7	10,9	88,5±0,4	79,9±0,1
pH	6,85	8,07	7,00	9,3±0,1	5,14	2,31
VS (%)	84,1±0,0	6,3±0,1	84,8±6,0	79,4±0,5	94,1±0,1	80,8±0,2
WHC (%)	350	53,6±4,2	920,8±32,8	240±18,4	1023,8±27,9	636,2±0,8
C _{org} (g C kg ⁻¹ DM)	463±11,4	35*	500±18,2	441,1*	470±46	448,8*

* – Valor estimado segundo (Soares *et al.*, 2012).;

H – humidade; VS – sólidos voláteis; WHC – capacidade de retenção de água; C_{org} – carbono orgânico.

De facto, no presente trabalho, utilizaram-se materiais com propriedades significativamente dispares entre si. Por exemplo, a humidade varia entre 10,7% para a CA e 88,5% para a CB. Relativamente ao pH, a CBT apresenta o valor mais baixo (2,31) e a CM o valor mais elevado (9,3). Também em termos de sólidos voláteis, existe uma alargada gama de valores, sendo de 6,3% para a CO até 94,1% para a CB. No que diz respeito à capacidade de retenção de água, novamente se verifica uma grande diversidade de valores entre a CB e a CO, desde 1023% e 53,6%, respetivamente. Por fim, o material mais rico em carbono orgânico é as AR com 500 g C Kg⁻¹ de matéria seca e o mais pobre é a CO com 35 g C Kg⁻¹ de matéria seca. Estas propriedades complementares permitem obter misturas com características adequadas ao processo de compostagem, o qual possibilita uma estabilização por via biológica destes materiais.

Uma vez analisados os diversos materiais, algumas das suas propriedades foram corrigidas, para permitir aos microrganismos condições o mais próximo possível das condições ideais. Designadamente, foi efetuado na humidade para 60 – 80% da capacidade de

retenção de água (quantificação da água que um material é capaz de reter até à saturação) (Brinton, 2000). Tal como a humidade, também o pH deve ser sujeito a correção para valores superiores a 4,5, dado que valores inferiores limitam a atividade microbiana (Trautmann e Krasny, 1997). À exceção da CBT, nenhum outro material requer correção deste parâmetro. Neste trabalho, o ajuste do pH não foi realizado para a amostra de CBT, mas recomenda-se esta correção em trabalhos futuros.

5.2 – Operacionalização da metodologia para medição da estabilidade biológica

A medição de consumo de oxigénio em regime dinâmico é um dos procedimentos mais referenciados na literatura, para avaliar a estabilidade biológica. Assim, com base nesta informação, procedeu-se à montagem de uma instalação para este efeito. Os reatores desenvolvidos têm como base os descritos por Komilis e Kanellos (2012). A instalação bem como os reatores foram sofrendo ajustes de ensaio em ensaio, de forma a retificar pequenas falhas observadas.

Inicialmente, realizaram-se diversos testes para verificação de possíveis fugas, através da medição do caudal de ar em diferentes pontos do sistema (ver Figura 4.2). Em particular foram realizadas medições à saída da bomba, do humificador, do reator e do condensador (desumificador). Confirmou-se que entre dois pontos de medição consecutivos, o sistema podia exibir quedas de caudal para metade do valor medido no ponto anterior, o que era indicativo da existência de fugas. Após todas as fugas identificadas e retificadas, verificou-se se o caudal de ar no sistema se mantinha ao longo do tempo de funcionamento, Figura 5.1.

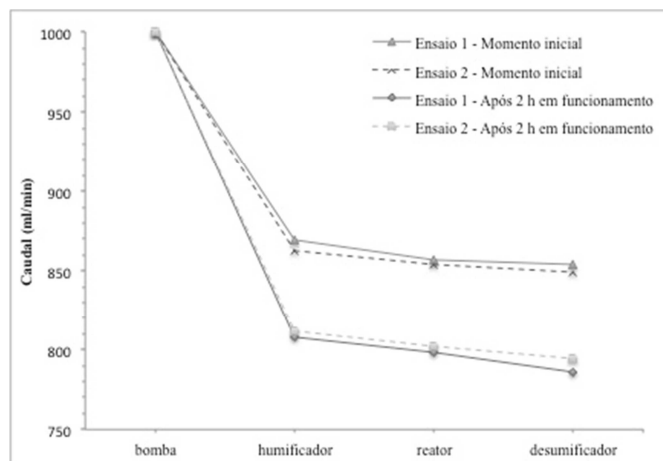


Figura 5.1 – Verificação do caudal de ar inicial e após 2 h de funcionamento da bomba.

Análise e discussão dos resultados

Uma vez confirmada a diminuição do caudal de ar debitado pela bomba, constatou-se que seria necessário ligar esta algum tempo antes de iniciar o ensaio, de modo a que todo o sistema estabilize e se possa manter o caudal de ar.

Posteriormente, realizaram-se testes que consistiram no mesmo procedimento, mas desta vez colocando no reator uma porção de material a testar, nomeadamente CA. O caudal de ar foi agora selecionado tendo em conta a mesma ordem de grandeza, que o caudal a utilizar em futuros ensaios de medição do grau de estabilidade. Verificou-se que o sistema se comportava de forma semelhante em oito testes realizados, Figura 5.2.

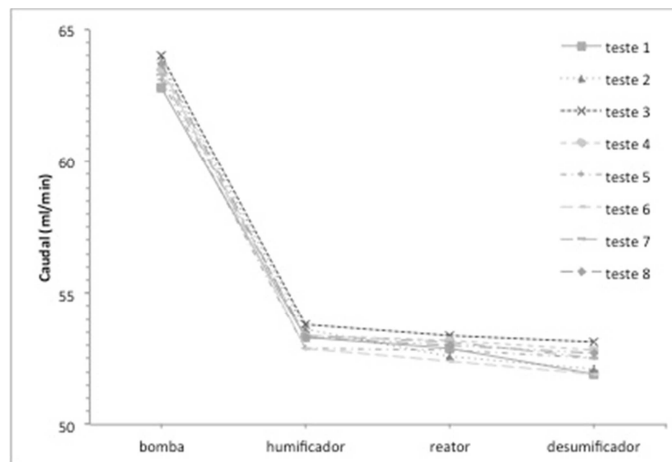


Figura 5.2 – Avaliação do comportamento do caudal de ar no sistema em condições típicas de funcionamento.

Pela análise da Figura 5.2 é visível uma acentuada queda no caudal de ar após o humificador, o que é uma consequência da queda de pressão provocada pelo difusor utilizado no borbulhamento do ar na água. A variação observada no gráfico após este ponto é reduzida e por isso, a medição do caudal de fornecimento de ar ao reator pode ser realizada em qualquer um dos pontos posterior ao humificador.

Após o sistema de arejamento estar a funcionar corretamente, realizaram-se ensaios respirométricos segundo o procedimento descrito na secção 4.3. Também neste caso se utilizou CA como material de estudo. Nestes primeiros ensaios foi identificado um problema no banho térmico utilizado, que resultava na descida da boia da cabeça de aquecimento, o que fazia disparar o termóstato, baixando a temperatura do banho durante a noite, Figura 5.3.

Análise e discussão dos resultados

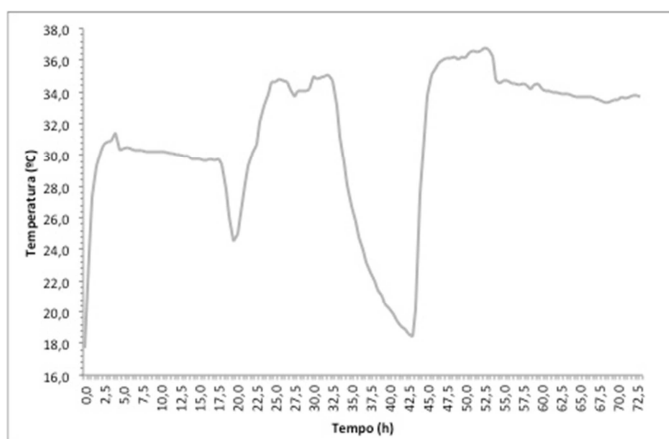


Figura 5.3 – Perfil de temperatura obtido do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigénio, utilizando um reator (R2), efetuado à casca de arroz.

Durante cerca de duas semanas repetiram-se novamente os ensaios utilizando CA, tendo-se confirmado que o sistema de controlo de temperatura estava a funcionar corretamente. Como mostra a Figura 5.4, verifica-se replicação de resultados entre os dois ensaios (teste 1 e teste 2), quer no consumo de oxigénio quer na temperatura.

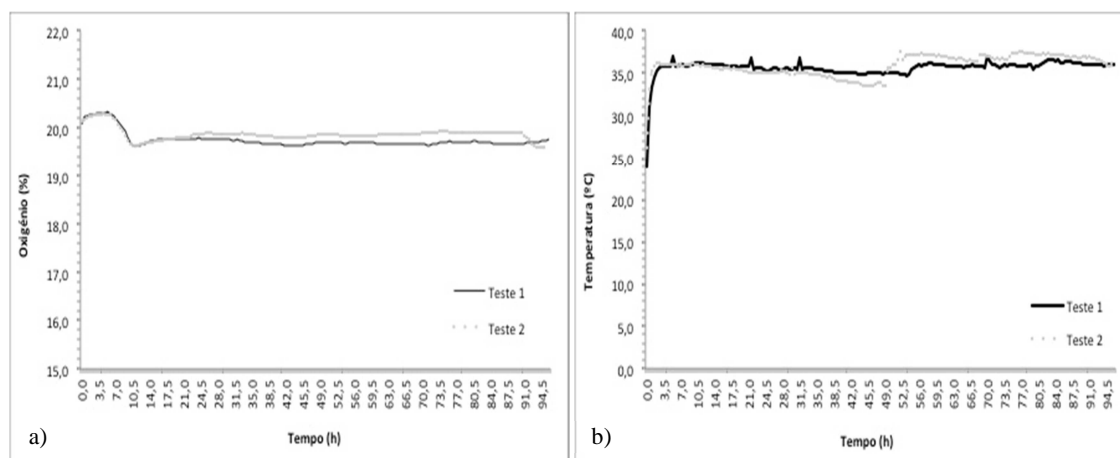


Figura 5.4 – a) Perfis de oxigénio obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efetuados à casca de arroz; b) Perfis de temperatura obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, com utilização de um reator (R2), efectuados à casca de arroz.

Uma vez alcançado réplicas válidas entre ensaios consecutivos, iniciou-se o estudo do comportamento do sistema usando um novo material, mas com características diferentes da CA. Optou-se pela utilização casca de ovo (CO), que apesar de ser um material essencialmente inorgânico, tem uma pequena fração de matéria orgânica facilmente biodegradável.

Contudo, na realização do primeiro ensaio utilizando CO ocorreu “inundação” do reator, visto que a capacidade de retenção de água deste material é muito inferior à da CA,

Análise e discussão dos resultados

tornando a formação de lixiviados mais significativa. Desta forma, foi necessário realizar algumas alterações em relação à configuração inicial do reator. Assim, foi acrescentada uma saída ao reator, para remoção de lixiviados sempre que necessário. Adicionalmente, elevou-se um pouco a placa perfurada e a entrada de ar, aumentando o volume máximo de retenção de lixiviados na base do reator e evitando a obstrução da entrada de fornecimento de ar.

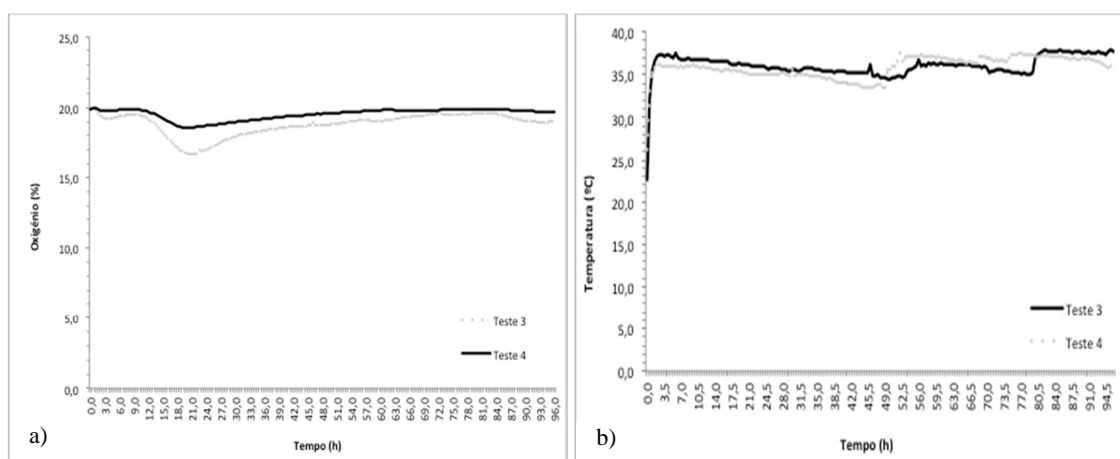


Figura 5.5 – a) Perfis de oxigénio obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, utilizando um reator (R2), efetuados à casca de ovo; b) Perfis de temperatura obtidos em dois ensaios respirométricos baseados no consumo de oxigénio, utilizando um reator (R2), efetuados à casca de ovo.

Na Figura 5.5 a) verifica-se que entre as 12 h e as 30 h do Teste 3, a concentração de oxigénio diminuiu. Este facto foi atribuído à obstrução parcial da entrada de ar, devido à acumulação excessiva de lixiviado, já anteriormente referida.

Durante o Teste 3, foi ainda identificado um problema na vedação do reator. De facto, devido à temperatura do banho térmico ser 45 °C, surgiram fissuras nas zonas de colagem, permitindo a entrada de água para o interior do reator. Por esta razão, o reator foi novamente intervencionado para corrigir este problema.

Uma vez ultrapassadas as dificuldades até então surgidas, realizou-se um ensaio com aparas de relva (AR), Figura 5.6. Durante este ensaio, o sistema de aquisição de dados relativo às sondas de oxigénio, indicavam valores pouco fiáveis. Para validar esta hipótese, procedeu-se à medição de oxigénio numa atmosfera de azoto, onde se observou que a concentração de O₂ era 16,5%, quando na verdade devia ser próximo de zero. Uma vez confirmado o problema, foi necessário adquirir um novo conjunto de sondas.

Análise e discussão dos resultados

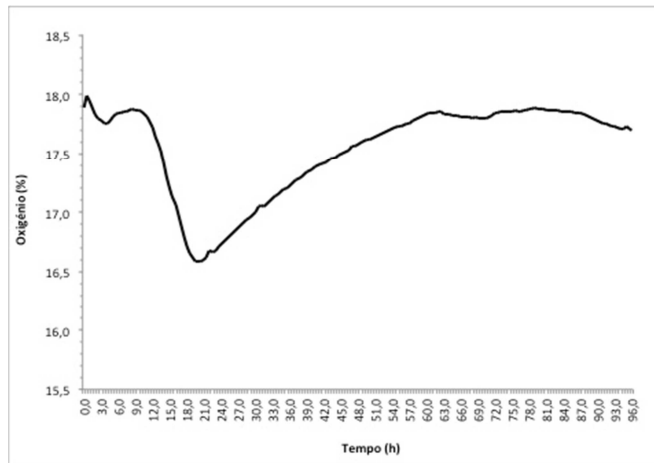


Figura 5.6 – Perfil de oxigênio obtido do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigênio, com utilização de um reator (R2), efetuado às aparas de relva.

Finalmente, foi realizado um último ensaio exploratório usando o novo conjunto de sondas e respectivo software. Nesta fase do trabalho, já se dispunha de dois reatores (R1 e R2), de modo a realizar dois ensaios em simultâneo. Neste ensaio utilizou-se o conjunto de dois reatores e como material de teste, a casca de batata. No decorrer deste ensaio, verificou-se que o novo software interrompia a aquisição de dados, sempre que o relógio do computador onde estes eram registados, mudava de dia (Figura 5.7). Após as 50 h decorrentes do ensaio, testou-se a troca de sondas entre os reatores R1 e R2, o que deu origem à divergência apresentada na Figura 5.7.

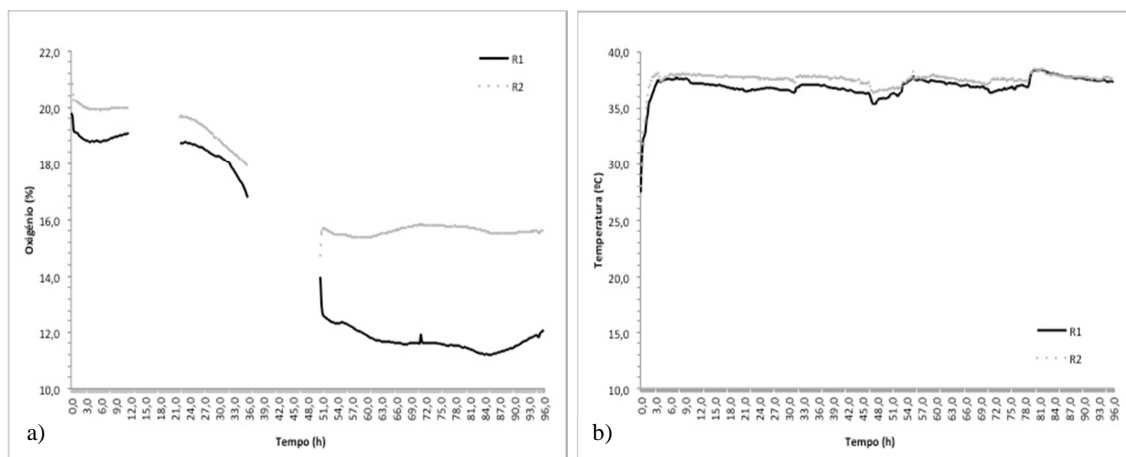


Figura 5.7 – a) Perfis de oxigênio obtidos do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigênio, com utilização de dois reatores em paralelo (R1 e R2), efetuado à casca de batata; b) Perfis de temperatura obtidos do ensaio respirométrico baseado no consumo de oxigênio, com utilização de dois reatores em paralelo (R1 e R2), efetuado à casca de batata.

Análise e discussão dos resultados

Concluída a morosa fase de operacionalização do equipamento para medição da estabilidade biológica, deu-se início à aplicação desta metodologia, para classificação dos materiais segundo o seu grau de estabilidade biológico.

5.3 – Ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio

No presente trabalho, a metodologia descrita na secção 4.3 foi utilizada para avaliação do grau de estabilidade das amostras de casca de batata (CB) e casca de batata tratada (CBT). Estes ensaios não só serviram para testar a reprodutibilidade de resultados do equipamento desenvolvido, mas também para avaliar a eficiência do tratamento químico de oxidação realizado à CB.

- **Ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CB**

Uma vez que se pretende obter replicação de resultados, as condições de operação entre os dois reatores deve ser o mais semelhante possível. Na Tabela 5.2 são resumidas as condições de cada um dos reatores (R1 e R2).

Tabela 5.2 – Condições operatórias dos ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio nos reatores R1 e R2 para a CB.

Condições operatórias	R1	R2
Concentração de O ₂ à entrada (%)	19,95	19,95
Caudal de ar (ml min ⁻¹)	25,5	26,5
Massa de amostra (em base húmida) (g)	250,2	250,0
Humidade da mistura inicial (%)	87,26	87,26
Humidade da mistura final (%)	87,59	87,69
Massa de amostra seca (g)	31,88	31,86
VS (%)	94,15	94,15
pH do extrato antes do ensaio	5,14	5,14
pH do extrato depois do ensaio	7,67	7,59

Considerando as condições reportadas na Tabela 5.2 verifica-se que foi possível operar os reatores em condições semelhantes.

A concentração de O₂ atmosférico à entrada dos reatores foi medida no local de realização do ensaio, recorrendo às sondas de medição de oxigénio. A humidade da mistura inicial foi determinada na amostra utilizada nos reatores, tendo-se feito a correção da

humidade para cerca de 60% da WHC. Os sólidos voláteis foram quantificados tal como descrito na secção 4.2.2. E o pH medido num extrato aquoso da amostra usada no ensaio.

No que se refere às condições operatórias em cada reator, podem verificar-se discrepâncias pouco significativas, como por exemplo no caso da massa de amostra, humidade final do ensaio e massa de amostra seca. Quanto à diferença de 1 ml min^{-1} no caudal de ar utilizado nos dois reatores, esta tem efeito direto no cálculo do parâmetro OUR. Contudo, tal como se observará mais à frente, não apresenta forte influência no valor final deste. No que diz respeito ao valor de pH do extrato depois dos ensaios, o aumento registado pode ter origem da volatilização e decomposição dos ácidos orgânicos, devido à atividade microbiana que ocorre ao longo do ensaio.

A metodologia utilizada para medir a estabilidade envolve um período de quatro dias, durante os quais são registadas as concentrações de oxigénio à saída dos reatores, bem como a temperatura no interior destes, sendo estes perfis apresentados na Figura 5.8 a) e b), respetivamente.

Quanto ao perfil de oxigénio, comprova-se um aumento do consumo de oxigénio por parte dos microrganismos até às 53 h de ensaio, onde é registado o valor mínimo de oxigénio à saída do reator. No restante tempo de monitorização, os níveis de oxigénio tenderam a subir, uma vez que a matéria orgânica facilmente biodegradável tenderá a esgotar-se. Após aproximadamente 50 h de ensaio ocorre uma pequena discrepância entre os dois perfis, provavelmente devido à diferença das dinâmicas microbianas presentes em cada reator.

Referente ao perfil de temperatura constata-se reprodutibilidade nos valores registados. Deve notar-se que, à exceção da primeira hora, onde a temperatura dentro dos reatores aumenta rapidamente até ao valor desejado, todo o ensaio decorre mantendo-se a temperatura em $37 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$.

Na Figura 5.8 c) é representado o perfil da taxa de consumo de oxigénio (OUR), que permite quantificar a atividade biológica e consequentemente o grau de estabilidade do composto. Assim, pode observar-se um aumento até à máxima necessidade de oxigénio, coincidindo como seria de esperar, com o valor mínimo de oxigénio medido. Nas horas seguintes continuará a ocorrer degradação da matéria orgânica, mas a uma taxa mais lenta e apresentando menores necessidades de oxigénio. A discrepância de valores após o pico máximo de OUR, tem origem na variação verificada na medição de oxigénio à saída do reator.

Análise e discussão dos resultados

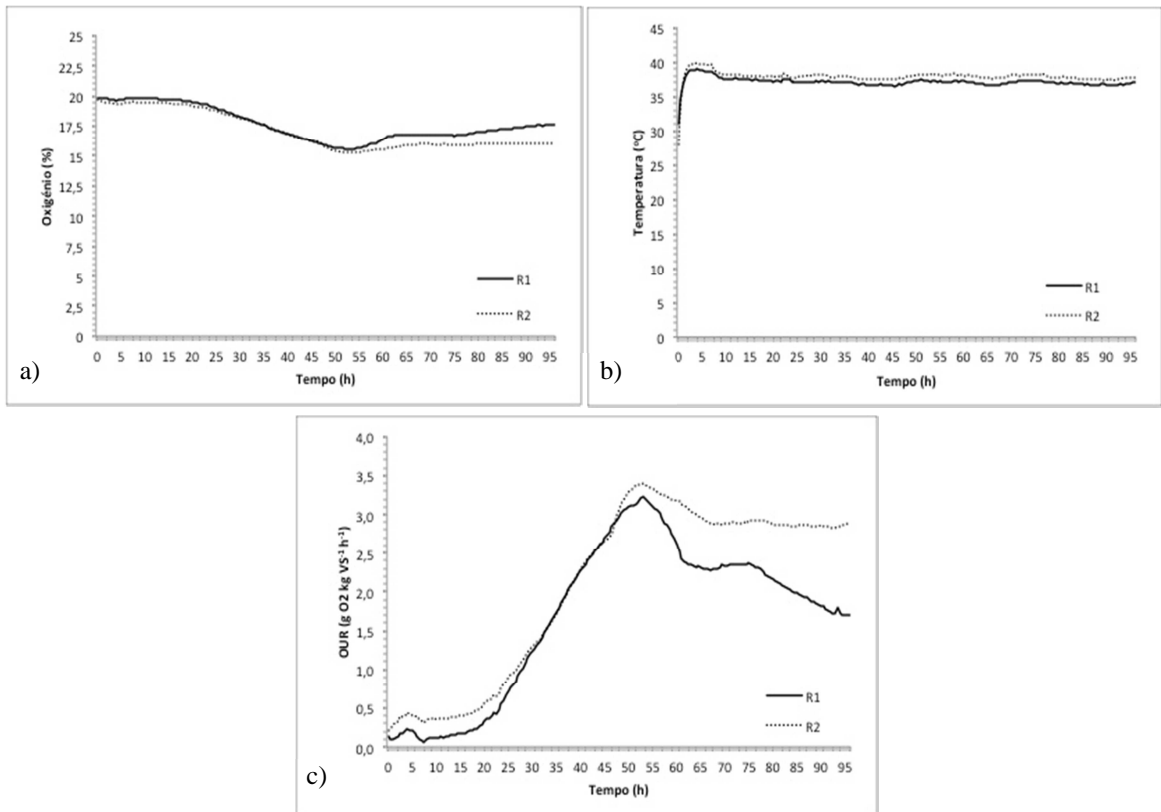


Figura 5.8 – Monitorização do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CB: a) Perfil de oxigénio à saída do reator; b) Perfil de temperatura no interior do reator; c) Perfil do OUR.

Usualmente, quando se realiza o tratamento dos resultados obtidos por esta metodologia, estes referem-se ao período de maior atividade e são apresentados tal como se indica na Tabela 5.3. A partir da análise desta, é possível observar uma boa reprodutibilidade entre os valores de OUR máximo atingidos, sendo o valor médio $3,31 \pm 0,11 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$. O mesmo se observa para o $\text{OUR}_{1 \text{ h}}$, cujo valor médio é $3,30 \pm 0,11 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Os valores de $\text{OUR}_{24 \text{ h}}$ apresentam uma variação maior entre si ($2,92 \pm 0,18 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$), tal como seria de esperar devido às diferenças entre os perfis. Por sua vez, os valores de consumo cumulativo de oxigénio, AT, apresentam diferenças mais elevadas devido à sua forma de cálculo (Eq. 2.9). Os valores médios obtidos para estes índices foram $70,11 \pm 4,50 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ 24 h}^{-1}$ e $180,4 \pm 26,02 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ 96 h}^{-1}$ para os índices $\text{AT}_{24 \text{ h}}$ e AT_4 , respetivamente.

Segundo Adani *et al.* (2004), o melhor método para determinar a estabilidade biológica de um material deve requerer um curto período de análise. O índice OUR_{max} descreve bem a estabilidade biológica, mas o uso de apenas um valor pode induzir a alguma incerteza. Por outro lado, os índices cumulativos requerem longos períodos de aquisição de dados e por vezes a existência de *lag phases* muito longas pode obrigar o prolongamento dos ensaios para mais de 96 h. Desta forma, a melhor solução é a utilização do índice $\text{OUR}_{24 \text{ h}}$ registado no período mais intenso da atividade biológica.

Análise e discussão dos resultados

Tabela 5.3 – Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados à CB, utilizando os reatores R1 e R2.

Índices	R1	R2	Média R1 e R2
OUR _{max} (g O ₂ kg VS ⁻¹ h ⁻¹)	3,24	3,39	3,31±0,11
OUR _{1h} (g O ₂ kg VS ⁻¹ h ⁻¹)	3,22	3,38	3,30±0,11
OUR _{24h} (g O ₂ kg VS ⁻¹ h ⁻¹)	2,78	3,05	2,92±0,18
AT _{24h} (g O ₂ kg VS ⁻¹ 24 h ⁻¹)	66,93	73,30	70,11±4,50
AT ₄ (g O ₂ kg VS ⁻¹ 96 h ⁻¹)	162,1	198,9	180,4±26,0

Média ± desvio padrão.

Assim, segundo os limites encontrados na literatura até 2006 (ver Tabela 2.2 no Capítulo 2), a casca de batata é qualificada como um material com baixa estabilidade biológica por qualquer um dos índices considerados. Contudo, comparando o valor de OUR_{24h} obtido com os limites sugeridos na literatura por Barrena *et al.* (2011) (ver Figura 2.3), a casca de batata é qualificada como um material moderadamente biodegradável, uma vez que o valor obtido está entre 2 e 5 g O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹.

- **Ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CBT**

Tal como no ensaio anterior, as condições de operação dos reatores R1 e R2 para o ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio realizado à casca de batata tratada, CBT, são semelhantes, estando resumidas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Condições operatórias do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio nos reatores R1 e R2 para a CBT.

Condições operatórias	R1	R2
Concentração de O ₂ à entrada (%)	19,9	19,9
Caudal de ar (ml min ⁻¹)	26,05	27,5
Massa de amostra (em base húmida) (g)	90,0	90,0
Humidade da mistura inicial (%)	79,3	79,3
Humidade da mistura final (%)	72,58	72,10
Massa de amostra seca (g)	18,63	18,63
VS (%)	80,79	80,79
pH do extrato antes do ensaio	2,31	2,31
pH do extrato depois do ensaio	2,02	2,07

Novamente foi possível realizar o ensaio em condições semelhantes entre os reatores R1 e R2. As propriedades da amostra inicial utilizada, foram determinadas segundo os mesmo procedimentos do ensaio anterior, sendo mínimas as diferenças observadas. Mais uma vez, o

Análise e discussão dos resultados

caudal de ar apresenta uma variação maior do que as restantes propriedades, sendo neste caso de $1,45 \text{ ml min}^{-1}$. Contudo, também esta não influencia fortemente o valor final de OUR. Nestes ensaios o valor de pH decresceu ligeiramente de 2,3 para 2,02 (R1) e 2,07 (R2) após a realização do ensaio respirométrico, o que não é significativo.

Nas Figuras 5.9 a), b) e c) são apresentados os perfis de oxigénio à saída dos reatores, os perfis de temperatura e a taxa de consumo de oxigénio (OUR), respetivamente. No que diz respeito ao perfil de oxigénio, este situou-se entre 18,5 % e 19% de O_2 à saída dos reatores, o que torna o material à partida muito estável biologicamente. Julga-se que a falta de consumo de oxigénio por parte dos microrganismos possa estar relacionada com o pH agressivo (2,31) da amostra, que se encontra muito abaixo do pH de 5,5 a 8,5, estipulado como indicado para um bom funcionamento da atividade microbiana (Trautmann e Krasny, 1997). Desta forma, e uma vez que a falta de atividade microbiana pode ter ocorrido pela incapacidade de proliferação por parte dos microrganismos devido ao pH, recomenda-se para trabalho futuro a verificação e posterior correção deste parâmetro na amostra tratada quimicamente, antes da execução do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio.

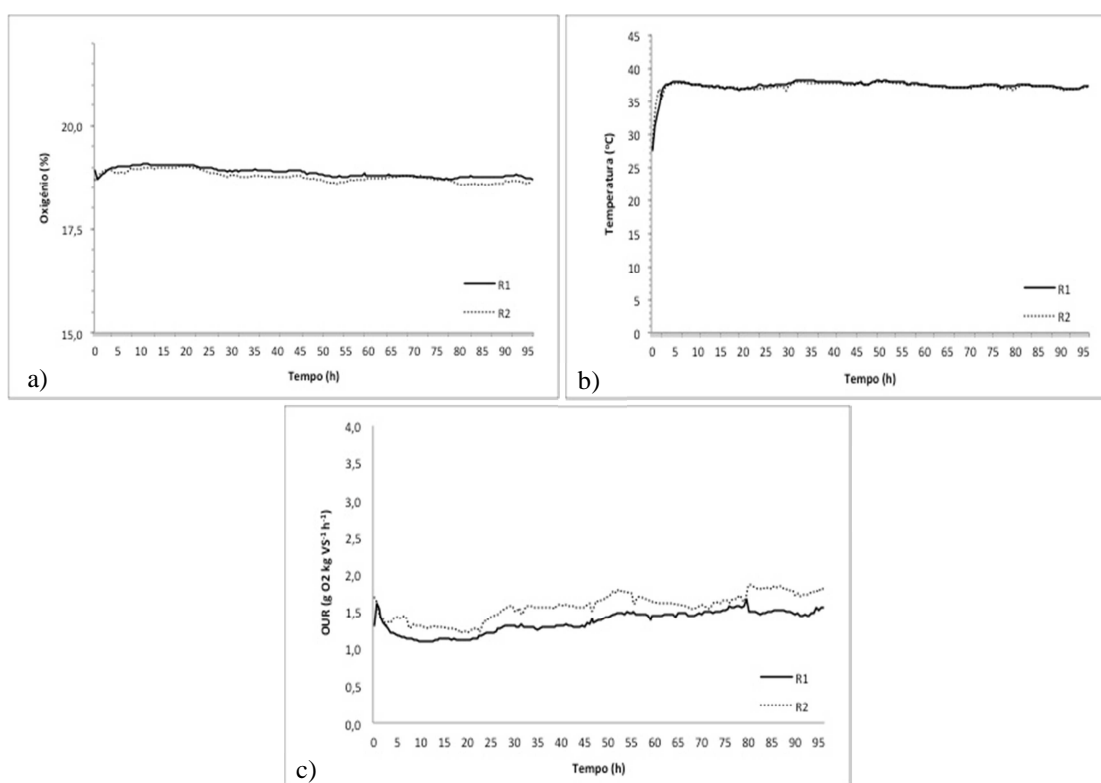


Figura 5.9 – Monitorização do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CBT: a) Perfil de oxigénio à saída do reator; b) Perfil de temperatura no interior do reator; c) Perfil do OUR.

Análise e discussão dos resultados

Relativamente ao perfil da temperatura, Figura 5.9 b), tal como no ensaio à CB, na primeira hora a temperatura aumentou rapidamente, tendo permanecido em 37 ± 2 °C.

Na Figura 5.9 c), uma vez que o oxigénio à saída do reator se manteve constante, seria de esperar que também o perfil da taxa de consumo de oxigénio tenha o mesmo comportamento. Como se pode observar, o valor de OUR mantém-se entre $1,0 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $1,8 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Na Tabela 5.5 são apresentados os índices respirométricos determinados no ensaio realizado à CBT. Pode observar-se concordância de resultados para os índices de OUR entre os dois reatores, sendo os valores médios obtidos de $1,75 \pm 0,13 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $1,68 \pm 0,18 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $1,60 \pm 0,15 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para os valores de OUR_{max} , $\text{OUR}_{1 \text{ h}}$ e $\text{OUR}_{24 \text{ h}}$, respetivamente. Por sua vez, os parâmetros cumulativos, tal como no ensaio à CB, registam valores mais dissimilares, sendo os valores médios de $\text{AT}_{24 \text{ h}}$ e AT_4 de $38,54 \pm 3,42 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} 24 \text{ h}^{-1}$ e $139,4 \pm 14,24 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} 96 \text{ h}^{-1}$, respetivamente.

Tabela 5.5 – Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados à CBT, utilizando os reatores R1 e R2.

Índices	R1	R2	Média de R1 e R2
OUR_{max} ($\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	1,66	1,85	$1,75 \pm 0,13$
$\text{OUR}_{1 \text{ h}}$ ($\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	1,55	1,81	$1,68 \pm 0,18$
$\text{OUR}_{24 \text{ h}}$ ($\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	1,49	1,71	$1,60 \pm 0,15$
$\text{AT}_{24 \text{ h}}$ ($\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} 24 \text{ h}^{-1}$)	36,12	40,96	$38,54 \pm 3,42$
AT_4 ($\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} 96 \text{ h}^{-1}$)	129,3	149,5	$139,4 \pm 14,24$

Desta forma, confrontando os resultados com os limites propostos na Tabela 2.2 (Capítulo 2) deste trabalho pode afirmar-se que segundo os valores de OUR, o material não está estável biologicamente. No entanto, conforme os critérios de Adani *et al.* (2004), a CBT apresenta uma estabilidade biológica média. Por sua vez, quando se analisa os resultados de OUR obtidos segundo os limites sugeridos por Barrena *et al.* (2011) (Figura 2.3), pode qualificar-se o material como sendo de baixa biodegradabilidade. Em termos práticos, estes resultados podem significar que o processo de oxidação química foi eficaz e reduziu a fração orgânica biodegradável do material tratado (CBT). No entanto, e como já foi referido, é proposto para trabalho futuro a repetição do ensaio respirométrico com base no consumo de oxigénio à CBT, efetuando previamente a correção do seu valor de pH para condições mais favoráveis ao crescimento dos microrganismos.

5.4 – Ensaio respirométrico com base na libertação de dióxido de carbono

Os ensaios respirométricos com base na libertação de dióxido de carbono foram realizados, como método alternativo para qualificar os diversos materiais segundo o seu grau de estabilidade. Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados obtidos dos diversos materiais, designadamente para a casca de ovo (CO), aparas de relva (AR), casca de arroz (CA), casca de batata (CB) e composto maturado (CM).

Relativamente à CO, na Figura 5.10 a) acontece-se uma produção de dióxido de carbono de $43,2 \pm 2,6 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ no primeiro dia de monitorização, decrescendo para $14,5 \pm 4,2 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ no segundo dia de monitorização. Isto ocorre uma vez que a CO é um material que exibe uma pequena fração de matéria orgânica, sendo esta muito facilmente biodegradável. Este material apresenta uma respirometria média, ao fim de 72 h de monitorização, de $24,5 \pm 1,1 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$.

Em relação ao ensaio realizado com AR, Figura 5.10 b), observa-se ao longo da monitorização que este material apresenta uma elevada taxa de produção de CO_2 , sendo de $75,7 \pm 1,6 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ nas primeiras 24 h, de $55,7 \pm 1,9$ nas últimas 24 h e uma respirometria média ao fim de 72 h de $67,2 \pm 1,0 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$. Estes valores indicam que se trata de um material com elevada biodegradabilidade e ao contrário da CO, a matéria orgânica é degradada lentamente, decrescendo pouco de dia para dia.

A Figura 5.10 c) mostra os resultados obtidos para a casca de arroz (CA). Este material, como seria de esperar apresenta baixos níveis de produção de CO_2 , designadamente $7,9 \pm 0,3 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ na primeira monitorização e de $5,0 \pm 0,7 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ na última monitorização. A produção média ao fim de três dias de monitorização é de $5,8 \pm 0,6 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ comprovando uma elevada estabilidade em relação aos restantes materiais testados.

Também para o composto maturado (CM), Figura 5.10 d), visto trata-se de um material obtido por via biológica e maturado, prevê-se níveis baixos de produção de dióxido de carbono. Os valores determinados de $5,1 \pm 0,2 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$, $2,8 \pm 0,4 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ e $3,9 \pm 0,2 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C g}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ para o primeiro dia, terceiro dia e valor médio dos 3 dias, respetivamente, confirmam a elevada estabilidade do material.

Nas Figuras 5.10 e) e f) são apresentados os resultados para a CB e para a CB inoculada com CM, respetivamente. Para efeitos de comparação foi retirado a contribuição do inóculo (CM) na produção de CO_2 . Pode verificar-se que a CB é um material com elevada biodegradabilidade, pois em ambos os ensaios são obtidos valores máximos de libertação de

Análise e discussão dos resultados

CO₂ dentro da gama de alta instabilidade, de $53,5 \pm 4,9$ mg CO₂•C g⁻¹ C_{org} 24 h⁻¹ no ensaio de CB e de $67,4 \pm 0,3$ mg CO₂•C g⁻¹ C_{org} 24 h⁻¹ no ensaio de CB inoculado com CM. Analisando a variação que ocorre do primeiro para o segundo dia ao longo dos dois ensaios, observa-se que o inóculo melhora a proliferação dos microrganismos na amostra de CB o que se apresenta importante, uma vez que sendo um ensaio com duração de três dias, a existência de *lag phases* na atividade microbiana, influencia diretamente a classificação do grau de estabilidade do material. A produção média ao fim de 72 h de monitorização é de $42,4 \pm 1,8$ mg CO₂•C g⁻¹ C_{org} 24 h⁻¹ e de $49,3 \pm 1,7$ mg CO₂•C g⁻¹ C_{org} 24 h⁻¹ para a CB e CB inoculada com CM, respetivamente.

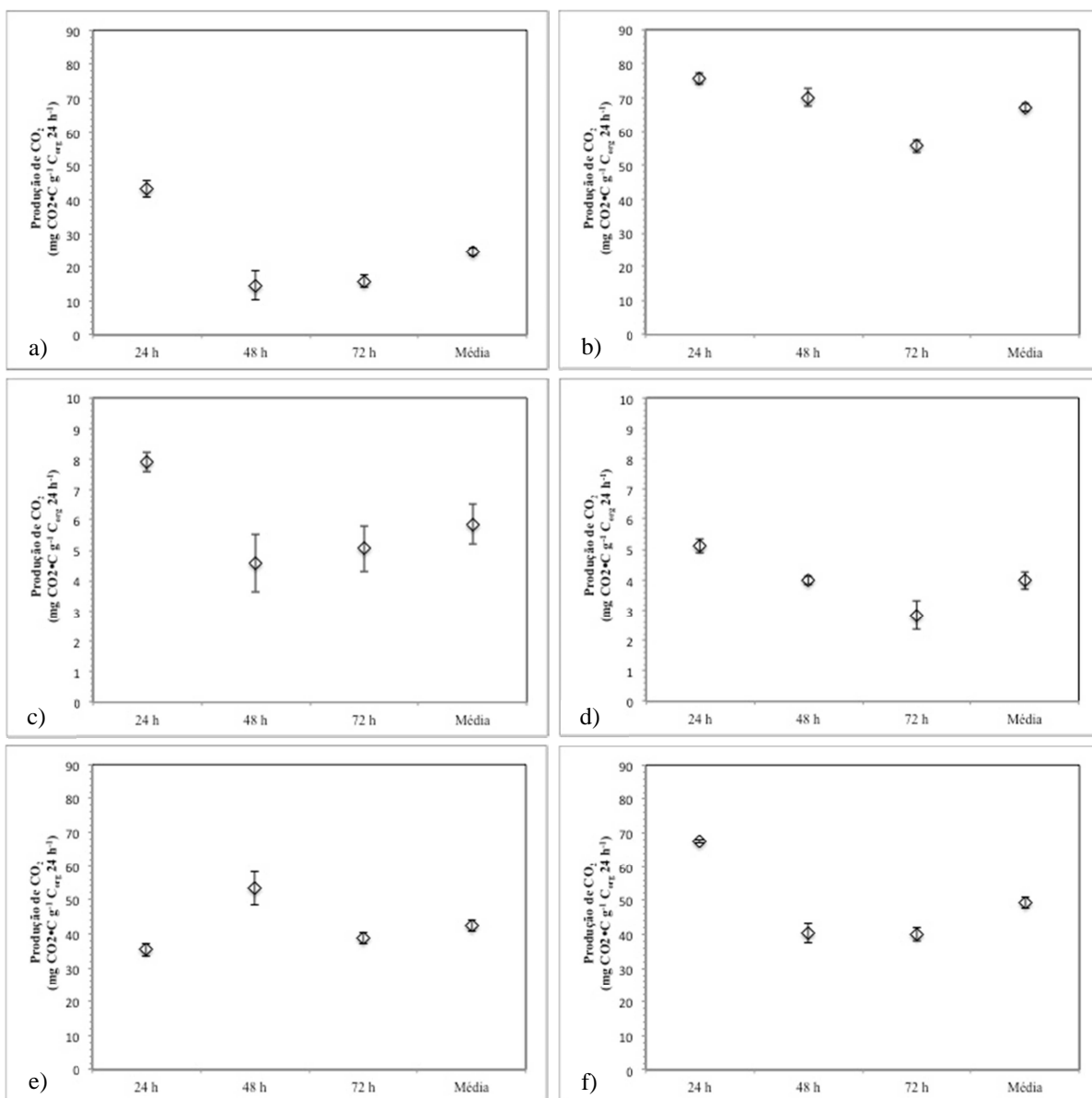


Figura 5.10 – Ensaio respirométricos com base na libertação de dióxido de carbono realizados para os materiais: a) CO; b) AR; c) CA; d) CM; e) CB; f) CB inoculada com CM.

Análise e discussão dos resultados

Na Figura 5.11 a) são indicados os resultados para a casca de batata tratada (CBT), após 7 e 30 dias do tratamento químico utilizado, com recurso ao reagente de *Fenton*. Para o estudo deste material realizaram-se em simultâneo dois ensaios onde se utilizou como inóculo CM e CB, Figura 5.11 b) e c). Estes inóculos devem ter a função de introduzir microrganismos na mistura a testar. Aos resultados apresentados não foi retirado a possível contribuição respirométrica dos inóculos, uma vez que se julga que não ocorreu atividade respirométrica por parte dos microrganismos, devido às condições adversas da amostra de CBT. Nestes ensaios é observável que não há variações significativas ao longo das monitorizações, uma vez que tal como se observa nos perfis, os valores de produção de dióxido de carbono rondam as $2 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ em todos os ensaios. As Figuras 5.11 b) e c) evidenciam valores um pouco mais elevados no primeiro dia de monitorização, que podem ter origem dos inóculos, mas na segunda medição observa-se que estes valores decaem para próximo de $2 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$. Os valores médios de produção de CO_2 obtidos nos ensaios a), b) e c) após 7 dias são $1,7 \pm 0,04$, $2,2 \pm 0,1$ e $1,8 \pm 0,2 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$ e após 30 dias são de $1,7 \pm 0,3$, $2,0 \pm 0,01$ e $2,0 \pm 0,08 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{C}^{-1} \text{ C}_{\text{org}} \text{ 24 h}^{-1}$, respetivamente. Portanto, e tal como nos resultados obtidos dos ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio, julga-se que devido às condições adversas do pH, não tenha ocorrido atividade microbiana, propondo-se a correção deste parâmetro em trabalhos futuros.

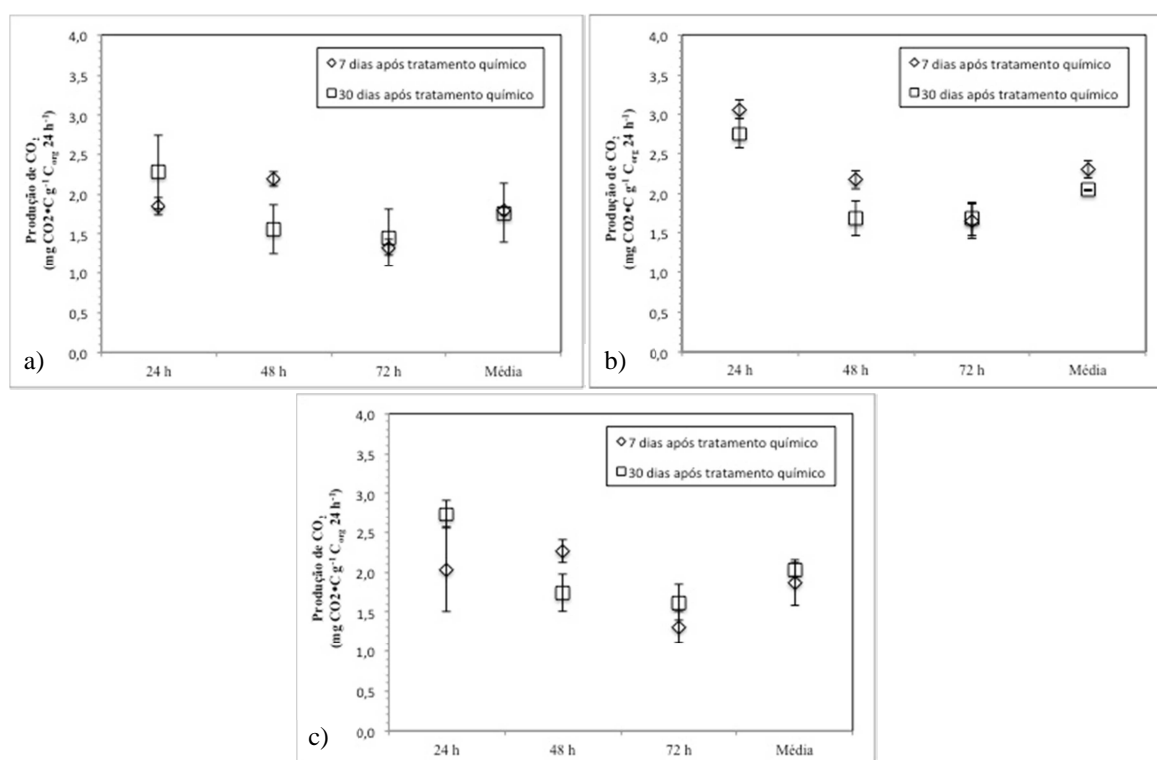


Figura 5.11 – Ensaios respirométricos com base na libertação de dióxido de carbono realizados na CBT tratada após 7 dias e 30 dias do tratamento de oxidação química: a) CBT; b) CBT inoculada com CM; c) CBT inoculada com CB.

Deve referir-se que os resultados obtidos nestes ensaios são bastante sensíveis à molaridade da solução de NaOH usada nas titulações. Assim, as discrepâncias entre os testes após 7 dias e 30 dias do tratamento químico, podem considerar-se dentro do erro analítico/experimental associado ao ensaio.

De acordo com os resultados de Wood *et al.* (2009) (ver Tabela 2.3 do Capítulo 2), pode qualificar-se a casca de ovo como sendo um material instável e que apresenta uma taxa respirométrica moderada. Relativamente às aparas de relva, o valor obtido mostra uma taxa respirométrica elevada, atribuindo ao material a classificação de muito instável. A casca de arroz apresenta uma taxa respirométrica moderadamente lenta, devendo ser incluída na categoria dos materiais estáveis. O composto maturado, como se previa, é um material muito estável e apresenta uma taxa respirométrica muito lenta. No que se refere à casca de batata, esta exibe elevada taxa respirométrica e desta forma é classificada como um material muito instável. Assim, tal como na secção 5.3, também este procedimento baseado na libertação de CO₂ qualifica a CB como um material com baixa estabilidade biológica. Em relação aos ensaios efetuados à casca de batata tratada, estes indicam que o material é muito estável e apresenta uma taxa respirométrica muito lenta. Em suma, os resultados obtidos nesta secção corroboram as conclusões apontadas na secção 5.3.

5.5 – Avaliação do tratamento químico de oxidação

O tratamento químico de oxidação foi realizado na casca de batata (CB) dando origem ao material designado por CBT. Nesta secção serão discutidos os resultados obtidos dos diversos procedimentos efetuados, a ambos os materiais, com o intuito de avaliar a eficiência deste tratamento.

Tabela 5.6 – Avaliação do tratamento químico de oxidação, com base no extrato aquoso.

Propriedades	CB	CBT
pH	5,14	2,31
Cor	Amarelo torrado/acastanhado	Amarelo-esverdeado
Aspetto visual	Turvo, alguma viscosidade	Límpido, fluído
CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2272±41,4	2240±17,3
TPh (mg ácido gálico L ⁻¹)	45,4±0,0	40,0±3,8
AcT (mg ml ⁻¹)	0,198±0,016	0,222±0,015
AcR (mg glucose ml ⁻¹)	0,320±0,003	0,503±0,023

CQO – Carência química de oxigénio; TPh – Teor de fenóis total; AcT – Açúcares totais; AcR – Açúcares Redutores.

Análise e discussão dos resultados

Esta avaliação envolveu dois tipos de análises. Por um lado, o estudo realizado em matriz aquosa (extrato descrito na secção 4.2.5), que engloba a técnica de HPLC e as propriedades da Tabela 5.6. Por outro lado, a utilização da técnica FTIR, cuja análise foi efetuada diretamente à matriz sólida (descrita na secção 4.2.4).

O decréscimo do pH de 5,14 para 2,31, resulta da adição do catalisador FeSO_4 que usualmente contém resíduos de H_2SO_4 , mas principalmente devido à adição de H_2O_2 que na presença do catalisador ferroso, provoca a fragmentação dos compostos orgânico em ácidos orgânicos.

No que diz respeito à cor, apenas se pode concluir que o extrato da CBT contém iões ferro na sua composição, devido ao tom amarelo-esverdeado que exhibe. Deve salientar-se que a presença de ferro no material final estabilizado quimicamente, não será problemático se este for utilizado como corretivo de solos, dado que o ferro é um elemento natural do solo.

Referente ao aspeto visual, o extrato obtido após a oxidação química, apresenta-se mais límpido e fluído; enquanto que o extrato da CB é mais turvo e denso. Esta diferença pode estar relacionada com o facto de a CBT poder conter compostos de menor peso molecular na sua composição.

Quanto à remoção verificada para o CQO, a baixa redução observada de $32 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ está na gama do erro admissível para a técnica analítica, pelo que os resultados não são conclusivos. Em relação ao TPh a redução do valor foi de cerca de 11,9%, o que pode ser indicativo de oxidação deste grupo de moléculas.

Relativamente ao parâmetro AcT, apesar de ocorrer um aumento na concentração de açúcares totais de 0,198 para $0,222 \text{ mg ml}^{-1}$, este resultado não permite retirar conclusões, uma vez que o procedimento envolve a adição de uma solução concentrada de H_2SO_4 . Esta adição para além de promover a hidrólise dos polissacarídeos, é responsável também pela degradação de uma fração dos monossacarídeos. No entanto, o procedimento para determinação dos açúcares redutores (AcR) não envolve nenhum tipo de hidrólise e por isso um aumento na concentração de açúcares de 0,320 para $0,503 \text{ mg glucose ml}^{-1}$, pode significar que o processo de oxidação química foi bem sucedido. Este resultado está de acordo com Vlyssides *et al.* (2009), que no seu estudo mostra que o processo de reagente de *Fenton* pode ser utilizado para a degradação das cadeias de amido em açúcares simples.

No que se refere à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), na Tabela 5.7 são apresentados os resultados obtidos nesta análise para as amostras de CB e CBT.

Análise e discussão dos resultados

Tabela 5.7 – Análise de HPLC realizada aos extratos das amostras de CB e CBT.

CB		CBT	
Tempo (min)	Área (u.a.)	Tempo (min)	Área (u.a.)
3,10	38258,50	2,95	43422,50
4,99	9820,00	3,06	20361,50
6,94	60297,75	3,35	28414,25
		3,74	4365,00
		3,89	16745,00
		5,18	43846,25

u.a. – unidades arbitrárias.

Pela análise dos resultados obtidos dos cromatogramas, é possível verificar dois tipos de acontecimentos que fundamentam a ocorrência/não ocorrência de oxidação da matéria orgânica por parte do tratamento químico aplicado. Por um lado, o aparecimento ou desaparecimento de picos ao longo do ensaio e por outro, a redução ou aumento da área de picos para o mesmo tempo de análise.

Analisando os resultados no seu global, constata-se que surgem picos na amostra de CBT que não existiam na amostra de CB, com tempos de análise inferiores. Isto quer dizer que o processo de oxidação químico foi realizado com sucesso, uma vez que ocorreu aparecimento de compostos com menores pesos moleculares. Por outro lado, a área do pico relativo a 3,10 min diminuiu de 38258,5 u.a. para 20361,5 u.a. na CBT, o que é um indicador da ocorrência de oxidação química.

Apesar das tentativas de identificação dos compostos orgânicos existentes nas amostras através da injeção de compostos padrão, não foi possível o seu reconhecimento.

A técnica FTIR foi também utilizada para quantificar o grau de estabilidade das amostras sólidas de casca de batata, antes e depois do tratamento de oxidação química. Para tal realizou-se uma análise às alterações que ocorreram nos espectros CB e CBT indicados na Figura 5.12, designadamente em relação aos rácios 2920/1640 e 2850/1640 referenciados na literatura (Fernandez *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2011), como sendo utilizadas para avaliar a evolução do grau de estabilidade.

Os espectros da Figura 5.12 exibem um pico na região do infravermelho 3300 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações O – H e à presença de água. Posteriormente, são identificados dois picos (2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}), referentes ao estiramento que ocorre nas ligações C – H em compostos alifáticos. Estes picos são associados à existência de matéria orgânica facilmente biodegradável e diminuem após oxidação química. Verifica-se também a presença de um pico na banda de 1738 cm^{-1} na amostra de CB, indicando a presença de

Análise e discussão dos resultados

aldeídos, cetonas e ésteres, que desaparece após o tratamento de oxidação. É possível observar uma diminuição na intensidade do pico a 1640 cm^{-1} , uma vez que o tratamento *Fenton* não é um método seletivo, pode oxidar também a matéria orgânica humificada em CO_2 . No caso da compostagem este pico aumentaria devido à formação de estruturas complexas estáveis (matéria orgânica humificada). Ocorre também um decréscimo da quantidade de lenhina (1510 cm^{-1}), assim como das amins caracterizadas a 1320 cm^{-1} pelo estiramento das ligações C – N e dos ácidos carboxílicos a 1240 cm^{-1} .

A análise dos rácios $2920/1640$ e $2850/1640$ sugeridos na secção 2.3, ao contrário do que seria de esperar uma vez que a amostra foi estabilizada segundo os resultados das secções 5.3 e 5.4, mostram um aumento de 0,727 para 0,857 e de 0,636 para 0,714, respetivamente. Contudo este incremento não se deve ao acréscimo na intensidade do pico a 1640 cm^{-1} , mas sim a uma redução mais acentuada na intensidade do pico a $2920 - 2850\text{ cm}^{-1}$.

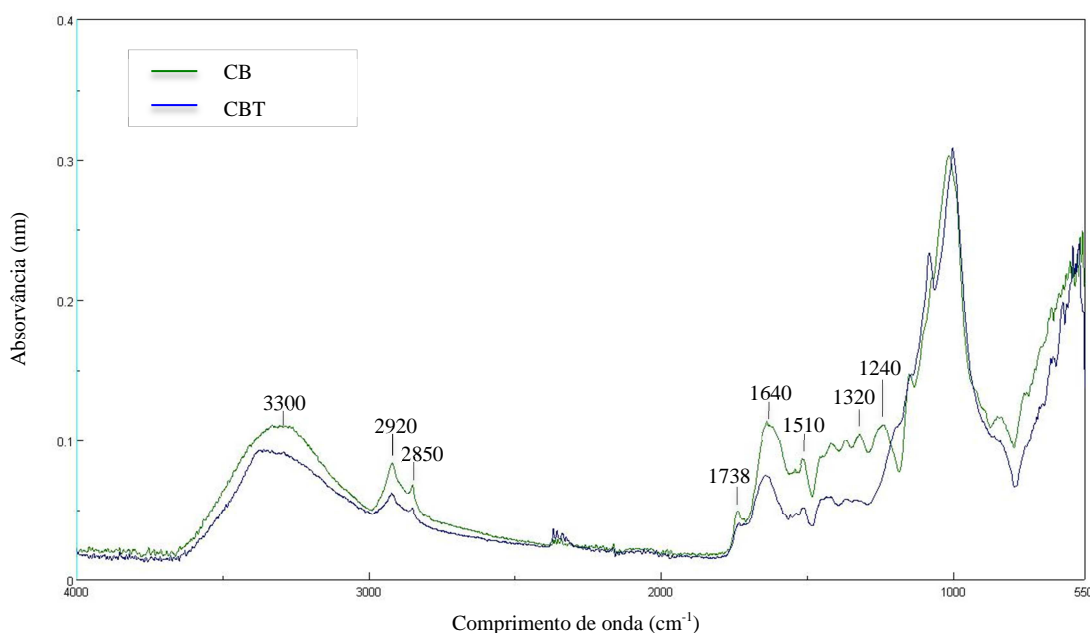


Figura 5.12 – Espectros obtidos por FTIR para as amostras de CB e CBT.

Assim, pela análise dos picos é possível confirmar que ocorreu oxidação química da amostra após aplicação do tratamento de *Fenton*, uma vez que se verifica uma diminuição de intensidade em diversas bandas do espectro, em particular nos picos 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} responsáveis pela identificação da matéria orgânica facilmente biodegradável.

Ao contrário do que acontece no processo de compostagem, a utilização destes rácios é inadequado no tratamento de oxidação química. Isto acontece pois a matéria orgânica no processo de compostagem é humificada e transformada em estruturas complexas estáveis,

Análise e discussão dos resultados

enquanto que o tratamento *Fenton* não é seletivo e oxida tanto a matéria orgânica facilmente biodegradável, como a matéria orgânica humificada em substâncias simples, como por exemplo dióxido de carbono.

6. CONCLUSÃO E PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO

O presente estudo teve como principal objetivo desenvolver uma metodologia, bem como a instalação laboratorial capaz de avaliar o grau de estabilidade biológico de materiais ricos em matéria orgânica. A instalação desenvolvida tem a capacidade de monitorização *on-line* para realizar dois ensaios em simultâneo. Laboratorialmente, foram testados diversos materiais com propriedades significativamente dispares entre si.

Os resultados obtidos por esta metodologia mostram reprodutibilidade entre os dois reatores utilizados (R1 e R2), tanto a nível de consumos de oxigénio como nos perfis de temperatura. Por outro lado, pode observar-se também concordância nos índices calculados (OUR e AT) para as amostras de CB e CBT.

Segundo a literatura, a qualificação do grau de estabilidade de um material, deve ser feita tendo em conta o índice $OUR_{24\text{ h}}$, o qual é medido no período de maior atividade microbiana. Com base na metodologia desenvolvida, pode qualificar-se a casca de batata como um material moderadamente biodegradável, uma vez que o valor obtido de OUR está entre 2 e 5 g O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹. Por sua vez, o valor de OUR para a casca de batata tratada manteve-se entre 1,0 e 1,8 g O₂ kg VS⁻¹ h⁻¹, pelo que o material pode ser considerado como sendo de baixa biodegradabilidade. Em termos práticos, estes resultados podem significar que o processo de oxidação química foi eficaz e reduziu a fração orgânica biodegradável do material. Contudo existe a possibilidade de que a baixa atividade respirométrica, seja originada pelas condições de pH agressivas para os microrganismos.

Os ensaios respirométricos com base na libertação de dióxido de carbono, foram realizados como método alternativo, para qualificar os diversos materiais segundo o seu grau de estabilidade. Este procedimento permitiu classificar a casca de ovo como sendo um material instável e que apresenta uma taxa respirométrica moderada; as aparas de relva, dado que exibem uma taxa respirométrica elevada, é considerado um material muito instável; a casca de arroz apresentando uma taxa respirométrica moderadamente lenta, deve ser incluída na categoria dos materiais estáveis; o composto maturado é um material muito estável e apresenta uma taxa respirométrica muito lenta; a casca de batata, dado exibir uma elevada taxa respirométrica, foi classificada como um material muito instável; em oposição, a casca de batata tratada, apresentou uma taxa respirométrica muito lenta. Verificou-se ainda que o composto maturado melhora a proliferação dos microrganismos na amostra de CB, quando

Conclusão e propostas para trabalho futuro

usado como inóculo. Assim, o procedimento baseado na libertação de CO₂ está de acordo com a qualificação dos ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio.

Neste trabalho foi também avaliada a eficiência do tratamento de oxidação química, utilizando o reagente de *Fenton*. Os resultados obtidos pela análise aos extratos de CB e CBT, revelaram um decréscimo de pH de 5,14 para 2,31; o aspeto visual do extrato obtido após tratamento apresenta-se mais límpido e fluído do que o extrato de CB; a redução de 11,9% no teor de fenóis e o aumento de 0,32 para 0,5 mg glucose ml⁻¹ na quantidade de açúcares pelo procedimento dos açúcares redutores (AcR). Com base nestes indicadores, pode concluir-se que o processo de oxidação química foi bem sucedido. A quantificação dos açúcares totais e da carência química de oxigénio (CQO) mostraram-se inconclusivos para a análise. A cor do extrato indica a presença de iões ferro, o que potencialmente não traz problemas ambientais, caso o material final estabilizado quimicamente seja utilizado como corretivo de solos, uma vez que o ferro é um elemento natural dos solos.

Analisando os resultados obtidos pela técnica de HPLC, verifica-se que surgem picos na amostra de CBT que não existiam na amostra de CB, com tempos de análise inferiores, o que é indicador da ocorrência de oxidação química.

Relativamente à técnica FTIR, a diminuição dos picos 2920 e 2850 cm⁻¹ associados à existência de matéria orgânica facilmente biodegradável, a diminuição na intensidade do pico a 1640 cm⁻¹ que sugere a existência de estruturas complexas estáveis (matéria orgânica humificada), o desaparecimento do pico na banda de 1738 cm⁻¹ que indica a presença de aldeídos, cetonas e ésteres e o decréscimo na quantidade de lenhina (1510 cm⁻¹), aminas (1320 cm⁻¹) e ácidos carboxílicos (1240 cm⁻¹) também confirmam que ocorreu oxidação química. Pode ainda concluir-se que a utilização dos rácios 2920/1640 e 2850/1640 para estudo do grau de estabilização é inadequado no tratamento de oxidação química, uma vez que este não é seletivo, degradando também as estruturas complexas estáveis.

Propostas para trabalho futuro

- Pesquisar na literatura outros parâmetros de interesse, para avaliar o grau de estabilidade de materiais tratados por via biológica e/ou química;
- Testar o método de oxidação química de modo sistemático, para várias condições operatórias, de forma a otimizar o processo, isto é, maximizar o nível de estabilização com mínimo de reagentes;

Conclusão e propostas para trabalho futuro

- Após o tratamento químico, realizar uma posterior correção do pH para amostras caracterizadas por valores inferiores a 4,5, antes da realização dos ensaios respirométricos;
- Determinar a carência bioquímica de oxigênio para quantificar a eficiência do tratamento de oxidação, uma vez que o procedimento de CQO não foi conclusivo;
- Realizar testes de fitotoxicidade, com recurso a extrato líquidos e sementes de plantas, de modo a determinar índices de germinação.

7. BIBLIOGRAFIA

Adam, G., Duncan, H., 2001. Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils. *Soil Biology & Biochemistry* 33, 943 – 951.

Adani, F., Lozzi, P., Genevini, P., 2001. Determination of biological stability by oxygen uptake on municipal solid waste and derived products. *Compost Science & Utilization* 9, 163 – 178.

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.

Adani, F., Ubbiali, C., Generini, P., 2006. The determination of biological stability of composts using the dynamic respiration index: The results of experience after two years. *Waste Management* 26, 41 – 48.

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., Pagans, E., Vázquez, F., Artola, A., Sánchez, A., 2007. Full-scale cocomposting of hair wastes from the leather manufacturing industry and sewage sludge. *Compost Science & Utilization* 15, 16 – 21.

Barrena, R., Imporzano, G., Ponsá, S., Gea, T., Artola, A., Vázquez, F., Sánchez, A., Adani, F., 2009. Insearch 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, A., Sánchez, A., 2011. Categorizing raw organic material biodegradability via respiration activity measurement: A review. *Compost Science & Utilization* 19, 105 – 113.

Bibliografía

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* 2012, 9 pages.

Brewer, L.J., Sullivan, D.M., 2003. Maturity and stability evaluation of composted yard trimmings. *Compost Science & Utilization* 11, 96 – 112.

Brinton, W.F., 2000. Compost quality standards and guidelines. Final Report by Woods End Research Laboratories for the New York State Association of Recyclers.

Brinton, W.F., Evans, E., Droffner, M.L., Brinton, R.B., 2001. A standardized dewar test for evaluation of compost self-heating. *Biocycle Report*. Woods End Research Laboratory, p. 16. Available from <www.solvita.com>.

Fernández, J.M., Plaza, C., Polo, A., Plante A.F., 2012. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Management* 32, 158 – 164.

Gae, 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, 520 – 527.

Gigliotti, G., Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., 2002. Differences in the chemical composition of dissolved organic matter from waste material of different sources. *Biology and Fertility of Soils* 36, 321 – 329.

He, X., Xi, B., Wei, Z., Jiang, Y., Geng, C., Yang, Y., Yuan, Y., Liu, H., 2011. Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability. *Bioresource Technology* 102, 2322 – 2327.

Herney-Ramirez, J., Lampinen, M., Vicente, M.A., Costa, C.A., Madeira, L.M., 2008. Experimental design to optimize the oxidation of orange II dye solution using a clay-based fenton-like catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 284 – 294.

- Iannotti, D.A., Pang, T., Toth, B.L., Elwell, D.L., Keener, H.M., Hoitink, H.A.J., 1993. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost Science & Utilization* 1, 52 – 65.
- Koenig, A., Bari, Q.H., 2000. Application of self-heating test for indirect estimation of respirometric activity of compost: Theory and practice. *Compost Science & Utilization* 8, 99 – 107.
- Komilis, D., Kanellos, D., 2012. A modified dynamic respiration test to assess compost stability: Effect of sample size and air flowrate. *Bioresource Technology* 117, 300 – 309.
- Lasaridi, K.E., Stentiford, E.I., 1998. A simple respirometric technique for assessing compost stability. *Water Research* 32, 3717 – 3723.
- Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2009. Screening of ceria-based and commercial ceramic catalysts for catalytic ozonation of simulated olive mill wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 1196 – 1202.
- Ntougias, S., Ehaliotis, C., Papadopoulou, K.K., Zervakis, G., 2006. Application of respiration and FDA hydrolysis measurements for estimating microbial activity during composting processes. *Biology and Fertility of Soils* 42, 330 – 337.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., 2010. Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *Journal of Environmental Quality* 39, 706 – 712.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource technology* 98, 1822 – 1831.
- Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P.L., Adani, F., 2000. Respiration index determination: Dynamic and static approaches. *Compost Science & Utilization* 8, 90 – 98.
- Schnürer, J., Rosswall, T., 1982. Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. *Applied and Environmental Microbiology* 43, 1256 – 1261.

Bibliografia

- Shao, Z., He, P., Zhang, D., Shao, L., 2008. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1191 – 1197.
- Soares, M.A.R., Andrade, S.R., Martins, R.C., Quina, M.J., Quinta-Ferreira, R.M., 2012. Organic biowastes blend selection for composting industrial eggshell by-product: experimental and statistical mixture design. *Water Science & Technology* 65, 1939 – 1945.
- Soares, M.A.R., Quina, M.J., Quinta-Ferreira, R., 2013. Prediction of free air space in initial composting mixtures by a statistical design approach. *Journal of Environmental Management* 128, 75 – 82.
- Trautmann, N.M., Krasny, M.E., 1997. *Composting in the classroom*. Cornell Waste Management Institute, USA.
- Tremier, A., Guardia, A., Massiani, C., Paul, E., Martel, J.L., 2005. A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for mixture of sludge and bulking agent to be eco-composted. *Bioresource Technology* 96, 169 – 180.
- Vlyssides, A., Barampouti, E.M., Mai, S., Stamatoglou, E., Rigaki, K., 2009. Hydrolysis of starch using Fenton's reagents as a key for waste integrated management in a potato processing industry. *Chemical Engineering Transactions* 18, 165 – 170.
- Wichuk, K.M., McCartney, D., 2010. Compost stability and maturity evaluation – a literature review. *Canadian Journal of Civil Engineering* 37, 1505 – 1523.
- Wood, M., Wallace, P., Becvar, A., Waller, P., 2009. BSI PAS 100 update – Review of stability testing. Final Report by WRAP.
- Wu, H., Zhao, Y., Long, Y., Zhu, Y., Wang, H., Lu, W., 2011. Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology* 102, 9403 – 9408.

ANEXOS

ANEXO A.

Principais gamas de absorção em infravermelhos utilizadas na técnica FTIR – secção 2.3.

Tabela A.1 – Principais gamas de absorção em infravermelho utilizadas na técnica FTIR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis ligações químicas associadas
3444 – 3419	Estiramento das ligações O – H, das ligações N – H, ligações de hidrogénio.
2925 e 2854	Estiramento simétrico e assimétrico das ligações C – H dos grupos CH ₂ .
1743 – 1745	Estiramento das ligações C = O de aldeídos e cetonas.
1710	Estiramento das ligações C = O dos grupos COOH.
1640 – 1651	Vibração das ligações C = C em anéis aromáticos; estiramento nas ligações C = O em grupos amida; C = O em quinonas e/ou ligações H em acetonas conjugadas.
1540 – 47 e 1507	Deformação das ligações N – H e estiramento das ligações C = C em aromáticos.
1515 – 1505	Vibração da estrutura aromática presente em lenhina
1463 – 1457	Flexão das ligações assimétricas C – H dos grupos CH ₃ .
1420	Deformação das ligações O – H e estiramento das ligações C – O de grupos fenólicos.
1384	Vibrações das ligações N – O em amostras que contêm nitratos
1380	Estiramento assimétrico das ligações COO ⁻ ; estiramento das ligações C – H nos grupos CH ₂ e CH ₃ .
1265 – 1240	Vibração das ligações C – O dos ácidos carboxílicos e das ligações C – N das Aminas III
1220 – 1227	Estiramento das ligações dos grupos arilo em ésteres e fenóis.
1120 – 1111	Estiramento das ligações C – O de álcoois secundários.
1060 – 1030	Estiramento das ligações C – O de polissacarídeos ou substâncias com comportamentos semelhantes.

ANEXO B.

Modo de preparação da solução de DNS – secção 4.2.9.

Dissolve-se, a quente, 5 g de ácido 3,5 – dinitrossalicílico em 100 mL de NaOH 2 N e 150 g de sal de *La Rochelle* (tartarato duplo de sódio e potássio) em 250 mL de água destilada à temperatura ambiente. Juntam-se as duas soluções e perfaz-se o volume a 500 mL com água destilada. Guarda-se num frasco escuro.