



Laura Isabel Gaspar da Cruz

Caracterização e estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica

Projeto de Tese na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Laura Isabel Gaspar da Cruz

Caracterização e estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica

Projeto de Tese na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Margarida Maria João de Quina
Prof. Dr. Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Instituições:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal

Coimbra

2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“The mind that opens to a new idea never returns to its original size.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o culminar de um longo percurso académico e foi graças ao contributo de inúmeras pessoas que foi possível levá-lo a bom termo. Desta forma, gostaria de prestar o meu sincero agradecimento àqueles que me acompanharam ao longo de todos estes anos e que contribuíram para a minha formação académica e desenvolvimento pessoal.

Em primeiro lugar, agradeço à Prof^a. Doutora Margarida Maria João de Quina, minha orientadora, pelo seu apoio, disponibilidade e pelas preciosas críticas e sugestões facultadas ao longo do trabalho.

Ao Prof. Licínio Gando de Azevedo Ferreira, o meu obrigado.

À Daniela, pelo conhecimento transmitido mas principalmente pela sua dedicação e paciência. O teu apoio incondicional levou a que tudo isto fosse possível.

Ao Rui pelo seu humor contagiante e prestimosa colaboração. Toda a tua experiência e conhecimento na área foram essenciais no enriquecimento deste trabalho.

Ao meu colega Abílio Paulino, que se demonstrou sempre pronto para ajudar e que disponibilizou parte do seu trabalho para benefício do meu.

À Teresa Silva, companheira de percurso, um agradecimento muito especial pelo inestimável apoio e pela amizade incondicional.

Ao Miguel Fernandes, ouvinte atento das minhas inquietações e que esteve sempre a meu lado nos momentos mais difíceis.

Por fim aos meus pais e irmã, a quem dedico este trabalho. Este trabalho para além do refletir o meu esforço, reflete principalmente o vosso que apesar de todas as dificuldades sempre fizeram tudo o que estava ao vosso alcance para que eu pudesse chegar ainda mais longe.

RESUMO

Este trabalho tem como principal objetivo a caracterização das lamas proveniente do processo de digestão anaeróbia, bem como o desenvolvimento de uma metodologia para a sua estabilização por via química baseado em processos de oxidação avançados.

A caracterização físico-química das lamas envolveu diversos parâmetros, designadamente a humidade, sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos totais dissolvidos, capacidade de retenção de água, razão C/N, densidade, pH, condutividade elétrica, carência química de oxigénio, carbono orgânico total e azoto Kjeldahl total. Adicionalmente, foi ainda determinado o conteúdo elementar de alguns metais pesados (*Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni*), a análise elementar de *N, C, H, S* e a distribuição granulométrica.

A caracterização biológica das lamas incluiu testes de fitotoxicidade e testes respirométricos. Os testes de fitotoxicidade permitiram classificar o resíduo como um material muito fitotóxico. Os ensaios respimétricos classificaram o material como moderadamente biodegradável.

O processo oxidativo utilizado na estabilização química foi o reagente de *Fenton*, que consiste numa mistura de H_2O_2 com um catalisador de ferro. De modo a avaliar a eficiência do tratamento químico foi determinado a quantidade de CO_2 libertada durante o processo, proveniente da degradação da matéria orgânica. Neste estudo, foram avaliadas duas metodologias para o tratamento em fase semissólida das lamas provenientes da digestão anaeróbia, em sistema *batch* e *semi-batch*. De acordo com a medição de carbono oxidado concluiu-se que o sistema *semi-batch* conduz a resultados mais promissores.

O efeito da concentração de H_2O_2 na eficiência de processo foi avaliado por meio de três metodologias distintas, sendo possível verificar que em todos os métodos a concentração de 25 g H_2O_2 /kg TS resultou em melhores eficiências processuais.

No entanto, apesar dos resultados se apresentarem promissores, a metodologia desenvolvida para a estabilização química de lamas de digestão anaeróbia necessita de testes complementares que permitam consolidar e aprofundar o trabalho até aqui desenvolvido.

ABSTRACT

This work aims the characterization of sludge from the digestion process as well as the development of a methodology to stabilize it chemically. This methodology is based on advanced oxidation processes.

The following parameters were determined in the physical-chemical characterization of the sludge from the anaerobic digestion: moisture, total solids, volatile solids, total dissolved solids, water holding capacity, C/N ratio, density, pH, electrical conductivity, chemical oxygen demand, total organic carbon and total Kjeldahl nitrogen. This characterization also encompassed the analysis of heavy metals (*Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni*), elemental analysis (*N, C, H, S*) and granulometric distribution.

The biological characterization of the sludge contemplated phytotoxicity and respirometric tests. Phytotoxicity tests allowed to classify the waste as a very phytotoxic material. However, the respirometric tests based on O₂ consumption were not conclusive, disabling the classification of the waste when compared to their degree of stabilization.

The oxidation processes used in chemical stabilization was the Fenton's reagent, which is a mixture of H₂O₂ with a catalyst of iron. In order to evaluate the efficacy of the chemical treatment, the amount of CO₂ released was quantified during the process by the organic matter degradation.

Two treatment methods were evaluated in semisolid phase of the sludge from the anaerobic digestion: one in a batch system and the other in semi-batch system. Accordingly to the measurement of oxidized carbon, semi-batch system leads to better results becoming the most promising methodology for the treatment of chemical stabilization of anaerobic digestate sludge.

The effect of the concentration of H₂O₂ in the process efficiency was studied by three distinct methods, and it was verified that in all the methods the concentration of 25 g H₂O₂/kg TS as brought better process efficiency.

Even though the results seem to be promising, the methodology developed for the chemical stabilization of the anaerobic digestate sludge still needs complementary tests, to consolidate and deepen the work that has been developed so far and better define the effects of this application.

Índice

| | |
|---|------------|
| AGRADECIMENTOS | iv |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vi |
| Índice de Figuras | ix |
| Índice de Tabelas | xi |
| Lista de Acrónimos | xii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Âmbito e motivação | 1 |
| 1.2. Objetivos do trabalho | 2 |
| 1.3. Organização do trabalho | 3 |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 5 |
| 2.1. Unidade de tratamento mecânico-biológico | 5 |
| 2.1.1. Digestão anaeróbia | 7 |
| 2.1.2. Compostagem | 9 |
| 2.2. Métodos de estabilização alternativos à compostagem | 10 |
| 2.2.1. Estabilização térmica | 10 |
| 2.2.2. Estabilização por adição de cal | 11 |
| 2.2.3. Oxidação Química | 11 |
| 2.3. Legislação relativa a resíduos sólidos urbanos em Portugal | 13 |
| 3. ESTADO DA ARTE | 15 |
| 3.1. Caracterização de lamas de digestão anaeróbia | 15 |
| 3.2. Estabilização de matéria orgânica | 17 |
| 4. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS | 23 |
| 4.1. Humidade | 23 |
| 4.2. Sólidos voláteis | 23 |
| 4.3. Conteúdo elementar de metais pesados | 24 |
| 4.4. Azoto Kjeldahl total | 24 |
| 4.5. Fitotoxicidade | 25 |
| 4.6. pH e condutividade elétrica | 27 |
| 4.7. Sólidos dissolvidos totais | 27 |
| 4.8. Capacidade de retenção de água | 27 |
| 4.9. Massa volúmica bulk | 28 |
| 4.10. Distribuição granulométrica | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 4.11. Análise elementar de C, H, N, S..... | 28 |
| 4.12. Carência química de oxigênio | 29 |
| 4.13. Carbono orgânico total | 29 |
| 4.14. Testes respirométricos com base no consumo de oxigênio..... | 29 |
| 4.15. Método de estabilização química | 32 |
| 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 35 |
| 5.1. Caracterização das lamas de digestão anaeróbia | 35 |
| 5.1.1. Parâmetros físico-químicos | 35 |
| 5.1.2. Parâmetros biológicos | 40 |
| 5.2. Tratamento de estabilização química | 45 |
| 5.2.1. Tratamento em fase semissólida em condições batch | 46 |
| 5.2.2. Tratamento em fase semissólida em condições semi-batch | 48 |
| 5.2.3. Otimização das condições de operação | 52 |
| 6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS | 57 |
| 7. BIBLIOGRAFIA | 61 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Fig. 2.1: Diagrama de blocos simplificado da unidade de tratamento mecânico-biológico. | 6 |
| Fig. 2.2: Representação esquemática da decomposição da matéria orgânica por digestão anaeróbia (adaptado de Gujer and Zehnder, 1983). | 8 |
| Fig. 2.3: Perfil de temperatura no processo de compostagem, baseado em Trautmann e Krasny, 1997..... | 9 |
| Fig. 4.1: (a) Representação esquemática; (b) Fotografia do reator utilizado para determinação dos índices respirométricos (Paulino, 2013). | 30 |
| Fig. 5.1: Distribuição granulométrica e cumulativa das lamas de digestão anaeróbia. | 39 |
| Fig. 5.2: Réplica de um branco de controlo (figura à esquerda), e de um extrato de LDA (figura à direita) num teste de germinação com <i>Lepidium sativum</i> , após 48 h de incubação. | 40 |
| Fig. 5.3: Perfis de temperatura no interior dos reatores, nos ensaios R1, R2 e R3. | 41 |
| Fig. 5.4: Perfis de oxigénio à saída dos reatores, nos ensaios R1, R2 e R3..... | 42 |
| Fig. 5.5: Perfis de OUR, nos ensaios R1, R2 e R3..... | 42 |
| Fig. 5.6: Curva típica para a evolução de OUR (adaptado de Ponsá et al., 2010). | 43 |
| Fig. 5.7: Limites de estabilidade respirométricos indicados na literatura (adaptado de Barrena et al., 2011)..... | 44 |
| Fig. 5.8: Lama de digestão anaeróbia após tratamento em fase sólida. | 46 |
| Fig. 5.9: Produção de CO ₂ ao longo do tempo de reação para tratamento em fase semissólida. | 47 |
| Fig. 5.10: Lama de digestão anaeróbia após tratamento em fase semissólida. | 48 |
| Fig. 5.11: Aparato experimental para o tratamento de Fenton em fase semissólida e quantificação de CO ₂ libertado durante a reação. | 49 |
| Fig. 5.12: Teste preliminar para a estimativa do tempo de reação e do volume de gás produzido no tratamento semi-batch em fase semissólida. | 50 |
| Fig. 5.13: Quantidade de carbono absorvido sob a forma de CO ₂ em cada lavador em sistema semi-batch. | 51 |
| Fig. 5.14: Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na otimização do tratamento de estabilização química em sistema semi-batch, através da avaliação do carbono orgânico removido, obtido através do método de determinação de CO ₂ libertado..... | 53 |

Fig. 5.15: Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na a) evolução de carbono orgânico e b) eficiencia de remoção através dos Métodos 1 e 2. 55

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1: Estudos da literatura que incluem a caracterização de LDA. | 16 |
| Tabela 3.2: Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos. | 17 |
| Tabela 3.3: Condições operatórias e principais alterações observadas na aplicação do reagente de Fenton em bioossólidos. | 21 |
| Tabela 4.1: Classificação da fitotoxicidade com base nos índices de germinação obtidos com <i>Lepidium sativum</i> (adaptado de (Trautmann e Krasny, 1997)) | 26 |
| Tabela 5.1: Parâmetros físico-químicos das LDA determinados neste estudo e comparados com a literatura. | 36 |
| Tabela 5.2: Condições experimentais nos ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio. | 41 |
| Tabela 5.3: Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados à LDA, utilizando os reatores R1, R2 e R3. | 45 |
| Tabela 5.4: Condições experimentais para a avaliação do tempo de reação e quantidade de CO ₂ libertado no tratamento de estabilização químico em fase semissólida. | 47 |
| Tabela 5.5: Condições experimentais para o teste preliminar para avaliação do tempo de reação. | 49 |
| Tabela 5.6: Condições experimentais e quantidades de CO ₂ libertado no tratamento em fase semissólida em sistema semi-batch. | 51 |
| Tabela 5.7: Condições experimentais no tratamento para o estudo do efeito da concentração do peróxido de hidrogénio em sistema semi-batch. | 53 |

Lista de Acrónimos

CQO - Carência química de oxigénio

CDR - Combustível derivado de resíduos

C_{org} – Carbono orgânico

DA - Digestão anaeróbia

EC - *Electrical conductivity* (condutividade elétrica)

ETAR - Estação de tratamento de águas residuais

FAAS - *Flame atomic absorption spectrometry* (espectroscopia de absorção atómica por chama)

L/S - Razão líquido/sólido

LDA - Lamas de digestão anaeróbia

OUR - *Oxygen uptake rate* (taxa de consumo de oxigénio)

AOP – *Advanced oxidation processes* (Processos avançados de oxidação)

PERSU I - Plano estratégico sectorial de gestão dos resíduos sólidos urbanos I

PERSU II - Plano estratégico sectorial de gestão dos resíduos sólidos urbanos II

RSU - Resíduos sólidos urbanos

TDS - *Total dissolved solids* (sólidos totais dissolvidos)

TKN - *Total Kjeldahl nitrogen* (azoto Kjeldahl total)

TMB - Tratamento mecânico-biológico

TOC - *Total organic carbon* (carbono orgânico total)

TS - *Total solids* (sólidos totais)

VS - *Volatile solids* (sólidos voláteis)

WHC - *Water holding capacity* (capacidade de retenção de água)

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e motivação

Um dos problemas da sociedade contemporânea é o aumento da produção de resíduos sólidos urbanos (RSU), principalmente nos países mais desenvolvidos. Para além de ser um problema social é também um problema ambiental, e portanto, gerir este grupo de resíduos torna-se imperativo nos dias de hoje.

A gestão de resíduos integra vários setores como a recolha, transporte, valorização e o tratamento. O tratamento de resíduos tem como objetivo diminuir a perigosidade dos mesmos para o ambiente, possibilitando a sua reutilização ou reciclagem, bem como diminuir o seu impacto negativo na saúde e no ambiente.

As tecnologias para a eliminação e tratamento de resíduos de sólidos vão desde a reciclagem, compostagem, incineração e o aterro sanitário (Beneduci *et al.*, 2012). A reciclagem tem um papel fundamental na reintrodução dos resíduos no ciclo de produção de outros materiais, estando esta tecnologia associada à recolha seletiva. Infelizmente, parte destes materiais recicláveis (papel, plástico e vidro) são colocados juntamente com resíduos indiferenciados, levando à sua contaminação, reduzindo assim o potencial para serem reciclados.

Em Portugal têm surgido alternativas tecnológicas que têm sido alvo de grande desenvolvimento, como é o caso do tratamento mecânico-biológico (TMB). Este processo consiste em combinar dois tipos de tratamento, um de origem mecânica e outro de origem biológica. No tratamento mecânico, os materiais são separados mecanicamente e manualmente, passando por diversos processos de separação de modo a torná-los aptos para serem reciclados. Esta separação permite obter uma fração que é maioritariamente de carácter orgânico, e que pode ser submetida a um tratamento biológico, que consiste num conjunto de operações da qual se destaca a digestão anaeróbia (DA).

Do processo DA resultam o biogás, que é utilizado na produção de eletricidade, e as lamas de digestão anaeróbia (LDA), que são submetidas a um processo de compostagem. Esta decomposição e estabilização biológica dos substratos orgânicos, origina um produto designado de composto, que alcançando características específicas, pode ser aplicado nos solos como

corretivo. O conceito de estabilidade biológica está associado à fração de matéria orgânica suscetível a decomposição por ação dos microrganismos.

Porém, existem alternativas aos processos de compostagem, como os métodos de estabilização de lamas, tal como a estabilização química com cal, secagem térmica e eliminação por incineração (Bhattacharya, 2009).

A compostagem apresenta benefícios sanitários, económicos, ambientais, principalmente se as características do composto orgânico resultante forem as adequadas para a sua utilização. No entanto, apesar de ser uma tecnologia vantajosa em vários aspetos, apresenta cinéticas de transformação da matéria orgânica lentas, requerendo meses de maturação até que sejam alcançadas as características pretendidas para a utilização do produto final (Beneduci *et al.*, 2012). Uma outra desvantagem deste processo é a necessidade de controlo relativamente a fatores determinantes como a temperatura, a humidade, pH e arejamento.

A escolha do tratamento mais adequado a aplicar às LDA depende principalmente das suas características, e por isso, a fase de caracterização constitui uma parte importante deste trabalho.

1.2. Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivos principais a caracterização e a estabilização química de resíduos ricos em matéria orgânica, nomeadamente de lamas provenientes do processo de DA de uma unidade de tratamento mecânico-biológico de RSU. Este tipo de estabilização é atingida tradicionalmente através do processo de compostagem (via biológica). Contudo, existem alternativas químicas a este processo que necessitam de ser alvo de estudo. A alternativa química deve permitir a oxidação da matéria-orgânica presente nas LDA com tempos reacionais inferiores e de igual modo originar um produto final com elevado grau de estabilidade biológica, que possa ser utilizado como corretivo de solos. Assim, pretende-se avaliar o grau de estabilização do resíduo tratado por oxidação química (reagente de *Fenton*), face ao processo de compostagem.

1.3. Organização do trabalho

Este trabalho encontra-se organizado em 6 capítulos. No primeiro capítulo é feita uma breve introdução onde é apresentado o problema em questão e são definidos os objetivos genéricos do trabalho. No segundo capítulo são abordados alguns pontos que permitem a contextualização da temática em estudo, nomeadamente o princípio de funcionamento de uma unidade de TMB, que engloba o processo de DA, assim como os processos de estabilização por via biológica (compostagem) e química (reagente de *Fenton*). A revisão bibliográfica, que permite resumir a informação encontrada na literatura, relacionada com os parâmetros de caracterização das LDA e os processos de estabilização aplicados neste tipo de resíduo é abordada no terceiro capítulo. No quarto capítulo, são descritas as metodologias experimentais utilizadas. Finalmente, no quinto capítulo apresentam-se os resultados obtidos ao longo do trabalho, bem como a sua análise e discussão. Por fim, o sexto capítulo apresenta as principais conclusões bem como propostas para trabalho futuro.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Unidade de tratamento mecânico-biológico

Uma unidade de tratamento mecânico-biológico (TMB) é um processo industrial que combina a separação mecânica com tratamentos biológicos de digestão anaeróbia e compostagem, com o objetivo de maximizar a recuperação de materiais recicláveis e valorizáveis presentes nos resíduos sólidos urbanos (RSU) recolhidos não-seletivamente.

Após a recepção dos RSU indiferenciados na unidade, estes são submetidos ao tratamento mecânico onde são divididos em vários fluxos: matéria orgânica, resíduos recicláveis (cartão, plástico, metais ferrosos e metais não ferrosos), resíduos com potencial para produção de combustíveis derivados de resíduo (CDR) e resíduos de refugo. Os resíduos são separados através de uma série de equipamentos, nomeadamente crivos rotativos, separadores balísticos, óticos e magnéticos, que permitem separar os diversos materiais. Os materiais de caráter reciclável são recuperados e separados em função do tamanho e do tipo de resíduos, através da sua passagem sequencial num conjunto de equipamentos específicos para cada um dos materiais, sendo enviados para a indústria recicladora, para a produção de novos produtos. O CDR é compactado e transportado para uma unidade de produção de combustíveis. Os resíduos de refugo que não tendo qualquer tipo de aproveitamento têm como destino final o aterro sanitário. O fluxo de material rico em matéria orgânica passa por equipamentos que lhe retiram os contaminantes, sendo posteriormente enviada para tratamento biológico.

Após o tratamento mecânico, inicia-se o tratamento biológico onde é preparada uma suspensão líquida contendo a matéria orgânica, através da adição de água. Livre de contaminantes (e.g. areias), a suspensão é submetida a digestão anaeróbica (DA). Neste processo, a suspensão é alimentada em contínuo a dois digestores, onde durante duas semanas e na ausência de oxigénio, ocorre a decomposição da matéria orgânica e a produção de um gás com elevado potencial calorífico – o biogás, sob condições adequadas de temperatura. Este gás é posteriormente extraído, purificado e armazenado para depois ser transformado em energia elétrica. A suspensão de matéria orgânica não degradada e parte da biomassa é desidratada por meio de centrífugas, separando a água dos sólidos originando as lamas de digestão anaeróbia (LDA). A água extraída do processo de desidratação é recuperada e enviada para uma ETAR onde é tratada e reenviada para o início do tratamento biológico, para produção de nova

suspensão. Uma vez desidratadas, as lamas resultantes são estabilizadas por meio de compostagem. Para tal, são misturadas com um material estruturante (aparas de madeira) e colocadas em túneis de compostagem durante mais duas semanas. Nesta etapa, ocorre a biodegradação do substrato orgânico sob condições de temperatura, arejamento e humidade controladas. Os túneis são, então, esvaziados e são formadas as pilhas de maturação onde durante dez semanas ocorre a estabilização da matéria orgânica, originando um produto com propriedades adequadas ao enriquecimento do solo, designado por composto.

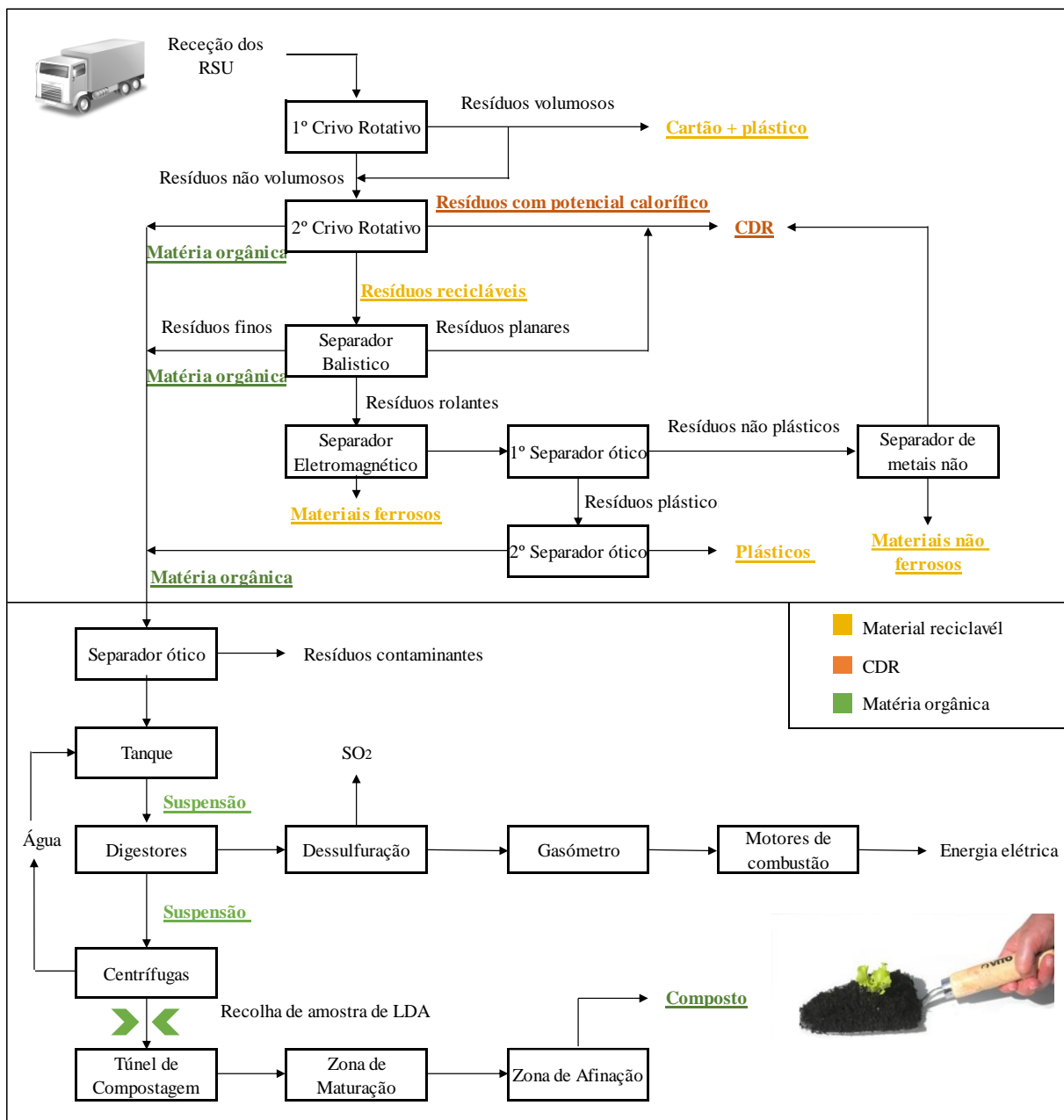


Fig. 2.1: Diagrama de blocos simplificado da unidade de tratamento mecânico-biológico.

A Fig. 2.1 representa esquematicamente o diagrama de blocos simplificado da unidade de TMB de onde foram retiradas as amostras de LDA.

As lamas de digestão anaeróbia estudadas foram fornecidas por uma unidade de TMB que abrange uma área de 7000 km² e serve aproximadamente um milhão de habitantes, tratando cerca de 430 000 ton/ano.

As LDA foram coletadas na fase de tratamento biológico, após o processo de centrifugação. Na Fig. 2.1 é indicado o local da recolha, tendo sido coletadas cerca de 13 kg de LDA.

2.1.1. Digestão anaeróbia

O benefício energético das unidades de TMB resulta do processo de digestão anaeróbia (DA) da fração orgânica dos RSU. Este processo consiste numa série de reações biológicas complexas, sequenciais e paralelas onde ocorre degradação da matéria orgânica na ausência de oxigénio por parte de microrganismos anaeróbios, resultando uma mistura de gás metano, dióxido de carbono e biomassa (Pires, 2007).

O biogás que é produzido pela degradação biológica dos resíduos orgânicos é constituído em média por 60% de CH₄ e 40% de CO₂ podendo ser utilizado como substituto do gás natural para produção de calor, vapor e eletricidade.

Na DA devem ocorrer as seguintes fases:

1. Hidrólise: realizada principalmente por enzimas extracelulares libertadas por microrganismos, que convertem macromoléculas como proteínas, hidratos de carbono e lípidos em moléculas mais pequenas e solúveis em água, como os aminoácidos, açúcares simples e ácidos gordos.
2. Acidogénese: conversão dos produtos de hidrólise, por meio de bactérias fermentativas, em moléculas mais simples e de baixo peso molecular como ácidos orgânicos, álcoois e compostos minerais.
3. Acetogénese: as bactérias anaeróbias transformam os produtos da acidogénese em substratos específicos para a produção de metano: acetato, hidrogénio e dióxido de carbono.
4. Metanogénese: microrganismos especializados convertem os produtos da acetogénese em metano a partir da redução de ácido acético, Eq.(2.1), ou a partir da redução de dióxido de carbono, Eq.(2.2).

As bactérias acetoclásticas convertem o acetato em metano e dióxido de carbono:



As bactérias hidrogenotróficas convertem o hidrogénio e dióxido de carbono em metano:



Sensivelmente dois terços do metano produzido na DA provêm da conversão do acetato enquanto o restante resulta da conversão do hidrogénio e dióxido de carbono.

A Fig. 2.2 descreve de forma resumida as quatro fases relativas à decomposição da matéria orgânica através do processo de DA.

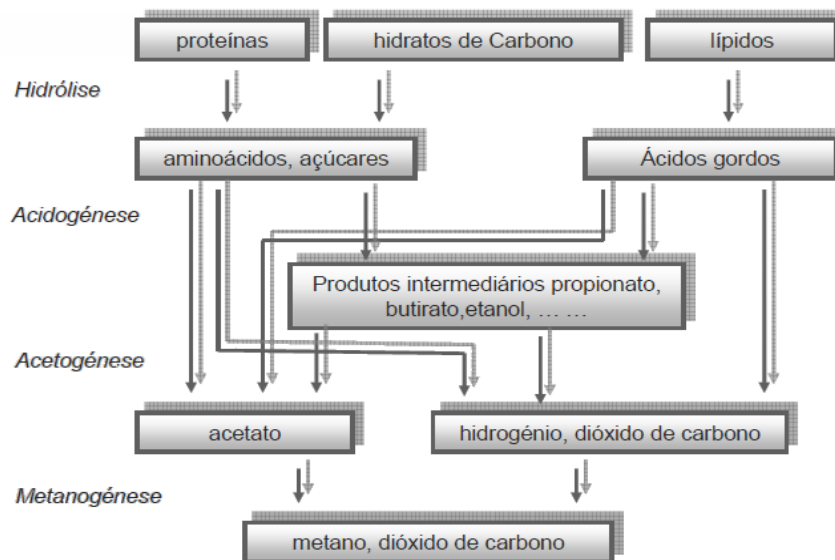


Fig. 2.2: Representação esquemática da decomposição da matéria orgânica por digestão anaeróbia (adaptado de Gujer and Zehnder, 1983).

A eficiência deste processo depende de vários fatores, nomeadamente das características intrínsecas do substrato (composição química do substrato, presença de compostos tóxicos, dimensão das partículas, degradabilidade, etc.) bem como de condições físico-químicas do processo como pH, tempo de residência, temperatura e pressão.

Desta forma, a DA é importante no tratamento de resíduos pois, para além de reduzir o seu poder poluente, apresenta como subprodutos o biogás que pode ser valorizado energeticamente e as lamas que podem ser estabilizadas por compostagem.

2.1.2. Compostagem

Após o processo de DA, as lamas resultantes são submetidas ao processo de compostagem, para estabilização biológica. A compostagem é um processo aeróbio que consiste na decomposição controlada da matéria orgânica em moléculas mais simples, na presença de um ambiente microbiano e sob condições específicas, nomeadamente de arejamento, humidade, razão C/N, pH e granulometria. Este método permite a reciclagem e/ou a valorização dos resíduos orgânicos, que ao serem submetidos a esta tecnologia, originam um produto estável do ponto de vista ambiental, que pode ser empregue como corretivo de solos, vulgarmente designado de composto.

Para que o processo de compostagem seja eficaz é necessário criar condições favoráveis tanto ao crescimento como à atividade microbiana. Desta forma, os parâmetros de maior importância a serem analisados são as quantidades relativas de carbono e azoto (razão C/N), o equilíbrio entre oxigénio e o teor de humidade, a granulometria, o pH e a temperatura (Trautmann e Krasny, 1997)

O recurso à compostagem numa fase final de tratamento de resíduos sólidos orgânicos, apresenta uma série de vantagens económicas e ambientais. Este método permite reduzir a quantidade de resíduos que têm como destino final o aterro sanitário; eliminar os agentes patogénicos; reproduzir um processo natural onde a interferência humana serve unicamente para acelerar, controlar e monitorizar o processo; eliminar odores desagradáveis; e originar um produto final de valor acrescentado.

Em sistemas descontínuos, o perfil de temperaturas permite distinguir três fases, como se ilustra na Fig. 2.3.

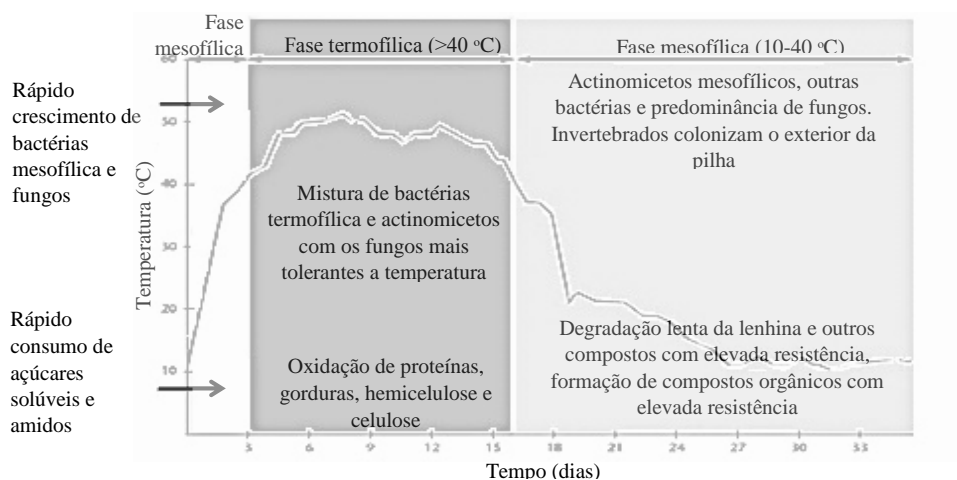


Fig. 2.3: Perfil de temperatura no processo de compostagem, baseado em Trautmann e Krasny, 1997.

Considerando o perfil de temperaturas em cada fase, verifica-se que inicialmente as temperaturas situam-se entre os 10 e os 40 °C. Nesta fase, a decomposição da matéria orgânica é feita pelos microrganismos mesófilos, que oxidam rapidamente os compostos solúveis, facilmente degradáveis. É a atividade biológica dos microrganismos mesófilos que conduz ao aumento de temperatura e que os torna cada vez menos competitivos, sendo estes substituídos pelos microrganismos termófilos que atuam a temperaturas mais elevadas (> 40 °C).

Nesta segunda fase, designada fase termófila, o aumento da temperatura acelera o processo de degradação de proteínas, gorduras e de hidratos de carbono complexos, como por exemplo a celulose, a hemicelulose e a maioria das moléculas estruturais das plantas.

A progressiva mineralização da matéria orgânica leva a uma diminuição da temperatura, podendo surgir novamente os microrganismos mesófilos, que promovem a maturação do composto. Nesta fase decorrem ainda reações que conduzem à estabilização da matéria orgânica, mas o calor é libertado a uma taxa mais reduzida, originando temperaturas próximas da ambiente.

No entanto, este processo é longo e exigente a nível de controlo. A fase mesófila inicial pode durar poucos dias e corresponde à fase mais curta do processo. A fase termófila pode durar alguns dias ou até semanas, dependendo do tamanho do sistema e da composição do resíduo. Por fim, a fase de maturação é a que requer mais tempo, podendo demorar meses até que se consiga atingir a estabilidade pretendida para o resíduo (Trautmann e Krasny, 1997).

2.2. Métodos de estabilização alternativos à compostagem

2.2.1. Estabilização térmica

A estabilização térmica de materiais ricos em matéria orgânica consiste na redução do seu teor de humidade através da evaporação da água por aquecimento, o qual deve ser gradual de modo que os sólidos totais sejam mantidos, removendo apenas a água. O principal objetivo é a redução da quantidade de água de modo a diminuir a atividade microbiana, o volume final de resíduo, e os custos associados ao seu transporte e armazenamento, podendo-se obter teores de sólidos na ordem dos 90-95%. Para além disso, esta técnica permite destruir microrganismos patogénicos que podem persistir mesmo após um processo de estabilização (David, 2002). Contudo, devido à necessidade energética do processo, os custos de aquecimento são elevados

neste método e não há redução da matéria orgânica, existindo a possibilidade de reaparecimento de microrganismos patogênicos nas lamas tratadas.

2.2.2. Estabilização por adição de cal

A estabilização por adição de cal visa a redução de microrganismos patogênicos e o controle de odores em lamas. A adição de óxido de cal (CaO) ou cal hidratada [Ca(OH)₂] em lamas conduz a um aumento do pH até valores iguais ou superiores a 12, que leva à inativação/destruição dos microrganismos e à redução dos odores. O CaO adicionado às lamas reage com a água libertando calor, o qual associado ao pH elevado, altera as suas características físico-químicas e biológicas (António, 2009). Em suma, esta técnica não reduz o teor de matéria orgânica do material, mas a desinfecção dos microrganismos presentes deve-se ao elevado pH conjugado com o aumento de temperatura.

2.2.3. Oxidação Química

A estabilização de resíduos com recurso a processos biológicos é em geral vantajosa, principalmente a nível económico. Contudo, dependendo do resíduo, nem sempre é exequível ou se apresenta como o método mais adequado, podendo os processos biológicos ser inibidos por diversas substâncias, em particular aquelas que inativam ou são tóxicas para os microrganismos. Desta forma, têm-se desenvolvido alternativas químicas, nomeadamente processos de oxidação para o tratamento desses resíduos (Ramirez *et al.*, 2009).

Os processos oxidativos convencionais recorrem a agentes oxidantes como oxigénio, ozono, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio. Todavia há compostos que são refratários à ação direta destes agentes oxidantes. Assim, os processos avançados de oxidação (AOP) são uma alternativa favorável e mais eficaz (Guedes, 1988). Estes processos oxidativos têm como base a geração de radicais hidroxilo livres, que apresentam um elevado poder oxidante. Os radicais formados reagem praticamente com todas as classes de matéria orgânica degradando-a gradualmente. A formação dos radicais hidroxilo pode ser alcançada a partir de uma série de reações, como por exemplo através do reagente de *Fenton*.

O tratamento de *Fenton* tem dado provas de que é um método bastante promissor na depuração de efluentes líquidos industriais, não só na degradação de matéria orgânica e na

destruição de poluentes perigosos, mas também pela sua simplicidade, podendo ser implementado à pressão atmosférica e à temperaturas ambiente (Ramirez *et al.*, 2009).

Este sistema consiste na combinação de sais de ferro com peróxido de hidrogénio, em condições ácidas. Esta reação promove a produção de radicais hidroxilo (OH^\bullet) que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica, de acordo com as reações (2.3) e (2.4):



onde RH corresponde ao substrato orgânico.

O Fe^{3+} produzido pode ser reduzido pelo peróxido de hidrogénio, originando radicais hidroperoxilo (HO_2^\bullet), Eq.(2.5), menos reativos que os radicais hidroxilo, o que diminui a eficiência do processo de degradação da matéria orgânica (Nogueira *et al.*, 2007).



Neste processo, as quantidades excessivas de Fe^{2+} e de H_2O_2 também podem conduzir à inibição da produção de radicais hidroxilo e, conseqüentemente, à não oxidação da matéria orgânica. Este fenómeno é designado de efeito *scavenger* e é traduzido pelas Eqs.(2.6) e (2.7).



Assim, a decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio segue um mecanismo que envolve a produção de radicais HO_2^\bullet . Para além destas reações, o peróxido de hidrogénio pode ainda decompor-se em oxigénio e água, como mostra a Eq.(2.8).



O reagente de *Fenton* tem por base processos de oxidação que degradam eficientemente a matéria orgânica, convertendo-a principalmente em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

Neste contexto, as principais vantagens deste método são (Neyens *et al.*, 2003):

- elevada eficiência na degradação da matéria orgânica;
- simplicidade de operação;
- redução da toxicidade;
- redução dos volumes de resíduos gerados;
- redução dos odores do resíduo;
- capacidade para tratar diferentes compostos;
- aumento da biodegradabilidade.

2.3. Legislação relativa a resíduos sólidos urbanos em Portugal

Em Portugal, o Plano Estratégico Sectorial de Gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), elaborado e aprovado em Julho de 1997, configurou-se como uma ferramenta de planeamento na área dos RSU. A contribuição da aplicação do PERSU I foi claramente positiva, apresentando como principais diretrizes:

- o encerramento de mais de 300 lixeiras;
- a construção de infraestruturas de valorização e eliminação de RSU;
- o reforço de sistemas de recolha seletiva e da reciclagem multimaterial.

Em 2007 surgiu o Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos para o período 2007 a 2016 (PERSU II) que veio substituir o PERSU I, dando continuidade à política de gestão de resíduos em Portugal, atendendo a novas exigências, assegurando o cumprimento dos objetivos no que diz respeito ao desvio de resíduos urbanos biodegradáveis de aterro, de reciclagem e valorização de resíduos de embalagens, assim como elaborar correções às limitações identificadas no PERSU I (APA, 2014).

O regime geral da gestão de resíduos encontra-se atualmente estabelecido no Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho e transpõe a Diretiva n.º 2008/98/CEE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro de 2008, apresentando as seguintes medidas:

- Intensificar a prevenção de produção de resíduos e incentivar a sua reutilização e reciclagem;
- Clarificar conceitos como as definições de resíduo, prevenção, reutilização, preparação para reutilização, tratamento, reciclagem, valorização e eliminação de resíduos;
- Aprovar programas de prevenção bem como estabelecer metas de preparação para reutilização, reciclagem assim como outras formas de valorização material de resíduos a cumprir até 2020;
- Incentivar a recolha seletiva, nomeadamente dos resíduos biológicos e estabelecer um enquadramento normativo para a comercialização do composto para valorização agrícola;
- Alargar o âmbito do mercado organizado de resíduos aos subprodutos, materiais reciclados e resíduos perigosos;
- Introduzir um mecanismo de controlo pós-licenciamento para proteção do ambiente e saúde pública;
- Estabelecer requisitos para que substâncias resultantes de processos produtivos possam ser classificados como subprodutos e não como resíduos.

A aplicação do material estabilizado por compostagem, habitualmente designado de composto, ainda não se encontra atualmente legislado de forma efetiva. No entanto, está a ser preparada a nível europeu legislação que irá contribuir positivamente para a livre circulação deste tipo de produtos na União Europeia, como corretivo de solos.

Face à falta de legislação efetiva da aplicação de composto em solos, é usado como critério o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro que estabelece o regime jurídico de utilização agrícola de lamas de depuração, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de junho, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, de modo a promover a sua correta utilização. Neste contexto, o presente Decreto-Lei define restrições à utilização das lamas nos solos, entre as quais se destaca a fixação de valores limite em determinados parâmetros (e.g. concentração de metais pesados e quantidade de nutrientes), de modo a estabelecer requisitos de qualidade para as lamas utilizáveis para valorização agrícola.

3. ESTADO DA ARTE

Na realização deste trabalho houve necessidade de averiguar quais os parâmetros mais importantes para a caracterização das lamas de digestão anaeróbia (LDA) assim como os métodos mais adequados para a estabilização. Neste contexto, este capítulo encontra-se dividido em três secções: caracterização de lamas de digestão anaeróbia; estabilização de matéria orgânica; e aplicação do processo de *Fenton* em sólidos.

3.1. Caracterização de lamas de digestão anaeróbia

O tratamento a aplicar nas lamas provenientes do processo de digestão anaeróbia da unidade de TMB depende fortemente das suas características. Desta forma é de extrema importância realizar a caracterização deste resíduo. Na Tabela 3.1 apresentam-se resumidos os parâmetros usados para a caracterização de LDA referidos em diferentes estudos da literatura.

Tal como foi anteriormente referido, a DA origina lamas que uma vez estabilizadas a nível de atividade biológica, podem ser usada na agricultura como corretivo dos solos ou até mesmo como fertilizantes, devido à quantidade de nutrientes que apresentam. Contudo, sem estabilização, as lamas de digestão anaeróbia podem apresentar biodegradabilidade significativa, elevada concentração de compostos potencialmente fitotóxicos e odores desagradáveis. A literatura carece de dados sobre a reatividade biológica deste tipo de resíduo, bem como de determinadas características físico-químicas consideradas importantes para este tipo de análise. Desta forma, a instabilidade e potenciais efeitos tóxicos das LDA nos solos não podem ser deixados de parte, tornando-se necessário efetuar uma revisão bibliográfica para seleccionar os parâmetros mais relevantes não só para a caracterização das lamas mas também para avaliar a qualidade do composto (Teglia *et al.* 2011).

Segundo a literatura resumida na Tabela 3.1, os parâmetros físico-químicos e biológicos a ser avaliados para uma completa caracterização das LDA são: humidade (H), sólidos totais (TS), sólidos voláteis (VS), pH, condutividade elétrica (EC), carbono orgânico total (TOC), carência química de oxigénio (CQO), azoto Kjeldahl total (TKN), razão C/N, índice de germinação (GI), metais pesados (*Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Fe*), e a análise elementar (*N, C, H, S*).

Tabela 3.1: Estudos da literatura que incluem a caracterização de LDA.

| Referência | Objetivos | Resíduos | Parâmetros determinados |
|---------------------------------|--|--|--|
| Bustamante <i>et al.</i> , 2009 | Estudar o processo de co-compostagem da fração sólida de LDA, e avaliar as características do produto final obtido. | LDA + estrume de gado + ramos de videira. | TOC; C _{sol} ; pH; C/N; TN; GI; C _{HA} . |
| Pognani <i>et al.</i> , 2009 | Avaliar substituição de culturas energéticas e resíduos agroindustriais pela fração orgânica de RSU e comparar as misturas de entrada, produção de biogás, parâmetros químicos do processo e as características das LDA. | Mistura de culturas energéticas com estrume de vaca e resíduos agroalimentares; mistura de estrume de vaca, resíduos agroalimentares e fração orgânica de RSU. | TS; VS; pH; TOC; TN; N _{org} ; NH ₃ -N; TP; VFA. |
| Tambone <i>et al.</i> , 2009 | Avaliar o potencial de LDA como corretivo orgânico através da sua caracterização e grau de estabilidade antes e após o processo de DA. | Mistura de culturas energéticas com estrume de vaca, resíduos agroindustriais e fração orgânica de RSU. | TS; VS; TOC; TKN; NH ₃ -N; C/N; VFA; OD ₂₀ ; ABP; Lenhina; Celulose; Celulose solúvel; hemicelulose. |
| Orzi <i>et al.</i> , 2010 | Investigar a correlação entre a atividade microbiana e as emissões de odores durante o processo de DA considerando 3 fases do processo: entrada do resíduo; o resíduo antes de sofrer DA; resíduo após DA. | Fração orgânica de RSU. | pH; TS; VS; TOC; TKN; NH ₃ -N; VFA. |
| Tambone <i>et al.</i> , 2010 | Avaliar as propriedades agronômicas das LDA provenientes da DA antes e depois do processo de compostagem. | Lamas de ETAR. | TS; VS; TOC; TKN; NH ₃ -N; N _{org} ; C/N; TP; TK; ABP. |
| Shievano <i>et al.</i> , 2011 | Estudo de 3 métodos alternativos para determinar o balanço de massa em processos de DA discutindo a sua confiabilidade e aplicabilidade. | Fração orgânica de RSU; estrume suíno enriquecido com outros resíduos; mistura de estrume suíno e bovino enriquecido com outros resíduos. | TS; VS; TOC; TN; NH ₄ ⁺ -N; N _{org} ; TK; TP; C/N; C/K; C/P; N/K; N/P. |
| Teglia <i>et al.</i> , 2011 | Caraterizar 6 tipos de sólidos orgânicos após DA a fim de discutir o seu potencial de utilização direta na agricultura ou potencial valorização através de um pós-tratamento aeróbio. | Lamas de ETAR; resíduos de alimentos processados; resíduos sólidos agrícolas; fração orgânica de RSU. | OM; TKN; NH ₄ ⁺ -N; VS; CEL/LIGN; CEC; TN; TK; TP; OUR _{max} ; O ₂ a 4 dias; C/N; C _{sol} , GI. |
| Zhang <i>et al.</i> , 2012 | Análise do rendimento energético e das características de LDA provenientes de 2 frações diferentes de RSU. | Resíduos alimentares domésticos e fração orgânica recuperada mecanicamente dos RSU. | pH; TS; VS; TOC; TKN; TP; TK; CV; NH ₃ -N; Composição elementar; Metais pesados. |
| Massaccesi <i>et al.</i> , 2013 | Estudar a evolução da matéria orgânica extraível de tanques de percolação durante o processo de DA e testar a possibilidade de utilização das LDA como corretivo de solos. | Fração orgânica de RSU. | H; VS; pH; EC; TOC; TEC; (HA+FA); TKN; NH ₄ ⁺ -N; N _{org} ; C/N; TP; TK; GI; Metais pesados. |

C_{HA}-humic acid-like C; TN- Total Nitrogen content; N_{org}- organic nitrogen content; VFA-volatile fatty acids ; ABP- anaerobic potential biogas production; OM- Organic Matter; CEL/LIGN- cellulose fraction/Lignin content; CEC- cation exchange capacity; TP- Total Phosphorus content; C_{sol}-carbon soluble; TEC-total extractable carbon; HA+FA-humic acid + fulvic acid; OD₂₀-cumulative oxygen demand during the 20 h test; TK- total potassium; CV-calorific value

3.2. Estabilização de matéria orgânica

Existem vários métodos que permitem averiguar a estabilidade de resíduos. Neste contexto, na Tabela 3.2 resume os métodos de estabilização aplicados em vários estudos e os respetivos parâmetros que permitem a sua quantificação.

Tabela 3.2: Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos.

| Referência | Objetivos | Métodos de estabilização | Parâmetros quantificados | Conclusão |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--|---|
| Scaglia, <i>et al.</i> , 2000 | Determinar a estabilidade biológica de vários materiais orgânicos através de índices respirométricos dinâmicos e estáticos. | Compostagem | OUR; SRI. | O parâmetro SRI subestima o consumo real de O ₂ e conseqüentemente o grau de estabilidade biológica. O OUR mostrou maior sensibilidade e define um composto estável para valores inferiores a 1000 mg O ₂ kgVS ⁻¹ h ⁻¹ . A temperatura da biomassa também pode ser um parâmetro para definir o grau de estabilidade biológica de um composto. |
| Gomez <i>et al.</i> , 2006 | Rever e discutir as diferentes técnicas respirométricas disponíveis e os diferentes limites de estabilização propostos. | Compostagem | Captura de O ₂ ; SOUR; OD ₂₀ ; OUR; SRI; AT ₄ ; | O controlo do processo e a determinação da estabilidade da amostra não pode realizada a partir de um único método respirométrico. O método mais apropriado depende do objetivo do ensaio, no entanto os índices OUR e SRI são uteis para determinar a estabilidade e para a monitorização de processos. |
| Kalamdhad <i>et al.</i> , 2008 | Avaliar a estabilidade de um composto através de testes respirométricos, usando resíduos de diferentes composições. (C/N=16, C/N=22, C/N=30, C/N=38) | Compostagem em tambor rotativo | OUR; produção de CO ₂ . | O índice OUR indica que a amostra de C/N=22 se encontra num nível de maturação adequado (ao fim de 20 dias), enquanto as restantes necessitam de mais tempo para degradar substâncias fitotóxicas. A taxa de evolução de CO ₂ provou que em todas as amostras o composto se encontra num nível adequado de maturação após 20 dias de compostagem. O tambor rotativo mostrou ser uma técnica adequada para a compostagem. |

OUR-oxygen uptake rate; SRI-static respiration index; SOUR-specific oxygen uptake rate; OD₂₀-Cumulative O₂ uptake in 20 h; AT₄-cumulative oxygen consumption in 4 days.

Tabela 3.2: Metodologia para avaliar a estabilidade em materiais orgânicos (continuação).

| Referência | Objetivos | Métodos de estabilização | Parâmetros quantificados | Conclusão |
|-------------------------------|--|--|--|--|
| Samaras, <i>et al.</i> , 2008 | Investigar o potencial de estabilização de lamas de depuração pela adição de cinzas volantes e/ou cal. Avaliar o efeito de diferentes proporções de componentes e condições experimentais na eficiência do processo e nas propriedades ecotoxicológicas. | Estabilização pela adição de cal; Estabilização pela adição de cinzas volantes. | pH; TS; VS; ensaios de fitotoxicidade; ensaios de ecotoxicidade. | Os parâmetros físico-químicos indicam que a adição de cinzas volantes, como agentes de estabilização, representa uma opção efetiva. Avaliando os ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade, a quantidade de cinzas volantes adicionadas deve ser reduzida. |
| Ponsá <i>et al.</i> , 2010 | Estabelecer os índices respirométricos que podem ser usados como uma medida de estabilidade e de biodegradabilidade dos materiais orgânicos; definir a forma mais adequada de exprimir esses índices. | Compostagem | OUR _{24h} ; OUR _{1h} ; OUR _{máx} ; AT ₄ ; AT _{24h} . | A combinação de OUR _{24h} e AT ₄ é apresentada como a melhor ferramenta para a caracterização do conteúdo de matéria orgânica. |
| Cokgor, <i>et al.</i> , 2012 | Comparar processos de estabilização aeróbia com aeróbia/anóxica em termos de matéria orgânica e avaliar o seu efeito sobre a atividade microbiana em lamas de ETAR. | Estabilização aeróbia; Estabilização aeróbia/anóxica | SS; VSS; TOC; OUR. | O processo de estabilização aeróbia/anóxica demonstrou ser promissor devido a uma maior eficiência na remoção de sólidos e nos baixos requisitos energéticos. Uma maior remoção de TOC comparando com VSS e SS mostra que a quantidade de matéria orgânica biodegradável removida aumentou em ambos os processos de estabilização. |
| Liu <i>et al.</i> , 2012 | Estudar o efeito da estabilização por adição de cal em lamas de ETAR pré-desidratadas através da avaliação de parâmetros físicos, químicos e biológicas. | Estabilização por adição de cal. | pH; H; metais pesados; COD. | A estabilização com cal tem um impacto significativo na humidade, na imobilização de metais pesados e promove a estabilidade da matéria orgânica. |
| Wichuk e McCartney, 2013 | Analisar vários métodos de modo a identificar o melhor para a determinação da estabilidade e maturidade biológica de um composto. | Compostagem | Revisão de um alargado número de métodos e parâmetros. | Nenhum método até à data é consistente e confiável para avaliar a maturidade e a estabilidade de um composto. Se um único método tivesse de ser escolhido, seria da categoria dos testes respirométricos, pois são índices bem estabelecidos e não dependentes do material de alimentação. Contudo, a combinação de vários métodos é preferível. |

TS-total solids; VS-volatile solids; AT₄-cumulative oxygen consumption in 4 days; AT_{24h}- cumulative oxygen consumption in 24 h of maximum activity; SS- suspended solids; VSS- volatile suspended solids; TOC-total organic carbon; OUR-oxygen uptake rate for a given time; COD-chemical oxygen demand

Ainda não se atingiu um consenso em relação ao melhor método a empregar para determinar a atividade microbiana associada ao grau de estabilização biológica de materiais de matéria orgânica. As opiniões divergem em relação ao tema mas, avaliando as conclusões alcançadas pela maioria dos autores, é possível selecionar os mais promissores. Para a maioria dos autores, os métodos mais eficazes correspondem aos testes respirométricos, através da medição de parâmetros como OUR e SRI, associados ao consumo de O₂ por parte dos microrganismos ou ao CO₂ produzido. Esta opinião é partilhada por Kalamdhad *et al.* (2008), Scaglia *et al.* (2000), Gomez *et al.* (2006) Wichuk e McCartney (2013), Cokgor *et al.* (2012) e Ponsá *et al.* (2010) que recorreram a estes parâmetros para avaliar a estabilidade de resíduos analisados nos seus estudos.

Wichuk e McCartney (2013) que pretendiam identificar o melhor método para medir a estabilidade e maturidade através da revisão de um alargado número de métodos e parâmetros, averiguaram que até ao momento nenhum dos métodos é consistente e fiável, mas que a combinação de métodos poderá conduzir a resultados mais fidedignos. Para além disso, chegaram à conclusão de que se um único método tivesse de ser escolhido, seria um da categoria dos testes respirométricos, por se tratar de índices bem estabelecidos e não dependentes do tipo de material em estudo.

O trabalho realizado por Ponsá *et al.* (2010) pretendia estabelecer os índices respirométricos usados para medir a estabilidade e biodegradabilidade de materiais orgânicos. Com o seu estudo concluiu-se que a combinação dos índices OUR_{24h} e AT₄ apresenta a melhor ferramenta para a caracterização do conteúdo de matéria orgânica.

No âmbito da compostagem a medição de parâmetros físico-químicos como humidade (H), sólidos totais (TS), sólidos voláteis (VS), sólidos suspensos (SS) indicados por Samaras *et al.* (2008), Cokgor *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2012) permitem avaliar a eficiência do processo de estabilização, mas de uma forma mais convencional. Parâmetros como sólidos totais e sólidos voláteis permitem não só estimar a concentração de microrganismos nas lamas mas também, a quantidade de matéria orgânica que foi reduzida. O carbono orgânico total (TOC) e carência química de oxigénio (CQO), indicados por Cokgor *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2012) são de extrema relevância pois indicam a quantidade de matéria orgânica disponível para posterior degradação.

Segundo Samaras *et al.* (2008) a estabilidade também é atingida quando são alcançados níveis de fitotoxicidade e ecotoxicidade adequados, de modo a suavizar os impactes ambientais que os resíduos poderão ter no meio ambiente quando aplicado em práticas agrícolas. Liu *et al.*

(2012) partilha da mesma ideia, avaliando também o nível de metais pesados de modo a evitar a contaminação dos solos.

Em suma, de acordo com a opinião dos diversos autores, os testes respirométricos são a melhor opção para avaliar o grau de estabilidade de resíduos ricos em matéria orgânica. De acordo com Scaglia *et al.* (2000), entre os vários índices respirométricos baseados no consumo de oxigénio, o índice OUR (*oxygen uptake rate*) é o que apresenta maior sensibilidade.

Porém, a vertente ambiental também ganha peso no que diz respeito ao tema. Assim, a combinação de testes respirométricos com testes fitotóxicos parecem ser a metodologia mais adequada no que diz respeito à avaliação do grau de estabilização das LDA.

3.3. Aplicação do processo de *Fenton* em biossólidos

A utilização do reagente de *Fenton* de modo isolado, combinado ou preliminar a outros tratamentos tem-se mostrado bastante eficaz na redução de carga orgânica e de contaminantes. Este processo é tradicionalmente aplicado no tratamento de efluentes líquidos, sendo a sua prática em sólidos pouco referida. No presente trabalho, pretende-se empregar o processo oxidativo aos biossólidos resultantes do processo de digestão anaeróbia, o que constitui uma abordagem inovadora ainda não abordada na literatura. Na Tabela 3.3 é resumida a informação acerca da aplicação do reagente de *Fenton* em biossólidos, dando destaque às condições operatórias usadas e às alterações observadas nas características do resíduo após aplicação do tratamento.

De um modo geral, é possível verificar que os estudos realizados nesta área são escassos e relativamente recentes, abrangendo lamas de diferentes origens e, por isso, com diferentes características. Nos estudos referenciados, o processo de *Fenton* nem sempre é aplicado isoladamente, mas sim aplicado como um pré-tratamento ou surge combinado com outros métodos.

Tabela 3.3: Condições operatórias e principais alterações observadas na aplicação do reagente de *Fenton* em biossólidos.

| Referência | Resíduos | Caracterização do resíduo | Condições operatórias | Características do composto final |
|-------------------------------|----------------------------------|---|--|--|
| Neyens <i>et al.</i> , 2003 | Lamas de ETAR. | TS=6% VS=55% TS $\rho=1,048$ kg/L | [H ₂ O ₂] =25 g/kg TS [Fe ²⁺] =1,67 g/kg TS pH=3 T _R =60-90 min Agitação=250 rpm T=T _{amb} P=P _{amb} | Redução de sólidos superior a 20%. |
| Erden e Filibeli, 2010 | Lamas de ETAR. | TS=1,8% VS=54,44% TS SS=13500 (mg/L) VSS=9500 (mg/L) | [H ₂ O ₂] =60 g/kg TS [Fe ²⁺] =0,067 g/g PH=3 t _R =1 h Catalisador: FeSO ₄ Agitação=100 rpm T=T _{amb} P=P _{amb} | O resíduo foi neutralizado com Ca(OH) ₂ e submetido ao processo de <i>Fenton</i> e posteriormente ao processo de DA. O composto final apresenta: Remoção de TS: 28,2%; Remoção de VS: 26,8%; Remoção de SS: 39,6%; Remoção de VSS: 46,3%. |
| Hu <i>et al.</i> , 2010 | Lamas de suinicultura e aviário. | Compostos tóxicos: Anilinas =1,91 mg/kg TS Orto-nitroanilinas=90,8 mg/kg TS | [H ₂ O ₂] =9,8 mol/kg TS [Fe ²⁺] =0,062 mol/kg TS pH=3,5 L/S=1,77 t _R =6 h T=T _{amb} | Remoção de compostos tóxicos: Anilinas=100%; Orto-nitroanilinas=98,5%. |
| Beneduci <i>et al.</i> (2012) | Resíduos alimentares | TOC=58,86% C/N=31 | t _R = 6 h P = 0,01 bar Catalisador: 6% (w/w) Fe ²⁺ -DTPA pH=5 A presença de microrganismos aeróbios constitui uma fonte endógena de produção de H ₂ O ₂ . | Obteve-se um composto castanho-escuro, seco, com uma razão C/N=12 e com uma redução de C _{org} de 20%. Observou-se também um elevado grau de decomposição oxidativa em compostos de baixo peso molecular. |

TS-total solids; VS-volatile solids; SS- suspended solids; VSS- volatile suspended solids; TOC-total organic carbon; [H₂O₂]- Concentração de H₂O₂; [Fe²⁺]- Concentração de Fe²⁺; t_R- Tempo de residência; P- Pressão; T- Temperatura; C_{org}- Carbono orgânico; DTPA- Ácido dietilenotriaminopentacético; ρ - Densidade.

De acordo com Neyens *et al.* (2003), o processo de *Fenton* atinge condições ótimas, através da adição de 25 g de H₂O₂/kg TS, na presença de 1,67 g de Fe²⁺/kg TS, a pH 3, e a temperatura e pressão ambiente, contribuir para uma redução de 20% de sólidos nas lamas e melhorando a qualidade do composto final.

No estudo de Erden e Filibeli (2010) foi avaliado o efeito do processo de *Fenton* como pré-tratamento no processo de digestão anaeróbia, considerando a redução de sólidos no composto final e a produção de metano durante o processo de DA. O estudo indicou que realizando o processo de *Fenton* nas condições mencionadas na Tabela 3.3 e submetendo o resíduo posteriormente ao processo de DA existe efetivamente uma redução de sólidos e uma

maior produção de metano. No entanto, as reduções foram avaliadas após a aplicação dos dois processos, não permitindo avaliar as alterações alcançadas apenas pelo processo de *Fenton*.

No estudo realizado por Hu *et al.* (2010) aplicou-se o processo oxidativo em fase semissólida em lamas de suinicultura e aviário para remover compostos tóxicos. A razão L/S é um parâmetro importante pois permite que as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 sejam relativamente elevadas, aumentando a disponibilidade dos radicais hidroxilos para reagir com os substratos orgânicos. Com este estudo inferiu-se que através de uma concentração de H_2O_2 de 9,8 mol/kg TS, uma concentração de Fe^{2+} de 0,062 mol/kg TS, a um pH de 3 e recorrendo a uma razão L/S de 1,77 foi possível remover 100% de anilinas e 98,5% de orto-nitroanilinas, apresentando-se como um método bastante eficiente na remoção de compostos tóxicos orgânicos.

O estudo realizado por Beneduci *et al.* (2012) pretendia avaliar o efeito da adição de catalisadores de ferro no processo de compostagem. Verificou-se que durante o processo fermentativo existe a produção endógena de H_2O_2 através de microrganismos, que combinado com Fe^{2+} pode promover a reação de *Fenton*. Da análise concluiu-se que de facto o processo de compostagem combinado com o processo de *Fenton*, contribui de forma positiva para a redução de carbono orgânico, que no estudo referido atingiu 20%.

Com base nos diferentes trabalhos analisados, a aplicação do reagente de *Fenton* em fase semissólida indicada por Hu *et al.* (2010), mostra-se uma metodologia interessante na medida em que contribui para a homogeneidade do meio reacional e promove o contacto entre reagentes.

4. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Para realizar os diversos testes experimentais é importante garantir a homogeneidade da amostra de LDA. Na verdade, como as LDA são provenientes da unidade TMB, apresentam um elevado grau de heterogeneidade, sendo mesmo possível observar a olho nu pequenas partículas de vidro, plástico, alumínio, etc. Desta forma, removeram-se alguns destes materiais manualmente de modo a promover a homogeneidade da amostra. Os testes de caracterização foram realizados pelo menos em triplicado.

4.1. Humidade

A determinação da humidade da amostra de LDA envolveu a secagem do vidro de relógio, numa estufa a 105 °C, durante 1 h. De seguida, colocou-se 5 g da amostra fresca no vidro de relógio previamente pesado. O conjunto (amostra e vidro de relógio) foi colocado numa estufa a 105 °C durante a noite até que toda a água evaporasse (peso constante).

A percentagem de humidade presente na amostra é dada pela Eq.(4.1).

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

(4.1)

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

4.2. Sólidos voláteis

Para a determinação dos sólidos voláteis (VS) colocaram-se 1,5 g de amostra, previamente seca a 105 °C num cadinho de massa conhecida, previamente calcinado. Este conjunto (cadinho e amostra seca) foi colocado numa mufla a 550 °C, até se obter massa

constante, sendo depois de arrefecido durante 1 h, novamente pesado. A diferença de massas obtida corresponde à fração de sólidos que volatilizou, Eq.(4.2).

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

onde VS é a fração de sólidos voláteis (% TS); $m_{amostra\ 105\ ^\circ C}$ é a massa de amostra seca a 105 °C (g); $m_{amostra\ 550\ ^\circ C}$ é a massa de amostra seca a 550 °C (g).

4.3. Conteúdo elementar de metais pesados

A determinação de metais pesados (*Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Fe*) presentes na amostra teve por base uma digestão ácida para a dissolução dos metais, e posterior quantificação por FAAS (*Flame atomic absorption spectrometry*) de acordo com o método 3050B da EPA.

A digestão ácida envolveu 0,5 g da amostra (base seca) num copo, ao qual foram adicionados 7,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 30 mL de ácido clorídrico (HCl concentrado). Tapou-se esta mistura com um vidro de relógio e submeteu-se a 95 °C, durante 1 h, para promover a digestão. No final deixou-se arrefecer a mistura e filtrou-se. O filtrado foi diluído com água destilada em balões de 100 mL, e analisado por FAAS.

4.4. Azoto Kjeldahl total

Este teste foi realizado recorrendo ao equipamento *DKL Fully Automatic Digestion Units*, o qual requer 3 fases: digestão, destilação e titulação.

1. Na fase de digestão, pesou-se 0,5 g de amostra e colocou-se num tubo de digestão juntamente com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e uma pastilha de catalisador Kjeldahl. Foi realizado um branco seguindo o mesmo procedimento mas sem a adição de amostra. Os tubos foram colocados no digestor termostaticado onde posteriormente foi inserido o sistema de exaustão de fumos. Para iniciar a digestão o sistema foi submetido a uma temperatura de 420 °C, tendo-se terminado quando as amostras apresentaram um aspeto transparente e se verificou o aparecimento de fumos brancos.

A duração da digestão pode variar entre 1 e várias horas, dependendo da complexidade da amostra.

2. Terminado o processo de digestão os tubos foram arrefecidos até à temperatura ambiente e submetidos à fase de destilação. Nesta fase, o tubo foi colocado na unidade de destilação e o destilado recolhido.
3. Por fim, foi realizada uma titulação para quantificar o azoto presente na amostra e no branco. Foram colocadas 20 mL de H₃BO₃ em excesso (que contém vermelho de metilo e verde de bromocresol) no destilado e adicionou-se ácido clorídrico na mistura até ao ponto de viragem (mudança de cor verde para cinzento).

Para determinar o TKN presente na amostra recorreu-se à Eq.(4.3).

$$TKN \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{V_{amostra} - V_{branco}}{m_{amostra}} \times 14,01 \times 1000 \times C_{HCl} \quad (4.3)$$

onde, V_{amostra} e V_{branco} são os volumes de titulantes gastos na titulação da amostra e do branco, respetivamente; m_{amostra} é a massa de amostra usada; 14,01×1000 corresponde à massa molar do azoto (mg/mol) C_{HCl} é a concentração de titulante HCl (M).

4.5. Fitotoxicidade

A classificação da amostra face ao nível de fitotoxicidade teve por base o método de germinação descrito por Trautmann e Krasny (1997). Neste âmbito, foi necessário preparar um extrato aquoso numa razão L/S=10, que se traduziu na adição de 10 g de amostra (base seca) a 100 mL de água destilada. Esta suspensão foi agitada à temperatura ambiente e submetida a centrifugação durante 20 min. O sobrenadante obtido foi filtrado antes de ser utilizado nos testes de germinação. Assim, colocou-se um papel de filtro em cada caixa de *petri* os quais foram humedecidos com 5 mL do extrato preparado. Este parâmetro foi determinado com 5 réplicas. Nos ensaios de controlo o procedimento foi semelhante, mas em vez de extrato, utilizaram-se 5 mL de água destilada. Em cada caixa de *petri* foram colocadas 10 sementes de *Lepidium satium* uniformemente distribuídas. As caixas foram fechadas e colocadas durante 48 h numa estufa a 27 °C, em ambiente escuro. Após este tempo registou-se o número de sementes

germinadas (N_{SG}) em cada caixa, bem como o comprimento das raízes das sementes que germinaram (L_R) com o auxílio de um paquímetro.

O índice de germinação conjuga os parâmetros RSG e RRG de acordo com a seguinte equação:

$$GI (\%) = \frac{RSG (\%) \times RRG (\%)}{100} \quad (4.4)$$

onde GI é o índice de germinação; RSG é a percentagem relativa de germinação de sementes; RRG é a percentagem relativa do comprimento das raízes.

As percentagens relativas são calculadas através das Eqs.(4.5) e (4.6).

$$RSG (\%) = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$RRG (\%) = \frac{L_{R,T}}{L_{R,B}} \times 100 \quad (4.6)$$

onde $N_{SG,T}$ é a média aritmética do número de sementes germinadas em cada extrato (tratamento); $N_{SG,B}$ a média aritmética do número de sementes germinadas no branco (água destilada); $L_{R,T}$ é o comprimento médio das raízes no extrato aquoso; $L_{R,B}$ é o comprimento médio das raízes no branco de controlo.

A classificação dos índices de germinação tem por base os valores indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Classificação da fitotoxicidade com base nos índices de germinação obtidos com *Lepidium sativum* (adaptado de (Trautmann e Krasny, 1997))

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

4.6. pH e condutividade elétrica

O pH e a condutividade elétrica foram determinados recorrendo ao equipamento *Multi-parameter analyser Consort (C863)*, em extratos aquosos obtidos numa razão L/S=10, e previamente filtrados.

4.7. Sólidos dissolvidos totais

Para a determinação dos sólidos totais dissolvidos (TDS) recorreu-se a extratos aquosos obtidos na razão L/S=10. Após filtração colocaram-se 5 mL de extrato em cadinhos e registou-se o peso do conjunto. Posteriormente, evaporou-se o líquido numa estufa a 105 °C, e registou-se novamente o peso.

A percentagem de sólidos dissolvidos totais (TDS) presentes na amostra é dada pela Eq.(4.7).

$$TDS (g/L) = \frac{m_{\text{cadinho+extrato,105 }^\circ\text{C}} - m_{\text{cadinho}}}{V} \times 100 \quad (4.7)$$

onde TDS corresponde aos sólidos dissolvidos totais (g/L); $m_{\text{cadinho+extrato, 105 }^\circ\text{C}}$ é a massa de cadinho calcinado com a amostra seca a 105 °C (g); m_{cadinho} é a massa do cadinho calcinado (g); V é o volume de extrato (mL).

4.8. Capacidade de retenção de água

Para a determinação da capacidade de retenção de água da amostra (WHC), recorreu-se a frascos de plásticos com uma abertura na base e onde foram introduzidas quatro redes sobrepostas com dois tamanhos de malha diferentes, sendo este conjunto, previamente pesado. Sobre as redes foi colocada uma amostra com cerca de 2 cm de altura, procedendo-se a nova pesagem.

De seguida, colocaram-se os frascos abertos com as amostras sobre um tabuleiro com água, durante a noite para favorecer o processo de capilaridade. Após este período de tempo,

os copos foram retirados do tabuleiro, tapados e colocados sobre uma rede de modo a drenar a água em excesso, durante 24 h.

Ao fim de 24 h, com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, retirou-se parte da água que se acumulou à superfície do conjunto e procede-se a nova pesagem. A capacidade de retenção de água da amostra é dada pela Eq.(4.8):

$$WHC (\%) = \frac{m_{saturada} - m_{amostra\ seca}}{m_{saturada}} \times 100 \quad (4.8)$$

4.9. Massa volúmica *bulk*

Para a determinação da massa volúmica da amostra num leito, ρ_b , foi utilizada uma proveta de plástico, onde se colocou uma determinada quantidade de amostra, pesando-se de seguida. No enchimento da proveta tentou-se que a amostra ficasse uniformemente distribuída.

Desta forma, a massa volúmica da amostra, foi calculada pela Eq.(4.9):

$$\rho_b \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{\text{massa de amostra na proveta}}{\text{volume ocupado pela amostra na proveta}} \quad (4.9)$$

4.10. Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra foi determinada por peneiração, colocando 129,4 g da amostra previamente seca a 70 °C durante 24 h no topo do conjunto de peneiros, ordenados em série por ordem decrescente de malha, de modo a determinar a fração de amostra que fica retida em cada peneiro.

A gama de malhas utilizada foi: 5,66; 4,76; 3,36; 2,38; 1,68; 1,41; 1; 0,841 mm.

4.11. Análise elementar de C, H, N, S

A análise elementar de C, H, N, S presentes no resíduo foi realizada através do equipamento EA 1108 CHNS-O – Fisons.

4.12. Carência química de oxigênio

A carência química de oxigênio (CQO) foi determinada utilizando como oxidante o dicromato de potássio na gama de 500 a 10000 mg O₂/L. Inicialmente, preparou-se um extrato aquoso da amostra (L/S=20), colocando 10 g de amostra em suspensão com 200 mL de água destilada, que foi agitada durante 10 min e que permaneceu em repouso durante 15 min. Em tubos apropriados, foram adicionados 1,2 mL de solução de dicromato de potássio, 2,8 mL de solução ácida de hidrogenoftalato de potássio e 1 mL do extrato preparado. Cada tubo foi fechado e colocado num *Thermoreactor CR3000* a 150 °C, durante 2 h e após a digestão foi arrefecido até à temperatura ambiente, cerca de 1 h. No final, a leitura dos valores de CQO foi realizada num *Photometer MPM 3000*, num comprimento de onda de 605 nm.

4.13. Carbono orgânico total

O carbono orgânico total foi determinados recorrendo ao equipamento SSM 5000A - *Shimadzu*, em amostras sólidas através da diferença entre carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC). Para a quantificação do carbono total a amostra é submetida a um processo de combustão libertando dióxido de carbono que é detetado por infravermelhos. Para a quantificação do carbono inorgânico, a amostra é acidificada convertendo todo o carbono inorgânico em dióxido de carbono que é também detetado por infravermelhos. Deste modo:

$$TOC (\%TS) = TC(\%TS) - IC(\%TS) \quad (4.10)$$

4.14. Testes respirométricos com base no consumo de oxigênio

Para efetuar a medição da estabilidade da matéria orgânica presente na amostra em análise recorreu-se à instalação desenvolvida por Paulino (2013). A instalação consiste num conjunto de reatores de igual volume (1,8 L) representados esquematicamente na Fig. 4.1:

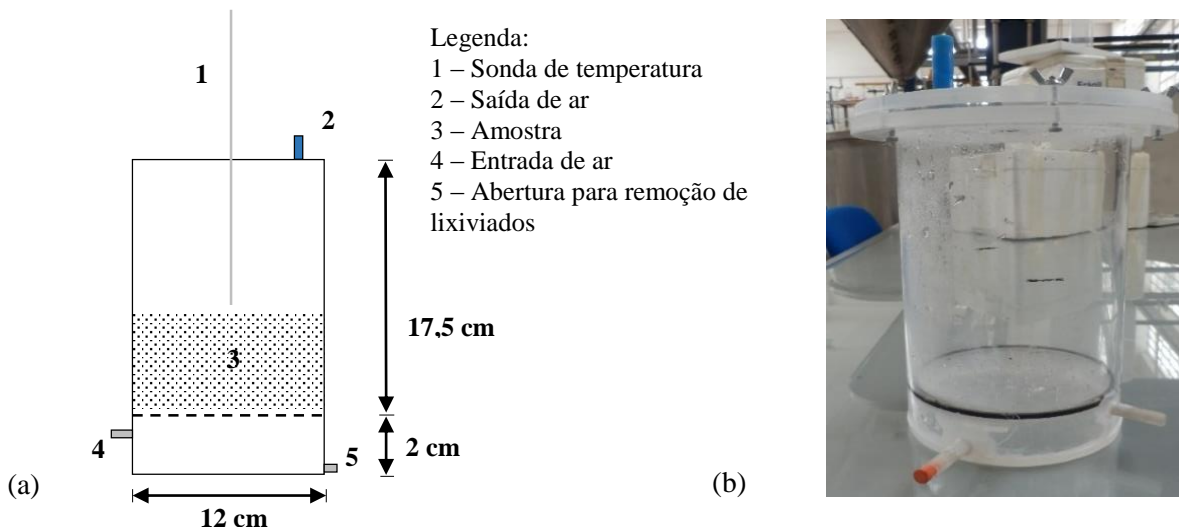


Fig. 4.1: (a) Representação esquemática; (b) Fotografia do reator utilizado para determinação dos índices respirométricos (Paulino, 2013).

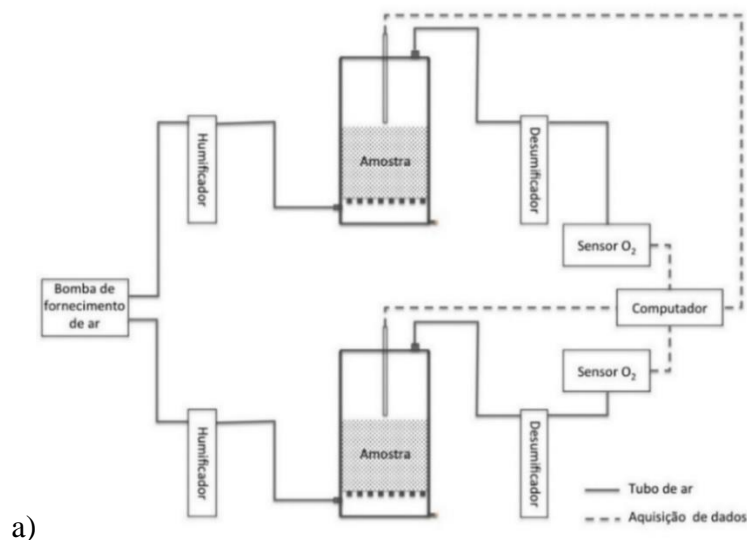
A alimentação de ar é feita na base do reator que atravessa uma placa perfurada para uma distribuição uniforme do ar.

No topo do reator existe uma saída de ar, assim como uma sonda de temperatura que permite a sua monitorização durante o ensaio. Os reatores são colocados num banho térmico de 45 °C, de modo a garantir uma temperatura de 37 °C no interior dos mesmos.

O ar foi fornecido ao sistema por intermédio de uma bomba de aquário, com um caudal de aproximadamente 20 mL/min.

De forma a garantir que o ar se encontra saturado à entrada do reator e que ocorre condensação do vapor de água antes da medição de oxigénio, foi introduzido um humidificador antes do reator e um condensador depois.

Na Fig. 4.2 a) encontra-se esquematizado o *layout* da instalação utilizada para a realização dos ensaios.



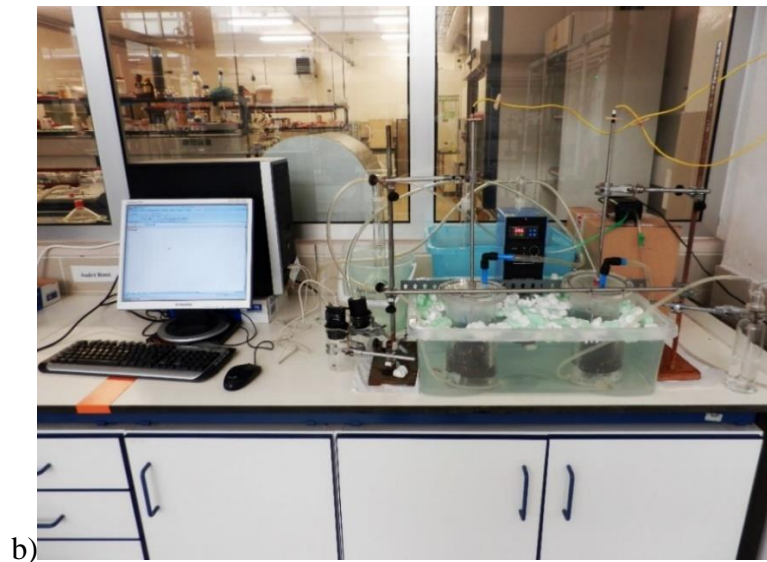


Fig. 4.2: a) Representação esquemática e b) imagem do equipamento experimental para os ensaios respirométricos (Paulino, 2013).

Este teste teve uma duração de aproximadamente 3 dias, em que a temperatura e a concentração de oxigénio foram monitorizados em intervalos de 10 e 15 min, respetivamente.

Para a monitorização da temperatura recorreu-se a um termopar do tipo K (Bresimar Automação) (gama de temperatura: 0 - 1000 °C; exatidão: 0,1 °C) e foi registada pelo *software Virtual HMI CSMSTRSX, Redlion*. Para a monitorização da concentração de oxigénio recorreu-se a sensores de oxigénio *XLS1047* (gama de concentrações: 0 - 100% oxigénio; exatidão: 0,01%) e pelo *software XLlogger*, introduzido na corrente de saída do sistema.

Antes de se realizar o ensaio, verificou-se se o teor de humidade na amostra seria o adequado e adicionou-se um agente *bulking* para evitar o empacotamento da amostra, de modo a permitir o arejamento.

Para avaliar o grau de estabilidade do resíduo foi determinada a taxa de oxigénio consumido por parte dos microrganismos, através do parâmetro OUR, Eq.(4.11) (Gea *et al.*, 2004):

$$OUR \text{ (g O}_2 \text{ kg VS}^{-1}\text{h}^{-1}\text{)} = \frac{F(O_2 \text{ in} - O_2 \text{ out})}{M \times 100} \times \frac{P \times 32 \times 60}{R \times T \times TS \times VS} \quad (4.11)$$

onde OUR é a taxa de oxigénio consumido (g O₂ kgVS⁻¹ h⁻¹); F é o caudal de ar de entrada no reator (L min⁻¹); M é a massa total de resíduo no reator (kg); P é a pressão atmosférica (atm); 32 é a massa molar do O₂ (g mol⁻¹); 60 é o fator de conversão de minutos para horas; R é a constante dos gases perfeitos (L atm mol⁻¹ K⁻¹); T é a temperatura (K); O_{2 in} é a percentagem de oxigénio no ar à entrada do reator (% , mol O₂ mol⁻¹); O_{2 out} é a percentagem de oxigénio no ar

à saída do reator (% mol O₂ mol⁻¹); TS são os sólidos totais (%); SV são os sólidos voláteis (% TS).

4.15. Método de estabilização química

O tratamento de estabilização químico desenvolvido neste trabalho teve por base as referencias bibliográficas indicadas no Capítulo 3 (secção 3.3). Assim, recorreu-se à metodologia sugerida por Hu *et al.* (2010) e aplicaram-se as condições operatórias referidas por Neyens *et al.* (2003) por se tratar do único estudo em que o processo é aplicado de forma isolada. Deste modo, o processo de oxidação química foi aplicado em fase semissólida (L/S=5) com uma concentração de H₂O₂ de 25 g/kg TS e uma concentração de Fe²⁺ de 1,67 g/kg TS em meio ácido (pH 3) à pressão e temperatura ambiente. O pH pretendido foi alcançado por meio de uma solução de ácido sulfúrico (1,5 M).

A avaliação da eficiência do processo consiste na quantificação de CO₂ libertado durante a reação de oxidação da matéria orgânica. Esta quantificação é feita por intermédio de uma solução de NaOH (0,5 M) que ao reagir com o gás forma carbonatos de sódio e água como indica a reação (4.12):



Posteriormente, foi adicionada uma solução de BaCl₂ (0,7 M) - metade do volume de NaOH inicial – para fazer precipitar os carbonatos formados, sob a forma de BaCO₃, como é apresentado na Eq.(4.13):



Depois, adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína e titularam-se as soluções com HCl (0,5 M) até viragem do indicador, de modo a calcular o NaOH que não reagiu.

Uma vez registado o volume de HCl utilizado na titulação, o CO₂ produzido na reação foi quantificado por meio da Eq.(4.14):

$$CO_2 \cdot C_{amostra} (mg) = \left(\frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH\ real}}{1000} - \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl\ real}}{1000} \right) \frac{1}{2} \cdot 12000 \quad (4.14)$$

onde $\text{CO}_2 \cdot C_{\text{amostra}}$ é a massa de carbono libertado na forma de CO_2 (mg); V_{NaOH} é o volume de solução de NaOH colocada inicialmente nos lavadores de gases; $C_{\text{NaOH real}}$ é a concentração da solução NaOH (mol/L); V_{HCl} é o volume de solução de HCl utilizada na titulação (mL); $C_{\text{HCl real}}$ é a concentração da solução HCl (mol/L); 1000 é o fator de conversão de mililitro para litro; $\frac{1}{2}$ é a correção estequiométrica de acordo com a Eq.(4.12); 12000 é o peso molecular do carbono (mg/mol).

No presente trabalho foram desenvolvidas duas metodologias para a aplicação do tratamento de estabilização no resíduo que consequentemente permitissem avaliar os seus desempenhos, sendo elas: metodologia em sistema *batch* e em sistema *semi-batch*.

- **Sistema *batch***

O sistema *batch* consistiu num frasco hermeticamente fechado com capacidade de 1 L, onde foram colocados no seu interior dois frascos: um com uma pequena quantidade de amostra e outro com uma quantidade específica de NaOH, Fig. 4.1. Esta disposição permite que o CO_2 libertado reaja com o NaOH, possibilitando a sua quantificação, de acordo com o procedimento descrito anteriormente.



Fig. 4.3: Configuração experimental para o tratamento em sistema *batch*.

- **Sistema *semi-batch***

Nesta metodologia utilizou-se um balão de fundo redondo com uma capacidade de 0,5 L, com três entradas distintas, onde a amostra foi colocada e agitada magneticamente. Uma das

entradas do reator estava ligada através de um tubo a dois lavadores-de-gases em série que continham a solução de NaOH. Este aparato experimental permite que os gases libertados na reação borbulhem nas soluções, promovendo a reação entre o CO₂ e o NaOH. A configuração experimental usada para o tratamento de estabilização química encontra-se na secção 5.2.2 no Capítulo 5.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes à caracterização das lamas de digestão anaeróbia e ao seu método de estabilização por via química. Com esta análise pretende-se averiguar se a metodologia de *Fenton* é apropriada para o tratamento de lamas, de modo a obter um produto de características adequadas à prática agrícola, nomeadamente como corretivo de solos.

Assim, este capítulo encontra-se organizado em duas secções: a caracterização das LDA, realizada através da análise de parâmetros físico-químicos e biológicos; e tratamento de estabilização química, onde se procurou desenvolver uma metodologia adequada ao processo e respetiva otimização das condições operatórias.

5.1. Caracterização das lamas de digestão anaeróbia

As LDA provenientes da digestão anaeróbia (DA) de uma unidade de tratamento mecânico-biológico, foram caracterizadas relativamente a diversos parâmetros: físico-químicos e biológicos.

5.1.1. Parâmetros físico-químicos

A caracterização físico-química das LDA engloba uma série de parâmetros como a humidade, sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos totais dissolvidos, capacidade de retenção de água, razão C/N, densidade, pH, condutividade elétrica, carência química de oxigénio, carbono orgânico total e azoto Kjeldahl total. Adicionalmente foi ainda determinado o conteúdo elementar de alguns metais pesados (*Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni*), a análise elementar de *N, C, H, S* e a distribuição granulométrica. Os parâmetros determinados tiveram por base a análise efetuada no Capítulo 3, relativa ao estado da arte.

Na Tabela 5.1 são apresentados os parâmetros físico-químicos determinados, assim como valores reportados na literatura, de modo a estabelecer uma análise comparativa.

Tabela 5.1: Parâmetros físico-químicos das LDA determinados neste estudo e comparados com a literatura.

| Parâmetros | LDA | Massaccesi <i>et al.</i> (2013) | Zhang <i>et al.</i> (2012) |
|------------------------------|--------------|---------------------------------|----------------------------|
| H (%) | 70,3±0,5 | 55,1±0,4 | 47,2±0,6 |
| TS (%) | 29,7±0,5 | 44,9±0,4 | 52,8±0,6 |
| VS (% TS) | 57,3±0,9 | 66,8±1 | 63,5±1,9 |
| TDS (% TS) | 10,7±0,3 | Nd | Nd |
| WHC (%) | 75,4±0,2 | Nd | Nd |
| Razão C/N | 15,0 | 8,3 | 25,0 |
| Densidade <i>bulk</i> (g/mL) | 1,1±0,03 | Nd | Nd |
| pH | 8,4±0,001 | 6,4±0,01 | 6,4±0,01 |
| EC (mS/cm) | 8,4±0,01 | 3,7±0,03 | Nd |
| CQO (mg O ₂ /L) | 2199,0±11,7 | Nd | Nd |
| TOC (% TS) | 27,5±0,50 | 13,6±0,2 | 34,8±1,1 |
| TKN (% TS) | 1,8±0,11 | 1,57±0,2 | 1,39±0,08 |
| Análise Elementar (% TS) | | | |
| <i>N</i> | 2,0 | Nd | 1,3 ± 0,1 |
| <i>C</i> | 29,7 | Nd | 33,0 ± 1,0 |
| <i>H</i> | 3,8 | Nd | 4,8 ± 0,3 |
| <i>S</i> | <LD | Nd | 0,3 ± 0,04 |
| Metais pesados (mg/kg) | | | |
| <i>Pb</i> | 101,2±2,5 | 21,1-34,1 | 162,0±10,0 |
| <i>Cu</i> | 109,6±1,2 | 32,9-58,2 | 107,0±10,0 |
| <i>Zn</i> | 351,9±33,3 | 63,4-147,3 | 259,0±4,0 |
| <i>Cd</i> | 3,1±2,3 | <0,005 | 1,5±0,4 |
| <i>Cr</i> | 26,5±1,3 | <0,05-24,9 | 263,0±11,0 |
| <i>Ni</i> | 22,7±3,0 | <0,05 | 97,0±2,9 |
| <i>Fe</i> | 7811,3±104,7 | Nd | Nd |

nd- não determinado

A humidade pode variar de acordo com o processo de desidratação que é aplicado na estação de TMB. Neste caso, após o processo de DA, as lamas foram desidratadas com recurso a centrifugação. Este parâmetro permite determinar a quantidade de sólidos totais (TS=100-H (%)). O valor de humidade obtido neste estudo foi de 70% e os sólidos totais de 30%.

Os sólidos voláteis permitem estimar a quantidade de matéria orgânica que constitui a amostra. No presente caso a amostra apresenta 57,3% TS, o que corresponde a um teor ligeiramente abaixo do indicado por Zhang *et al.* (2012). No entanto, este valor depende da eficiência do processo de digestão anaeróbia, que ao ser elevada conduz a uma maior redução de matéria orgânica.

Os sólidos totais dissolvidos correspondem à quantidade de matéria orgânica e/ou inorgânica com capacidade de se dissolver num líquido e o valor obtido para este parâmetro foi de 10,7% TS, aproximando-se do valor de 13,2% TS obtido por Zhu *et al.* (2014).

A capacidade de retenção da água (WHC) é também um aspeto a ter em conta, designadamente nos testes de respirometria, para proporcionar as condições ideais à atividade microbiana, no que diz respeito à humidade. Neste caso, o valor obtido foi de 75% o que pode ser vantajoso para aplicações agrícolas.

A razão C/N permite avaliar o balanço nutricional entre os dois elementos (carbono e azoto). O carbono constitui a fonte de energia para os microrganismos, enquanto o azoto é essencial para o seu desenvolvimento, designadamente ao nível da síntese de proteínas. A matéria orgânica com razões de C/N baixas permite o crescimento dos microrganismos e a decomposição do substrato orgânico. No entanto, o excesso de azoto pode gerar amónia, que ao volatilizar pode provocar odores desagradáveis. Razões de C/N elevadas indicam que há uma insuficiência de azoto que impede o crescimento microbiano. Assim, se um composto for aplicado no solo nestas condições, força os microrganismos a consumirem o azoto que se encontra no solo, reduzindo a quantidade disponível para as plantas. O valor obtido, C/N=15, encontra-se dentro dos mencionados na literatura, que se situam na gama de 8,3 a 25.

A massa volúmica *bulk*, ρ_b , corresponde à massa de amostra necessária para preencher um determinado volume. Neste estudo, o valor obtido foi de 1,1 g/mL, aproximando-se do valor 1 g/mL referido por Zhu *et al.* (2014).

Após o processo de digestão anaeróbia as lamas geralmente apresentam um pH alcalino. Esta propriedade foi determinada com recurso a uma suspensão com uma razão líquido-sólido igual a 10, onde se obteve o valor de 8,4, confirmando a alcalinidade das lamas consideradas neste trabalho. Este valor encontra-se próximo do valor 8,3 indicado por Makádi *et al.* (2012).

A EC permite avaliar, de forma indireta, a quantidade de sais dissolvidos a partir das LDA. Neste estudo foi determinada por intermédio de uma suspensão com uma razão L/S=10. Obteve-se experimentalmente o valor de 8,4 mS/cm, apresentando-se dentro da gama de valores indicada na literatura de 3,65 mS/cm segundo Massaccesi *et al.* (2013), e de 12,32 mS/cm de acordo com Zhu *et al.* (2014).

O CQO relaciona-se de modo indireto com a concentração de matéria orgânica presente no extrato líquido. No entanto, não permite distinguir a matéria orgânica biologicamente disponível à ação microbiana da não biodegradável, traduzindo-se pela quantidade total de oxigénio necessária para mineralizar o material orgânico em CO₂ e água. O valor de 2199 mg O₂/L mostra que as LDA são ricas em material orgânico quando comparadas com a caracterização realizada por Cabbai *et al.* (2013), cujo valor obtido foi de 1624 mg O₂/L.

O TOC indica a concentração de carbono orgânico presente nas lamas. O valor obtido de 27,5% TS para este parâmetro encontra-se dentro da gama mencionada pela literatura que se encontra entre 13,6 e 34,8% TS.

O TKN permite avaliar a quantidade de azoto orgânico e amoniacal presente na amostra. É importante não confundir este parâmetro com valor de azoto total que inclui também o azoto que se apresenta sob a forma de nitratos e nitritos. O valor obtido foi 1,8% TS, valor este que se encontra próximo dos reportados pela literatura de 1,4 e 1,6% TS.

A caracterização química compreendeu também a análise elementar, que permitiu quantificar elementos como *C*, *N*, *H* e *S* presentes na amostra. Os valores obtidos foram de 2,0% de *N*, 29,7% de *C* e 3,8% de *H*. Os resultados encontram-se em conformidade, próximos dos reportados na literatura, ou seja, 1,3% de *N*, 33,0% de *C* e 4,8% de *H*. A quantidade do elemento *S* estava abaixo do limite de deteção, indicando que a amostra poderá não apresentar quantidades significativas deste elemento, indo de encontro ao mencionado na literatura.

A avaliação da concentração de metais pesados constitui um aspeto importante no âmbito da ecotoxicidade, nomeadamente no que diz respeito à contaminação dos solos. A concentração de poluentes determina que certos resíduos sejam considerados perigosos (tóxicos), requerendo tratamento. As quantidades de metais pesados foram medidas após digestão ácida, tendo-se obtido 101,2 mg/kg de *Pb*, 26,5 mg/kg de *Cr* e 22,7 mg/kg de *Ni*. Estes resultados vão de encontro com os obtidos na literatura que se situam nas seguintes gamas: 21,12-162 mg/kg de *Pb*, 0,05-263 mg/kg de *Cr* e 0,05-97 mg/kg de *Ni*. Todavia, os restantes elementos tóxicos apresentam valores substancialmente mais elevados do que os encontrados na literatura, sendo eles 109,6 mg/kg de *Cu*, 351,9 mg/kg de *Zn* e 3,1 mg/kg de *Cd*.

A quantidade de Fe presente na amostra é de 7811 mg/kg. Apesar de este metal não ser habitualmente contemplado na literatura, considerou-se uma variável fundamental neste estudo, designadamente na aplicação do processo de estabilização química como forma de tratamento das lamas. De facto, a oxidação através do reagente de *Fenton* consiste na adição de peróxido de hidrogénio e de sais de ferro para a formação de radicais hidroxilos, de acordo com a Eq.(2.5) e, desta forma, o elevado valor obtido para este parâmetro permite admitir que para o futuro tratamento a aplicar não será necessária a adição de ferro, uma vez que este constitui um dos elementos maioritários na amostra. Contudo, é importante salientar que a sua presença em aplicações agrícolas não é problemática, uma vez que se trata de um elemento natural do solo.

Distribuição Granulométrica

A caracterização físico-química das lamas contemplou também a distribuição granulométrica do resíduo. Este parâmetro é importante para a velocidade de degradação do substrato orgânico no processo de compostagem (Valente *et al.*, 2009). A velocidade de degradação será mais elevada se o material possuir partículas de dimensões mais reduzidas, devido à elevada área de contacto que apresenta.

A Fig. 5.1 apresenta a distribuição granulométrica das partículas das lamas de digestão anaeróbia obtida por um conjunto de peneiros com malhas de 0,841, 1, 1,41, 1,68, 2,38, 3,36, 4,76 e 5,66 mm.

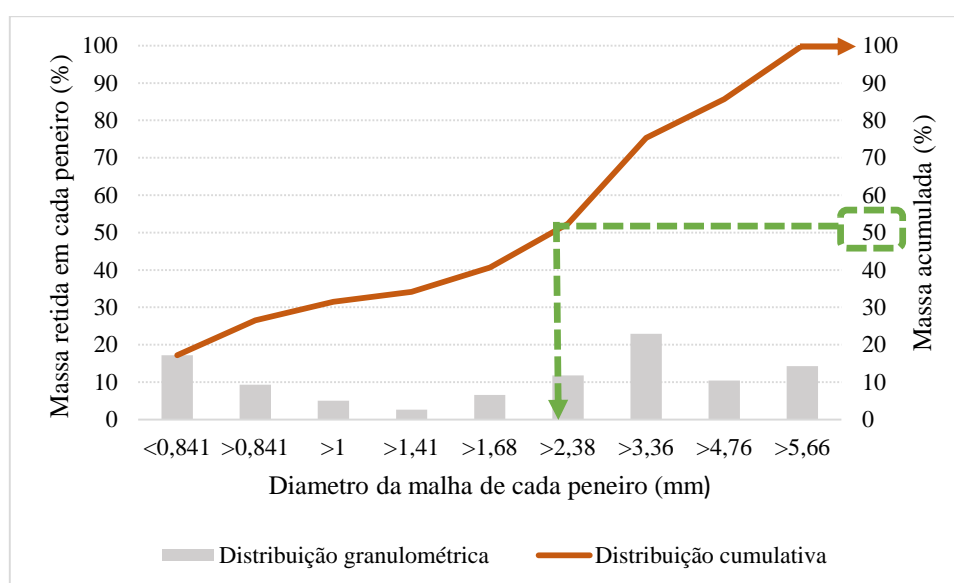


Fig. 5.1: Distribuição granulométrica e cumulativa das lamas de digestão anaeróbia.

A granulometria permite avaliar a distribuição, em percentagem, das diversas dimensões das partículas que constituem a amostra. Da Fig. 5.1 verifica-se que as lamas são constituídas maioritariamente por partículas de diâmetro 3,36 mm (~23%). A curva de distribuição cumulativa permite determinar o parâmetro d_{50} através da mediana da distribuição. Este parâmetro corresponde ao diâmetro médio das partículas, que de acordo com a figura se encontra no intervalo de 2,38 e 3,36 mm.

5.1.2. Parâmetros biológicos

A caracterização biológica das lamas envolveu a análise de índices de germinação (IG) e índices respirométricos.

Recorreu-se ao IG para avaliar, de forma indireta, o nível de fitotoxicidade da amostra. A fitotoxicidade advém da presença de substâncias que inibem o crescimento das plantas, tais como metais pesados, sais, ou outros compostos tóxicos contidos nas lamas de digestão anaeróbia. O valor obtido experimentalmente foi de $37,4 \pm 4,73\%$, semelhante ao reportado pela literatura que se encontra entre 35,7 e os 53,1% (Massaccesi *et al.*, 2013). A Fig. 5.2 ilustra os resultados obtidos num ensaio branco e num extrato de LDA.

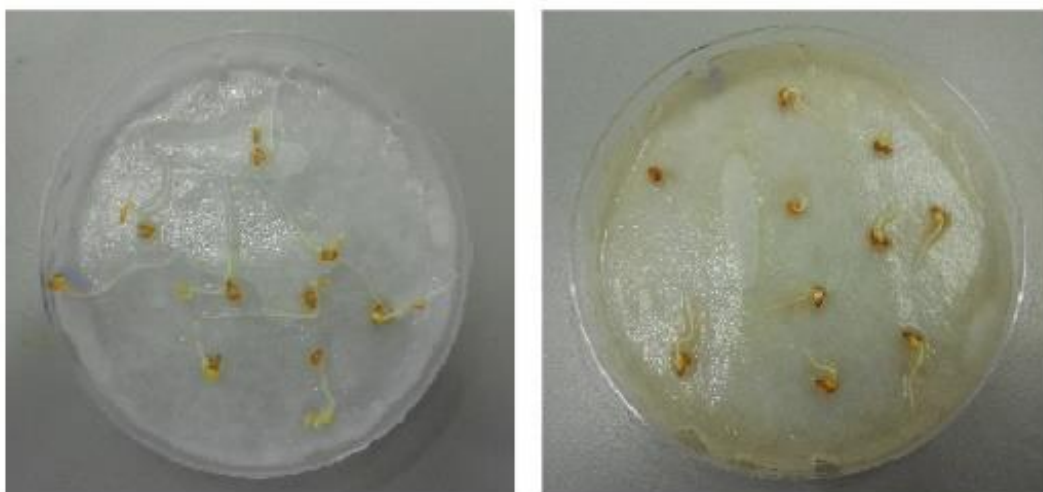


Fig. 5.2: Réplica de um branco de controlo (figura à esquerda), e de um extrato de LDA (figura à direita) num teste de germinação com *Lepidium sativum*, após 48 h de incubação.

Recorrendo à Tabela 4.1, concluiu-se que as LDA originam extratos aquosos muito fitotóxicos, uma vez que o índice de germinação se encontra abaixo de 40%. Contudo, a avaliação por meio de testes germinativos não permite identificar as causas que estão na origem da fitotoxicidade. Neste sentido, conclui-se apenas que sem tratamento prévio, as lamas não devem ser aplicadas como corretivo de solos.

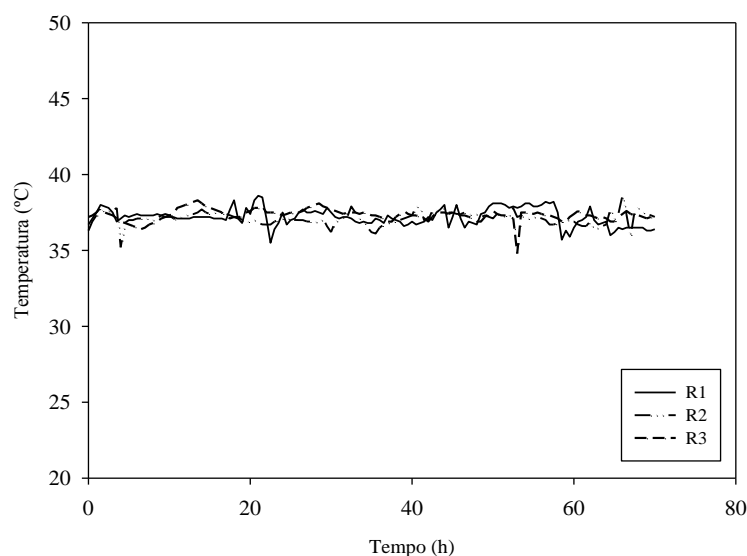
A caracterização biológica também contemplou a avaliação dos índices respirométricos de modo a avaliar a estabilidade do resíduo. Os ensaios respirométricos foram realizados sob condições controladas e indicadas na Tabela 5.2 de modo a promover a proliferação dos microrganismos.

Tabela 5.2: Condições experimentais nos ensaios respirométricos com base no consumo de oxigénio.

| Condições experimentais | Ensaio | | |
|---|--------|-------|-------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Massa de amostra (g) | 277,7 | 269,4 | 105,2 |
| Concentração de O ₂ à entrada do reator (%) | 19,0 | 18,1 | 19,1 |
| Caudal de ar médio (mL ^l min ⁻¹) | 23,5 | 25,8 | 29,3 |
| VS (%) | 57,3 | 57,3 | 57,3 |

Os ensaios respirométricos foram realizados em triplicado (R1, R2 e R3) em condições de operação muito semelhantes. Contudo, no ensaio R3 a massa de LDA foi inferior face aos restantes ensaios devido à escassez de amostra. Importa também referir que algumas das condições mencionadas na Tabela 5.2 podem ter sofrido ligeiras alterações ao longo do ensaio, uma vez que se trata de um teste longo (65 h), impossibilitando uma monitorização contínua de todos os parâmetros.

Nas Fig. 5.3, 5.4 e 5.5 são apresentados os perfis de temperatura, oxigénio e OUR resultantes destes ensaios.

**Fig. 5.3:** Perfis de temperatura no interior dos reatores, nos ensaios R1, R2 e R3.

Avaliando os perfis de temperatura (Fig. 5.3) é possível verificar que a temperatura pretendida de 37 °C é mantida aproximadamente constante ao longo do tempo, verificando-se reprodutibilidade nos resultados obtidos para R1, R2 e R3 (37 °C ± 1).

A Fig. 5.4 permite observar que ocorre uma redução gradual da concentração de oxigénio à saída dos reatores, devido à atividade microbiana que consome O₂ para a degradação do substrato orgânico. Deve notar-se que a concentração esteve sempre acima de 10 %, e como tal, as condições aeróbias no interior do reator estiveram garantidas.

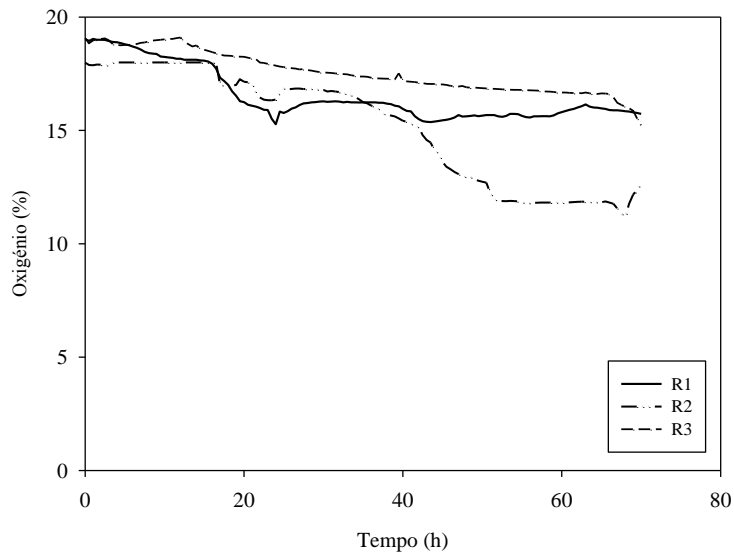


Fig. 5.4: Perfis de oxigênio à saída dos reatores, nos ensaios R1, R2 e R3.

Com base nos perfis de oxigênio e temperatura recolhidos *on-line* durante o ensaio é possível determinar perfis de índices de respiração dinâmica (OUR), recorrendo à Eq.(4.11), os quais se encontram representados na Fig. 5.5.

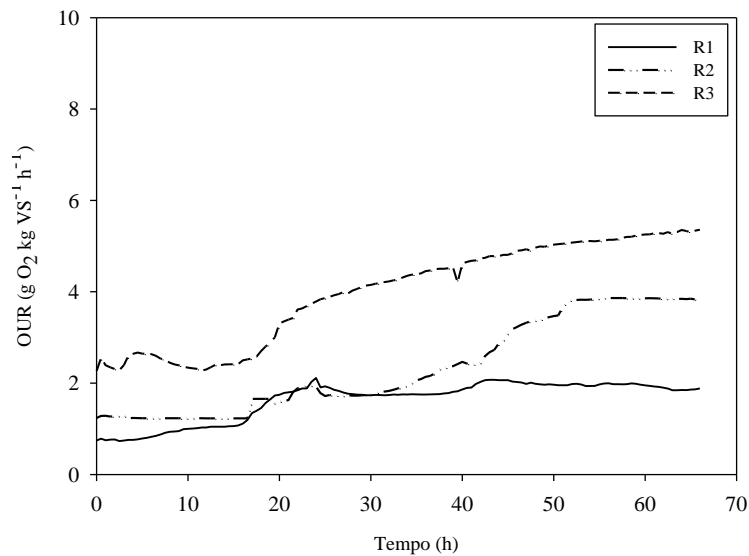


Fig. 5.5: Perfis de OUR, nos ensaios R1, R2 e R3.

Analisando os perfis de OUR, que permitem avaliar o consumo de oxigênio ao longo do tempo, verifica-se que para R1, R2 e R3 há um aumento gradual deste parâmetro. Este aumento traduz o consumo de O₂ por parte dos microrganismos para a degradação da matéria orgânica.

Segundo a investigação levada a cabo por Ponsá *et al.* (2010) que pretendeu estabelecer índices respirométricos para medir a estabilidade de diversos materiais orgânicos, o perfil de OUR típico obtido para ensaios respirométricos encontram-se na Fig. 5.6.

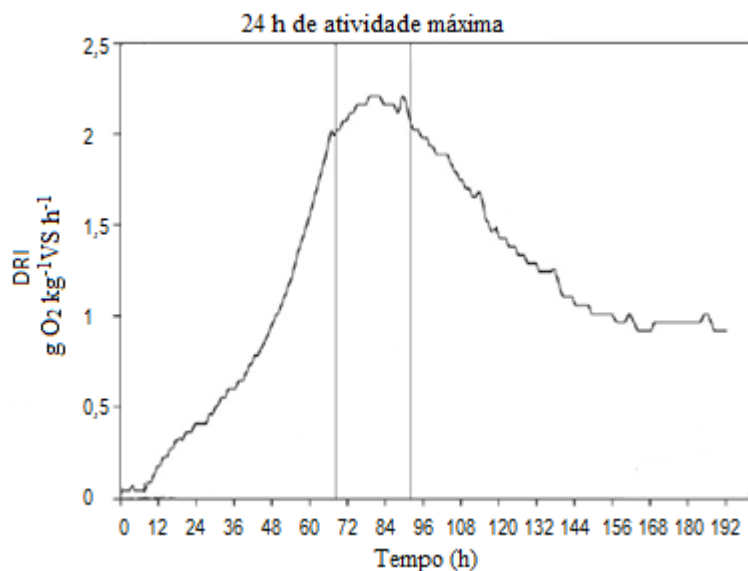


Fig. 5.6: Curva típica para a evolução de OUR (adaptado de Ponsá *et al.*, 2010).

Da figura é possível observar a existência de um máximo que corresponde ao período de atividade microbiana mais intensa. Este máximo permite identificar duas fases ao longo do ensaio, onde se observa um aumento acentuado do perfil de OUR e na outra se verifica imediatamente o decréscimo deste parâmetro com tendência a tornar-se constante. O aumento da curva indica que existe bastante matéria orgânica no resíduo e que, por consequência, os microrganismos necessitam de consumir elevadas quantidades de O₂ para a degradarem. Após o período de maior atividade microbiana, verifica-se uma queda da taxa de consumo de oxigénio, o que significa que a quantidade de substrato orgânico existente no resíduo é cada vez menor, condicionando o desenvolvimento dos microrganismos.

No presente estudo, a ausência de um máximo nos perfis de OUR obtidos laboratorialmente pode relacionar-se com o tempo de duração do ensaio (65 h), que poderá ter sido reduzido para o efeito. Contudo, constata-se que a taxa de consumo de O₂ atingiu um patamar e, portanto, é expectável que ao estender-se o período de monitorização se observe uma redução na taxa de consumo de oxigénio, indicativa que a matéria orgânica disponível já é limitante.

Os limites de estabilidade sugeridos por Barrena *et al.* (2011) são apresentados na Fig. 5.7 e permitem classificar a estabilidade de resíduos como: altamente biodegradáveis, moderadamente biodegradáveis ou baixa biodegradabilidade. O conceito de estabilidade está diretamente relacionado com a biodegradabilidade do resíduo. Um resíduo estabilizado, apresenta baixa biodegradabilidade, enquanto um resíduo instável apresenta elevada biodegradabilidade.

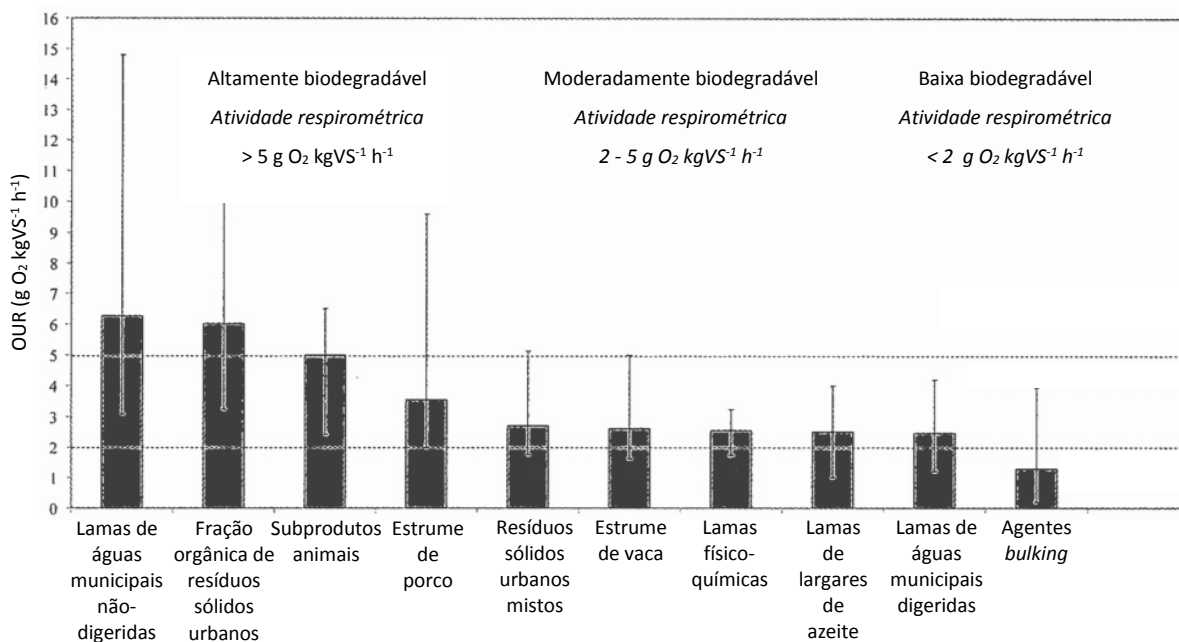


Fig. 5.7: Limites de estabilidade respirométricos indicados na literatura (adaptado de Barrena *et al.*, 2011).

A literatura indica que os índices respirométricos devem ser analisados com base no máximo obtido dos perfis de OUR, pois referem-se ao período de maior atividade. O índice OUR_{max} é um bom indicador da estabilidade biológica do resíduo. No entanto, recorrer apenas a um valor pode introduzir alguma incerteza na análise. Desta forma, foram determinados os índices OUR_{max} , OUR_{1h} e OUR_{24h} para avaliar o grau de estabilidade das LDA, cujos resultados se encontram apresentados na Tabela 5.3. O valor de OUR_{max} indica o valor máximo de OUR obtido em todo o ensaio, enquanto os índices OUR_{1h} e OUR_{24h} indicam o valor médio de OUR para o período 1h e 24h de maior atividade, respetivamente.

Tabela 5.3: Índices respirométricos obtidos nos ensaios realizados à LDA, utilizando os reatores R1, R2 e R3.

| Índice | Ensaios | | | Média±desvio padrão |
|---|---------|------|------|---------------------|
| | R1 | R2 | R3 | |
| OUR _{max} (g O ₂ kgVS ⁻¹ h ⁻¹) | 2,11 | 4,10 | 5,36 | 3,86±1,64 |
| OUR _{1h} (g O ₂ kgVS ⁻¹ h ⁻¹) | 2,02 | 4,01 | 5,33 | 3,79±1,67 |
| OUR _{24h} (g O ₂ kgVS ⁻¹ h ⁻¹) | 1,62 | 3,74 | 5,09 | 3,48±1,75 |

Confrontando os valores médios determinados para os índices respirométricos indicados na tabela acima com os limites estabelecidos na Fig. 5.7, verifica-se que estes se encontram entre 2 e 5 g O₂ kgVS⁻¹ h⁻¹, pelo que o material é classificado como sendo moderadamente biodegradável. A classificação atribuída indica que o resíduo apresenta-se parcialmente estabilizado, o que vai de encontro ao esperado uma vez que parte da matéria orgânica facilmente degradável foi estabilizada previamente através do processo de digestão anaeróbia.

5.2. Tratamento de estabilização química

O estudo envolveu três fases: tratamento em fase semissólida em sistema *batch*; tratamento em fase semissólida, em sistema *semi-batch*; e otimização das condições de operação em sistema *semi-batch* através da variação da concentração de H₂O₂.

Tradicionalmente, o reagente de *Fenton* é aplicado no tratamento de efluentes líquidos, onde a avaliação da eficiência do processo, normalmente é efetuada com recurso a ensaios de biodegradabilidade que permitem estimar a capacidade de degradação da matéria orgânica presente no efluente. A aplicação deste tratamento em biossólidos constitui uma abordagem não convencional e, por isso, de carácter inovador, onde as técnicas analíticas normalmente aplicadas para a avaliação da biodegradabilidade, necessitam de adaptações. Deste modo, para alcançar uma forma expedita e representativa de avaliar a eficiência das diferentes metodologias desenvolvidas, recorreu-se à quantificação de dióxido de carbono proveniente da oxidação da matéria orgânica, através da sua captura por meio de soluções de hidróxido de sódio. A captura química ocorre quando o CO₂ reage com as soluções formando espécies carbonadas.

As metodologias utilizadas para o tratamento foram desenvolvidas ao longo deste trabalho e sofreram consecutivas modificações de forma a contornar as dificuldades que foram surgindo.

De acordo com o estado da arte apresentado no Capítulo 3, a aplicabilidade do reagente de *Fenton* em biossólidos foi ainda pouco explorado. No entanto, a primeira tentativa consistiu numa pesquisa de carácter exploratório onde se aplicou diretamente no resíduo, os reagentes - sais de ferro e peróxido de hidrogénio - recorrendo à metodologia do sistema *batch*, descrita na secção 4.15 do Capítulo 4. A Fig. 5.8. mostra o aspeto final da amostra inserida na configuração experimental apresentada na Fig. 4.3.



Fig. 5.8: Lama de digestão anaeróbia após tratamento em fase sólida.

No final do ensaio o material apresenta-se parcialmente oxidado, observando-se a olho nu manchas alaranjadas, resultantes da oxidação. Esta análise indica que a aplicação do tratamento diretamente em sólidos apresenta uma série de limitações, nomeadamente a dificuldade de agitação resultando na heterogeneidade do meio. A agitação é essencial para promover a homogeneidade da reação e permitir que todo o resíduo contacte com os reagentes, uniformemente. Desta forma, abandonou-se o procedimento utilizado na fase sólida e avançou-se para a alternativa indicada na secção 5.2.1.

5.2.1. Tratamento em fase semissólida em condições *batch*

A metodologia agora analisada baseia-se na proposta de Hu *et al.* (2010) que consiste na aplicação do processo de *Fenton* em fase semissólida. À suspensão foi adicionado ácido para atingir o meio ácido (pH=3) onde posteriormente foi adicionado H₂O₂ a uma concentração de 25 g/kg TS. Segundo a análise ao conteúdo elementar de metais realizada ao resíduo durante a fase de caracterização (secção 5.1), verificou-se que este já contém Fe suficiente na sua constituição, sendo eventualmente desnecessária a adição deste elemento para o tratamento.

Para melhor compreender o comportamento da reação envolvida no processo, foi realizado um teste preliminar para a avaliação do tempo de reação, que consistiu na determinação de CO₂ libertado de hora em hora ao longo de 8 h. Estas determinações foram realizadas em paralelo para garantir que a reação ocorre em sistema fechado e nas condições experimentais indicadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Condições experimentais para a avaliação do tempo de reação e quantidade de CO₂ libertado no tratamento de estabilização química em fase semissólida.

| Condições experimentais | |
|---|---|
| Massa de resíduo | 5 g (base seca) |
| Temperatura | T _{amb} |
| L/S | 5 |
| Concentração de H ₂ O ₂ | 25 g H ₂ O ₂ /kg TS |
| pH | 3 |
| CO ₂ libertado médio | 5,4±0,75 mg C-CO ₂ /g C _{org} |

Os resultados da produção de CO₂ ao longo do tempo encontram-se indicados na Fig. 5.9. Uma vez que as determinações foram realizadas paralelamente, o tempo de reação corresponderá ao tempo para o qual a produção de CO₂ permanece constante, indicando que a reação de oxidação da matéria orgânica cessou.

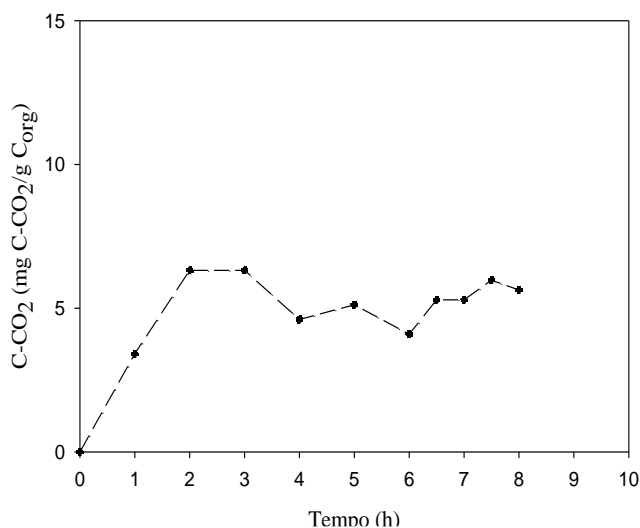


Fig. 5.9: Produção de CO₂ ao longo do tempo de reação para tratamento em fase semissólida.

De acordo com a literatura a reação de *Fenton* ocorre rapidamente. Da análise ao tempo de reação, observa-se que no final de 2 h, o CO₂ é praticamente todo absorvido e a partir deste ponto, esse valor tende a permanecer constante, com um valor médio de 5,4 mg C-CO₂/g C_{org}.

Assim, desta análise foi possível inferir que 2 h seriam suficientes para se determinar a quantidade de gás proveniente da oxidação da matéria orgânica, essencial para avaliar a eficiência do processo. No final do ensaio, o resíduo apresentou o aspeto exibido na Fig. 5.10.

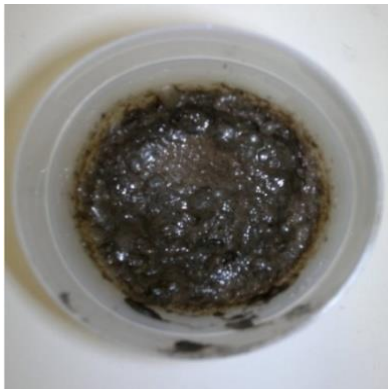


Fig. 5.10: Lama de digestão anaeróbia após tratamento em fase semissólida.

Analisando a Fig. 5.10 é possível observar a existência de bolhas de gás dispersas na amostra no final do tratamento. As bolhas resultam de CO_2 produzido durante o processo de oxidação da matéria orgânica e outros gases provenientes de reações paralelas. Tal facto pode contribuir para erros de resultados, uma vez que corresponde a CO_2 produzido, mas que não foi contabilizado na quantificação, uma vez que ficou retido na amostra.

Desta forma, o passo seguinte consistiu em introduzir agitação no sistema para homogeneizar a amostra e favorecer a reação para o tratamento, resultando deste modo a segunda metodologia apresentada na secção 5.2.2.

5.2.2. Tratamento em fase semissólida em condições *semi-batch*

As várias limitações associadas ao sistema *batch* contribuíram para o desenvolvimento de uma nova estratégia experimental. Deste modo, foi introduzida agitação no sistema, para promover a reação e a homogeneidade da amostra. O novo método de quantificação de CO_2 utilizado nesta metodologia, onde o gás libertado borbulha nas soluções de NaOH, também constitui uma vantagem para a análise da eficiência do tratamento, uma vez que aumenta a superfície de contacto entre o gás e o líquido, reduzindo simultaneamente o tempo requerido para a quantificação do CO_2 . Na Fig. 5.11 está representado o *layout* da instalação desenvolvida.

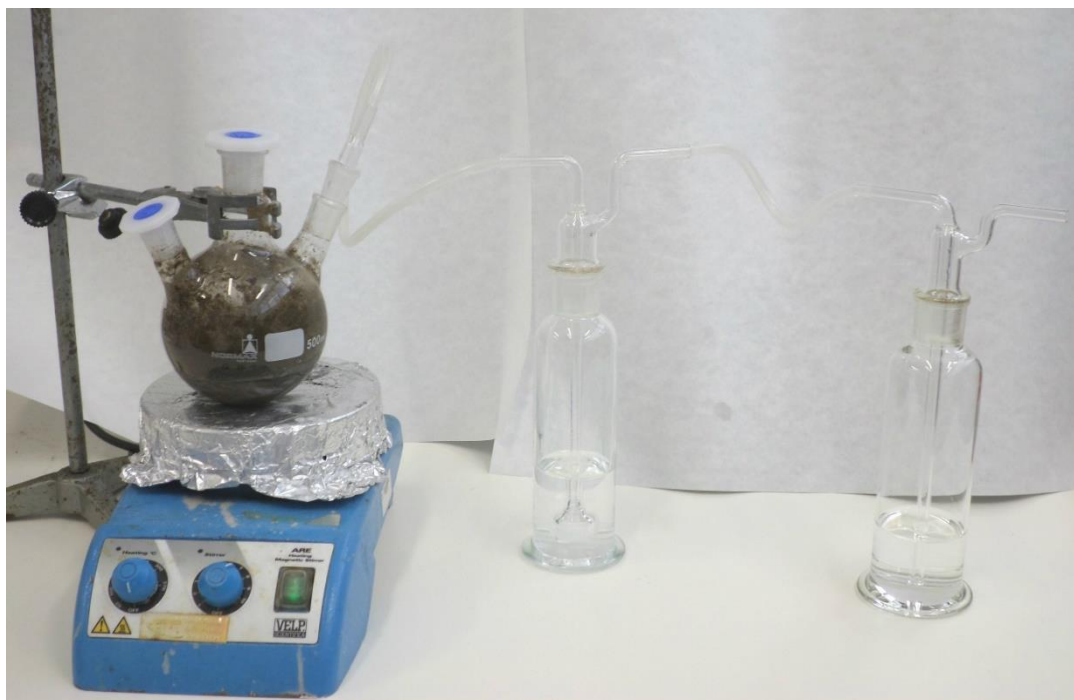


Fig. 5.11: Aparato experimental para o tratamento de *Fenton* em fase semissólida e quantificação de CO_2 libertado durante a reação.

De forma a averiguar a fiabilidade da instalação desenvolvida, realizou-se um teste preliminar para estimar o tempo de reação, nas condições experimentais referidas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Condições experimentais para o teste preliminar para avaliação do tempo de reação.

| Condições experimentais | |
|--|------------------------------------|
| Massa de resíduo | 20 g (base seca) |
| Temperatura | T_{amb} |
| L/S | 5 |
| Concentração de H_2O_2 | 25 g H_2O_2 /kg TS |
| pH_i | 3 |

O volume de gás produzido foi medido através de um balão ligado diretamente a uma das entradas do reator, Fig. 5.12. O tempo de reação corresponde ao tempo que o balão demorou a alcançar um volume de gás libertado constante (200 mL). Por fim, o gás retido no balão foi medido por deslocamento de água.

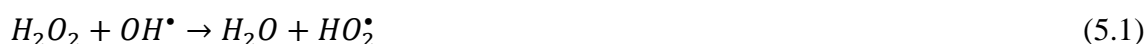


Fig. 5.12: Teste preliminar para a estimativa do tempo de reação e do volume de gás produzido no tratamento *semi-batch* em fase semissólida.

Com este teste concluir-se que a reação é de facto muito rápida, requerendo poucos segundos para libertar o volume máximo de gás. Assim, considerou-se que um tempo de residência de 15 min será suficiente para garantir que a reação ocorra por completo.

É importante referir que o volume de gás libertado pode não corresponder apenas ao volume de CO₂ proveniente da oxidação do substrato orgânico. O gás pode ter outras origens, nomeadamente na decomposição do peróxido de hidrogénio, bem como H₂ resultante da adição de ácido sulfúrico que pode reagir com metais presentes nas LDA.

Na reação de *Fenton*, Eq.(2.3), resultam radicais hidroxilos, que podem reagir com H₂O₂. Assim, parte do H₂O₂ pode ser consumido, Eq. (5.1) e (5.2), ocorrendo a libertação de O₂ (Buda *et al.*, 2003):



O oxigénio que é libertado nestas reações pode contribuir para o volume de gás produzido durante o processo de tratamento.

Por outro lado, a adição de ácido sulfúrico que é feita para alcançar o ambiente ácido pretendido, também poderá contribuir para a formação de gases. Esta substância reage com a maioria dos metais, formando hidrogénio e sulfato do metal correspondente. A equação que se segue, (5.3), usa como exemplo o Fe, e traduz a reação típica para a maioria dos metais:



Em suma, o gás que é libertado durante o tratamento pode ser uma mistura de CO₂, O₂, H₂ ou outros gases. O facto de se desconhecer a composição química exata do resíduo impossibilita saber ao certo que gases são libertados e quais as suas proporções. Contudo, isto não representa um problema, uma vez que apenas o CO₂ reagirá com as soluções de NaOH utilizadas na instalação onde se processa a reação de *Fenton* (Fig. 5.9).

Uma vez estimado o tempo de reação, realizou-se outro teste, para avaliar a fiabilidade do método, nas condições experimentais referidas na Tabela 5.6, relativamente ao gás produzido que passa através das soluções de NaOH. De facto, é importante garantir que todo o CO₂ libertado é absorvido nos lavadores.

Tabela 5.6: Condições experimentais e quantidades de CO₂ libertado no tratamento em fase semissólida em sistema *semi-batch*.

| Condições experimentais | |
|---|---|
| Massa de resíduo | 20 g (base seca) |
| Temperatura | T _{amb} |
| L/S | 5 |
| Concentração de H ₂ O ₂ | 25 g H ₂ O ₂ /kg TS |
| pH _i | 3 |
| Número de lavadores | 2 |
| CO ₂ libertado | 20,3 mg C-CO ₂ /g C _{org} |

O teste realizado demonstra que foram contabilizadas aproximadamente 20,3 mg C-CO₂/g C_{org}. Este resultado permite inferir que o sistema *semi-batch* conduz a melhores resultados face aos alcançados no sistema *batch*. Ainda assim, para avaliar a eficiência de absorção de CO₂, determinou-se a quantidade absorvida em cada lavador, cujos valores se indicam na Fig. 5.14.

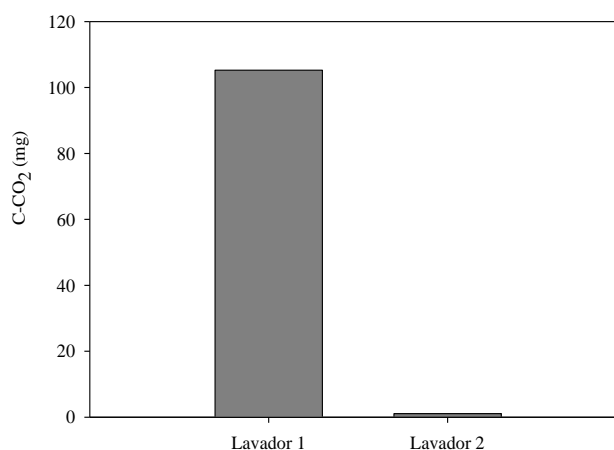


Fig. 5.13: Quantidade de carbono absorvido sob a forma de CO₂ em cada lavador em sistema *semi-batch*.

Da Fig. 5.13 verifica-se que a maioria do CO₂ libertado durante a oxidação da matéria orgânica é absorvido no primeiro lavador-de-gás (105 mg de C-CO₂), enquanto a quantidade registada no segundo lavador apresenta valores residuais (1 mg de C-CO₂). Estes resultados indicam que recorrer a 2 lavadores-de-gases é suficiente para captar o CO₂ e garantir que este seja absorvido na sua totalidade, evitando perdas para o exterior.

De modo a estabelecer uma análise comparativa entre as metodologias sistema *batch* e sistema *semi-batch* verifica-se que esta última apresenta os melhores resultados. No caso em análise foi possível concluir que o sistema *batch* captou 5,4 mg C-CO₂/g C_{org}, enquanto no sistema *semi-batch* foram absorvidas 20,3 mg C-CO₂/g C_{org}.

Em suma, é possível concluir que a metodologia do sistema *semi-batch* conduz a melhores resultados, traduzindo-se no método mais promissor para avaliar a eficiência do tratamento de estabilização química das LDA.

5.2.3. Otimização das condições de operação

Identificado o sistema *semi-batch* como sendo o mais promissor, nesta secção pretende-se otimizar as condições de operação do processo de estabilização química, relativamente à concentração de peróxido de hidrogénio.

Deve salientar-se que o desempenho do processo de reagente de *Fenton* depende de parâmetros-chaves tais como: pH inicial, concentração de H₂O₂ e de Fe²⁺, relação molar [H₂O₂]/[Fe²⁺], do tempo de reação, temperatura e da quantidade de matéria orgânica inicial. No entanto, neste estudo a otimização teve apenas em conta a concentração de H₂O₂.

Assim, a quantidade de H₂O₂ foi adicionada na gama 5-50 g H₂O₂/kg TS, nas condições experimentais indicadas na Tabela 5.7. Com esta análise pretende-se determinar a concentração de H₂O₂ que permite obter maior eficiência processual, bem como avaliar a sensibilidade do método desenvolvido para estimar o teor de carbono orgânico oxidado quando comparado com métodos convencionais de determinação de TOC e SV.

Tabela 5.7: Condições experimentais no tratamento para o estudo do efeito da concentração do peróxido de hidrogénio em sistema *semi-batch*.

| Condições experimentais | Ensaio | | | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
| Massa de resíduo (g TS) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Temperatura | T _{amb} | T _{amb} | T _{amb} | T _{amb} | T _{amb} | T _{amb} | T _{amb} |
| L/S | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| [H ₂ O ₂] (g H ₂ O ₂ /kg TS) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 35 | 50 |
| pH _i | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Número de lavadores | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| t _R (minutos) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |

T_{amb}-Temperatura ambiente (20 °C); t_R-Tempo de residência; [H₂O₂] - Concentração de peróxido de hidrogénio; pH_i-pH inicial

Os valores obtidos para a quantidade de CO₂ libertado em função da concentração de H₂O₂ durante o processo oxidativo encontram-se na Fig. 5.14.

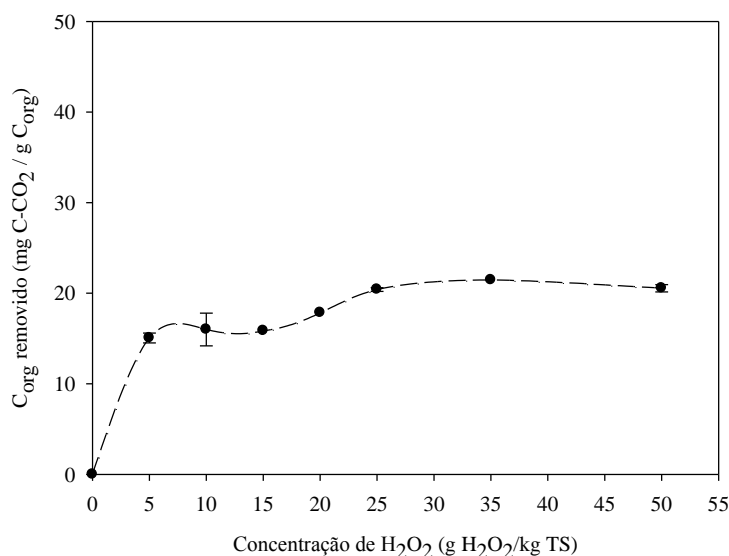


Fig. 5.14: Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na otimização do tratamento de estabilização química em sistema *semi-batch*, através da avaliação do carbono orgânico removido, obtido através do método de determinação de CO₂ libertado.

É possível verificar que a quantidade de CO₂ produzido aumenta em virtude do aumento da concentração de H₂O₂. No entanto, constata-se que com a adição de peróxido de hidrogénio em concentrações superiores a 25 g H₂O₂/kg TS (ensaio E5), atinge-se um patamar na libertação de CO₂, com um valor médio de 20,4 mg C-CO₂/g C_{org}. O patamar indica que para concentrações superiores a este valor não há uma contribuição significativa na mineralização do carbono orgânico.

Para avaliar a eficiência de redução de matéria orgânica através oxidação química recorreu-se a dois métodos:

- *Método 1* – Determinação do TOC no sólido final;
- *Método 2* – Determinação dos VS no sólido final.

As diferentes metodologias indicadas têm como finalidade avaliar o teor de carbono orgânico removido nas LDA após tratamento para as diferentes concentrações de H₂O₂, visando melhores eficiências processuais. Esta análise foi realizada apenas para as condições experimentais referidas nos ensaios E1, E5 e E7.

O *Método 1* permite quantificar diretamente o carbono orgânico presente no resíduo, incluindo as frações biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica. O *Método 2* permite quantificar de forma indireta a matéria orgânica, a qual inclui também elementos como hidrogénio, oxigénio, azoto, etc. De acordo com Petric *et al.* (2009) é possível determinar empiricamente o carbono orgânico através da quantidade de matéria orgânica obtida sob a forma de sólidos voláteis recorrendo à seguinte relação:

$$TOC (\%) = \frac{VS (\%)}{1,8} \quad (5.4)$$

Na Fig. 5.15 a) mostra-se a evolução do carbono orgânico presente no resíduo em função do aumento da concentração de H₂O₂ determinada pelo *Método 1* e 2. A Fig. 5.15 b) indica os valores de eficiência, Eq.(5.5), obtidos para as diferentes concentrações de H₂O₂ estudadas alcançadas pelo *Método 1* e 2, definida como:

$$Ef (\%) = \frac{C_{org,i}(\%) - C_{org,f}(\%)}{C_{org,i}(\%)} \times 100 \quad (5.5)$$

onde C_{org,i} é quantidade de carbono orgânico no sólido inicial (%) e C_{org,f} é quantidade de carbono orgânico no sólido após tratamento (%).

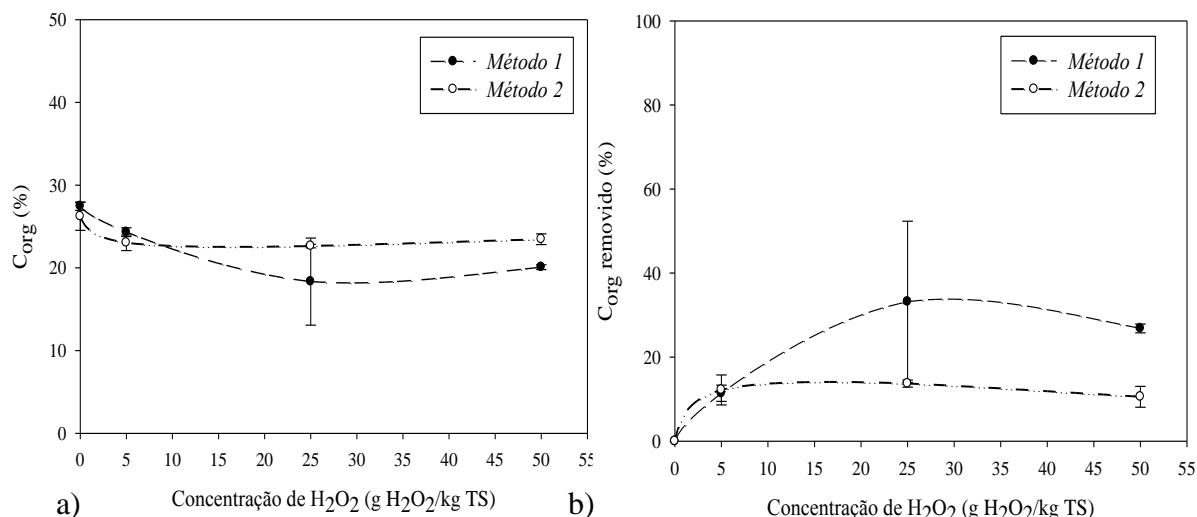


Fig. 5.15: Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na a) evolução de carbono orgânico e b) eficiência de remoção através dos *Métodos 1* e 2.

O *Método 1* prevê os valores de eficiência de remoção de carbono orgânico mais elevados, atingindo um valor máximo de 33,2 % (valor médio) para uma concentração de 25 g H₂O₂/kg TS. Contudo, é de salientar que o elevado valor de desvio padrão associado a este ponto revela incerteza neste resultado. No entanto, verifica-se que a partir deste ponto, um aumento da concentração de H₂O₂ conduz a uma diminuição da eficiência de remoção de carbono orgânico, isto porque concentrações acima das consideradas ótimas ao processo, potenciam o efeito *scavenger*, reduzindo a eficiência do tratamento.

A avaliação do desempenho do processo oxidativo através do *Método 2* indicou uma eficiência de remoção máxima de carbono orgânico de 13,7 % (valor médio) para uma concentração de 25 g H₂O₂/kg TS. Também neste caso se verifica que para concentrações mais elevadas, existe um efeito inibidor da oxidação, responsável pela redução da eficiência do processo.

Para consolidar estes resultados é fundamental realizar experiências adicionais, de modo a eliminar as potenciais fontes de erro. Desde logo, deve ser reanalisado o método de amostragem, uma vez que no final do tratamento químico se obtém uma suspensão cuja fase sólida e líquida tendem a estratificar. Assim, sugere-se que tanto o *Método 1* como o *Método 2* sejam repetidos, mas partindo de uma amostra de sólidos previamente seca.

Em suma, os resultados obtidos através dos dois métodos indicam que a concentração de 25 g H₂O₂/kg TS conduz às maiores eficiências de remoção de carbono orgânico, e que para concentrações superiores os valores de eficiência tendem a diminuir.

6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

Este estudo teve como principais objetivos a caracterização das lamas de digestão anaeróbia (LDA) provenientes de uma unidade de tratamento mecânico-biológico e o desenvolvimento de uma metodologia para a estabilização química das mesmas.

Numa primeira fase deste estudo foi realizada uma caracterização às LDA com base na determinação de diversos parâmetros físico-químicos e biológicos. Assim, foi determinado a humidade, sólidos totais, sólidos voláteis, carbono orgânico total, sólidos dissolvidos totais, capacidade de retenção de água, capacidade de retenção de água, carência química de oxigénio, conteúdo elementar de metais pesados, análise elementar *C*, *H*, *N*, *S*, distribuição granulométrica, índice de germinação e índices respirométricos.

Os resultados obtidos permitiram concluir que as lamas de digestão anaeróbia, após o processo de desidratação, apresentam humidade de 70%, ou seja, 30% de sólidos totais. Com base nos TDS verificou-se que os sólidos presentes no resíduo apresentam valores semelhantes de solubilidade face aos valores obtidos na literatura. A determinação dos VS, cujo valor obtido foi de 47,2% ST permite avaliar a quantidade de matéria orgânica presente no resíduo. Este parâmetro assim como o TOC relaciona-se com o teor de carbono orgânico nas LDA. Os valores obtidos de carbono orgânico pela determinação dos parâmetros SV e TOC foram de 26,2 e 27,5% ST, respetivamente, mostrando-se concordantes entre si. A capacidade de retenção de 75% indica que o resíduo apresenta capacidade para reter água suficiente para proporcionar as condições ideais à atividade biológica nos ensaios respirométricos. Em relação aos resultados obtidos para o conteúdo elementar de metais pesados, verificou-se que elementos tóxicos como *Pb*, *Cr* e *Ni* estão dentro da gama de valores mencionada na literatura, mas que as concentrações de *Cu*, *Zn* e *Cd* apresentam valores substancialmente mais elevados. Em relação à análise elementar verificou-se que o resíduo apresenta 2,0% de *N*, 29,7% de *C*, 3,8% de *H* e quantidades abaixo do limite de deteção de *S*. O elevado valor obtido para a quantidade de Fe permitiu inferir que poderá não ser necessária a adição deste elemento ao tratamento de estabilização química, uma vez que este constitui um dos elementos maioritários na amostra.

No que diz respeito aos parâmetros biológicos, o valor determinado para o índice de germinação (37,4%) abaixo de 40%, obtido por meio de extratos aquosos, permitiu classificar as LDA como um material muito fitotóxico. De acordo com os valores médios obtidos para os índices respirométricos OUR_{max} , OUR_{1h} e OUR_{24h} de 3,86, 3,79 e 3,48, respetivamente, pode-se classificar as LDA como sendo um material moderadamente biodegradável, uma vez que os

valores obtidos nos três ensaios se encontram entre 2 e 5 g O₂ kgVS⁻¹ h⁻¹. Porém, os valores dos índices respirométricos determinados na ausência de um máximo nos perfis de OUR, implica que esta análise ser repetida e consolidada em trabalhos futuros.

No âmbito da estabilização química como método alternativo à compostagem, foram desenvolvidas duas metodologias de tratamento para aplicação do regente de *Fenton*: sistema *batch* e sistema *semi-batch*. Para avaliar a metodologia mais adequada comparou-se a produção de CO₂ obtida em cada sistema em fase semissólida, uma vez que a aplicação do tratamento diretamente no resíduo se mostrou inviável. Desta análise, concluiu-se que o sistema *semi-batch* apresentou resultados bastante promissores e superou as principais dificuldades apresentadas no sistema *batch*. O método de quantificação de CO₂ através da sua absorção em soluções de NaOH, apresentou-se como uma técnica promissora na medida em que permitiu medir de forma expedita o carbono orgânico oxidado durante o processo de estabilização.

Para investigar as condições ótimas de operação, investigou-se o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio através de três metodologias: determinação de CO₂ libertado; e determinação de TOC e VS no sólido final. Os resultados mostraram que as concentrações na vizinhança de 25 g H₂O₂/kg TS conduzem aos resultados mais positivos.

Perspetivas de trabalho futuro

Como perspectivas de trabalho futuro, de modo a responder a algumas questões que ficaram por investigar, propõe-se:

- Consolidar a metodologia de estabilização, designadamente, realizando um estudo mais aprofundado para as condições ótimas de operação de *Fenton* e identificar potenciais variáveis de interesse, para além das estudadas neste trabalho;
- Averiguar se a adição de um catalisador de ferro contribui para o aumento da oxidação da matéria orgânica;
- Elaborar um plano de amostragem para testar adequadamente o sólido tratado por oxidação química. A suspensão deve ser seca a baixas temperaturas (50-60

°C) para evitar perdas de matéria orgânica por volatilização, e o sólido resultante deve ser devidamente homogeneizado;

- Realizar testes respirométricos de modo a avaliar o grau de estabilidade das LDA, antes e após o tratamento de oxidação química;
- Realizar testes de fitotoxicidade após a estabilização química do resíduo, de modo a averiguar se os índices de germinação após o *Fenton* são adequados à prática agrícola;
- Avaliar as alterações químicas observadas nas características das LDA após o tratamento de estabilização química, de modo a averiguar a aplicabilidade do resíduo tratado em práticas agrícolas, nomeadamente como corretivo de solos;
- Realizar um estudo comparativo entre as características das LDA tratadas e com composto obtido pelo processo de compostagem na unidade de TMB, de modo a avaliar as eficiências alcançadas em ambas as metodologias.

7. BIBLIOGRAFIA

- António, D. M. R. (2009). *Estabilização Química de Lamas de Suinicultura com Cal*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), 2014, disponível em <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108&sub3ref=209> acedido em 20 Janeiro de 2014.
- Barrena, R., Gea, T., Ponsá, S., Ruggieri, L., Artola, A., Font, X., Sánchez, A. (2011). Categorizing Raw Organic Material Biodegradability Via Respiration Activity Measurement: A Review. *Compost Science & Utilization*, 19 (2), 105–113.
- Beneduci, A., Costa, I., Chidichimo, G. (2012). Use of Iron (II) Salts and Complexes for the Production of Soil Amendments from Organic Solid Wastes. *International Journal of Chemical Engineering*, 1–9.
- Bhattacharya, M. (2009). *Wastewater Sludge Management Options for Honduras*. Master Thesis in Civil and Environmental Engineering. University of Guelph.
- Buda, F., Ensing, B., Gribnau, M. C. M., Baerends, E. J. (2003). O₂ Evolution in the Fenton Reaction. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 9 (14), 3436–44.
- Bustamante, M. A., Albuquerque, J. A., C, D. F., Restrepo, A., Moral, R., Paredes, C., Bernal, M. P. (2010). Composting of anaerobic digestates for producing added-value materials in agriculture. 14th Ramiran International Conference: Treatment and use of organic residues in agriculture.
- Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E., Goi, D. (2013). BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste Management*, 33 (7), 1626–32.
- Cokgor, E. U., Okutman Tas, D., Zengin, G. E., Insel, G. (2012). Effect of stabilization on biomass activity. *Journal of Biotechnology*, 157 (4), 547–53.

- David, A. C. (2002). *Secagem térmica de lodos de esgoto: determinação da umidade de equilíbrio*. Tese de Mestrado em Engenharia Hidráulica. Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.
- Erden, G. e Filibeli, A. (2010). Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion. *Desalination*, 251, 58–63.
- Gea, T., Barrena, R., Artola, A., Sánchez, A. (2004). Monitoring the biological activity of the composting process: Oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI), and respiratory quotient (RQ). *Biotechnology and Bioengineering*, 88(4), 520–7.
- Gomez, R. B., Lima, F. V., Ferrer, A. S. (2006). The use of respiration indices in the composting process: a review. *Waste Management & Research*, 24 (1), 37-47.
- Guedes, A. M. F. M. (1988). *Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às Águas de Cozimento de Cortiça*. Tese de Mestrado em Engenharia de Processos. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Gujer, W. e Zehnder, A. J. B. (1983) Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 15, 127-167
- Hu, L.F., Feng, H.J., Long, Y.Y., Zheng, Y.G., Fang, C.R., Shen, D.S. (2011). Effect of liquid-to-solid ratio on semi-solid Fenton process in hazardous solid waste detoxication. *Waste Management*, 31 (1), 124–30.
- Hu, L.F., Long, Y.Y., Feng, H.J., Yao, J., Fang, C.R., Shen, D.S. (2010). A New Hazardous Solid Waste Detoxication Method: Semi-solid Fenton Process (SSFP). *Water, Air, & Soil Pollution*, 212(1-4), 3–12.
- Kalamdhad, A. S., Pasha, M., Kazmi, A. A. (2008). Stability evaluation of compost by respiration techniques in a rotary drum composter. *Resources Conservation & Recycling*, 52, 829–834.
- Liu, X., Shi, J., Zhao, Y., Li, Z., Zhang, J. (2012). Experimental Research on Lime Drying Process of Mechanical Dewatered Sludge from a Wastewater Treatment Plant in Beijing. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 335–339.
- Makádi, M., Tomócsik, A., Orosz, V. (2012). Digestate : A New Nutrient Source – Review. In S. Kumar (Ed.), *Biogas* (pp. 295-310). Nyíregyháza: *InTech*.

- Massaccesi, L., Sordi, A., Micale, C., Cucina, M., Zadra, C., Di Maria, F., Gliotti, G. (2013). Chemical characterisation of percolate and digestate during the hybrid solid anaerobic digestion batch process. *Process Biochemistry*, 48 (9), 1361–1367.
- Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De heyder, B. (2003). Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 91-106.
- Nogueira, R. F. P., Trovó, A. G., Renata, M., Silva, A. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova*, 30 (2), 400-408.
- Orzi, V., Cadena, E., D'Imporzano, G., Artola, A., Davoli, E., Crivelli, M., Adani, F. (2010). Potential odour emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: Relationship with process and biological stability parameters. *Bioresource Technology*, 101 (19), 7330-7337.
- Paulino, F. S. (2013). *Estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica: avaliação e tratamento*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra.
- Petric, I., Sestam, A., Sestan, I. (2009). Influence of wheat straw addition on composting of poultry manure. *Process Safety and Environmental Protection* 87, 206-212.
- Pires, O. C. P. (2007). *Sistemas Inteligentes para Monitorização e Controlo de Processos Integrados de Tratamento Biológico de Efluentes*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química e Biológica. Departamento de Engenharia Biológica -Universidade do Minho.
- Pognani, M., D'Imporzano, G., Scaglia, B., Adani, F. (2009). Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farm level: A full-scale plant study. *Process Biochemistry*, 44(8), 817–821.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A. (2010). Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *Journal of Environmental Quality*, 39 (2), 706–12.
- Ramirez, J. H., Duarte, F. M., Martins, F. G., Costa, C. A., Madeira, L. M. (2009). Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal*, 148 (2-3), 394–404.
- Samaras, P., Papadimitriou, C., Haritou, I., Zouboulis, I. (2008). Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 1052–9.

- Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P. L., Adani, F. (2000). Respiration Index Determination: Dynamic and Static Approaches. *Compost Science & Utilization*, 8(2), 90–98.
- Tambone, F., Genevini, P., D’Imporzano, G., Adani, F. (2009). Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresource Technology*, 100(12), 3140–2.
- Tambone, F., Scaglia, B., D’Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., Adani, F. (2010). Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere*, 81(5), 577–83.
- Teglia, C., Tremier, A., Martel, J.L. (2011). Characterization of Solid Digestates: Part 2, Assessment of the Quality and Suitability for Composting of Six Digested Products. *Waste and Biomass Valorization*, 2(2), 113–126.
- Trautmann, N. M., Krasny, M. E. (1997). *Composting in the classroom: Scientific Inquiry for High School Students*. Dubuque, Iowa: Kendall/Hunt Publishing Company.
- Valente, B. S., Xavier, E. G., Morselli, T. B. G. A., Jahnke, D. S., Cabrera, B. R. (2009). Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. *Arch. Zootec*, 58, 59–85.
- Wichuk, K. M., McCartney, D. (2013). Compost stability and maturity evaluation - a literature review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 8(5), 601–620.
- Zhang, Y., Banks, C. J., Heaven, S. (2012). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. *Journal of Environmental Management*, 104, 166–74.
- Zhu, N.M., Qiang-Li, Guo, X.J., Hui-Zhang, Yu-Deng. (2014). Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 18–24.