



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Ana Patrícia Cardoso Grilo

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE BIOLÓGICA DAS  
LAMAS DE ETAR ATRAVÉS DE MÉTODOS  
RESPIROMÉTRICOS**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e pela Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.**

Julho de 2020



1 2



9 0

FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

# **Análise da estabilidade biológica das lamas de ETAR através de métodos respirométricos**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão Ambiental

## **Analysis of the biological stability of WWTP sludge using respirometric methods**

**Autor**

**Ana Patrícia Cardoso Grilo**

**Orientador**

**Margarida Maria João de Quina**

**Andreia Filipa Ferreira dos Santos**

**Júri**

**Presidente Ricardo António Lopes Mendes**

**Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra**

**Orientador Margarida Maria João de Quina**

**Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra**

**Vogais Rui Carlos Cardoso Martins**

**Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra**

**Coimbra, julho 2020**





# Dry2Value

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “Dry2Value – Estudo e desenvolvimento de um sistema de secagem para valorização de lamas”. Consórcio do projeto entre HRV e BioSmart. POCI-01-0247-FEDER-033662. Financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização.



Cofinanciado por:



## Agradecimentos

Este trabalho representa o fim de uma etapa muito importante. Foram várias as pessoas que contribuíram para que isso fosse possível. Assim deixo em seguida umas notas de agradecimento.

À minha orientadora, Professora Doutora Margarida Quina, um muito obrigada por toda a disponibilidade demonstrada, partilha de conhecimento e sugestões de melhoria.

À minha co-orientadora, Mestre Andreia Santos, que foi incansável com toda a ajuda proporcionada ao longo da realização deste trabalho, especialmente na fase final.

À Beatriz, à Tânia, à Ana e à Adriana por todos os conselhos, força e otimismo transmitido ao longo da última década.

À Rita, por ter sido o meu pilar durante o curso, por me ter dado força para continuar, sem ela teria sido bem mais difícil.

A todos os amigos que a universidade me trouxe, e que contribuíram para o meu crescimento pessoal.

Ao Diogo, pela paciência, incentivo, apoio e por me mostrar que posso sempre ser melhor em tudo aquilo a que me proponho.

Por último, muito obrigada às pessoas mais importantes da minha vida e sem as quais nada disto seria possível. Aos meus pais, Paula e João. Obrigada por me terem sempre apoiado, por me deixarem cometer erros, aprender com eles e encontrar o meu caminho. Obrigada por fazerem parte do meu percurso académico, estando lá em cada momento importante e por receberem sempre tão bem todas as pessoas que dele fizeram parte.



---

## Resumo

A elevada quantidade de lamas produzidas durante o tratamento de águas residuais em ETAR tornou-se um problema global a nível ambiental. No contexto da economia circular, é necessária uma estratégia eficaz na gestão destes resíduos tal como a valorização energética (através de incineração) ou agrícola (com ou sem compostagem), devendo evitar-se o mais possível o aterro. A valorização agrícola tem sido uma estratégia cada vez mais utilizada, uma vez que as lamas podem contribuir para a fertilização do solo devido aos elevados teores de matéria orgânica e nutrientes (N e P). Neste caso, é de extrema importância avaliar o grau de estabilidade das lamas, sendo este o principal objetivo deste estudo. Para a avaliação do grau de estabilidade recorreu-se a testes respirométricos estáticos em *Oxitop*®, com base no consumo de O<sub>2</sub>. Estes testes foram realizados em matrizes sólidas e líquidas onde foram analisadas lamas provenientes de digestão anaeróbia (DA) e de sistemas de lamas ativadas (LM).

Inicialmente, as amostras foram caracterizadas em termos de sólidos totais, humidade e sólidos voláteis, sendo estes dois últimos os parâmetros mais relevantes numa análise respirométrica. Avaliou-se o uso de cinzas de biomassa (CB) como adjuvante de secagem, onde estas demonstraram melhorar o processo aquando da incorporação de 0,05, 0,15 e 0,20 g CB/g amostra. A análise respirometria em matrizes sólidas demonstrou ser bastante complexa, conforme vem sendo discutido na literatura, uma vez que não são consensuais as condições ótimas de realização das análises. De todos os parâmetros analisados em matriz sólida, o que apresentou maior influência no resultado final foi a humidade. Através dos testes em matriz aquosa, verificou-se que as lamas DA (OUR = 56,99 mmol O<sub>2</sub> g MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) são mais estáveis que as LM (OUR = 71,37 mmol O<sub>2</sub> g MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Para além disso, a secagem da lama a 100 °C com 0,15 g CB/g amostra demonstrou ser eficiente para estabilizar ambos os tipos de lama abaixo do limite para uma matriz ser considerada estável em termos de matéria orgânica (50 mmol O<sub>2</sub> kg MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Por fim, foi avaliado o potencial agronómico dessa lama com diferentes tratamentos, onde a secagem a 100 °C com 0,15 g CB/g amostra não só afetou positivamente os parâmetros de crescimento das plantas, mas também corrigiu o pH do solo para a região neutra.

**Palavras-chave:** Lamas de ETAR, cinzas de biomassa, respirometria, estabilidade biológica, secagem, valorização agronómica,



## Abstract

The high amount of sludge produced during wastewater treatment at WWTP has become an environmental problem. In the circular economy context, an effective strategy in the management of this waste is needed, such as energetic valorization (incineration) and agricultural recovery (with or without composting). Agricultural valorization has been widely used as a management strategy due to its high levels of organic matter and nutrients (N and P) that can contribute to soil fertilization. In this case, the level of sludge stability is extremely important, which is the main objective of this study. Respirometry tests based on the consumption of O<sub>2</sub> have been performed with an *Oxitop*® to assess the degree of stability. These tests were carried out in solid and liquid matrices where sludge from anaerobic digestion (AD) and activated sludge systems (LM) were analyzed. Initially, the samples were characterized in terms of total solids, moisture content, and volatile solids, with the last two being the most important parameters in this analysis. Biomass ash (CB) was evaluated as a drying agent and the incorporations of 0.05, 0.15, and 0.20 g CB/g sample were shown to improve the process. The respirometry in solid matrices proved to be quite complex, as already discussed in the literature, since the optimal operation conditions are not consensual. However, moisture revealed to be the parameter with the greatest influence on the result. Through tests in an aqueous matrix, it was found that DA (OUR = 56.99 mmol O<sub>2</sub> g MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) sludge is more stable than LM (OUR = 71.37 mmol O<sub>2</sub> g MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). In addition, drying the sludge at 100 °C with 0.15 g CB/g sample proved to be efficient in stabilizing both types of sludge below the stability limit. Finally, the agronomic potential of sludge was evaluated with different treatments, where the sample dried at 100 °C with 0.15 g CB/g sample showed not only positive effect in the plant growth parameters, but also corrected the soil pH for the neutral region.

**Keywords** Sewage sludge, biomass ash, respirometry, biological stabilization, drying, agronomic valorization



---

## ÍNDICE

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Acrónimos .....	xiii
Nomenclatura.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação do trabalho .....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Organização do trabalho .....	2
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1. Tratamento de águas residuais em ETAR.....	5
2.2. Gestão de lamas .....	9
2.2.1. Composição das lamas .....	9
2.2.2. Tratamento de lamas.....	10
2.2.3. Legislação aplicável .....	13
2.2.4. Destino final das lamas.....	15
2.3. Estabilidade das lamas para valorização agrícola.....	16
2.4. Secagem de lamas de ETAR.....	21
2.4.1. Cinéticas de Secagem .....	21
2.4.2. Adjuvantes de secagem .....	24
3. Estado da arte.....	25
4. Materiais e Métodos .....	31
4.1. Amostragem.....	31
4.2. Caracterização físico-química.....	33
4.3. Ensaio de secagem .....	34
4.4. Análises Respirométricas.....	35
4.4.1. Validação do equipamento .....	35
4.4.2. Ensaio em matriz sólida .....	36
4.4.3. Ensaio em matriz aquosa.....	36

4.5. Testes em vaso.....	38
5. Resultados e discussão .....	41
5.1. Caracterização das amostras .....	41
5.2. Secagem de lama com adjuvante.....	43
5.3. Respirometria em matrizes sólidas .....	46
5.3.1. Validação do método.....	46
5.3.2. Influência da temperatura.....	47
5.3.3. Influência da humidade .....	48
5.3.4. Influência da matéria orgânica .....	50
5.3.5. Influência da proveniência da amostra.....	51
5.4. Respirometria em matrizes aquosas .....	53
5.4.1. Validação do método.....	53
5.4.2. Estabilidade das lamas com diferentes proveniências e tratamentos .....	55
5.5. Testes em vaso .....	57
6. Conclusões e propostas para trabalho futuro.....	61
6.1. Conclusões.....	61
6.2. Propostas para trabalho futuro .....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
Anexo – Condições atmosféricas de realização dos testes em vaso .....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma ETAR.....	5
Figura 2.2 - ETAR do Choupal, Coimbra (imagem do site das Águas do Centro Litoral - <a href="http://www.aguasdocentrolitoral.pt/">http://www.aguasdocentrolitoral.pt/</a> ).....	8
Figura 2.3 - Lamas produzidas pelos Estado-Membros (adaptado de Kelessidis e Stasinakis (2012)). .....	10
Figura 2.4 - Curva típica da queda de pressão em ensaios respirométricos (adaptado da literatura - Malińska, 2016). .....	17
Figura 2.5 - Curvas típicas do processo de secagem: (1) teor de humidade em função do tempo; (2) taxa de secagem em função do tempo; (3) taxa de secagem em função do teor de humidade e (4) temperatura em função do tempo. ....	22
Figura 4.1 - Distribuição geográfica dos locais de recolha das lamas analisadas. ....	31
Figura 4.2 - (a) Cinzas de biomassa; (b) Cinzas de biomassa após crivagem (< 425 µm)..	32
Figura 4.3 - (a) Balança de medição de perda de humidade; (b) Amostra preparada para secagem. ....	34
Figura 4.4 - Oxitop®: a) Oxitop® completo; b) vaso de 1 L onde é colocada a amostra; c) cabeça do aparelho, através da qual é medida a pressão e recipiente do absorvente de CO <sub>2</sub> .....	35
Figura 5.1 - Variabilidade nas lamas analisadas em relação ao (a) teor de humidade e da (b) matéria orgânica. ....	42
Figura 5.2 - (a) Perda de humidade em função do tempo; (b) módulo da taxa de secagem em função do tempo; (c) e (d) razão de humidade (MR) em função do tempo. ...	44
Figura 5.3 – Queda de pressão para validação do método respirométrico em matriz sólida (matriz testada: polpa de maçã + casca de arroz).....	46
Figura 5.4 – Influência da temperatura na (a) queda de pressão e (b) atividade respirométrica, RA, nas seis réplicas analisadas da amostra DA3.....	48
Figura 5.5 - Influência do teor de humidade em análises respirométricas a 20 °C: (a) e (b) queda de pressão e RA das amostras DA1 e DA3 com MO=54%, respetivamente; (c) e (d) queda de pressão e RA das amostras DA4 e DA6 com MO=50%, respetivamente; (e) e (f) queda de pressão e RA das amostras LM1 e LM2 com MO=60%, respetivamente.....	49
Figura 5.6 - Influência da matéria orgânica em análises respirométricas a 20 °C: (a) e (b) queda de pressão e RA das amostras DA2 e DA5 com H = 69%; respetivamente; (c) e (d) queda de pressão e RA das amostras LM2 e LM3 com H = 84%, respetivamente.....	50

- Figura 5.7 - Influência da proveniência das lamas nas análises respirométricas a 20 °C: (a) e (b) queda de pressão e RA das amostras DA; (c) e (d) queda de pressão e RA das amostras LM. .... 52
- Figura 5.8 - (a) Perfil de queda de pressão; (b) Perfil de RA em  $\text{mmol O}_2 \text{ g MO}^{-1}$ ; (c) RA calculado 72 h após  $P = 0 \text{ hPa}$  e limite de estabilidade definido pela norma ( $50 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}$ ); (d) perfil de RA em  $\text{mg O}_2 \text{ g MO}^{-1}$  [1 – Réplica 1; 2 – Réplica 2]. .... 54
- Figura 5.9 - (a) Queda de pressão para diferentes tratamentos; (b) valor de OUR para cada tratamento e limite de estabilidade; [DA8- amostra de lama de digestão; DA8+CB - amostra com cinzas de biomassa; DA8s – amostra seca; DA8s+CB – amostra seca com cinzas de biomassa]. .... 55
- Figura 5.10 - a) Queda de pressão para diferentes tratamentos; (b) valor de OUR para cada tratamento e limite de estabilidade; [LM7 – amostra de lama mista; LM7+CB – amostra com cinzas de biomassa; LM7s – amostra seca; LM7s+CB – amostra seca com cinzas de biomassa]. .... 56
- Figura 5.11 - Efeito dos tratamentos no crescimento ao fim de 4 semanas. .... 57
- Figura 5.12 - Parâmetros de crescimento: (a) comprimento da raiz; (b) comprimento do *shoot*; (c) matéria orgânica no solo e (d) biomassa em peso seco. .... 59

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tratamentos convencionais na fase líquida.....	6
Tabela 2.2 - Composição típica das lamas provenientes das ETAR. ....	9
Tabela 2.3 - Tratamentos aplicados a lamas formadas em ETAR.....	11
Tabela 2.4 - Diretivas comunitárias sobre a gestão de lamas de ETAR (Adaptado de Kelessidis e Stasinakis, 2012). ....	13
Tabela 2.5 - Legislação Portuguesa sobre gestão de lamas de ETAR.....	14
Tabela 2.6 - Concentrações limite de metais pesados e microrganismos patogénicos legisladas pelo Decreto-Lei nº. 276/2009 para as lamas e para o solo.....	14
Tabela 2.7 - Limites sugeridos na literatura para materiais sólidos e composto. ....	18
Tabela 2.8 – Limite máximo para um material ser considerado estável de acordo com a norma EN 16087-1. ....	20
Tabela 2.9 - Normas Europeias que definem temperaturas de incubação para determinação da atividade biológica de vários materiais. ....	20
Tabela 3.1 - Estudos acerca da atividade respirométrica para avaliar o grau de estabilidade de um material.....	26
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química das lamas de ETAR e cinzas de biomassa.....	41
Tabela 5.2 - Parâmetros obtidos através das curvas cinéticas. ....	45
Tabela 5.3 - Valores de OUR obtidos para as amostras analisadas.....	53



## ACRÓNIMOS

<b>CB</b>	Cinzas de Biomassa
<b>DA</b>	Digestão Anaeróbia
<b>ETAR</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais
<b>ISO</b>	<i>International Organization for Standardization</i>
<b>LM</b>	Lamas Mistas
<b>RI</b>	<i>Respiration Index</i>
<b>SOUR</b>	<i>Specific Oxygen Uptake Rate</i>
<b>SRI</b>	<i>Static Respiration Index</i>
<b>UE</b>	União Europeia



---

## NOMENCLATURA

<b>AT<sub>4</sub></b>	Consumo cumulativo de O <sub>2</sub> (mg O <sub>2</sub> kg MS/MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
<b>D<sub>eff</sub></b>	Coefficiente de difusão efetivo (m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )
<b>DR'</b>	Módulo da taxa de secagem (g H <sub>2</sub> O min <sup>-1</sup> )
<b>DR</b>	Módulo da taxa de secagem por unidade de massa (gH <sub>2</sub> O kg <sub>sólido húmido</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
<b>DRI</b>	Dynamic Respiration Index (mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> )
<b>EOM</b>	Quantidade de amostra a introduzir no <i>Oxitop</i> ® com base em 2 g de MO por litro
<b>H</b>	Humidade (%)
<b>M<sub>calcinação</sub></b>	Massa da amostra após calcinação (g)
<b>MO</b>	Matéria Orgânica (%)
<b>MS</b>	Matéria Seca (g)
<b>OUR</b>	<i>Oxygen Uptake Rate</i> (mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
<b>RA</b>	<i>Respiration Activity</i> (mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> )
<b>ST</b>	Sólidos Totais (%)
<b>SV</b>	Sólidos Voláteis (%ST)
<b>T</b>	Temperatura (K)
<b>V<sub>amostra</sub></b>	Volume da amostra (mL)
<b>V<sub>abs</sub></b>	Volume do absorvente (mL)
<b>V<sub>gas</sub></b>	Volume da fase gasosa (mL)
<b>V<sub>líquido</sub></b>	Volume do líquido (mL)
<b>V<sub>vaso</sub></b>	Volume do <i>Oxitop</i> ® (L)
<b>W</b>	Quantidade de massa de amostra a introduzir no <i>Oxitop</i> ® (g)
<b>Δp</b>	Diferença de pressão (hPa)
<b>ρ</b>	Massa volúmica (kg m <sup>-3</sup> )



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Motivação do trabalho

Nas últimas décadas, a população mundial tem aumentado exponencialmente, e conseqüentemente o consumo de água e a produção de resíduos sólidos orgânicos têm também registado um aumento muito significativo. De modo a proteger o ambiente e a saúde pública, diversas diretivas têm sido elaboradas pela União Europeia. Em particular, a Diretiva 91/271/CEE, que estabelece requisitos para as descargas das ETAR e incentiva à reutilização das lamas produzidas durante o tratamento de águas residuais, foi sendo implementada pela Comunidade Europeia.

As lamas de ETAR são geradas em quantidades muito significativas nos processos de depuração de água, e requerem um tratamento/deposição adequada, de modo a proteger o meio ambiente. De acordo com a hierarquia de resíduos, a melhor estratégia de gestão das lamas deve ter como prioridade a sua valorização. Esta abordagem promove uma economia circular e ajuda a reduzir os impactes negativos quando a solução é a sua deposição em aterro. Existem diferentes estratégias de valorização, mas a aplicação agrícola é a que apresenta maiores benefícios, segundo a Diretiva 96/61/CEE, em termos de prevenção e controlo da poluição. De facto, as lamas têm potencial fertilizante pois são ricas em matéria orgânica e nutrientes (N e P), sendo estes essenciais para a produção agrícola. A Diretiva 86/278/EEC, descreve os benefícios do uso de lamas no solo, mas estabelece que esse uso seja regulado e feito em segurança, de forma a que seja inofensivo para o solo, vegetação, animais e humanos (Kelessidis & Stasinakis, 2012). Na verdade, além dos benefícios, as lamas contêm também alguns poluentes orgânicos e microrganismos patogénicos, e por isso existe algum risco neste tipo de aplicação (Santos et al., 2015). O Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, transpõe a Diretiva 86/278/CEE para a legislação nacional e estabelece os requisitos para a qualidade das lamas de modo a poderem ser utilizadas como corretivo de solo, sendo estabelecidos limites para os metais pesados, microrganismos patogénicos e alguns poluentes orgânicos. Adicionalmente, um dos parâmetros mais importantes de quantificar para se fazer uma aplicação segura das lamas no solo é o grau de estabilidade da

matéria orgânica presente. Os testes respirométricos com base no consumo de O<sub>2</sub> têm vindo a ser considerados como adequados para esta determinação, uma vez que permitem quantificar a atividade microbiana (Wichuk & McCartney, 2010). Neste âmbito, importa investigar o processo de secagem lamas (coadjuvado ou não com aditivos) como possível tratamento de estabilização da matéria orgânica.

## **1.2. Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho é analisar a estabilidade da matéria orgânica de lamas provenientes de diferentes ETAR de Portugal Continental, que foram sujeitas a diferentes tipos de tratamento, com vista à promoção de uma economia circular através da sua valorização agrícola. Para a avaliação do grau de estabilidade das lamas, foram realizados testes respirométricos estáticos com base no consumo de oxigénio, num sistema *Oxitop*®. Para além disso, foram também realizados ensaios de secagem não só para verificar o potencial de adjuvante específicos de secagem, mas também para investigar se a secagem pode ser considerada como um método de estabilização da matéria orgânica. Por fim, foram realizados ensaios em vaso com sementes de agrião de jardim, de modo a inferir acerca do efeito de diferentes tratamentos com lama no solo no crescimento das plantas.

## **1.3. Organização do trabalho**

O trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos. O primeiro apresenta a motivação e objetivos definidos para o trabalho e a organização deste. O segundo aborda os fundamentos teóricos considerados importantes no tratamento de águas residuais, as estratégias de gestão de lamas existentes e a legislação aplicável nesta gestão. Aborda ainda a estabilidade biológica das lamas como um parâmetro fulcral para a sua valorização agrícola, o seu potencial agronómico através de testes em vaso e como o processo de secagem pode influenciar a atividade microbiana. No terceiro capítulo apresenta-se o estado da arte, onde são resumidos os principais parâmetros avaliados na análise da estabilidade biológica de diversos materiais, os tipos de testes realizados (estáticos ou dinâmicos) e ainda as condições

operatórias da análise. No quarto capítulo são indicados os métodos e materiais utilizados no decorrer deste estudo. No quinto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, no capítulo seis, resumem-se as principais conclusões do trabalho e indicam-se propostas para trabalho futuro.



## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são abordados diversos temas sobre o tratamento de águas residuais, tanto na fase líquida como na fase sólida. Primeiramente são apresentados os tratamentos existentes para a fase líquida e, posteriormente, aborda-se o tipo de tratamentos existentes para a fase sólida (lamas). É referida a legislação aplicável na gestão das lamas produzidas, tanto em Portugal como na União Europeia e os principais destinos finais destas. São ainda abordados parâmetros e legislação para avaliação da estabilidade das lamas de ETAR para valorização agrícola. Por fim, é descrita a cinética de secagem de lamas de ETAR, com as cinzas de biomassa como adjuvante de secagem.

### 2.1. Tratamento de águas residuais em ETAR

O tratamento de águas residuais tem como principal objetivo remover poluentes, de modo a que, posteriormente, haja descarga nos meios hídricos sem danos para os ecossistemas. O tratamento a aplicar depende, fundamentalmente, das especificidades da descarga para o meio hídrico (Ramalho, 1983). Ao longo dos processos de tratamento da fase líquida (efluente), são geradas lamas que necessitam igualmente de tratamento antes de seguirem para o seu destino final.

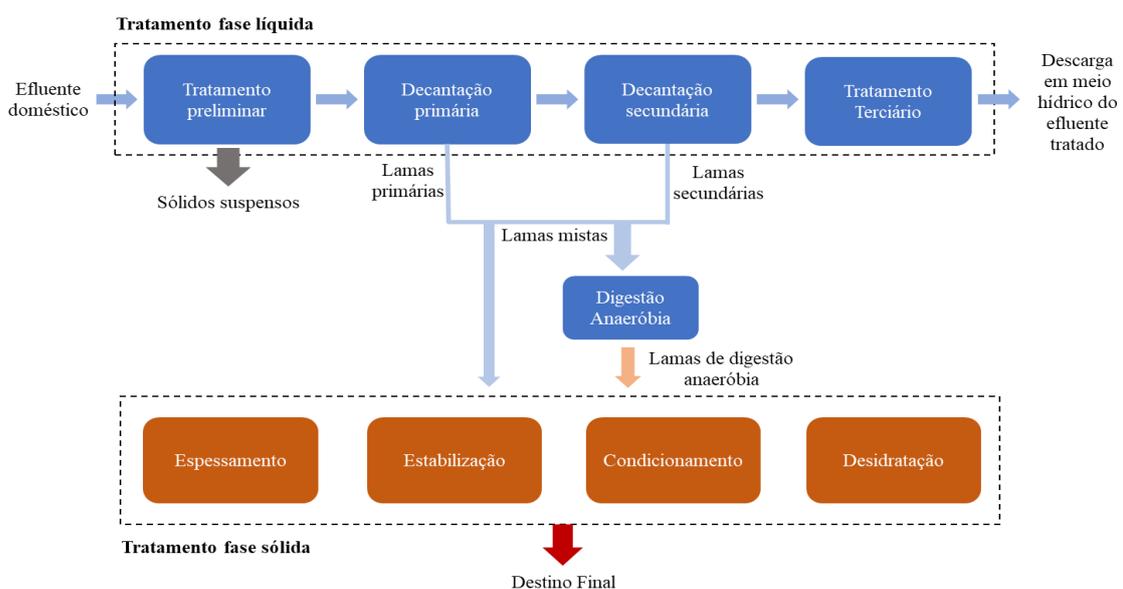


Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma ETAR.

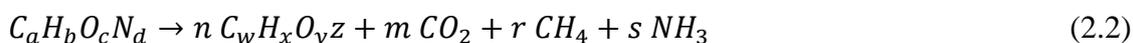
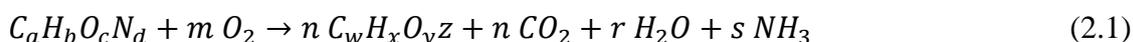
Na Figura 2.1 está representado um esquema típico de uma ETAR. Como é evidenciado na figura, dependendo dos processos implementados na ETAR, as lamas mistas podem seguir duas vias. Por um lado, podem ser de imediato encaminhadas para o tratamento da fase sólida. Por outro lado, podem ainda passar por uma passo intermédio servindo de substrato para o processo de digestão anaeróbia, que também consiste numa etapa de estabilização, antes prosseguirem para o tratamento da fase sólida. Da digestão anaeróbia originam-se outro tipo de lamas, designadas de lamas de digestão. O principal objetivo a atingir através do tratamento da fase líquida é remover a matéria orgânica, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, metais pesados e excesso de nutrientes como o azoto ou o fósforo. Os processos convencionais utilizados são referidos na Tabela 2.1 (Ramalho, 1983).

Tabela 2.1 - Tratamentos convencionais na fase líquida.

<b>Preliminar</b>	<b>Primário</b>	<b>Secundário</b>	<b>Terciário</b>
	<b>Químicos:</b>		
Gradagem	Neutralização	Lamas Ativadas	Adsorção
Equalização	Precipitação	Filtros de percolação	Ultrafiltração
Separação de óleos	Coagulação		Permuta iónica
	Floculação		Processos de remoção de nutrientes (N e P)
	<b>Físicos:</b>		Radiação UV
	Sedimentação		
	Flotação		

O tratamento preliminar das águas residuais consiste na remoção de sólidos de maiores dimensões, areias e separação de óleos. Serve ainda para regular picos de caudal e controlar a carga orgânica existente, de forma a garantir a otimização de funcionamento dos processos seguintes. O destino final dos sólidos removidos nesta etapa é maioritariamente o aterro. O tratamento primário tem como objetivo remover os sólidos suspensos e a matéria orgânica associada a esses sólidos, podendo ser apenas baseado em processos físicos, ou também existir processos químicos, de forma a garantir as condições ideais ao tratamento secundário. A remoção dos sólidos suspensos é feita normalmente através de sedimentação em decantadores primários por ação da gravidade, dando assim origem às lamas primárias (Tchobanoglous & Burton, 2014).

O tratamento secundário abrange os processos de tratamento biológicos, tendo como principal objetivo a eliminação da matéria orgânica dissolvida biodegradável pelos microrganismos e de partículas coloidais. Os microrganismos degradam a matéria orgânica, convertendo-a em gases e biomassa. Este processo pode ser aeróbio ou anaeróbio, dependendo da presença ou ausência de oxigênio, respetivamente. A Equação 2.1 mostra que na presença de oxigênio existe a libertação de dióxido de carbono, água e outros compostos. Na ausência de oxigênio, existe a libertação de dióxido de carbono, metano e amoníaco, tal como nos é indicado pela Equação 2.2.



O tratamento através de lamas ativada é o processo mais utilizado e pode consistir em dois estágios. No primeiro estágio, mantém-se dentro de um reator, uma cultura de bactérias aeróbias em suspensão (devido à agitação), ocorrendo oxidação da matéria orgânica através da Equação 2.1. A concentração de oxigênio que garante as condições para a respiração aeróbia é conseguida através de arejamento constante do meio, que ajuda também a manter a suspensão de bactérias e facilita a mistura. Após um tempo pré-estabelecido, o efluente passa para o segundo estágio, onde por meio de sedimentação gravítica num decantador secundário, há a separação da biomassa do líquido. Parte da biomassa é removida, sendo a restante reciclada para o interior do reator, por forma a manter a concentração de microrganismos no valor desejado. Esta biomassa que é removida é designada por lamas secundárias, uma vez que têm origem no tratamento secundário (Degrémont, 2007; Ramalho, 1983; Tchobanoglous & Burton, 2014). O tratamento secundário mais usado na Europa é o de lama ativadas (90%), observando-se a mesma tendência em Portugal (Santos et al., 2015). Os filtros de percolação, apesar de serem uma tecnologia menos frequente, também podem ser usados no tratamento secundário. Estes filtros consistem em tanques relativamente altos com enchimento de pedras ou de plástico. O líquido a tratar é disperso sobre o enchimento, formando-se um biofilme de microrganismos na sua superfície. É necessário garantir oxigênio e nutrientes no efluente de modo a que o biofilme tenha condições de crescimento e se vá renovando. Com este crescimento contínuo, as camadas mais internas deixam de ter acesso ao oxigênio, levando

ao desenvolvimento de microrganismos anaeróbios. Existindo libertação de gases no processo anaeróbio, estes vão provocar a libertação do biofilme, abrindo espaço para posterior colonização no enchimento. A seguir ao filtro de percolação, existe também um decantador secundário (tanque de sedimentação), onde o filme que se liberta do enchimento é eliminado do efluente tratado, dando origem às lamas secundárias. (Degrémont, 2007; Ramalho, 1983; Tchobanoglous & Burton, 2014).

O tratamento terciário é um tratamento já mais avançado, não existindo em todas as ETAR, uma vez que nem sempre é necessário para que as águas residuais cumpram os limites estabelecidos para as descargas no meio hídrico. Este tipo de tratamento é usado quando se pretende remover poluentes específicos que têm concentrações superiores às permitidas. Os poluentes podem ser sólidos dissolvidos, nutrientes ou microrganismos patogénicos.

Na Figura 2.2 está representada a ETAR do Choupal em Coimbra (a maior existente no distrito). Esta ETAR tem tratamento preliminar, tratamento primário por sedimentação e tratamento secundário através de filtros de percolação. As lamas mistas (originadas nos tratamentos primário e secundário) são estabilizadas em digestores anaeróbios mesofílicos.



Figura 2.2 - ETAR do Choupal, Coimbra (imagem do site das Águas do Centro Litoral - <http://www.aguasdocentrolitoral.pt/>).

Segundo a Agência Europeia do Ambiente, em 2015, a taxa de ligação doméstica a ETAR era na ordem dos 97% em países como Holanda, Suíça, Dinamarca, Bélgica, Alemanha, Áustria e Reino Unido. Os países nórdicos a taxa era ligeiramente mais baixa, cerca de 86%. Nos países do Sul, Este e Sudeste Europeu têm taxas de ligação muito semelhantes, variando entre 75% e 78%.

Em Portugal cerca de 97% das águas residuais domésticas são efetivamente tratadas, sendo que 30.6% sofrem apenas tratamento primário, 58.1% passa por tratamento secundário e 8.1% chega a passar por tratamento terciário (REA, 2019). De notar que 10% da população portuguesa está ligada a sistemas coletores sem tratamento municipal (fossas).

## 2.2. Gestão de lamas

### 2.2.1. Composição das lamas

As lamas formadas na ETAR são constituídas maioritariamente por água. A sua fração sólida (ST) é constituída por elevada carga de matéria orgânica (incluindo microrganismos utilizados na depuração), nutrientes como azoto e fósforo, metais pesados, microrganismos patogénicos e poluentes orgânicos. A Tabela 2.2 mostra uma composição típica de lamas (Fytili & Zabaniotou, 2008).

Tabela 2.2 - Composição típica das lamas provenientes das ETAR.

Composição	
Água (98%)	Sólidos Totais (2%)
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SV (60%)</li> <li>• Azoto (3%)</li> <li>• Fósforo (2,5%)</li> <li>• Proteínas (18%)</li> <li>• Sílica (15%)</li> <li>• Metais pesados (1%)</li> </ul>

De acordo com Kelessidis e Stasinakis (2012), os Estados Membros (EU-27) produziram 10 957 Mt de lamas (matéria seca), sendo que 1 151 Mt foram produzidas pelos 12 Estados Membros mais recentes (Polónia, Malta, Hungria, etc.) e 9 806 Mt foram produzidas pelos Estados Membros mais antigos (UE-15) como Alemanha, Áustria, Espanha, Reino Unido, Portugal, etc.

Através da Figura 2.3 pode observar-se que a Alemanha, Espanha, França, Itália e Reino Unido (à data do estudo ainda fazia parte da UE) são os países que mais contribuem para a produção de lamas (cerca de 72% da produção anual). Os países que menos lamas produzem, contribuindo muito pouco para a produção anual pode mencionar-se Malta, Chipre e Luxemburgo. Atribuiu-se estas diferenças tão dispares ao tipo de tratamento utilizado nas ETAR, à sua densidade populacional e também à população que se encontra efetivamente conectada às ETAR.

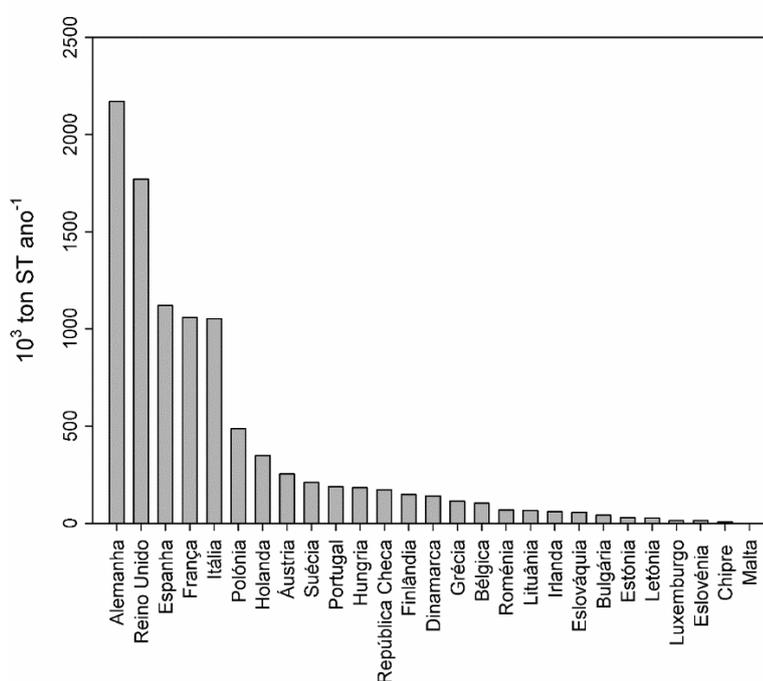


Figura 2.3 - Lamas produzidas pelos Estado-Membros (adaptado de Kelessidis e Stasinakis (2012)).

### 2.2.2. Tratamento de lamas

O principal objetivo das ETAR é o tratamento de efluentes líquidos. No entanto, durante este processo há formação de lamas primárias e secundárias, que têm de ser geridas de modo adequado do ponto de vista ambiental e económico. As lamas produzidas nas ETAR são normalmente sujeitas a tratamento de forma a diminuir o teor água e eventualmente de alguns contaminantes. Existem diversos tipos de tratamento, e o destino final das lamas determina o tratamento mais adequado a aplicar, sendo por vezes necessário usar e combinar diferentes tecnologias. Na Tabela 2.3 estão indicados os tipos de tratamentos que podem ser aplicados às lamas.

Tabela 2.3 - Tratamentos aplicados a lamas formadas em ETAR.

<b>Espessamento</b>	<b>Estabilização</b>	<b>Condicionamento</b>	<b>Desidratação</b>
Gravidade	Adição de químicos	Químico	Centrifugação
Flotação	Digestão aeróbia	Térmico	Filtro prensa
Filtração	Digestão anaeróbia		Filtro de bandas
	Compostagem		Leitos de secagem
			Desidratação térmica

A etapa de espessamento consiste na redução do volume das lamas, removendo-se a água livre. Contudo, os teores de humidade são ainda bastante elevados, na ordem dos 90 a 96%. De facto, a remoção da água pode ser realizada através do efeito da gravidade ou através de forças mecânicas, como a filtração. O líquido removido das lamas é, geralmente, direcionado posteriormente para o tratamento primário. A importância desta etapa deve-se essencialmente ao facto de que reduzindo o volume das lamas, o volume nos equipamentos das etapas seguintes diminui também, baixando assim os custos de operação.

A etapa de estabilização, como o nome indica, tem como objetivo estabilizar a matéria orgânica e reduzir o teor de organismos patogénicos. É um processo de alteração das lamas que visa essencialmente a degradação biológica da matéria orgânica. Esta etapa contribui para uma redução de odores e transformação dos sólidos biodegradáveis em produtos finais não celulares. Pode ocorrer através de vários processos como a digestão aeróbia, digestão anaeróbia, compostagem ou adição de químicos (por exemplo, hidróxido de cálcio). A importância desta etapa deve-se principalmente ao facto de se poder aproveitar todo o potencial fertilizante existente nas lamas (Bahar et al., 2016). A estabilização através de digestão aeróbia ou anaeróbia, além de diminuir o conteúdo de matéria orgânica, diminui também o teor de microrganismos patogénicos. Os princípios da digestão foram descritos no tratamento das águas residuais, sendo semelhantes no tratamento de lamas, com tempos de residência que variam entre 12 a 15 dias (Tchobanoglous & Burton, 2014). A temperatura é um parâmetro crítico para a inativação dos microrganismos, podendo as digestões ser mesofílicas (temperatura varia entre 30 e 38 °C) ou termofílicas (variação entre 50 a 60 °C).

A compostagem é um processo controlado onde ocorre degradação da matéria orgânica em condições aeróbias, também através de microrganismos, e que resulta num produto húmico estabilizado, designado de composto. Este processo decorre em três fases: a primeira fase é mesofílica onde a temperatura aumenta até cerca de 40-45 °C; na segunda

etapa ocorrem diferentes reações bioquímicas, promovidas por organismos termófilos; e na terceira fase (maturação) a matéria orgânica é humificada até se obter um produto final estável (composto) que pode ser aplicado como corretor de solos.

Na compostagem de lamas, usualmente utilizam-se aparas de madeira de forma a aumentar a porosidade do material, garantindo assim os níveis de oxigénio necessários. A atividade microbiana faz com que haja libertação de calor, podendo atingir-se temperaturas na ordem dos 70 °C, levando à eliminação de microrganismos patogénicos, dependendo do tempo de exposição a elevadas temperaturas. É um processo com cinéticas lentas, e por isso, requer tempos de residência elevados e sempre na presença de oxigénio (Arthurson, 2008; Tchobanoglous & Burton, 2014).

A adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  (cal hidratada) estabiliza as lamas devido ao facto de aumentar o pH das mesmas até 12, por um período de 2 h, tornando então o meio desfavorável à atividade dos microrganismos e podendo levar à mortes destes. Além da cal, podem ser adicionados às lamas, por exemplo, pó de cimento, cinzas de carvão ou carbonato de cálcio (Romdhana et al., 2009); Comissão Europeia, 2001). Em Portugal, o método de estabilização mais comum é a digestão anaeróbia (Santos et al., 2015).

O condicionamento das lamas é feito através da adição de compostos químicos ou de fornecimento de calor e tem como objetivo melhorar a desidratação das lamas. No entanto, o aumento da temperatura é pouco usado uma vez que os custos energéticos são elevados. A nível de compostos químicos podem ser usados vários, tais como hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio ou polímeros orgânicos (Ramalho, 1983; Tchobanoglous & Burton, 2014).

A função da desidratação é reduzir o teor de humidade das lamas, que existindo a possibilidade de atingir um teor de sólidos elevado (superior a 30%). A desidratação é muito importante na gestão das lamas pois reduz bastante o seu volume e, por conseguinte, reduz também os custos de transporte até ao destino final. Os processos mais utilizados recorrem a centrifugas, filtros de prensa ou de bandas, leitos de secagem ou desidratação térmica (secadores). A escolha do processo mais adequado deve ter em conta diferentes fatores, como o espaço disponível nas ETAR, o tipo de lamas e até as condições climáticas do local em questão. Nesta etapa, a água é expulsa através de via mecânica nas centrifugas e filtros, nos leitos de secagem promove-se uma evaporação natural tendo, no entanto, a desvantagem de ser necessário um grande tempo de residência. Já a desidratação térmica é realizada numa

atmosfera de gases quentes onde ocorre a evaporação da água. Esta tecnologia é bastante dispendiosa, sendo, por exemplo, utilizada quando o destino das lamas é a incineração (Tchobanoglous & Burton, 2014).

### 2.2.3. Legislação aplicável

A proteção do meio ambiente e da saúde pública são fatores de extrema importância. Com este propósito, foi desenvolvida legislação europeia e nacional para regular a gestão das lamas de ETAR. A nível europeu a Diretiva mais importante é a Diretiva 86/278/EEC, sendo que esta descreve os benefícios do uso de lamas no solo, na agricultura e procura encorajar que esse uso seja regulado e feito em segurança, de forma a que seja benéfico para o solo, vegetação, animais e humanos (Kelessidis & Stasinakis, 2012).

Para além das Diretivas estabelecidas pela União Europeia, também existiu um incentivo à reutilização das lamas com a proibição de descargas de ETAR para as águas superficiais a 31 de dezembro de 1998.

A legislação aplicável à gestão de lamas nos Estados-Membros está descrita resumidamente na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Diretivas comunitárias sobre a gestão de lamas de ETAR (Adaptado de Kelessidis e Stasinakis, 2012).

Documento	Descrição
Diretiva 86/278/CEE	Descreve os benefícios do uso de lamas na agricultura e estabelece limites ao seu uso.
Diretiva 91/271/CEE	Estabelece requisitos para as descargas das ETAR; Promove a utilização das lamas na agricultura promovendo a sua reutilização.
Diretiva 96/61/CE	Elucida sobre a valorização agrícola das lamas em termo de prevenção e controlo da poluição.
Diretiva 99/31/CE	Estabelece uma redução dos resíduos em aterro até 2020, promovendo a valorização agrícola.
Diretiva 2008/98/CE	Estabelece as lamas provenientes das ETAR como resíduos não perigosos.

As lamas de ETAR, além de terem legislação aplicável para o seu uso e destino final na União Europeia, também têm legislação específica nos diferentes países através da transposição destas Diretivas para a ordem jurídica interna de cada país. A legislação nacional pode diferir de país para país, podendo ser mais restrita do que as Diretivas

Europeias. Na Tabela 2.5 encontra-se referida a legislação nacional aplicável à gestão de lamas de ETAR.

Tabela 2.5 - Legislação Portuguesa sobre gestão de lamas de ETAR.

Documento	Descrição
Decreto-Lei 118/2006	Transpõe a Diretiva n.º 86/278/CEE.
Decreto-Lei 183/2009	Transpõe a Diretiva 99/31/CE.
Decreto-Lei 276/2009	Atualiza o DL n.º 118/2006 tornando mais simples o processo de licenciamento da utilização agrícola das lamas.
Decreto-Lei 73/2011	Estabelece a terceira alteração ao DL n.º 178/2006 e transpõe a Diretiva 2008/98/CE.
Decreto-Lei 103/2015	Estabelece regras para a colocação no mercado de matérias fertilizantes e assegura as obrigações decorrentes do Regulamento da CE n.º 2003/2003 relativo a adubos.

O Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, impõe diversas restrições às lamas destinadas a aplicação agrícola, como limites de concentração de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos. É necessário analisar vários parâmetros, sendo estes a matéria seca, matéria orgânica, pH, N, P, K, Mg e Ca total, e a concentração de metais pesados, de forma a proteger o ambiente e o homem. Os valores limites para estes parâmetros estão descritos na Tabela 2.6. É importante de notar que não são só restringidos os metais pesados para as lamas a aplicar no solo, mas também os metais pesados do solo recetor, sendo que os limites variam de acordo com o pH.

Tabela 2.6 - Concentrações limite de metais pesados e microrganismos patogénicos legisladas pelo Decreto-Lei n.º. 276/2009 para as lamas e para o solo.

Parâmetro	Lamas	Solo		
		pH<5,5	5,5<pH<7	pH>7
<b>PTM (mg/kg)</b>				
Cd	20	1	3	4
Cu	1000	50	100	200
Ni	300	30	75	110
Pb	750	50	300	450
Zn	2500	150	300	450
Hg	16	1	1.5	2
Cr	1000	50	200	300
<i>E. coli</i>	< 1000 células/g de matéria fresca	-	-	-
<i>Salmonella spp.</i>	Ausente em 50 g de matéria original	-	-	-

PTM – metais potencialmente tóxicos.

#### **2.2.4. Destino final das lamas**

Uma boa estratégia de gestão das lamas provenientes das ETAR, tem como prioridade, indiscutivelmente, a sua valorização. Esta valorização promove a economia circular reutilizando as lamas em detrimento da sua deposição em aterro (eliminação). Existem várias alternativas para o destino final das lamas, desde a sua valorização agrícola, compostagem, passando pela valorização energética (incineração) até à deposição em aterro, apenas como último recurso.

A valorização agrícola é a estratégia que apresenta maiores benefícios, segundo a Diretiva 96/61/CE, em termos de prevenção e controlo de poluição. Para além disso, as lamas têm potencial fertilizante, sendo ricas em matéria orgânica e nutrientes (N e P). Estes são elementos fundamentais para as plantas e, portanto, essenciais para assegurar a cadeia alimentar. A produção agrícola tem aumentado exponencialmente com o aumento da população, conseqüentemente, nos dias de hoje, mais de metade da população mundial depende de fertilizantes sintéticos à base de N e P. A reutilização das lamas provenientes das ETAR é, portanto, uma resposta muito importante para este desafio, contribuindo para uma economia circular, ajudando a diminuir também a produção sintética destes elementos (Coppens et al., 2015).

No entanto, esta estratégia tem também algumas desvantagens, como por exemplo o facto de a sua aplicação no solo só poder ser feita 2 a 3 vezes durante o ano e não ser isenta de riscos, uma vez que as lamas podem ter na sua composição poluentes orgânicos e microrganismos patogénicos que podem entrar na cadeia alimentar (Santos et al., 2015).

A compostagem, além de ser um método de estabilização, pode ser também considerada um destino final, uma vez que permite estabilizar a matéria orgânica através da decomposição biológica em condições aeróbias controladas, reduzir os odores e higienizar o composto final. O composto obtido tem potencial fertilizante, podendo atuar como corretor de solo, melhorando as suas características. A sua aplicação no solo é mais segura comparativamente à aplicação das lamas, tendo em conta o nível de estabilização e higienização do composto após todo o processo. No entanto, o tempo de residência de obtenção do composto é elevado, sendo este um fator a ter em conta.

A valorização energética é realizada através de incineração, sendo que neste processo há combustão das lamas, sendo estas transformadas em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e energia, que é recuperada, aproveitando assim o seu potencial energético. A incineração permite ainda uma

redução elevada do volume, em cerca de 90% do volume inicial. Os restantes 10% são cinzas que requerem um destino final adequado, sendo a deposição em aterro o mais comum, uma vez que existem uma preocupação acrescida devido à concentração de metais pesados (Santos et al., 2015).

A deposição em aterro deve ser considerada como último recurso, apenas quando as lamas contenham concentrações de metais pesados ou substâncias tóxicas que tornem inviáveis qualquer uma das estratégias acima mencionadas. Os aterros onde as lamas são depositadas devem ser impermeabilizados por forma a evitar contaminação dos lençóis freáticos.

Na primeira década do século XXI, Portugal aumentou a valorização agrícola em 71% e reduziu também a deposição em aterro em 77%, na compostagem e incineração não houve qualquer evolução neste período (Kelessidis & Stasinakis, 2012).

### **2.3. Estabilidade das lamas para valorização agrícola**

A valorização agrícola das lamas provenientes das ETAR tornou-se numa estratégia muito interessante em termos de economia circular tendo inúmeros benefícios. No entanto, é necessário que estas cumpram diversos parâmetros para que a sua aplicabilidade no solo seja possível. Um dos parâmetros mais importante de quantificar é o seu grau de estabilidade, sendo que existem vários testes que podem ser realizados para o efeito. A estabilidade das lamas é importante na medida em que uma lama instável tem uma atividade microbiana elevada, o que pode afetar o solo negativamente, pois o risco de contaminação das culturas, cursos de águas, e consequentemente de animais e pessoas é bastante elevado. Para além de que, a decomposição da matéria biodegradável presente das lamas, liberta odores desagradáveis, o que é também um problema. De forma a prevenir estes problemas, pode efetuar-se a medição do grau de estabilidade das lamas através de testes respirométricos que têm por base o consumo de oxigénio, uma vez que é uma variável que está diretamente relacionada com a atividade dos microrganismos, sendo um dos parâmetros mais aceites por parte da comunidade científica para a medição do grau de estabilidade (Wichuk & McCartney, 2010).

Os testes respirométricos com base no consumo de oxigénio podem ser realizados de duas formas. Podem utilizar-se testes dinâmicos, que permitem determinar a atividade dos microrganismos existindo uma corrente contínua de oxigénio, de forma a que este não se torne o reagente limitante (Adani et al., 2004). No caso dos testes dinâmicos o índice usado para medição segundo a literatura é o DRI (*Dynamic Respiration Index*) que pode também ser denominado por OUR (*Oxygen Uptake Rate*). Além dos testes dinâmicos pode recorrer-se a testes estáticos (Adani et al., 2004), onde a atividade dos microrganismos é determinada sem existir um fornecimento contínuo de oxigénio, através de equipamentos específicos para o efeito. Os resultados dos testes estáticos são expressos através de um índice, segundo a literatura este índice pode ser denominado de SRI (*Static Respiration Index*), RI (*Respiration Index*) ou RA (*Respirometric Activity*). Este parâmetro, definido como RA neste estudo, representa o consumo de oxigénio e é calculado através da queda de pressão medida por um sensor em contato com o equipamento fechado e sem arejamento (*Oxitop*®). A Figura 2.4 mostra uma curva típica de queda de pressão.

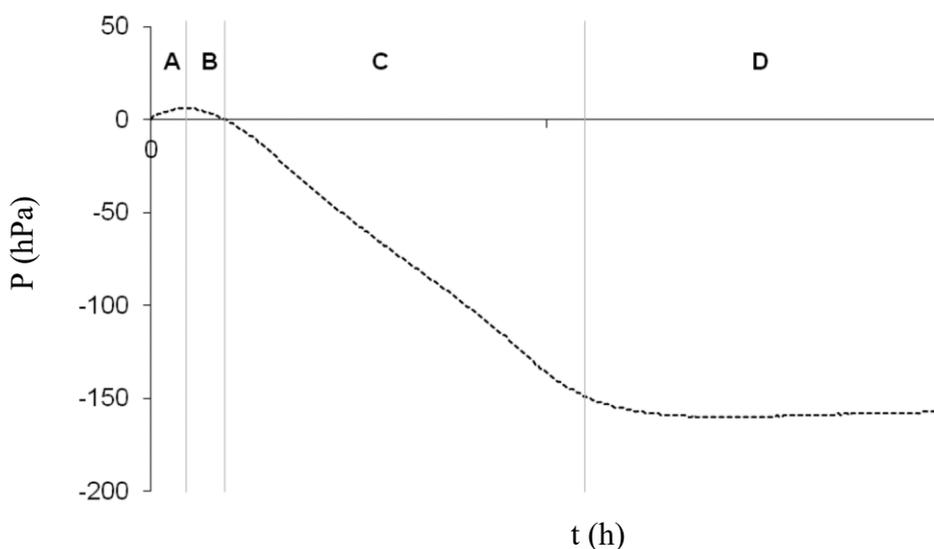


Figura 2.4 - Curva típica da queda de pressão em ensaios respirométricos (adaptado da literatura - Malińska, 2016).

Na Figura 2.4 pode verificar-se que existem 4 fases distintas. A fase A resulta das diferenças de temperatura entre a amostra e o equipamento, enquanto a fase B representa o período de adaptação dos microrganismos às novas condições. Após a temperatura de equilíbrio ser atingida, fase C, a queda de pressão é gradual. Os microrganismos usam  $O_2$  para decompor a matéria orgânica, produzindo  $CO_2$  que é removido por absorção através de,

por exemplo, pellets de NaOH. A fase C mostra a queda de pressão e é nesta fase que é calculado a atividade respirométrica (RA). No entanto, a duração deste período pode variar consoante o material em análise. Por fim, na fase D a concentração de O<sub>2</sub> será baixa levando, à limitação da atividade dos microrganismos aeróbios (Malińska, 2016).

A atividade respirométrica (RA) é determinado pela Equação 2.3 e é expresso em mg O<sub>2</sub> g MO<sup>-1</sup>,

$$RA = \Delta p \cdot \frac{MO_2}{R.T} \cdot \frac{V_{vaso} - V_{abs} - V_{amostra}}{m_{amostraseca} \times MO} \quad (2.3)$$

onde  $\Delta p$  é a diferença de pressão em hPa,  $MO_2$  é a massa molecular do oxigénio em mg mol<sup>-1</sup>, R é a constante dos gases perfeitos em mL hPa.(K mol)<sup>-1</sup>, T é a temperatura em K,  $V_{vaso}$  é o volume total do equipamento em mL,  $V_{abs}$  é o volume do absorvente em mL,  $V_{amostra}$  é o volume da amostra em mL, MO é a matéria orgânica em %, e  $m_{amostraseca}$  é a matéria seca em gramas.

Na literatura são encontrados diferentes limites propostos para determinação da estabilidade das lamas para aplicação no solo, que vão depender da temperatura a que o ensaio é realizado e se o material é analisado em estado sólido ou em suspensão. Na Tabela 2.7 encontram-se os limites de estabilidade sugeridos na literatura para materiais sólidos e para composto.

Tabela 2.7 - Limites sugeridos na literatura para materiais sólidos e composto.

Grau de Estabilidade (em mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	[1] (matrizes sólidas)	[2] (composto, 20 °C)	[3] (composto; 30 °C)
Estável	< 2	< 0,32	< 0,16
Moderadamente estável	2 – 5	0,32-0,48	0,16-0,48
Instável	> 5	> 0,48	> 0,48

MO – Matéria orgânica; [1] Barrena et al. (2011); [2] Vanhoff e Tirez (2017) – testes a 20 °C; [3] Vanhoff e Tirez (2017) – testes a 30 °C.

No entanto, a literatura não é muito clara sobre os limites para avaliar a estabilidade das lamas em estado sólido, uma vez que estes limites dependem de vários parâmetros (teor

de humidade, teor de matéria orgânica, temperatura) e os autores não são unânimes sobre quais são as condições ótimas para realização destes testes.

Contudo, há a possibilidade de realizar os ensaios em meio aquoso, com base na norma europeia, já bem estabelecida, EN 16087-1: Soil improvers and growing media - Determination of the aerobic biological activity - Part 1: Oxygen uptake rate (OUR). A norma tem parâmetros bem definidos sobre as condições de realização do ensaio e os limites máximos admissíveis para assegurar a estabilidade das lamas para valorização agrícola. O limite proposto é baseado no relatório “End of waste criteria for biodegradable waste” de (2009), que determina que um material deixa de ser resíduo quando passa por uma operação de recuperação e cumpre critérios específicos desenvolvidos em concordância com várias condições, sendo estes:

- a) A substância ou objeto é normalmente usada para um propósito específico;
- b) Existe uma procura ou um mercado por essa substância ou objeto;
- c) A substância cumpre os requisitos técnicos para o propósito específico e também a legislação e normas aplicáveis a produtos;
- d) O uso da substância ou objeto não provocará impactos adversos no ambiente e na saúde humana.

O relatório “Revision of the EU Ecolabel Criteria for Soil Improvers and Growing Media” (2015) e o relatório “Influence of the incubation temperature on the biological activity of soil improvers using respirometric method” (2017) também confirmam que as condições de ensaio para avaliar a estabilidade das lamas são as definidas na norma EN 16087-1, onde os limites máximos de estabilidade admissíveis para diferentes materiais são os sumariados na Tabela 2.8. O limite máximo admissível para lamas digeridas de 50 mmol O<sub>2</sub> kg MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Contudo, a “EU Fertiliser Regulation” impôs um limite mais restritivo de 25 mmol O<sub>2</sub> kg MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, o que torna inviável para a maioria dos digeridos quando o teste é realizado a 30 °C.

Tabela 2.8 – Limite máximo para um material ser considerado estável de acordo com a norma EN 16087-1.

Amostra	OUR máximo (mmol O <sub>2</sub> kg MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	OUR máximo (mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
Lamas digeridas	50	1,6
Fertilizantes	25	0,8
Corretivos de solo (aplicações não profissionais)	15	0,48
Corretivos de solo (aplicações profissionais)	25	0,8

A Tabela 2.9 mostra uma visão geral das normas europeias e a temperatura de incubação a que são realizados os testes de determinação da carência bioquímica de O<sub>2</sub> e atividade biológica das lamas.

Tabela 2.9 - Normas Europeias que definem temperaturas de incubação para determinação da atividade biológica de vários materiais.

Normas Europeias	Descrição
EN 1899-1:1998	Define a determinação da carência bioquímica de oxigénio das águas, sendo que a incubação é feita a uma temperatura de 20 ± 2 °C. Aplica-se a todas as águas com carência bioquímica de oxigénio superior ou igual ao limite de determinação 3 mg L <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> e não superior a 6000 mg L <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> .
EN ISO 10707:1998	Especifica um método, por análise da carência bioquímica de oxigénio, para avaliação em meio aquoso da biodegradabilidade de compostos orgânicos numa determinada concentração por microrganismos aeróbicos. A incubação deve ser feita na ausência de luz a uma temperatura constante entre 20 e 25 °C.
EN ISO 9408:1999	Avaliação da biodegradabilidade aeróbica de compostos orgânicos em meio aquoso por determinação da carência de oxigénio num respirómetro fechado, onde a incubação deverá ser feita em luz difusa, a uma temperatura compreendida entre 20 e 25 °C.
EN 16087-1:2011	Descreve um método com parâmetros bem definidos para determinar a atividade biológica aeróbica de melhoradores de solo, medindo a taxa de captação de O <sub>2</sub> (OUR). Esta taxa é um indicador da extensão em que a matéria orgânica biodegradável está a ser decomposta dentro de um período de tempo especificado. A incubação é realizada a uma temperatura de 30 °C.
EN ISO 17556:2012	Especifica um método para determinar a biodegradabilidade aeróbica final dos materiais plásticos no solo, medindo a carência num respirómetro fechado ou a quantidade de dióxido de carbono produzida. A incubação é realizada a uma temperatura que pode variar entre 20 e 28 °C, sendo de preferência 25 °C.

## 2.4. Secagem de lamas de ETAR

A secagem de lamas provenientes de ETAR pode ser considerada um tratamento, uma vez que a alta temperatura a que ocorre contribui para a estabilização da matéria orgânica através da diminuição da atividade microbiana e também pode eliminar alguns microrganismos patogênicos. Estes dois parâmetros têm limites a ser cumpridos para que possa existir valorização agrícola das lamas.

### 2.4.1. Cinéticas de Secagem

A secagem é uma operação unitária que consiste na evaporação de líquido de um determinado material. As lamas são constituídas por diferentes tipos de água: livre, intersticial e ligada quimicamente. A água livre é a água mais fácil de remover, sendo eliminada no início do processo. Já a água intersticial encontra-se aprisionada na estrutura do floco do material, dificultando a sua remoção. No entanto, a água quimicamente ligada é a mais difícil de remover, pois as moléculas estão quimicamente ligadas às partículas sólidas.

Em geral, o processo de secagem é caracterizado por uma cinética que pode ser descrita por vários períodos distintos (0, I, II e III) e diferentes curvas, como mostrado na Figura 2.5. O período 0 (região AB) representa uma fase inicial de aquecimento e equilíbrio térmico, onde uma parte da água livre é removida. Neste período há um ajuste da temperatura do material às condições operatórias de secagem. Após esta fase, no período I (região BC), a água livre é removida a uma taxa de secagem praticamente constante, sendo que a temperatura no interior do sólido é igualmente constante e igual à temperatura de bolbo-húmido. A evaporação neste caso, ocorre majoritariamente à superfície do sólido. O período II começa quando se atinge a umidade crítica no processo de secagem, sendo que esta umidade é definida como a umidade de transição do período I para o período II. No período II (região CD) a água intersticial é removida e a taxa de secagem tem uma descida bastante acentuada. Neste período, a troca de calor deixa de ser compensada pela evaporação, e, como consequência disso, a temperatura da amostra aumenta, tendendo para a temperatura do meio envolvente. Por fim, no período III (região DE) a amostra atinge uma temperatura de equilíbrio e o estado de desidratação. Existem estudos em que os períodos II e III não são tratados de forma independente.

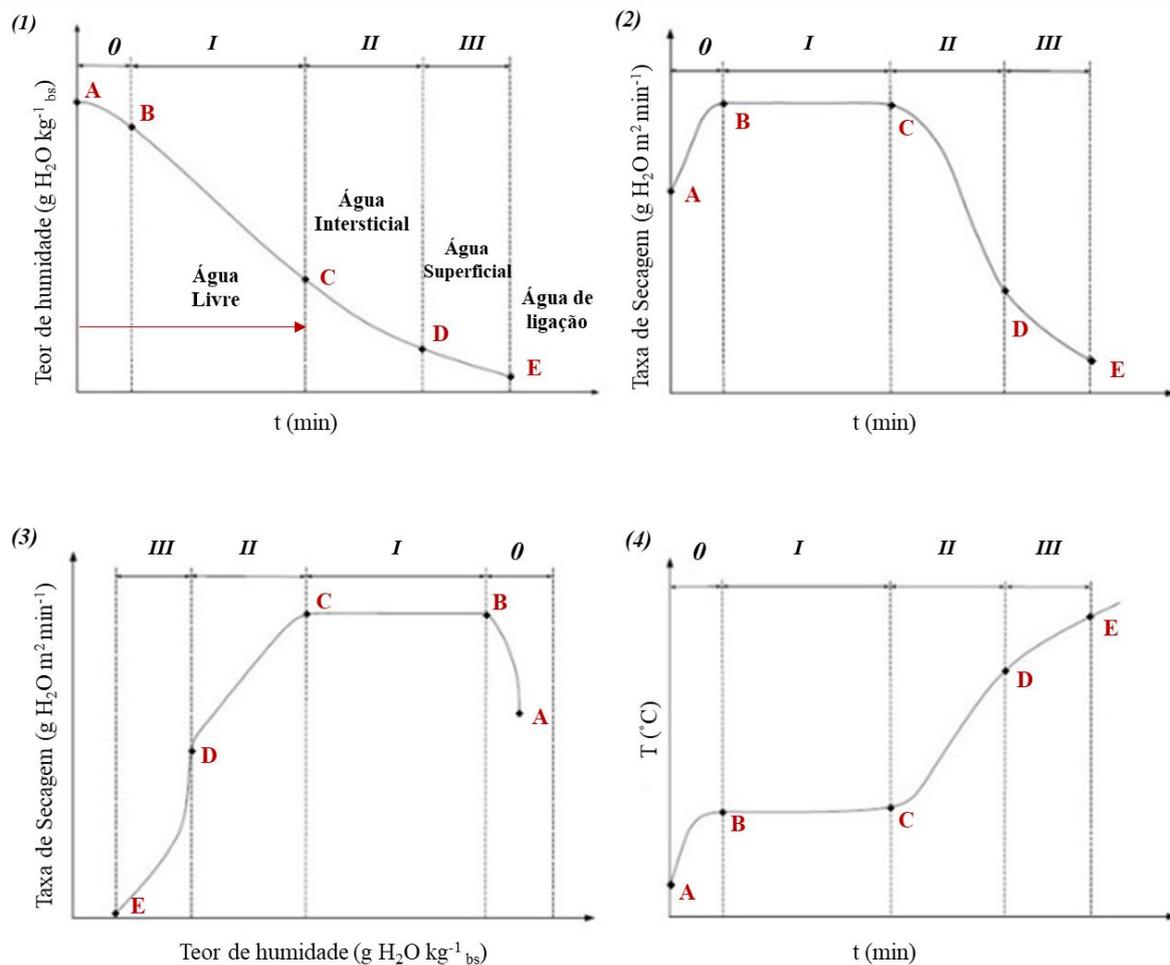


Figura 2.5 - Curvas típicas do processo de secagem: (1) teor de humidade em função do tempo; (2) taxa de secagem em função do tempo; (3) taxa de secagem em função do teor de humidade e (4) temperatura em função do tempo.

Na literatura, as curvas de secagem são muitas vezes descritas com base num parâmetro adimensional definido como razão de humidade (MR), Equação 2.4. Os dados auxiliares ao cálculo do MR são obtidos através das Equações 2.5 e 2.6.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (2.4)$$

onde,  $M_0$ ,  $M_t$  e  $M_e$  são as humidades inicial, no instante t e no equilíbrio, respetivamente, em g H<sub>2</sub>O/g sólido seco. Para efeitos de cálculo, assumiu-se que a humidade no sólido em equilíbrio é igual a zero.

$$M_0 = \frac{m_i - m_s}{m_s} \quad (2.5)$$

$$M_t = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad (2.6)$$

onde,  $m_i$ ,  $m_s$  e  $m_t$  são a massa inicial, após secagem e ao longo do tempo, respectivamente, em g.

A taxa de secagem ( $|DR|$ ), ao longo do tempo é obtida através da Equação 2.7, em g H<sub>2</sub>O/kg sólido húmido.min.

$$|DR| = \frac{dM}{dt} = f(t) \approx \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{M_i - M_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (2.7)$$

onde,  $M$  é o teor de humidade em base húmida (g H<sub>2</sub>O/g sólido húmido) e  $t$  é o tempo (min).

Conforme referido anteriormente, cada período de secagem exhibe comportamentos diferentes, devendo a modelação da cinética ser realizada de forma independente. O período constante (I) pode ser modelado com base na 2ª Lei de Fick. Para a configuração em placa usada neste estudo, Equação 2.8 traduz a solução analítica, admitindo como pressupostos que a humidade e a temperatura são uniformes no material a secar e que não existe uma variação dimensional ao longo da secagem (Srikiatden & Roberts, 2007),

$$MR(t) = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi}{4L^2} D_{eff} t\right) \quad (2.8)$$

onde,  $L$  é a espessura da placa em m;  $D_{eff}$  é o coeficiente de difusão efetivo em m<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> e  $t$  é o tempo em min.

Já os períodos II e III não foram tratados de forma independente e foram modelados pelo modelo de fina camada, Equação 2.9.

$$MR = a e^{-kt} \quad (2.9)$$

onde,  $a$  corresponde a um parâmetro do modelo de fina camada e  $k$  é a constante cinética em min<sup>-1</sup>.

### 2.4.2. Adjuvantes de secagem

Diversas diretivas Europeias incentivam a redução, reuso e reciclagem de resíduos. Do ponto de vista da economia circular, resíduos compatíveis podem ser usados como condicionares ou adjuvantes na gestão das lamas. A Diretiva Europeia 2008/98/CE sugere uma hierarquia de resíduos e incentiva a reutilização ou reciclagem dos mesmos, promovendo a economia circular. De acordo com a literatura, a cinética de secagem pode ser melhorada através do recurso a adjuvantes de secagem (Gomes et al., 2019, 2020), uma vez que estes podem facilitar a remoção da água durante o processo, criando uma estrutura porosa. Esta melhoria pode representar uma redução de tempo e custos no processo de secagem (Deng et al., 2017; Zhang et al., 2019) sem comprometer a qualidade do produto final e subsequente aplicação no solo.

A seleção dos adjuvantes depende de vários fatores, tais como:

- (i) quantidade total disponível e taxa de produção (ex.: t/ano);
- (ii) possibilidade de criar uma alternativa ao aterro, seguindo uma abordagem da economia circular;
- (iv) propriedades que permitem melhorar não só o processo de secagem, mas também as características do produto final para aplicação no solo;
- (v) o risco para a saúde, o impacto ambiental, a segurança alimentar e as restrições que possam existir na legislação.

Na literatura exploram-se alguns resíduos como adjuvantes de secagem, como é o caso das cinzas volantes de carvão ou de biomassa, *dregs* de licor verde ou lamas de cal (da indústria da pasta do papel) e palha de arroz (Gomes et al., 2019, 2020). Neste estudo, optou-se por estudar as cinzas de biomassa, geradas em centrais termoelétricas com combustão de biomassa. Neste caso, as cinzas utilizadas foram formadas através de combustão de eucalipto em caldeiras de leito fluidizado. A gestão destas cinzas é um desafio para a indústria, sendo a aplicação no solo uma das estratégias adotadas, tendo em conta o seu potencial teor de nutrientes. A aplicação no solo tem como objetivo melhorar as condições deste e também diminuir a utilização de recursos naturais e o uso de fertilizantes químicos, seguindo os objetivos da economia circular.

### 3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é realizado o estado da arte sobre os estudos acerca da atividade respirométrica como forma de medir a estabilidade de matéria orgânica. Foram considerados estudos com diferentes materiais, onde a análise do grau de estabilidade foi realizada em dois regimes distintos (estático e dinâmico), tendo sido calculados diferentes parâmetros. Estes estudos permitiram perceber que o OUR (*oxygen uptake rate*) é o parâmetro que reúne mais consenso entre a comunidade científica, sendo considerado o mais fiável. Com base na literatura foi possível perceber que a avaliação do grau de estabilidade de diferentes materiais tem sido um parâmetro bastante estudado pela comunidade científica ao longo dos anos. No entanto, não existe consenso sobre qual o método mais indicado para a determinação da estabilidade biológica de matéria orgânica. Os métodos que quantificam o consumo de O<sub>2</sub> ou a produção de CO<sub>2</sub>, são tidos como os mais fiáveis por diversos autores (Adani et al., 2003; Barrena et al., 2006; Grigatti et al., 2007; Palestki & Young, 1995). Ainda assim, os autores não são unânimes em relação às condições ótimas para analisar o grau de estabilidade, mas a temperatura, o teor de humidade, o teor de matéria orgânica biodegradável e a duração são, sem dúvida, os que mais influenciam a análise. Nas tabelas que se seguem encontram-se resumidos diversos estudos acerca da atividade respirométrica de diferentes materiais que, como se pode observar, têm em conta condições operatórias variadas.

Os métodos respirométricos relacionam a estabilidade biológica dos materiais com a atividade microbiana através dos parâmetros anteriormente descritos. Segundo Adani et al. (2003), Barrena et al. (2009) e Silveira et al. (2019), os índices respirométricos SRI, DRI e, AT<sub>4</sub> e OUR são indicadores confiáveis e úteis para realizar esta avaliação. Os índices DRI e SRI podem ser interpretados como a medição do nível de biodegradabilidade, enquanto o AT<sub>4-DRI/SRI</sub> pode fornecer informação útil acerca da quantidade total de matéria biodegradável presente na amostra (Ponsá et al., 2010). Os índices estáticos têm valores mais baixos que os dinâmicos (Barrena et al., 2011), e isto deve-se ao facto de haver um fluxo contínuo de O<sub>2</sub> nos testes dinâmicos, o que não acontece nos testes estáticos. O índice OUR é o mais referenciado na literatura, como podemos ver tabelas abaixo, e portanto, o mais consensual.

Tabela 3.1 - Estudos acerca da atividade respirométrica para avaliar o grau de estabilidade de um material

Ref.	Amostra	Tipo de teste	Condições operatórias	Índices quantificados	Conclusões
[1]	Composto	Estático	37 °C, 31 dias	OUR	A medição do oxigénio dissolvido foi um bom indicador da estabilidade do composto. Ao fim de 31 dias o valor de OUR obtido foi de 0,50 mg O <sub>2</sub> g VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , indicando um nível de estabilidade elevado.
[2]	Biossólidos	Dinâmico	35 °C, 48 h	OUR	Para níveis de O <sub>2</sub> adequados, humidade, nutrientes e microrganismos, a taxa de consumo de O <sub>2</sub> reflete de forma adequada a estabilidade da matéria orgânica residual. Os valores de OUR obtidos foram, 0,015, 0,385 e 0,756 mg O <sub>2</sub> g VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> para diferentes teores de humidade (19,6%, 51,3% e 60,4, respetivamente).
[3]	45 matrizes orgânicas de diferentes tipos e origens	Estático	4 dias Temperatura ambiente	OUR; SRI;	Os resultados mostram que os valores de SRI são, por norma, metade dos valores de OUR. A temperatura pode ser também um parâmetro para definir o grau de estabilidade.
[4]	Resíduos sólidos urbanos	Estático e dinâmico	-	OUR; DRI; SRI	Os resultados obtidos são fundamentados com base na literatura. O método proposto evita problemas que ocorrem em condições estáticas com grandes quantidades de amostra.
[5]	18 matrizes orgânicas (sólido/líquido)	Estático e dinâmico;	35 °C DRI: 24 h SRI: 3 h	OUR; SRI; SOUR;	Os parâmetros calculados mostram uma boa correlação entre si e conseguem descrever a tendência da estabilidade biológica.
[6]	16 matrizes orgânicas	Dinâmico	96 h Temperatura ambiente	OUR	O método resulta melhor com grandes quantidades de amostra. Sugerem-se valores de OUR de 1000 mg O <sub>2</sub> kg OM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> para compostos frescos e 500 mg O <sub>2</sub> kg OM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> para compostos maduros.
[7]	Lama misturada com casca de pinheiro	Dinâmico	10-20 dias T= 19,6 a 56,9 °C	OUR; DRI	As cinéticas de biodegradação são bastante influenciadas pela temperatura.

[1] Iannotti et al., 1993; [2] Paletski et al., 1995; [3] Scaglia et al., 2000; [4] Adani et al., 2001; [5] Adani et al., 2003; [6] Adani et al., 2004; [7] Tremier et al., 2004; OUR – *Oxygen uptake rate*; DRI – *Dynamic Respiration Index*; SRI – *Static Respiration Index*; SOUR – *Specific Oxygen uptake rate*.

Tabela 3.1 - Estudos acerca da atividade respirométrica para avaliar o grau de estabilidade de um material (continuação)

Ref.	Amostra	Tipo de teste	Condições operatórias	Índices quantificados	Conclusões
[8]	144 amostras de diferentes origens	Dinâmico	4 dias	OUR; Temperatura; Caudal de ar; pH	O parâmetro OUR de 500 – 1000 mg O <sub>2</sub> kg OM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> correlaciona-se com a temperatura de 30,5 e 25,8 °C e um caudal de ar de 13,4 e 8,6 m <sup>3</sup> mg OM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> . Não se correlaciona bem com o pH.
[9]	Diferentes matrizes orgânicas (sólido/líquido)	Estático e dinâmico;	20 - 37°C	SRI; SOUR; OUR	O método mais adequado depende sempre do fim que se pretende, sendo o parâmetro OUR o mais consensual entre autores para medir a atividade microbiana.
[10]	Solo; Casca; Estrume	Dinâmico ( <i>Oxitop</i> ®)	25 °C; 140 h	OUR	O OUR foi de 3,7±0.1, 9,4±0.3 e 17,7±0.1 mmol O <sub>2</sub> kg OM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> para solo, casca e estrume, respetivamente.
[11]	Resíduos de cabelo e lamas	Estático	37 °C;	OUR	O composto obtido tem um grau elevado de estabilidade com um valor de OUR de 0,83 mg O <sub>2</sub> kg OM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
[12]	Resíduos sólidos urbanos	Estático e dinâmico	35 °C; 63 dias	AT <sub>4</sub> ; SRI; DRI	O AT <sub>4</sub> pode ser usado com sucesso para prever a estabilidade biológica de materiais heterogêneos. Para os parâmetros DRI e SRI foram obtidos os valores 0,84 e 0,64 g O <sub>2</sub> kg MS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> , respetivamente. Para o AT <sub>4</sub> obteve-se 31,7 g O <sub>2</sub> kg MS <sup>-1</sup> .
[13]	Misturas de resíduos de pecuária, de poda, palha	Dinâmico	35 °C	DRI; AT <sub>4</sub>	Os resultados obtidos demonstram que a determinação destes parâmetros pode ser muito útil para saber o potencial de biodegradação. Os valores do DRI para as misturas variam entre 2,16 e 4,31 g O <sub>2</sub> kg MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> e o AT <sub>4</sub> varia entre 140,8 e 220,9 g O <sub>2</sub> kg MO <sup>-1</sup> .
[14]	Resíduos sólidos orgânicos	Dinâmico	37 °C Caudal de ar de 20-30 mL min <sup>-1</sup>	DRI <sub>24h</sub> ; AT <sub>4</sub>	O OUR é um parâmetro útil na análise da biodegradabilidade. São sugeridas 3 categorias de estabilidade com base nos valores de DRI <sub>24h</sub> obtidos, estável (inferior a 2 mg O <sub>2</sub> g DM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ), moderadamente estável (entre 2 e 5 mg O <sub>2</sub> g DM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) e instável (acima de 5 mg O <sub>2</sub> g DM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ).
[15]	Resíduos sólidos urbanos	Dinâmico	Temperatura do processo	DRI	Boa reprodutibilidade dos valores obtidos. Foram obtidos valores entre 496 e 3522 mg O <sub>2</sub> kg VS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> .
[16]	Resíduos sólidos orgânicos	Estático	37 °C	OUR	Os valores da atividade respirométrica fornecem informação sobre o potencial de biodegradação. Os limites de estabilidade considerados foram os seguintes: estável (inferior a 2 mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ), moderadamente estável (entre 2 e 5 mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) e instável (acima de 5 mg O <sub>2</sub> g MO <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ).

[8] Adani et al., 2006; [9] Barrena et al., 2006; [10] Grigatti et al., 2007; [11] Barrena et al., 2007; [12] Barrena et al., 2009; [13] Barrena et al., 2011; [14] Ponsá et al., 2010; [15] Scaglia et al., 2010; [16] Barrena et al., 2011; OUR – *Oxygen uptake rate*; DRI – *Dynamic Respiration Index*; SRI – *Static Respiration Index*; SOUR – *Specific Oxygen uptake rate*; AT<sub>4</sub> – consumo cumulativo de O<sub>2</sub> (4 dias).

Tabela 3.1 - Estudos acerca da atividade respirométrica para avaliar o grau de estabilidade de um material (continuação).

Ref.	Amostra	Tipo de teste	Condições operatórias	Índices quantificados	Conclusões
[17]	Resíduos sólidos urbanos	Dinâmico (Sapromat e Oxitop®)	20 °C 4-7 dias	OUR; AT <sub>4</sub>	Os valores do Oxitop® são mais baixos que os valores dados pelo Sapromat. Contudo, boa correlação entre os resultados dos dois métodos.
[18]	Lamas; Bagaço de cana de açúcar; Grãos de café	Dinâmico	20 °C 39 dias	DRI; OUR; CO <sub>2</sub> ; BOD	O método respirométrico revelou ser uma ferramenta útil e confiável para avaliar a biodegradabilidade dos resíduos durante o processo.
[19]	Lamas e biofrações de resíduos sólidos urbanos	Estático	20 °C; H= 40-50% 10 semanas	AT <sub>4</sub>	Os resultados obtidos demonstraram a alta eficácia do processo, sendo o parâmetro AT <sub>4</sub> um bom indicador da estabilidade biológica dos materiais. Obteve-se o valor de 4,9 g O <sub>2</sub> kg DM <sup>-1</sup> .
[20]	Lamas ativadas	Estático	21 °C 180 rpm 28 dias	BOD; Biodegradação (%)	Os resultados sugerem que o OxiTop® pode não ser ideal para o teste de hidrocarbonetos voláteis sob os critérios de biodegradabilidade estabelecidos no método OECD 301F. Volatilização e absorção de hidrocarbonetos através dos componentes plásticos na cabeça do OxiTop® provavelmente resultam na remoção de uma fração significativa do hidrocarboneto da fase livre e aquosa.
[21]	Lamas frescas, digeridas anaerobiamente, estrume	Dinâmico	37 °C 5-7 dias	DRI <sub>max</sub> ; AT <sub>4</sub> ; OUR	Não há uma relação linear entre o fluxo de O <sub>2</sub> e a atividade respirométrica. Os resultados obtidos demonstram que o procedimento é uma boa forma de medir a atividade respirométrica.
[22]	Composto de lamas de depuração	Estático	20 °C 12 semanas	AT <sub>4</sub>	O parâmetro AT <sub>4</sub> é um indicador importante que pode ser útil para avaliar o grau de estabilidade biológica de um material. No final do ensaio o valor de AT <sub>4</sub> obtido foi de 4,6 mg O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> DM.
[23]	Couro	Estático	30 °C 7 dias	SRI; OUR	O método utilizado provou ser confiável e capaz de distinguir diferentes níveis de biodegradação ao longo de 7 dias.
[24]	Diferentes substratos orgânicos	Estático	30 °C 7 dias 120±20 rpm	OUR	Os testes realizados em matriz líquida não limitam a transferência de O <sub>2</sub> para o substrato sólido.

[17] Binner et al., 2012; [18] Scoton et al., 2016; [19] Myszograj, 2016; [20] Brown et al., 2017; [21] Mejias et al., 2017; [22] Bożym e Siemiątkowski, 2018; [23] Silveira et al., 2019; [24] Evangelou e Komilis, 2020; OUR – *Oxygen uptake rate*; DRI – *Dynamic Respiration Index*; SRI – *Static Respiration Index*; SOUR – *Specific Oxygen uptake rate*; AT<sub>4</sub> – consumo cumulativo de O<sub>2</sub> (4 dias); BOD – *biochemical oxygen demand*.

Ao longo das últimas décadas vários estudos foram realizados sobre esta temática, em diversos materiais, sendo possível encontrar na literatura diferentes limites estabelecidos para avaliar a estabilidade biológica de um material. Segundo Barrena et al. (2011) a estabilidade de um material divide-se em 3 categorias: estável (atividade microbiana inferior a  $2 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), moderadamente estável (atividade microbiana entre  $2 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $5 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) e instável (atividade microbiana superior a  $5 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Já Adani et al. (2004) estipula 2 limites diferentes para a estabilidade:  $1000 \text{ mg O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para compostos frescos e  $500 \text{ mg O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para composto maduro. Por sua vez, Scaglia et al. (2000) define a estabilidade de um material se o valor de OUR for menor que  $1000 \text{ mg O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Para além dos diferentes limites estabelecidos pelos autores, também existe variação de outros parâmetros considerados importantes para a avaliação da estabilidade, como é o caso da temperatura. Segundo Binner et al. (2012) e Scoton et al. (2016) a temperatura ideal é de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , já Ponsá et al. (2010) e Barrena et al. (2011) definem a temperatura ideal nos  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estudos mais recentes e baseados nos parâmetros bem definidos da norma EN 16087-1, como Silveira et al. (2019) e Evangelou e Komilis (2020), definem  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  como a temperatura ideal para avaliação da estabilidade biológica de um material, 7 dias de duração da análise e um limite de estabilidade para aplicação no solo de  $50 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Como se pode verificar, a temperatura não é um parâmetro consensual entre a comunidade científica, uma vez que diferentes microrganismos têm diferentes temperaturas ótimas de atividade. O teor de humidade é, para muitos autores, o parâmetro que mais influencia uma análise respirométrica. Palentski & Young (1995) mostrou que o consumo de  $\text{O}_2$  está diretamente relacionado com o teor de humidade de uma matriz sólida. Para obter resultados fiáveis é importante que o teor de humidade seja ótimo, já que a atividade microbiana pode ser limitada caso a amostra tenha um teor de humidade demasiado elevado, onde as condições anaeróbias são favorecidas, ou demasiado baixo, onde o potencial de atividade microbiana é baixo (Barrena et al., 2006).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo pretende-se descrever as metodologias utilizadas para determinar parâmetros físicos e químicos, das amostras e realizar os testes de secagem, respirometria e potencial agronómico (testes em vaso) a nível laboratorial.

### 4.1. Amostragem

Este trabalho faz parte de um projeto de investigação (Dry2Value) onde foram recolhidas e analisadas amostras de lamas de várias ETAR de Portugal, em particular das assinaladas na Figura 4.1. As ETAR foram designadas por letras (A-G) por razões de confidencialidade, sendo que a sua distribuição geográfica se encontra assinalada no mapa.

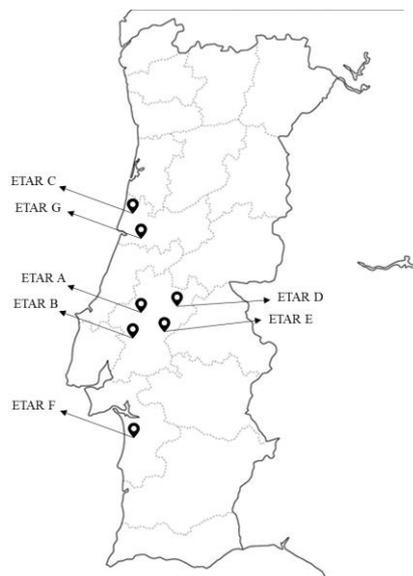


Figura 4.1 - Distribuição geográfica dos locais de recolha das lamas analisadas.

Globalmente, foram analisadas quinze amostras de sete ETAR diferentes: oito de processos de digestão anaeróbia (DA1-DA8), e sete de sistemas de lamas ativadas (LM1-LM7). Na Tabela 4.1 encontram-se resumidas algumas características das ETAR e amostras coletadas. O tempo entre a produção da amostra e a análise em laboratório foi variada de forma a avaliar não só a influência da sazonalidade das amostras, mas também o método de armazenamento local.

Tabela 4.1 - Amostras de lamas de ETAR consideradas no presente estudo.

ETAR	Amostra	Capacidade da ETAR	Mecanismo de desidratação	H (%)	MO (%)	t (semana)**
A	DA1	-	-	87,02	53,64	> 1
B	DA2	17302 p.e 222 t*	Filtro de bandas	68,13	64,48	> 1
C	DA3	213350 p.e	Centrifuga	78,00	54,74	> 1
	DA4	36000 m <sup>3</sup> dia <sup>-1</sup>	Centrifuga	69,47	50,49	> 1
	DA5		Centrifuga	70,27	50,36	< 1
	DA6		Centrifuga	75,82	51,41	< 1
	DA7		Centrifuga	75,82	52,10	< 1
D	DA8		Centrifuga	69,00	54,74	< 1
	LM1	5200 p.e 20 t*	Leitos de secagem	90,82	60,82	> 1
E	LM2	3500 p.e 11.9 t*	Leitos de secagem	84,85	59,02	> 1
F	LM3	5169 p.e 13.6 t*	Leitos de secagem	83,53	76,21	> 1
G	LM4	45000 p.e	Filtro de bandas	86,30	67,14	> 1
	LM5	1770 m <sup>3</sup> dia <sup>-1</sup>	Filtro de bandas	86,24	68,58	< 1
	LM6		Filtro de bandas	86,24	67,67	< 1
	LM7		Filtro de bandas	86,26	67,80	< 1

p.e – população equivalente; MO – matéria orgânica; \* produção média de lamas em 2018; t – tempo entre a produção e a análise, mantendo a amostra refrigerada a 4 °C.

A amostra de cinzas volantes (cerca de 5 kg), referida como CB, foi recolhida numa central de queima de biomassa portuguesa, cuja biomassa utilizada é essencialmente eucalipto que é queimada numa caldeira de leito fluidizado. A Figura 4.2 (a)-(b) ilustra a aparência da amostra antes e após moagem para posterior utilização.



Figura 4.2 - (a) Cinzas de biomassa; (b) Cinzas de biomassa após crivagem (< 425 µm).

## 4.2. Caracterização físico-química

Para os ensaios de respirometria, os dois parâmetros essenciais a medir são os sólidos totais/humidade e os sólidos voláteis (correspondente à matéria orgânica). Os sólidos totais foram determinados colocando cerca de 25 g de lama num cadinho, previamente pesado. Este foi colocado a 105 °C numa estufa durante 24 h, para garantir peso constante. Posteriormente, e após arrefecimento num exsicador à temperatura ambiente, pesou-se o cadinho com a amostra seca. Os sólidos totais foram determinados através da Equação 4.1.

$$ST(\%) = \frac{M_{seca}}{M_{inicial}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde,  $M_{seca}$  e  $M_{inicial}$  são as massas da amostra após secagem durante 24 h e da amostra fresca, respetivamente em g.

A humidade (H) é determinada em percentagem através da Equação 4.2.

$$H(\%) = 100 - ST \quad (4.2)$$

Os sólidos voláteis foram determinados após a determinação dos ST, levando-se o cadinho com a amostra seca a 105 °C à mufla, a 550 °C durante 2 h. Posteriormente, o cadinho contendo a amostra foi arrefecido num exsicador e de seguida foi pesado. Os sólidos voláteis foram determinados através da Equação 4.3.

$$SV(\%) = \frac{M_{seca} - M_{calcificada}}{M_{seca}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

onde,  $M_{calcificada}$  é a massa da amostra após a calcinação em g.

Para além disso, foram determinados outros parâmetros relevantes para a caracterização das amostras. O pH e a condutividade elétrica (EC) foram determinados numa razão sólido:líquido de 1:10. A suspensão foi agitada durante 2 h num agitador orbital, filtrada e medida com recurso ao equipamento *Consort C1020*. O azoto foi determinado com base no método de Kjeldahl, enquanto o fósforo foi determinado segundo o *Method 365.3* da US EPA. Os metais potencialmente tóxicos (PTM), designadamente Pb, Cd, Cu, Ni, Cr, e Zn, bem como o Ca, Mg, K e Na foram determinados por espectroscopia de absorção atómica de chama (Analytik Jena ContraAA 300), após digestão ácida com *aqua-regia*.

### 4.3. Ensaio de secagem

Tal como referido, este trabalho encontra-se inserido no âmbito de um projeto de investigação - Dry2Value, cujo objetivo é a construção de um protótipo de secador de lamas e a obtenção de um produto final para valorização agrícola. Assim, foram realizados alguns ensaios de secagem não só para verificar o potencial do adjuvante de secagem (cinzas de biomassa), mas também para, posteriormente, verificar se a secagem pode ser usada como tratamento de estabilização da matéria orgânica. Os ensaios de secagem foram realizados numa balança de medição de perda de humidade, com precisão de 1 mg (*Precisa XM50*, Figura 4.3 (a)). A balança é constituída por um prato de alumínio, onde a amostra foi colocada, tal como se mostra na Figura 4.3 (b), na conformação de placa com secção circular com recurso a um molde com as dimensões de 70 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura. As dimensões foram selecionadas com base em estudos previamente realizados no âmbito do projeto Dry2Value. Estes ensaios foram realizados a 100 °C com a amostra DA3 sem e com incorporação de cinzas de biomassa (0,05-0,25 g adjuvante/g DA3<sub>base húmida</sub>). A perda de massa foi registada a cada minuto, com recurso ao software *Weigh Transfer*, até peso constante (considerado após 3 valores iguais).



Figura 4.3 - (a) Balança de medição de perda de humidade; (b) Amostra preparada para secagem.

## 4.4. Análises Respirométricas

### 4.4.1. Validação do equipamento

Para realizar os ensaios respirométricos foi utilizado o equipamento *Oxitop*®, representado na Figura 4.4, que tem vindo a ser amplamente usado para diversos materiais. O *Oxitop*® consiste num vaso hermeticamente fechado (com capacidade de 1 L), onde é medida a queda de pressão ao longo do tempo através de um sensor na cabeça do equipamento. A queda de pressão registada é depois possível ser relacionada com o consumo de oxigénio (definido através do conceito de atividade respirométrica – RA) com base na Equação 2.3. Para além do consumo de oxigénio no processo de respiração, ocorre também a produção do CO<sub>2</sub>. Assim é necessário que o CO<sub>2</sub> seja capturado através de NaOH em solução aquosa ou em estado sólido (*pellets*).



Figura 4.4 - *Oxitop*®: a) *Oxitop*® completo; b) vaso de 1 L onde é colocada a amostra; c) cabeça do aparelho, através da qual é medida a pressão e recipiente do absorvente de CO<sub>2</sub>.

De forma a validar o bom funcionamento do equipamento, seleccionou-se um procedimento descrito na literatura (Malińska, 2016). O ensaio consistiu em usar como substrato uma mistura de polpa de maçã e aparas de arroz numa razão 1:0.5 m/m (1:0.9 v/v). A mistura foi pré-incubada a 30 °C durante 48 h em reservatórios de plástico abertos ao ar, sendo acrescentada água ao fim de cada 24 h de forma a garantir o teor de humidade (60%). Ao fim de 48 h, as misturas foram transferidas para os seis *Oxitop*® disponíveis. Em cada equipamento colocou-se 30 g de amostra e quatro *pellets* de NaOH no recipiente próprio, sendo o equipamento fechado em seguida. Programou-se a análise para que ao longo de 48 h a queda de pressão fosse registada com uma frequência de 8 min.

#### 4.4.2. Ensaios em matriz sólida

A literatura sugere frequentemente a realização de ensaios de respirometria em matrizes sólidas. No entanto, tal como já foi referido no Capítulo 2, os autores não são unânimes sobre as condições ótimas para a realização destas análises, uma vez que a estabilidade biológica depende de diversos parâmetros (exemplo, humidade, matéria orgânica). Com base em alguns estudos da literatura, os testes em matriz sólida foram realizados a 20 °C e durante 7 dias (Binner et al., 2012; Scoton et al., 2016). Para estes ensaios foram usadas as amostras DA1-DA7 e LM1-LM6. Tendo em conta que a literatura sugere um tempo ideal de 7 dias para a duração dos ensaios, fez-se uma pré incubação de 3 dias (segundo o ensaio de validação do equipamento), onde a cada 24 h o teor de humidade das amostras foi corrigido, e uma incubação no *Oxitop*® de 4 dias. A pré-incubação teve como objetivo a adaptação dos microrganismos às condições de realização da análise. Em cada *Oxitop*® foram adicionadas 30 g de amostra e 4 *pellets* de NaOH no recipiente próprio. O período de análise foi programado para 4 dias, sendo que o equipamento registou a queda de pressão a 16 minutos. Todas as amostras foram analisadas em duplicado.

#### 4.4.3. Ensaios em matriz aquosa

As análises respirométricas em matriz aquosa foram realizadas seguindo a norma EN 16087-1: *Soil improvers and growing media – Determination of the aerobic biological activity – Part 1: Oxygen uptake rate (OUR)*. O funcionamento do equipamento foi igual, apenas as condições operatórias são diferentes das usadas nos ensaios em matriz sólida. As condições operatórias estão bem estabelecidas na norma e são: temperatura de 30 °C, mínimo de 2 medições de pressão por hora, durante 7 dias, absorvente de CO<sub>2</sub> (sugeridos o NaOH em *pellets*), e agitação (120 ± 20 rpm). Para além das condições de operação do aparelho, também são estabelecidos reagentes a ser usados, para garantir uma análise sem restrições nutricionais, com pH adequado e sem interferência de reações de nitrificação. Os reagentes necessários à realização da análise são:

- pH buffer: 86 g L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 89 g L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, razão 1:4 a pH 7;
- Solução de macronutrientes: 4,3 g NH<sub>4</sub>Cl, 5,4 g CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 4,3 g MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0,03g FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O dissolvidos em 1000 mL de água;

- Solução de micronutrientes: 5,0 g EDDHA, 6 % iron chelate, 1,4 g MnSO<sub>4</sub>, 1,1 g ZnSO<sub>4</sub>, 4,2 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 0,2 g CuSO<sub>4</sub>, 0,13 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 1 ml/l HCl (36 %) dissolvidos em 1000 mL de água;
- Solução composta de nutrientes: 1 mL de solução de micronutrientes para 1000 mL de solução de macronutrientes;
- Inibidor de nitrificação: 4 g/l N-Allylthiourea, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (ATU).

É importante referir que, devido a limitações de reagentes laboratoriais, não foi usada a solução de micronutrientes, nem o inibidor de nitrificação.

A norma estabelece o cálculo da quantidade de amostra (W) a introduzir no *Oxitop*® com base em 2 g de matéria orgânica (EOM) por litro:

$$EOM = \frac{20000}{MO \cdot ST} \quad (4.4)$$

onde EOM representa as g<sub>amostra</sub> L<sup>-1</sup>, e MO e ST são o teor de matéria orgânica e os sólidos totais da amostra, respetivamente, em %.

$$W = EOM \times C_v \quad (4.5)$$

onde, W é a quantidade de amostra em g e C<sub>v</sub> é a capacidade do *Oxitop*® em L.

Após a determinação da quantidade de amostra a usar, a mesma foi colocada no equipamento e foram adicionados 180 mL de água, 10 mL de solução de macro-nutrientes e 10 mL de pH buffer. Em seguida, o *Oxitop*® foi colocado na mesa de agitação (a 100 rpm) durante 4 h, antes de ser fechado e a análise iniciada. Nestes ensaios foram analisadas as seguintes amostras:

- DA8 e LM7;
- DA8 e LM7 com 0,15 g CB/g lama base húmida;
- DA8 e LM7 após secagem a 100 °C;
- DA8 e LM7 com 0,15 g CB/g lama base húmida após secagem a 100 °C.

Com base na norma, é possível calcular a RA (*respirometric activity*), em mmol O<sub>2</sub> kg MO<sup>-1</sup>, através da Equação 4.6. Sendo que a norma estabelece que este valor seja calculado entre o momento em que a queda de pressão é zero e após 72 h do início do ensaio. A queda de pressão neste período não deve ser superior a 100 hPa, uma vez que isso é equivalente a

uma diminuição do teor de oxigénio de 20 para 10%, podendo existir uma limitação no fornecimento de O<sub>2</sub> para respiração aeróbia.

$$RA = \frac{\Delta P \cdot 10}{R \cdot (273,15 + T)} \times \frac{V_{gas} \cdot 10000}{W \cdot DM \cdot MO} \quad (4.6)$$

onde,  $\Delta P$  é a queda de pressão, em kPa; R é a constante dos gases ideais (83,14 L. kPa.K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>); T é a temperatura da análise, em °C; W é a massa inicial da amostra (base húmida), em kg; DM é o conteúdo de matéria seca da amostra (equivalente aos ST), em %; MO é o teor de matéria orgânica da amostra, em %; V<sub>gas</sub> é o volume da fase gasosa, em mL.

Sendo que, o V<sub>gas</sub> é calculado através da Equação 4.7:

$$V_{gas} = V_{vaso} - \frac{W \cdot DM \cdot 10000}{\rho} - V_{liquido} \quad (4.7)$$

onde, V<sub>vaso</sub> é o volume total do *Oxitop*®, em mL; V<sub>liquido</sub> é o volume dos líquidos adicionados (água, solução de nutrientes e pH buffer), em mL;  $\rho$  é a densidade calculada da amostra, em kg m<sup>-3</sup>.

A massa volúmica da amostra é calculada através da MO (matéria orgânica), W (massa inicial da amostra em basa húmida, em kg) e da DM (conteúdo de matéria seca da amostra, em %), estando descrita na Equação 4.8:

$$\rho = \frac{1}{\frac{MO \cdot W \cdot DM}{1550} + \frac{(1 - MO) \cdot W \cdot DM}{2650}} \quad (4.8)$$

A taxa de consumo de oxigénio (OUR) vem expressa em mmol O<sub>2</sub> kg MO h<sup>-1</sup> e é calculada de acordo com a Equação 4.9:

$$OUR = \frac{RA}{\Delta t} \quad (4.9)$$

onde,  $\Delta t$  é o intervalo de tempo considerado para o cálculo do RA, neste caso, foi 72 h.

## 4.5. Testes em vaso

Os testes de vaso foram realizados para estimar o potencial agronómico das lamas. Assim, selecionou-se como cultura o agrião de jardim (*Lepidium sativum*), devido ao seu baixo custo e rápido desenvolvimento. Neste caso, avaliou-se apenas a lama DA3 por

---

questões logísticas em laboratório. Os tratamentos aplicados foram os indicados na Tabela 4.2, tendo sido realizados em duplicado. As amostras T3 e T4 foram secas a 100 °C.

A legislação Portuguesa (Decreto-Lei n.º 446/91, de 22 de novembro) indica que a dose recomendada de aplicação de lama no solo é de 6 t ha<sup>-1</sup>. No entanto, com base noutros ensaios já realizados no âmbito do projeto Dry2Value, já foram testadas doses de 12 e 24 t ha<sup>-1</sup>. Devido ao curto tempo de ensaio e de forma a ver efeitos mais expressivos, neste trabalho utilizou-se uma dose de 24 t ha<sup>-1</sup>.

Tabela 4.2 - Tratamentos testados nos testes em vaso.

Amostra	Descrição do tratamento
T1	100% de solo (controlo)
T2	98.78% solo + 1.22% lama fresca DA3
T3	99.12% solo + 1.10% lama seca DA3
T4	99.12% solo + 1.10% (lama seca DA3 + CB (0,15 g/g DA3 <sub>base húmida</sub> ))
T5	98.78% solo + 1.22% (lama fresca DA3 + CB (0,15 g/g DA3 <sub>base húmida</sub> ))

Nos ensaios foram usados vasos com 300 cm<sup>3</sup> de capacidade, sendo 10 cm<sup>3</sup> preenchidos com brita colocada no fundo do vaso para permitir um escoamento da água. O solo usado tinha características argilosas e as propriedades indicadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Propriedades do solo usado.

pH	EC (µS/cm)	MO (%)	WHC (g H <sub>2</sub> O/ g solo)	Granulometria
6.50	146	6,0	32,4	< 1 mm

EC – condutividade elétrica, WHC – *water holding capacity* (capacidade de retenção de água).

Inicialmente, colocaram-se 17 sementes de agrião de jardim em cada vaso a uma profundidade de 2 mm, e os vasos foram pesados todos os dias, para correção do teor de água, que foi mantido constante ao longo da experiência. Os ensaios foram realizados nas condições atmosféricas descritas no Anexo. O ensaio decorreu durante quatro semanas. No final, foram medidos parâmetros de crescimento, como o comprimento do caule e da parte aérea, e o comprimento da raiz das plantas. Para além disso, determinou-se a quantidade de biomassa da planta (g) secando todas as partes a 60 °C até peso constante. Parâmetros como a MO, pH e a condutividade elétrica foram medidos no solo no final dos ensaios.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados divididos em 4 partes. Na primeira parte é feita uma caracterização química das amostras e do adjuvante utilizado. Na segunda parte abordam-se as cinéticas de secagem da lama com diferentes incorporações de adjuvante. Na terceira parte apresentam-se as análises respirométricas realizadas em matrizes sólida e aquosas. Por fim, avalia-se o potencial agronómico da lama com a cultura de agrião de jardim através de testes em vaso.

### 5.1. Caracterização das amostras

Na Tabela 5.1 apresentam-se os parâmetros físicos e químicos determinados para as lamas analisadas de digestão anaeróbia (DA1 a DA3) e de lamas mistas (LM1 a LM4) e para as cinzas de biomassa (CB). Para o caso das amostras DA4-DA8 e LM5-LM7 só foram determinados os teores de humidade e de matéria orgânica.

Tabela 5.1 - Caracterização físico-química das lamas de ETAR e cinzas de biomassa.

Parâmetro <sup>(a)</sup>	DA1	DA2	DA3	LM1	LM2	LM3	LM4	CB
H (%)	87,02	68,13	78,00	90,82	84,85	83,53	86,30	3,62
pH <sup>(b)</sup>	7,18	6,96	6,71	7,08	6,87	7,21	6,53	11,8
EC (mS/cm) <sup>(b)</sup>	1,85	2,74	1,70	3,15	1,71	2,38	2,17	2,03
MO (%)	53,64	64,48	63,70	60,82	59,02	76,21	67,14	0,63
N <sub>Kjeldahl</sub> (%)	3,59	4,60	3,90	5,38	4,81	7,21	5,68	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,76	0,60	3,83	1,85	2,89	0,45	2,15	-
K <sub>2</sub> O (%)	0,11	0,31	0,22	0,35	0,15	0,27	0,42	0,47
MgO (%)	0,27	0,47	0,38	0,88	0,42	0,36	0,89	0,28
CaO (%)	4,87	2,81	5,50	1,18	1,40	1,04	0,54	2,90
Na <sub>2</sub> O (%)	0,03	0,24	nd	0,18	0,05	0,23	0,19	0,11
<b>PTM (mg/kg)</b>								
Pb	19,8	38,8	23,6	155,3	108,4	38,5	26,3	nd
Cr	20,9	27,1	120,1	97,1	73,9	24,8	63,1	nd
Zn	1020	1093	331,2	831,3	1026,2	561,1	267,5	49,5
Cd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cu	440,9	354,7	297,8	323,1	301,8	160,5	258,6	5,80
Ni	20,9	24,3	62,9	45,7	32,4	144,7	21,7	39,8

<sup>(a)</sup> com exceção da humidade, todos os parâmetros estão calculados em % de sólidos totais; H -humidade; EC – condutividade elétrica; PTM – metais potencialmente tóxicos; <sup>(b)</sup> determinados numa razão L/S=10; nd – não detetado;

A caracterização das lamas é especialmente relevante se a estratégia de gestão que se pretende utilizar for a valorização agrícola, de forma a avaliar os teores de matéria orgânica e nutrientes de interesse para as plantas, como é o caso do azoto e do fósforo. Contudo, avaliou-se também a contaminação por metais potencialmente tóxicos, visto ser um dos parâmetros limitados no Decreto-Lei n.º 276/2009. Conforme apresentado na Tabela 5.1, o pH das lamas é em torno de 7, independentemente do tipo de lama. Em geral, os teores de matéria orgânica são elevados (> 50%), o que é extremamente importante para um fertilizante orgânico. Para além disso, conforme já foi mencionado, a respirometria é extremamente influenciada pelos teores de humidade e matéria orgânica das amostras. Assim, será dado um maior destaque a estas variáveis para analisar a variabilidade existente entre os dois grupos de amostras (DA e LM), Figura 5.1 (a)-(b). De modo geral, os teores de humidade são mais elevados nas LM (>80%), sendo estatisticamente diferentes comparativamente aos valores das DA ( $p < 0.05$ ). Já a matéria orgânica é igualmente menor nas lamas DA uma vez que a digestão anaeróbia consome matéria orgânica na geração de biogás ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ). De igual forma os valores obtidos para os dois grupos são estatisticamente diferentes ( $p < 0.05$ ).

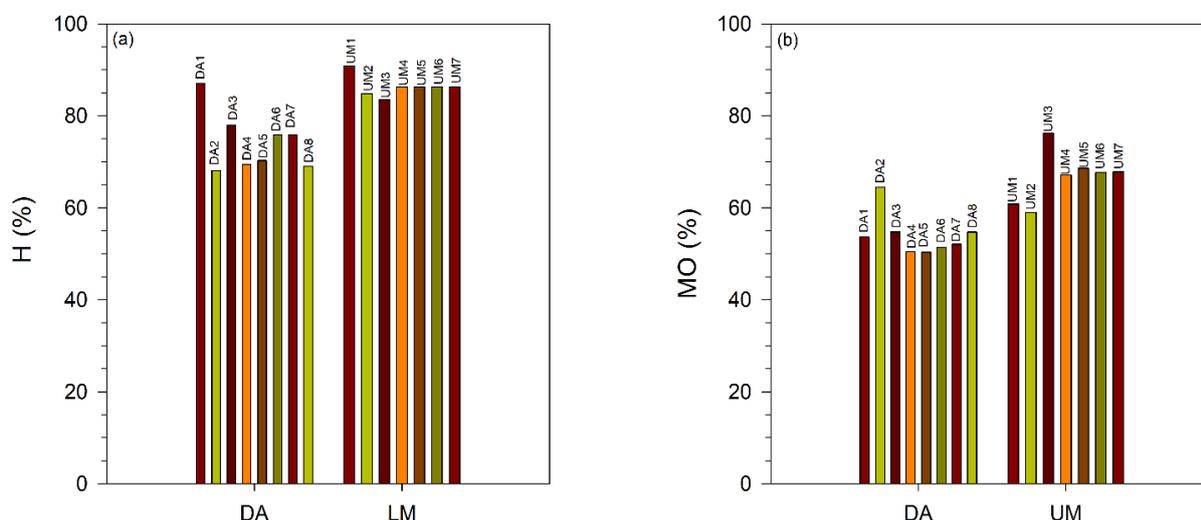


Figura 5.1 - Variabilidade nas lamas analisadas em relação ao (a) teor de humidade e da (b) matéria orgânica.

Relativamente aos macronutrientes, as lamas LM apresentam teores de azoto (expresso como azoto Kjeldahl) superiores. O teor de fósforo é bastante variável, sendo, no

geral, igualmente superior para as lamas LM. Contudo, é necessário ter em consideração a biodisponibilidade deste elemento aquando da sua aplicação no solo. Em relação a outros elementos considerados macronutrientes, como é o caso do Mg, Ca, K, pode concluir-se que as concentrações são relativamente baixas comparativamente aos limites estabelecidos descritos na Tabela 2.6 e semelhantes nos dois tipos de amostras. Conforme mencionado anteriormente, tendo em vista a aplicação das lamas em solo agrícola, é imprescindível analisar as concentrações de PTM, pois uma concentração elevada pode causar problemas ambientais e de saúde pública se entrarem na cadeia alimentar. Através da Tabela 5.1, é possível concluir que todas as amostras analisadas cumprem os limites do Decreto-Lei n.º 276/2009, Tabela 2.6, não sendo estes um fator impeditivo da sua aplicação agrícola.

No caso das cinzas de biomassa estas apresentam um pH elevado ( $>11$ ), o que pode permitir, dependendo da taxa de incorporação, que estas juntamente com as lamas atuem como corretivos de solos ácidos. Para além disso, apresentam teores de matéria orgânica e metais pesados residuais. Era expectável conterem elevados teores de potássio para complementar as limitações das lamas, o que não foi verificado.

## 5.2. Secagem de lama com adjuvante

Atualmente, são diversos os estudos que recorrem a resíduos produzidos pela indústria para adicionar à lama como adjuvantes de secagem, com o objetivo não só de facilitar o processo de secagem, mas também de melhorar as propriedades do produto final. No âmbito deste estudo, estudou-se a cinética de secagem da lama DA3 com várias incorporações de cinzas de biomassa (0,05, 0,10, 0,15, 0,20 e 0,25 g CB g<sup>-1</sup> DA3) a uma temperatura de 100 °C. Na Figura 5.2 (a)-(d) encontram-se representadas em função do tempo as curvas de perda de humidade, da taxa de secagem (Equação 2.7) e da razão de humidade (MR) (Equação 2.8), respetivamente.

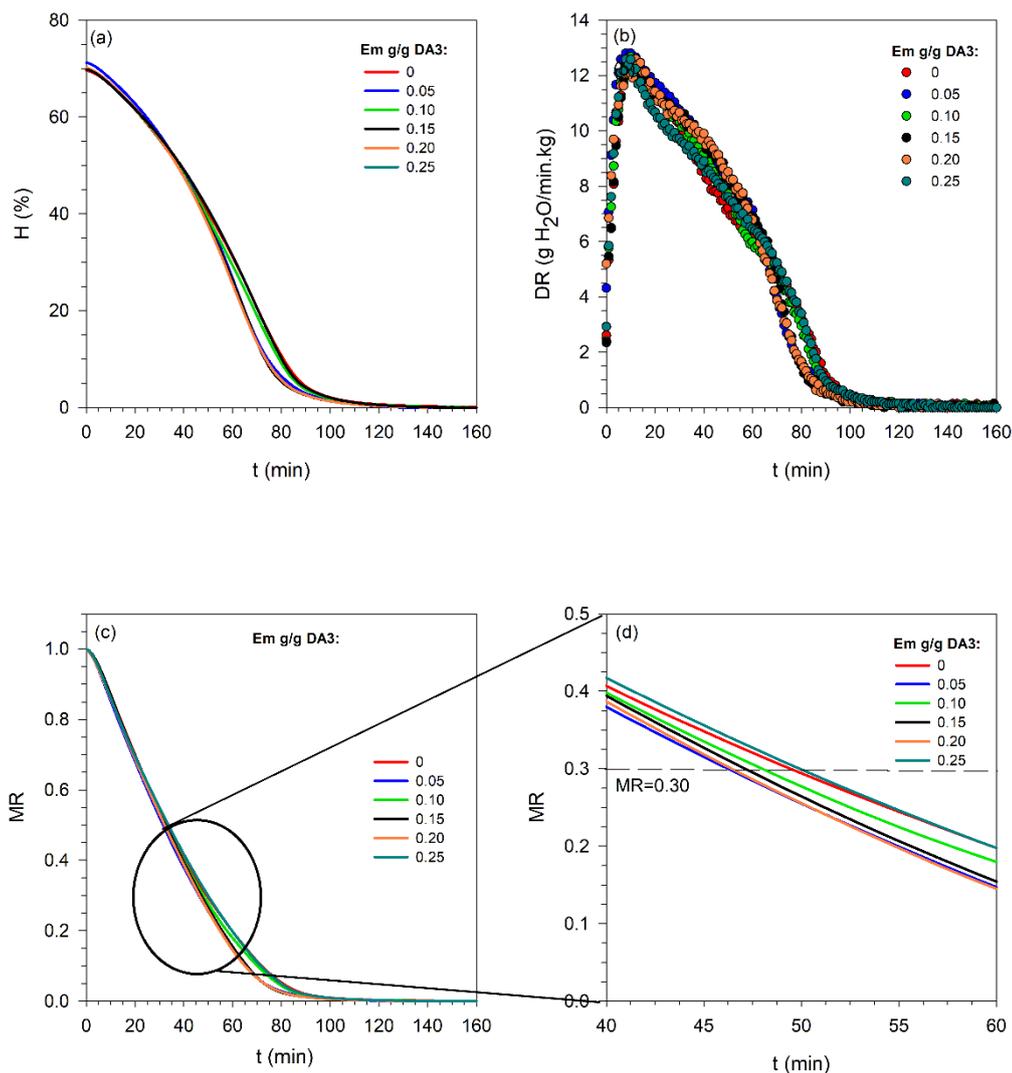


Figura 5.2 - (a) Perda de humidade em função do tempo; (b) módulo da taxa de secagem em função do tempo; (c) e (d) razão de humidade (MR) em função do tempo.

Em geral, o processo de secagem é caracterizado por uma cinética onde podem ser identificados vários períodos distintos (0, I e II) e pode ser analisada através de diferentes perfis tal como se ilustra na Figura 5.2. Através da Figura 5.2 (a) verifica-se que a remoção de humidade segue o mesmo padrão para os seis ensaios, pesa embora, nas Figura 5.2 (b)-(d) se perceba que a remoção de água é mais rápida para as incorporações de 0,05, 0,15 e 0,20 g CB/g DA3. De facto, na Figura 5.2 (b) é perceptível que a taxa de secagem é ligeiramente maior naqueles ensaios. A representação da razão de humidade em função do tempo é a mais recorrente para expressar a cinética de secagem. Com base em estudos

anteriores, desenvolvidos no âmbito do projeto Dry2value, o período I é definido até um  $MR=0,30$  (Gomes et al., 2020). Para 0, 0,10 e 0,25 g CB g<sup>-1</sup> DA3 são necessários 49, 48 e 50 min, respetivamente, para atingir um  $MR=0,30$ . Enquanto o mesmo grau de secura é atingido em 46, 47 e 46 min para 0,05, 0,15 e 0,20 g CB g<sup>-1</sup> DA3. É importante realçar que o  $MR=0,30$  não corresponde a uma humidade de 30%, mas sim a uma humidade de cerca de 40% para todos os casos. Para além disso, a duração do período I pode variar bastante com a conformação da amostra, o que deverá ser avaliado com maior detalhe futuramente, através de medições de temperatura no interior do sólido. Contudo, como se observa na Figura 5.2 (c), a maior disparidade entre o desempenho das diferentes incorporações é verificada no final do processo, abaixo do  $MR=0,30$  (Período II), sendo possível observar este fenómeno com maior destaque na Figura 5.2 (d). Cada um dos períodos de secagem referidos exhibe comportamentos diferentes, devendo a modelação da cinética ser realizada de forma independente, conforme descrito no Capítulo 2.4. A modelação irá permitir tirar conclusões mais evidentes sobre os fenómenos referidos acima. De facto, através da Tabela 5.2, verifica-se que o coeficiente de difusão ( $D_{eff}$ ) foi melhorado face ao branco (sem adjuvante) em cerca de 4 e 3% para 0,05 e 0,15/0,20 g CB g<sup>-1</sup> DA3, respetivamente. Já para a constante cinética ( $k$ ), no Período II, as melhorias foram mais evidentes, sendo de cerca de 16, 20 e 17% para 0,05, 0,15, 0,20 g CB g<sup>-1</sup> DA3, respetivamente. Com exceção de 0,25 g CB g<sup>-1</sup> DA3, a taxa de secagem foi melhores face ao branco, sendo o máximo encontrado a 0,05 g CB g<sup>-1</sup> DA3. Em geral, os modelos ajustam de forma correta aos dados experimentais ( $R^2 > 0,99$ ) e o processo de secagem é melhorado com o uso de cinzas de biomassa.

Tabela 5.2 - Parâmetros obtidos através das curvas cinéticas.

g CB g <sup>-1</sup> DA3 <sub>base húmida</sub>	Período I		$D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /min)	$R^2$	Período II		
	$\overline{DR}'$ (g H <sub>2</sub> O/min)	$\overline{DR}$ (g H <sub>2</sub> O/min.kg)			a	k (1/min)	$R^2$
0,00	0,154	10,27	$6,35 \cdot 10^{-8}$	0,9946	5,547	0,057	0,9886
0,05	0,157	11,07	$6,60 \cdot 10^{-8}$	0,9922	6,946	0,066	0,9932
0,10	0,150	10,57	$6,44 \cdot 10^{-8}$	0,9929	5,408	0,058	0,9895
0,15	0,157	10,86	$6,51 \cdot 10^{-8}$	0,9912	8,232	0,068	0,9912
0,20	0,157	10,89	$6,51 \cdot 10^{-8}$	0,9912	7,729	0,067	0,9934
0,25	0,148	10,07	$6,13 \cdot 10^{-8}$	0,9942	6,582	0,060	0,9893

## 5.3 Respirometria em matrizes sólidas

### 5.3.1. Validação do método

A medição do consumo de oxigênio é o método mais referido na literatura para avaliar o grau de estabilidade da matéria orgânica de um material. A Figura 5.3 apresenta os perfis de queda de pressão ao longo do tempo para os seis *Oxitop*®, utilizando uma matriz considerada instável, seguindo o procedimento da literatura referido no Capítulo 2 (Malińska, 2016). Através do perfil de queda de pressão foi possível validar o método, uma vez que os perfis são semelhantes ao reportado anteriormente no Capítulo 2, observando-se todas as fases mostradas na Figura 2.4. Segundo Malińska, (2016) foram obtidos valores de OUR de  $0,63 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para a polpa de maçã e  $0,03 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para as aparas de arroz. Como consequência, quando maior for a contribuição das aparas de arroz, mais baixo será o OUR, devido a existir menos suscetibilidade para biodegradação e limitação do substrato na atividade microbiana.

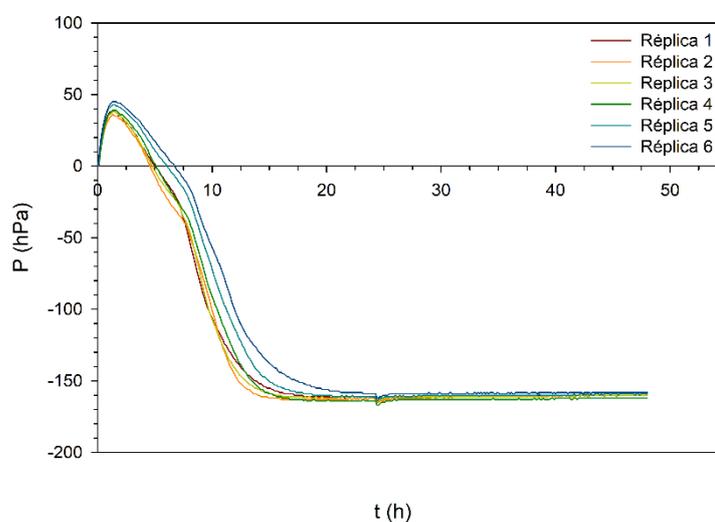


Figura 5.3 – Queda de pressão para validação do método respirométrico em matriz sólida (matriz testada: polpa de maçã + casca de arroz)

No ensaio realizado neste trabalho, o valor de OUR médio foi de  $1,47 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Seguindo os limites definido por Barrena et al. (2011) para matrizes sólidas (Tabela 2.7), esta matriz é estável, pois  $\text{OUR} < 2 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Contudo, de acordo com os limites estabelecidos por Vanhoff e Tirez (2017) para testes realizados com composto a  $30^\circ\text{C}$ , Tabela 2.7, este valor de OUR é característico de uma matriz instável.

Apesar de não ser possível definir se a matriz é ou não instável, os testes apresentados acima validaram o funcionamento dos seis *Oxitop*®, uma vez que as réplicas são semelhantes e os perfis de queda de pressão são idênticos aos reportados na literatura. Assim, de seguida, serão abordados os parâmetros que demonstraram apresentar maior relevância neste parâmetro, como a temperatura, o teor de humidade, a matéria orgânica e ainda a natureza das lamas, isto é, lamas de digestão (DA) ou mistas (LM).

### 5.3.2. Influência da temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que tem maior influência na análise respirométrica, sendo que não reúne consenso na comunidade científica qual o valor que deve ser utilizado neste tipo de testes. Segundo Binner et al. (2012) a temperatura ideal é de 20 °C, já Ponsá et al. (2010) definem a temperatura ideal nos 37 °C. Estudos mais recentes e baseados nos parâmetros definidos da norma EN 16087-1, como Evangelou e Komilis (2020), sugerem 30° C como a temperatura ideal para a avaliação da estabilidade biológica de um material. Uma vez que diferentes microrganismos apresentam diferentes temperaturas ótimas de atividade, a escolha da temperatura de análise é bastante relevante, determinando os resultados obtidos na avaliação.

Na Figura 5.4 estão representadas as curvas de queda de pressão determinadas em seis réplicas, para 20 e 30 °C. Como é possível observar, a *lag phase* ou fase de adaptação dos microrganismos às condições da análise tem uma maior duração quando a temperatura de análise é de 30 °C, o que seria expectável, pois é uma temperatura mais dispare da temperatura ambiente. Segundo o relatório “*Influence of the incubation temperature on the biological activity of soil improvers using respirometric method*” (2017), a queda de pressão aumenta para cerca do dobro quando a temperatura de análise aumenta de 20 para 30 °C, conforme se analisa na Figura 5.4.

Na Figura 5.4 (b) está representado o perfil da taxa de atividade respirométrica (RA) ao longo do tempo. Este parâmetro é superior quando a temperatura de operação é 30 °C, uma vez que quanto maior a atividade microbiana, maior é a queda de pressão, e consequentemente, maior o valor da atividade respirométrica (RA). De notar que a RA apenas é representada após a pressão atingir 0 hPa (após a fase de adaptação). Para além

disso, contrariamente ao que acontece com a maçã, a queda de pressão nunca atinge um valor constante e, portanto, a amostra ainda continuaria a respirar após as 48 h de ensaio.

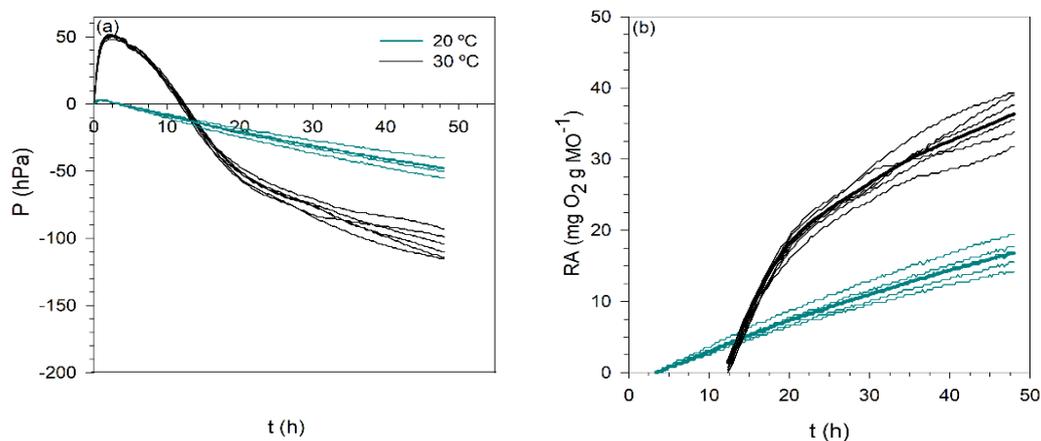


Figura 5.4 – Influência da temperatura na (a) queda de pressão e (b) atividade respirométrica, RA, nas seis réplicas analisadas da amostra DA3.

Uma vez que os seis *Oxitop*® para este caso replicaram bem, nos próximos ensaios serão feitos ensaios apenas em duplicado para cada amostra.

### 5.3.3. Influência da humidade

O teor de humidade é, para muitos autores, o parâmetro que mais influencia uma análise respirométrica. Palentski & Young (1995) mostraram que o consumo de  $O_2$  está diretamente relacionado com o teor de humidade de uma matriz sólida. Para obter resultados fiáveis é importante que o teor de humidade seja ótimo, já que a atividade microbiana pode ser limitada caso a amostra tenha um teor de humidade demasiado elevado, onde as condições anaeróbias são favorecidas, ou demasiado baixo, onde o potencial de atividade microbiana é baixo (Barrena et al., 2006). Na Figura 5.5 é possível observar a comparação entre diferentes amostras, onde se varia o teor de humidade, mantendo constante o teor inicial de matéria orgânica. As amostras DA1 e DA3, apesar de terem uma diferença de 10% no teor de humidade, evidenciaram quedas de pressão e valores de RA muito semelhantes. O mesmo comportamento é verificado nas amostras LM1 e LM2, Figura 5.5 (e), (f).

Contudo, as lamas mistas originaram quedas de pressão muito menores comparativamente às lamas digeridas, o que pode dever-se a dois fatores. Por um lado, os teores de humidade nas LM são muito elevados e, uma vez que, o oxigénio é pouco solúvel em água, o consumo deste por parte dos microrganismos presentes na amostra é limitado. Por outro lado, o método de análise em matriz sólida não limita a quantidade de matéria orgânica efetivamente colocada no *Oxitop*®. Ou seja, poderá não ter sido introduzida a mesma quantidade de matéria orgânica nos três casos, o que influencia diretamente a queda de pressão.

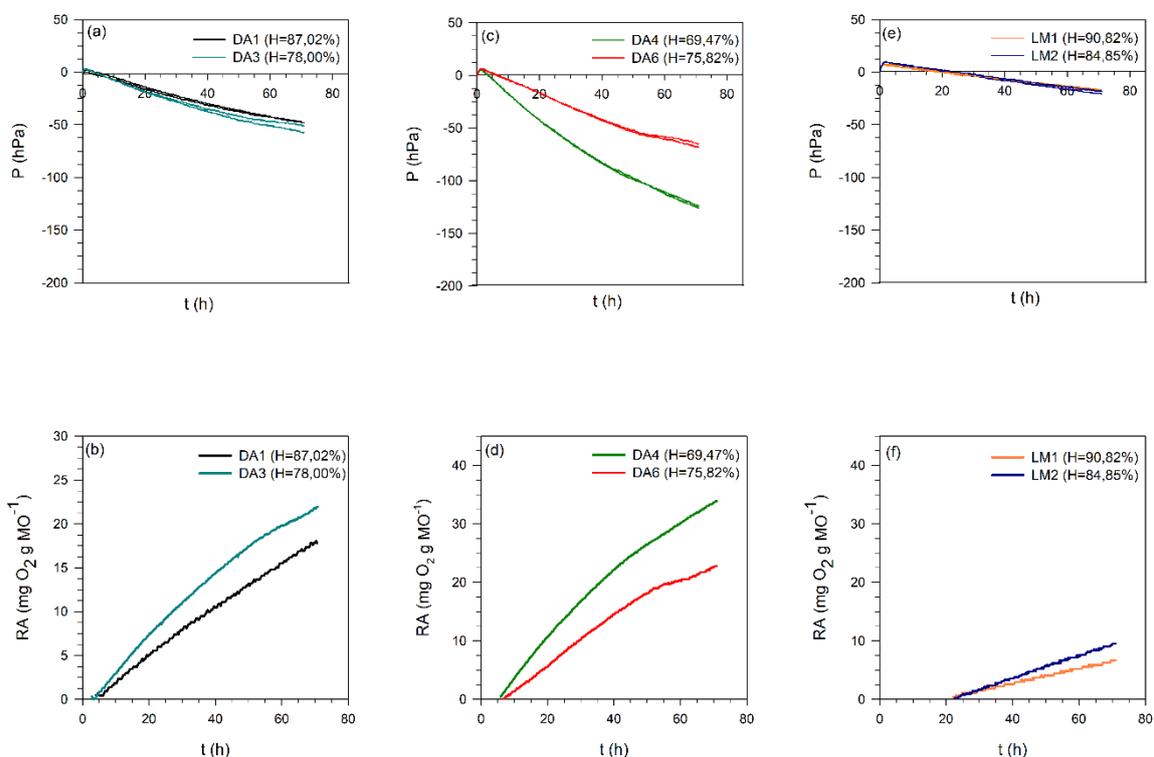


Figura 5.5 - Influência do teor de humidade em análises respirométricas a 20 °C: (a) e (b) queda de pressão e RA das amostras DA1 e DA3 com MO=54%, respetivamente; (c) e (d) queda de pressão e RA das amostras DA4 e DA6 com MO=50%, respetivamente; (e) e (f) queda de pressão e RA das amostras LM1 e LM2 com MO=60%, respetivamente.

As amostras DA4 e DA5 têm teores de humidade mais baixos do que as DA1 e DA3, e uma diferença entre si de apenas 5% (o mesmo que nas LM). No perfil de queda de pressão destas amostras pode verificar-se que um teor de humidade da ordem dos 70% promove um maior consumo de oxigénio por parte dos microrganismos, levando a uma maior queda de pressão e, conseqüentemente, a um valor de RA maior.

### 5.3.4. Influência da matéria orgânica

A matéria orgânica é um dos parâmetros que influencia as análises respirométricas, uma vez que, teoricamente, quando maior o teor de matéria orgânica biodegradável, maior será a atividade microbiana na amostra. No entanto, isto pode não se verificar, uma vez que há outros parâmetros relevantes. Designadamente, tal como foi possível verificar na secção acima, o teor de humidade é de extrema importância e se for demasiado elevado compromete a atividade microbiana, independentemente da quantidade de matéria orgânica presente na amostra. Por outro lado, apesar de uma amostra ter maior quantidade de matéria orgânica do que outra, isso pode não significar que seja mais instável, visto que essa matéria orgânica pode não ser biodegradável. Posto isto, é importante a realização de uma análise respirométrica para avaliar o grau de estabilidade, pois só com base na quantidade de matéria orgânica não é possível concluir nada sobre a sua estabilidade. Os índices respirométricos calculados nesta análise, como o RA ou o  $AT_4$ , podem ser interpretados como a medição do nível de biodegradabilidade e fornecer informação útil acerca da quantidade total de matéria orgânica biodegradável presente na amostra, respetivamente (Ponsá et al., 2010).

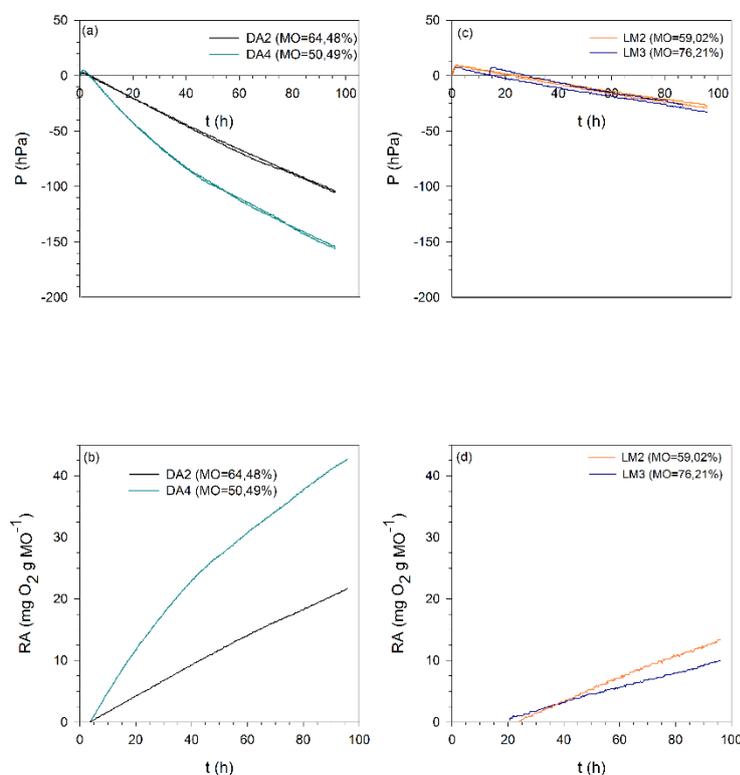


Figura 5.6 - Influência da matéria orgânica em análises respirométricas a 20 °C: (a) e (b) queda de pressão e RA das amostras DA2 e DA5 com H = 69%; respetivamente; (c) e (d) queda de pressão e RA das amostras LM2 e LM3 com H = 84%, respetivamente.

Na Figura 5.6 pode observar-se a influência deste parâmetro nos dois tipos de lamas analisados neste estudo. Nas lamas de digestão verifica-se que, embora a lama DA2 tenha uma quantidade de matéria orgânica superior à DA4, a atividade respirométrica é mais elevada na DA4, sendo possível observar isso no perfil de queda de pressão e de RA. Assim, isto significa que embora a amostra DA4 tenha maior teor de matéria orgânica, esta pode não ser biodegradável ou a temperatura de análise (20 °C) pode não ser a temperatura ótima para a atividade dos microrganismos presentes na amostra. O mesmo acontece com as amostras LM2 e LM3, em que, apesar de quantidades bastante diferentes de matéria orgânica, têm perfis de queda de pressão e de RA semelhantes. Contudo, neste caso, isso pode também ser explicado pelos teores de humidade na ordem dos 84%, o que limita o consumo de oxigénio por parte dos microrganismos. É possível concluir que embora este seja um parâmetro importante, a matéria orgânica não é o parâmetro que mais influencia uma análise respirométrica, tal como referido na literatura.

### 5.3.5. Influência da proveniência da amostra

Nesta secção avaliou-se como a proveniência das lamas pode influenciar a estabilidade das amostras. A Figura 5.7 mostra o perfil de queda de pressão para as 7 amostras de lamas digeridas e 6 de lamas mistas analisadas no âmbito deste estudo. Foi possível verificar que, de um modo geral, a atividade respirométrica é mais elevada nas lamas DA do que nas LM. Contudo, segundo Barrena et al. (2011), os valores de OUR obtidos para lamas digeridas e não digeridas, foram de 2.51 e 7.01 mg O<sub>2</sub> g MO<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, sendo expectável que as lamas DA fossem mais estáveis, uma vez que passaram por digestão anaeróbia, que por si só já é um processo de estabilização. De igual forma, é possível afirmar que o teor de humidade é o parâmetro que mais influencia a avaliação do grau de estabilidade, visto que as lamas DA apresentam uma variabilidade considerável (Figura 5.1) em relação às LM. Embora os teores de matéria orgânica sejam mais reduzidos nas amostras DA do que nas LM, os teores de humidade encontram-se mais próximos do valor ótimo, o que torna o resultado mais fiável. Por outro lado, o elevado teor de humidade nas lamas LM limita o consumo de oxigénio, devido à sua baixa solubilidade em água, o que condiciona a

atividade microbiana. Sendo assim, é possível afirmar que as análises não mostram o efeito que a proveniência pode ter, uma vez que o teor de umidade influencia bastante o resultado.

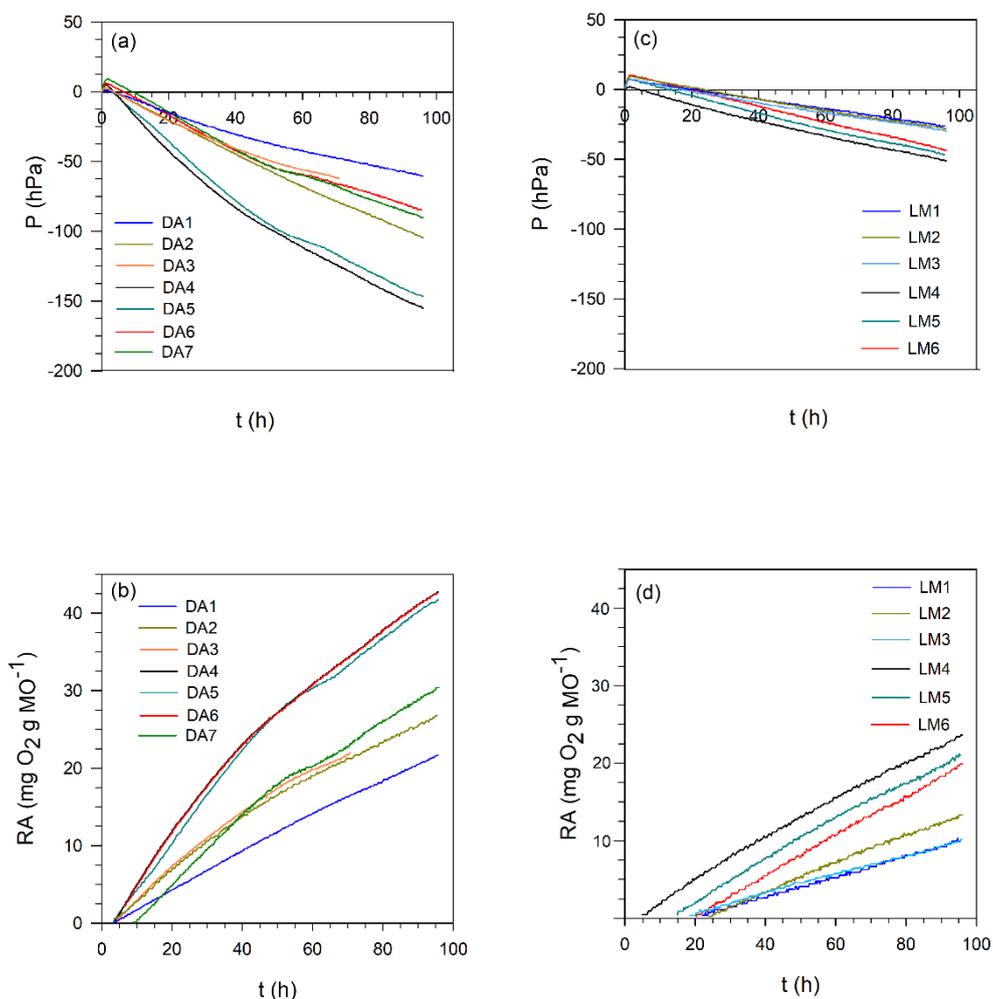


Figura 5.7 - Influência da proveniência das lamas nas análises respirométricas a 20 °C: (a) e (b) queda de pressão e RA das amostras DA; (c) e (d) queda de pressão e RA das amostras LM.

Em geral, é possível concluir que o método *Oxitop*® aplicado para amostras sólidas não é o mais indicado para obter um resultado fiável da estabilidade respirométrica das amostras. A variável que demonstrou ter maior influência no processo é a umidade, sendo assim necessário usar um método que elimine essa limitação. Na Tabela 5.3 estão resumidos os valores de OUR calculados para todas as amostras analisadas. É importante notar que, para as lamas de ETAR, a queda de pressão nunca atinge a fase D da Figura 2.4. Isto é, a queda de pressão até ao fim das 96 h nunca fica constante, o que indica que o processo de

respiração ainda não cessou, mantendo-se ainda na fase C. Assim, os valores de OUR são calculados entre o tempo em que a pressão é igual a zero e o fim das 96 h. Conforme observado na tabela, os valores obtidos são extramamente baixos e, de forma contrária ao esperado, as amostras provenientes de processos de lamas ativadas (LM) apresentam valores inferiores às lamas digeridas (DA). Isto pode ser explicado pelos teores de umidade muito elevados, que acabam por limitar o consumo de  $O_2$ . Considerando os limites de estabilidade definidos por Barrena et al. (2011), Tabela 2.7, as matrizes analisadas são todas estáveis. Por outro lado, caso sejam assumidos os valores definidos por Vanhoff e Tirez (2017) para compostos analisados a 20 °C, as amostras são consideradas moderadamente estáveis. Contudo, devido à falta de consenso entre os autores, é difícil caracterizar as lamas de ETAR relativamente a este parâmetro.

Tabela 5.3 - Valores de OUR obtidos para as amostras analisadas.

Amostras	OUR (mg $O_2$ g $MO^{-1}$ h $^{-1}$ )	Amostras	OUR (mg $O_2$ g $MO^{-1}$ h $^{-1}$ )
DA1	0,29	LM1	0,26
DA2	0,24	LM2	0,19
DA3	0,33	LM3	0,13
DA4	0,46	LM4	0,26
DA5	0,45	LM5	0,26
DA6	0,33	LM6	0,26
DA7	0,35		
Média	0,35	Média	0,23
Desvio padrão	0,074	Desvio padrão	0,055

## 5.4. Respirometria em matrizes aquosas

### 5.4.1. Validação do método

As análises respirométricas realizadas em matrizes aquosas seguiram a norma EN 16087-1, onde as condições operatórias da análise se encontram bem estabelecidas. De forma a validar o método descrito, foi repetida a análise de validação do método com uma matriz que se sabia ser potencialmente instável (mistura de polpa de maçã com palha de arroz), seguindo a norma e as condições definidas por ela, conforme descrito no Capítulo 4. Na Figura 5.8 (a)-(b) observam-se os perfis de queda de pressão e de RA, respetivamente. Enquanto a Figura 5.8 (c) apresenta o valor de OUR calculado para cada uma das réplicas após 72 h de se ter atingido uma pressão 0 hPa. Na Figura 5.8 (d) está representado perfil

de RA em  $\text{mg O}_2 \text{ g MO}^{-1}$ , para efeitos de comparação com os ensaios em matriz sólida da mesma amostra instável.

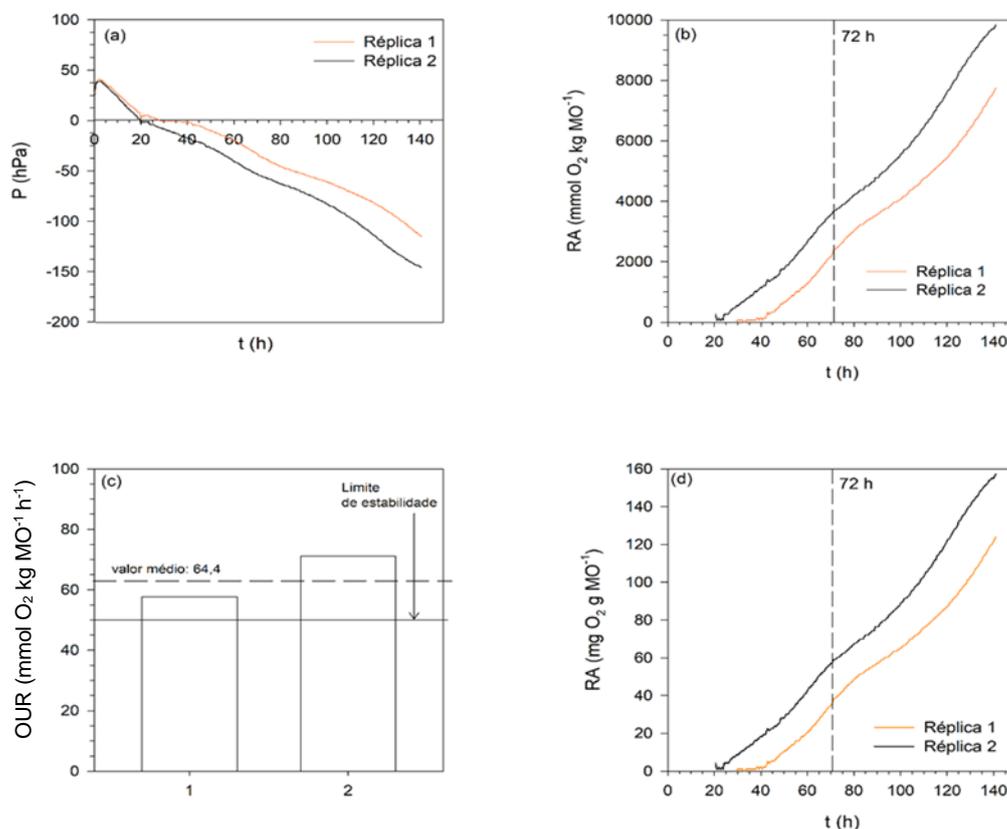


Figura 5.8 - (a) Perfil de queda de pressão; (b) Perfil de RA em  $\text{mmol O}_2 \text{ g MO}^{-1}$ ; (c) OUR calculado 72 h após  $P = 0 \text{ hPa}$  e limite de estabilidade definido pela norma ( $50 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}$ ); (d) perfil de RA em  $\text{mg O}_2 \text{ g MO}^{-1}$  [1 – Réplica 1; 2 – Réplica 2].

Como era expectável e se pode observar na Figura 5.8, o valor médio da RA da amostra analisada foi  $64,4 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , e por isso ultrapassa o limite de estabilidade definido pela norma EN 16087-1, sendo considerada instável. Assim, mais uma vez, o método foi validado e serão de seguida analisadas amostras de lamas. Contudo, importa salientar que apesar de o resultado final ter sido o pretendido, os dois ensaios não replicam bem, sendo o valor da Réplica 2, 23.36% superior à Réplica 1. Assim, futuramente, dever-se-ia realizar mais réplicas para corroborar com certeza estes resultados. Contudo, o valor de OUR obtido em matriz sólida é de  $1,47 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , enquanto em matriz aquosa é de  $1,03 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Assim, é possível concluir que, apesar das diferenças existentes entre os dois métodos, os valores de OUR obtidos são da mesma ordem de grandeza para a mesma amostra.

### 5.4.2. Estabilidade das lamas com diferentes proveniências e tratamentos

As análises respirométricas em matrizes aquosas foram realizadas em duas amostras, DA8 e LM7, estando estas caracterizadas na Tabela 4.1. Sendo uma análise em meio aquoso, o teor de humidade deixa de ser um parâmetro relevante, tal como discutido na secção anterior para as análises em matrizes sólidas. Cada amostra foi analisada com diferentes tratamentos, de forma a avaliar o efeito que teriam na sua estabilidade. Analisaram-se as amostras frescas (DA8 e LM7), frescas com adição de cinzas de biomassa (DA8+CB e LM7+CB), secas (DA8s e LM7s), e secas com adição de cinzas de biomassa (DA8s+CB e LM7s+CB). Nas Figuras 5.9 e 5.10 observam-se os efeitos dos tratamentos para lamas DA e LM, respetivamente. Ambas as amostras foram analisadas no dia de recolha.

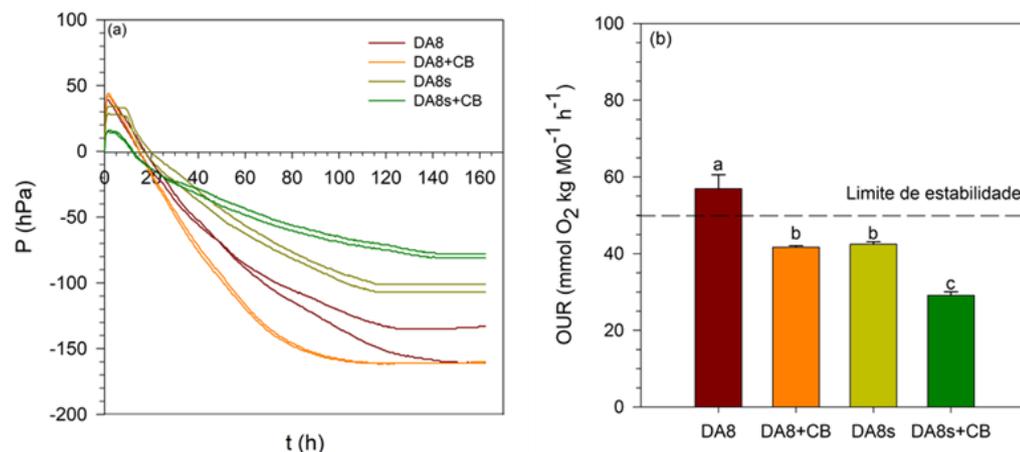


Figura 5.9 - (a) Queda de pressão para diferentes tratamentos; (b) valor de OUR para cada tratamento e limite de estabilidade; [DA8- amostra de lama de digestão; DA8+CB -amostra com cinzas de biomassa; DA8s – amostra seca; DA8s+CB – amostra seca com cinzas de biomassa].

Na Figura 5.9 é possível observar os perfis de queda de pressão das 4 amostras analisadas, verificando-se que a amostra seca com adição de cinzas de biomassa (DA8+CB) tem maior atividade respirométrica, isto acontece por esta ter um teor de matéria orgânica mais elevado que as restantes. No entanto, apesar disto é mais estável que a que a lama DA8 sem qualquer tipo de tratamento, pois a amostra tem incorporado adjuvante, o que contribui para a estabilidade. Os restantes 3 perfis seguem uma queda de pressão expectável, notando-se um claro aumento da estabilidade quando a lama é sujeita a secagem e adicionado

adjuvante. A lama DA8 é a única que ultrapassa o limite de estabilidade de  $50 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$  definido na norma, sendo o seu valor de OUR de  $56,99 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Já com qualquer um dos tratamentos aplicados, a lama está abaixo deste limite, sendo por isso, considerada estável. De notar que os resultados da amostra fresca com adição de adjuvante (DA8+CB) e a amostra seca (DA8s) não são estatisticamente diferentes ( $p > 0,05$ ). A amostra seca com adição de adjuvante revelou um valor de OUR substancialmente menor comparado com as restantes amostras com um valor de OUR de  $29,14 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Assim, é possível, de forma preliminar, concluir que este tratamento ajuda bastante na estabilização das lamas.

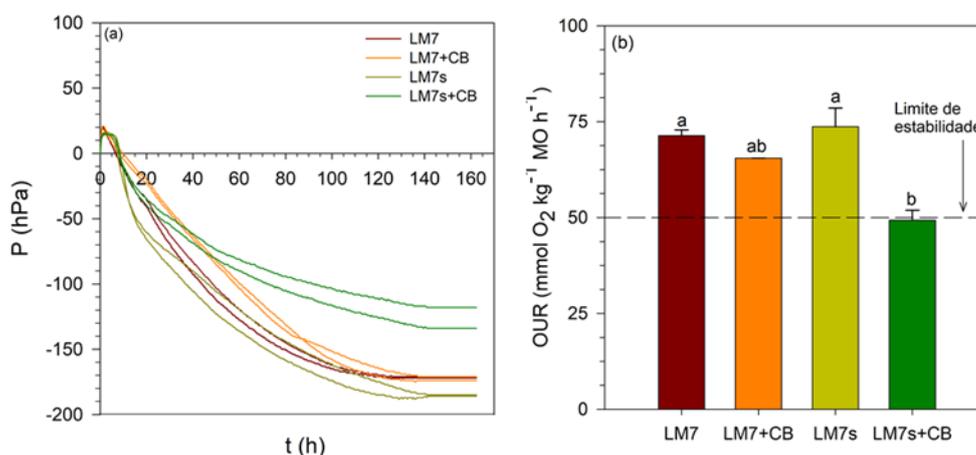


Figura 5.10 - a) Queda de pressão para diferentes tratamentos; (b) valor de OUR para cada tratamento e limite de estabilidade; [LM7 – amostra de lama mista; LM7+CB – amostra com cinzas de biomassa; LM7s – amostra seca; LM7s+CB – amostra seca com cinzas de biomassa].

Na Figura 5.10 é possível observar que os perfis de queda de pressão são bastante semelhantes entre si, com exceção do perfil onde foi analisada a LM7 seca com adição de adjuvante. Assim, confirma-se o observado na Figura 5.9, onde a secagem com adição de adjuvante tem um efeito bastante positivo na estabilidade das lamas, independentemente da sua proveniência. Como expectável, a LM7 apresenta um valor de OUR de  $71,37 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , sendo superior à DA8, uma vez que esta já passou por um processo de digestão anaeróbia. Para além disso, para a LM7 só se verificou um valor abaixo do limite de estabilidade para o tratamento onde a lama é seca com adição de adjuvante. Conclui-se assim que estes tipos de amostras são mais difíceis de cumprir o limite de estabilidade para que

possam ser usadas sem problema no solo, o que vai de encontro à literatura (Barrena et al., 2011), que mostra que lamas que não passaram por digestão anaeróbia são mais instáveis do que as que são sujeitas a esse processo, com valores de OUR de  $112 \text{ mmol O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , enquanto lamas DA apresentaram valores de OUR de  $40,16 \text{ mmol O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

### 5.5. Testes em vaso

Os testes em vaso foram realizados com uma amostra controlo (solo) e 4 tratamentos diferentes (ver Tabela 4.2, Capítulo 4), de forma a avaliar o potencial agronómico da lama DA3. Devido ao curto tempo de ensaio e de forma a ver efeitos mais expressivos, neste trabalho, utilizou-se uma dose equivalente a  $24 \text{ t ha}^{-1}$ . Os testes tiveram uma duração de 4 semanas e estiveram sujeitos às condições do ambiente exterior, sendo ilustrado na Figura 5.11 os efeitos dos tratamentos no crescimento ao fim das 4 semanas. A Figura 5.12 mostra a evolução dos parâmetros de crescimento, em termos de comprimento da raiz, comprimento do *shoot* (caule e parte aérea), matéria orgânica presente no solo e biomassa. Os resultados designados com diferentes letras, são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD ( $p < 0,05$ ).

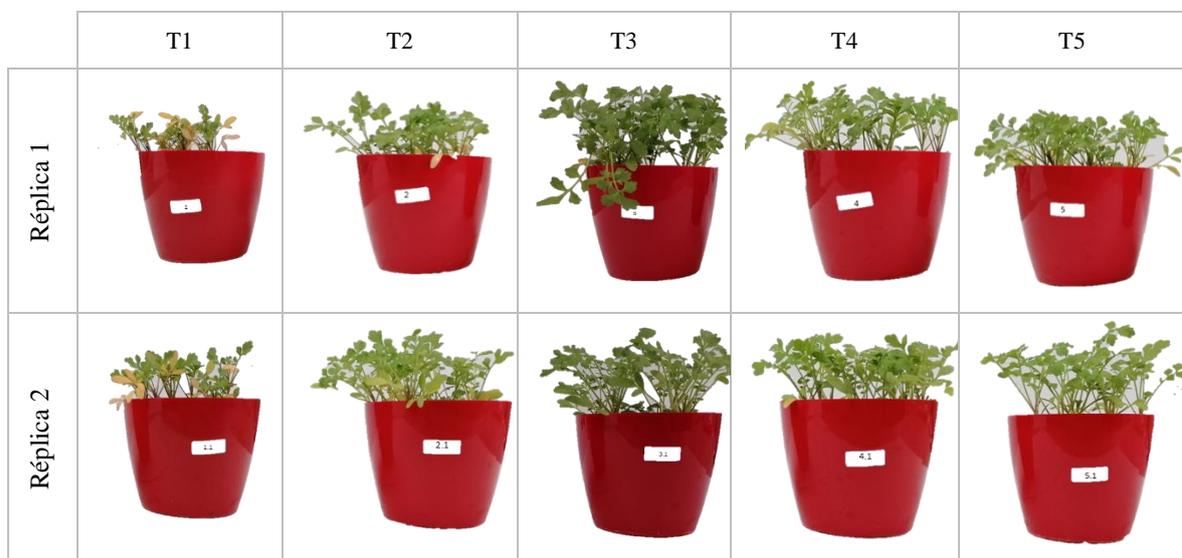


Figura 5.11 - Efeito dos tratamentos no crescimento ao fim de 4 semanas.

A análise do comprimento da raízes, Figura 5.12 (a), mostra que este parâmetro é pouco afetado, sendo contudo o T5 (DA3 com cinzas de biomassa sem secagem) o único que apresenta uma diferença estatística face ao controlo ( $p < 0,05$ ). Já o comprimento do *shoot* é afetado positivamente nos tratamentos T3 (DA3 fresca), T4 (DA3 com secagem) e T5. Em termos de matéria orgânica presente no solo e biomassa (em peso seco), Figura 5.12 (c)-(d), os valores médios são estatisticamente iguais quando comparados com a amostra controlo ( $p > 0,05$ ). O pH variou entre 6,5 na amostra controlo e 7,81 no tratamento 5, tendo sempre aumentado entre tratamentos, isto demonstra que os tratamentos têm o efeito positivo no aumento de pH do solo, o que está de acordo com o mencionado na literatura (Gomes et al., 2019, 2020). Na prática, seria importante realizar mais testes, por isso propostos nos trabalhos futuros, para concluir com um maior grau de certeza, quais os tratamentos que afetam outros parâmetros, tais como a presença de nutrientes no solo. Para além disso, é de notar que apesar de ter sido usada lama fresca como tratamento para efeitos de comparação, esta pode conter elevada contaminação microbiológica (aspeto não tido em conta neste estudo), impedindo a sua aplicação para fins agrícola. Apesar de as conclusões serem preliminares, este estudo permitiu verificar que a lama pode atuar como um potencial corretivo orgânico ou fertilizante orgânico, não dispensando uma análise mais cuidada e detalhada. De facto, Latore et al. (2014) indicaram um impacto positivo estatisticamente significativo nas culturas de arroz e trigo aquando do uso de lama, sugerindo especial controlo nas doses aplicadas e monitorização da presença de metais pesados no solo e na planta, de forma a evitar contaminação da cadeia alimentar. Por outro lado, Shu et al. (2016) destacaram os ganhos obtidos na concentração de fósforo no solo aplicando lama sujeita a tratamento alcalino. De igual modo, Mayer et al. (2016) enfatizaram a recuperação de fósforo através da aplicação de lama no solo.

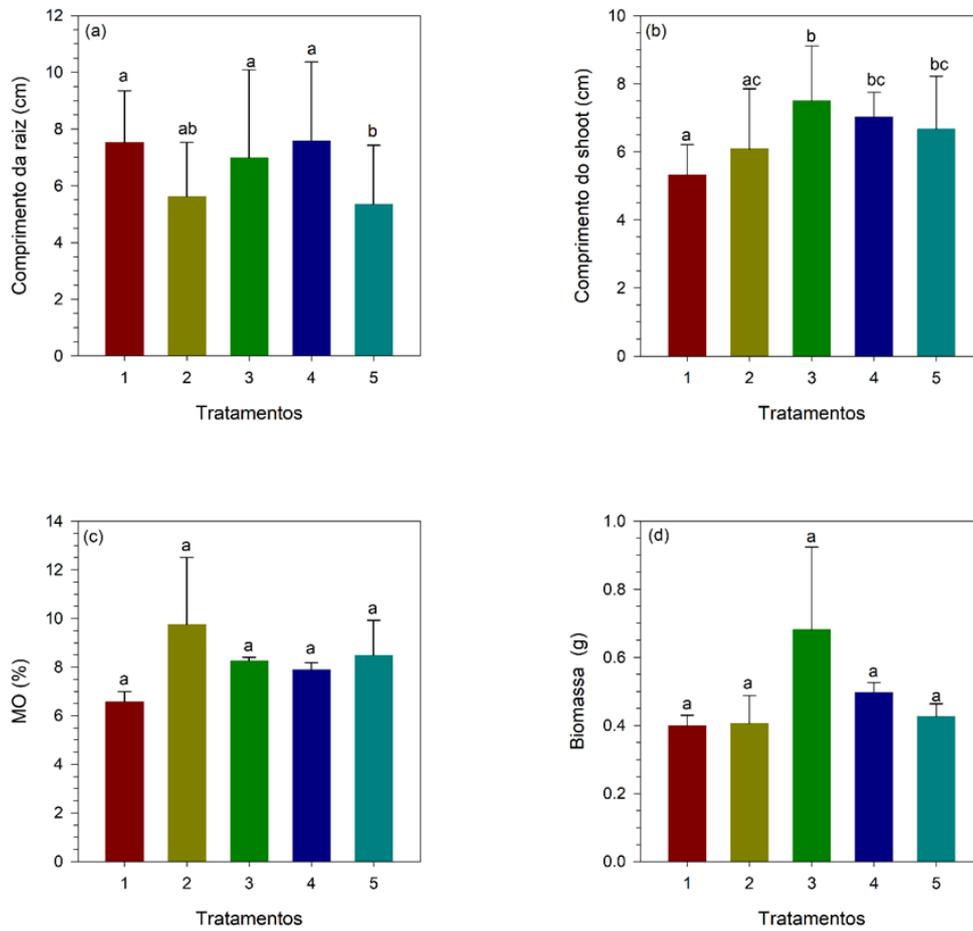


Figura 5.12 - Parâmetros de crescimento: (a) comprimento da raiz; (b) comprimento do *shoot*; (c) matéria orgânica no solo e (d) biomassa em peso seco.



---

## 6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO

### 6.1. Conclusões

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o grau de estabilidade das lamas através de análises respirométricas, tendo em vista a valorização agrícola das mesmas. As análises tiveram por base o consumo de oxigénio, num equipamento hermeticamente fechado, em matrizes sólidas e líquidas.

Através da caracterização físico-química foi possível demonstrar que pode existir alguma variabilidade nas propriedades relevantes entre amostras provenientes de ETAR diferentes. No entanto, os seus níveis de matéria orgânica e nutrientes, em especial N e P, têm interesse para a valorização agrícola das lamas como fertilizantes ou corretivos orgânicos.

Avaliou-se também o uso de cinzas de biomassa (CB) como adjuvante de secagem, onde estas demonstraram melhorar o processo aquando da incorporação de 0,05, 0,15 e 0,20 g CB/g amostra. Em relação à respirometria em matrizes sólidas, de acordo com os limites definidos na literatura, todas as amostras analisadas seriam estáveis visto que os seus valores de RA são sempre inferiores a  $2 \text{ mg O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . No entanto, estes resultados são pouco fiáveis, uma vez que não existe consenso na literatura científica sobre as condições ótimas para estas análises, e estas são influenciadas por diversos parâmetros, como a matéria orgânica, a temperatura de análise e principalmente o teor de humidade. Em especial, verificou-se que a atividade microbiana pode ser bastante limitada caso a amostra tenha um teor de humidade demasiado elevado, onde as condições anaeróbias são favorecidas, ou demasiado baixo, onde o potencial de atividade microbiana é reduzido. Para contornar essa situação, foram realizadas análises em matriz líquida que tiveram por base a norma EN 16087-1, onde as condições operatórias são bem definidas e já não existe a limitação da humidade ou da quantidade de matéria orgânica introduzida, uma vez que a quantidade de amostra a analisar tem por base esses dois parâmetros de forma a uniformizar cada ensaio. Nestas análises, foram avaliadas 2 amostras (DA8 e LM7), com 4 tratamentos diferentes e foi possível verificar que as lamas DA ( $56,99 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) são mais estáveis que as LM ( $71,37 \text{ mmol O}_2 \text{ kg MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), o que era expetável, visto que a digestão anaeróbia já é

um processo de estabilização. Para além disso, a lama sujeita a secagem (100 °C) com adição de cinzas de biomassa permite estabilizar ambas as amostras abaixo do limite de estabilidade permitido. Conclui-se assim, que a análise segundo esta norma, nos facultou resultados bastante fiáveis quanto à estabilidade das lamas.

Por fim, os ensaios em vaso permitiram tirar conclusões preliminares acerca do potencial da lama com e sem CB para aplicação na agricultura.

## 6.2. Propostas para trabalho futuro

Tendo em vista a valorização agrícola como estratégia de gestão de lamas, é importante em trabalho futuro:

- Testar mais amostras de lamas DA e LM através da Norma EN 16087-1 de modo a confirmar os níveis de instabilidade ( $\text{mmol O}_2 \text{ g MO}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) deste tipo de matrizes.
- Utilizar outros tipos de plantas e de solo nos testes em vaso.
- Os testes em vaso devem ser realizados em condições mais controladas (em estufa) de modo a ter conclusões mais consolidadas dos efeitos potencialmente benéficos da valorização das lamas no solo.

Para além do grau de estabilidade, deveria também ser realizado trabalho futuro, nomeadamente de modo a:

- Avaliar a presença de microrganismos nas lamas;
- Estudar o efeito de outros adjuvantes, como os *dregs* da indústria da pasta e do papel, cinzas volantes de carvão, palha de arroz e cal;
- Realizar testes de fitotoxicidade, de modo a determinar o efeito das amostras na etapa de germinação.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adani, F., Confalonieri, R., Tambone, F. (2004). Dynamic Respiration Index as a Descriptor of the Biological Stability of Organic Wastes. *Journal of Environmental Quality*, 33, 1866–1876
- Adani, F., Gigliotti, G., Valentini, F., Laraia, R. (2003). Respiration index determination: A comparative study of different methods. *Compost Science and Utilization*, 11, 144–151.
- Arthurson, V. (2008). Proper sanitization of sewage sludge: A critical issue for a sustainable society. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 5267–5275).
- Barrena Gómez, R., Vázquez Lima, F., Sánchez Ferrer, A. (2006). The use of respiration indices in the composting process: A review. *Waste Management and Research*, 24, 37–47.
- Barrena, R., d'Imporzano, G., Ponsá, S., Gea, T., Artola, A., Vázquez, F., Sánchez, A., Adani, F. (2009). In search of a reliable technique for the determination of the biological stability of the organic matter in the mechanical-biological treated waste. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1065–1072.
- Barrena, R., Gea, T., Ponsá, S., Ruggieri, L., Artola, A., Font, X., Sánchez, A. (2011). Categorizing Raw Organic Material Biodegradability Via Respiration Activity Measurement: A Review. *Compost Science & Utilization*, 19, 105–113.
- Barrena, R., Turet, J., Busquets, A., Farrés, M., Font, X., Sánchez, A. (2011). Respirometric screening of several types of manure and mixtures intended for composting. *Bioresource Technology*, 102, 1367–1377.
- Binner, E., Böhm, K., Lechner, P. (2012). Large scale study on measurement of respiration activity (AT4) by Sapromat and OxiTop. *Waste Management*, 32, 1752–1759.
- Coppens, J., Meers, E., Boon, N., Buysse, J., Vlaeminck, S. E. (2015). *The nitrogen and phosphorus budget of Flanders: a tool for efficient resource management*, 1<sup>st</sup> IWA Resource Recovery conference, Belgium
- Degrémont. (2007). *Water treatment handbook* (7<sup>a</sup> edição). Berlim: Springer Verlag.
- Delgado, L., Sofia Catarino, A., Eder, P., Litten, D., Luo, Z., Villanueva, A. (2009). *End-of-Waste Criteria Final Report*.

- Deng, W. Y., Yuan, M. H., Mei, J., Liu, Y. J., Su, Y. X. (2017). Effect of calcium oxide (CaO) and sawdust on adhesion and cohesion characteristics of sewage sludge under agitated and non-agitated drying conditions. *Water Research*, 110, 150–160.
- Evangelou, A., Komilis, D. (2020). A new liquid-phase method and its comparison to two solid-phase microbial respiration activity methods to assess organic waste stability. *Waste Management*, 102, 1–11.
- Fytily, D., Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 116–140.
- Gomes, L. A., Santos, A. F., Góis, J. C., Quina, M. J. (2020). Thermal dehydration of urban biosolids with green liquor dregs from pulp and paper mill. *Journal of Environmental Management*, 261, 109944.
- Gomes, L. A., Santos, A. F., Lopes, R. J. A., Góis, J. C., Quina, M. J. Isothermal drying kinetics of sewage sludge using weathered coal fly ash as adjuvant for agronomic application. *Environmental Technology* (in press), doi.org/10.1080/09593330.2019.1700311
- Grigatti, M., Pérez, M. D., Blok, W. J., Ciavatta, C., Veeken, A. (2007). A standardized method for the determination of the intrinsic carbon and nitrogen mineralization capacity of natural organic matter sources. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 1493–1503.
- Guerra, M., Ribeiro, R., Rodrigues, S., Agência Portuguesa do Ambiente (2019). *Relatório do Estado do Ambiente*
- Kelessidis, A., Stasinakis, A. S. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 32, 1186–1195.
- Latore, A. M., Kumar, O., Singh, S. K., Gupta, A. (2014). Direct and residual effect of sewage sludge on yield, heavy metals content and soil fertility under rice-wheat system. *Ecological Engineering*, 69, 17–24.
- Malińska, K. (2016). Application of a modified OxiTop® respirometer for laboratory composting studies. *Archives of Environmental Protection*, 42, 56–62.

- 
- Mayer, B. K., Baker, L. A., Boyer, T. H., Drechsel, P., Gifford, M., Hanjra, M. A., Parameswaran, P., Stoltzfus, J., Westerhoff, P., Rittmann, B. E. (2016). Total Value of Phosphorus Recovery. *Environmental Science and Technology*, 50, 6606–6620.
- Palestki, W. T., Young, J. C. (1995). Stability Measurement of Biosolids Compost by Aerobic Respirometry. *Compost Science & Utilization*, 3, 16–24.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A. (2010). Different Indices to Express Biodegradability in Organic Solid Wastes. *Journal of Environmental Quality*, 39, 706–712.
- Ramalho, R. S. (Rubens S. (1983). *Introduction to wastewater treatment processes*. Academic Press.
- Rodríguez Quintero, R., Garbarino, Elena., Saveyn, Hans., Wolf, Oliver., Rodríguez Quintero, R., Institute for Prospective Technological Studies. (2015). *Development of EU ecolabel and GPP criteria for soil improvers and growing media : technical report and draft criteria proposal*. Publications Office.
- Romdhana, M. H., Lecomte, D., Ladevie, B., Sablayrolles, C. (2009). Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge. *Process Safety and Environmental Protection*, 87, 377–386.
- Santos, M. T., Ferreira, A. O., Barreiros, A. M., Teresa Loureiro dos Santos, M. (2015). *Municipal sewage sludge-a problem that must be solved*.
- Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P. L., Adani, F. (2000). Respiration index determination: Dynamic and static approaches. *Compost Science and Utilization*, 8, 90–98.
- Scoton, E. J., Battistelle, R. A. G., Bezerra, B. S., Akutsu, J. (2016). A sewage sludge co-composting process using respirometric monitoring method in hermetic rotary reactor. *Journal of Cleaner Production*, 121, 169–175.
- Shu, W., Price, G. W., Sharifi, M., Cade-Menun, B. J. (2016). Impact of annual and single application of alkaline treated biosolids on soil extractable phosphorus and total phosphorus. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 219, 111–118.
- Silveira, A., Moreno, J. R., Correia, M. J., Ferro, V. (2019). A method for the rapid evaluation of leather biodegradability during the production phase. *Waste Management*, 87, 661–671.

- Srikiatden, J., & Roberts, J. S. (2007). Moisture transfer in solid food materials: A review of mechanisms, models, and measurements. *International Journal of Food Properties*, 10, 739–777.
- Tchobanoglous, G., & Burton, F. (2014). *Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse* (5<sup>a</sup> edição). Nova Iorque: McGraw-Hill.
- Vanhoof, C., & Tirez, K. (2017). *Influence of the incubation temperature on the biological activity of soil improvers using the respirometric method*.
- Wichuk, K. M., & McCartney, D. (2010). Compost stability and maturity evaluation - a literature review. In *Canadian Journal of Civil Engineering*, 37, 1505–1523.
- Zhang, Y., Xu, S., Cui, M., & Wong, J. W. C. (2019). Effects of different thermal pretreatments on the biodegradability and bioaccessibility of sewage sludge. *Waste Management*, 94, 68–76.

## ANEXO – CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE REALIZAÇÃO DOS TESTES EM VASO

Data	Hr <sub>média</sub> (%)	T <sub>média</sub> (°C)	Radiação solar (w/m <sup>2</sup> )	Precipitação (mm)
6/02	75	13,61	629	-
7/02	84	13,50	610	0,254
8/02	92	13,05	529	7,112
9/02	88	12,60	559	-
10/02	90	14,67	687	0,508
11/02	86	14,16	796	0,254
12/02	90	13,38	141	-
13/02	89	13,72	585	-
14/02	82	13,72	605	0,254
15/02	85	12,16	714	0,254
16/02	88	13,44	230	0,508
17/02	82	13,83	758	3,302
18/02	80	9,66	628	0,254
19/02	73	11,11	638	0,254
20/02	78	11,44	635	0,254
21/02	72	13,77	638	0,254
22/02	71	14,55	649	-
23/02	68	15,22	663	0,254
24/02	77	13,22	657	-
25/02	84	12,50	427	0,254
26/02	76	12,05	835	-
27/02	80	13,38	633	-
28/02	72	15,16	612	0,254
29/02	83	13,88	738	6,096
1/03	93	14,66	418	14,986
2/03	79	13,44	824	6,858
3/03	88	14,72	837	1,016

Hr – humidade relativa; Nota: os dados foram recolhidos na estação meteorológica do DEM/UC, no ano 2020.