



Susana Sofia Ventura Santos

# Desenvolvimento de Metodologias de Avaliação da Estabilidade de Matéria Orgânica.

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Susana Sofia Ventura Santos

# Desenvolvimento de Metodologias de Avaliação da Estabilidade de Matéria Orgânica.

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química,  
orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João  
de Quina e apresentada ao Departamento de Engenharia  
Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

**Orientadora:**

Professora Doutora Margarida Maria João de Quina



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Coimbra, Setembro de 2015

*“Nunca desistir!”*

*“A alegria é fruto das conquistas do dia-a-dia...”*

## Agradecimentos

Neste meu longo percurso académico foram várias as pessoas que me deram o seu apoio e às quais estou eternamente grata.

Em primeiro lugar agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Margarida Maria João de Quina pela orientação, incentivo, disponibilidade mesmo fora de horas, paciência, amizade, ajudas, sugestões e vastos conhecimentos transmitidos que me ajudaram muito e permitiram evoluir bastante.

Ao Doutor Rui Martins pela sua simpatia, amizade, sugestões, ajuda e *know-how* transmitidos.

Ao Sr. José Santos pela paciência, simpatia, conhecimentos, ajudas e ideias técnicas para as experiências laboratoriais.

À minha amiga Joana Marques um especial agradecimento por ouvir os meus desabafos, me dar conselhos preciosos, auxiliar sempre que precisei e sobretudo pela amizade.

Agradeço à minha colega e amiga Paula Melero pela sua ajuda, amizade, alegria, disponibilidade, simpatia e apoio que me ajudaram em muito durante o trabalho e me permitiram não desanimar.

Um agradecimento à Laura Cruz, à Aline Arim, à Miryam Monteiro, à Mafalda Cardoso, à Mariana Pires, à Daniela Gomes e à Joana Lopes, por todas as ajudas, pela disponibilidade, pela partilha de experiências e desabafos, pela boa disposição e alegria sem as quais esta passagem não teria sido a mesma.

A todos os professores, colegas e amigos que contribuíram para que concretizasse o meu objetivo.

À D<sup>a</sup> Madalena quero agradecer o trabalho que me ofereceu sempre que precisei.

Por último quero agradecer aos meus pais, manos e avó. Pelo apoio incondicional, por todo o vosso esforço, apesar das dificuldades, pela força de vida, por todo o incentivo, pelos conselhos, por me ouvirem e sobretudo por nunca me deixarem desistir.

A todos muito obrigada por tornarem este percurso possível!



## Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação de metodologias de análise da estabilidade de matéria orgânica em resíduos sólidos.

Os materiais em estudo foram resíduo de figo (RF), antes e após digestão anaeróbia, e resíduo de bagaço de azeitona (BA), antes e após processo de oxidação química de Fenton, sendo testadas e avaliadas diferentes condições de tratamento. Estes materiais foram caracterizados em relação a diversas propriedades e avaliação da estabilidade foi efetuada antes e depois dos resíduos serem submetidos aos processos de estabilização.

Os métodos avaliados para medir a estabilidade foram a respirometria com base no consumo de oxigênio, respirometria com base na libertação de dióxido de carbono e espectroscopia FTIR.

Através dos métodos respirométricos com base no consumo de oxigênio verificou-se que o BA e as lamas de digestão anaeróbia (LDA) eram mais estáveis do que o RF. A respirometria com base na libertação de dióxido de carbono conduziu a resultados concordantes em termos de tendências de estabilização relativas. A respirometria de CO<sub>2</sub> dos resíduos provenientes do processo de estabilização de Fenton mostrou menor estabilidade face ao resíduo inicial, devido ao provável aumento de biodisponibilidade de material inicialmente não acessível.

A espectroscopia de FTIR confirmou alguns resultados obtidos com os testes respirométricos de consumo de oxigênio e de libertação de dióxido de carbono, sobretudo na maior estabilidade das LDA. Para a maioria das amostras provenientes do processo Fenton não houve aumento dos compostos aromáticos, que se correlacionariam com a maior estabilidade dos materiais. Estes resultados são concordantes com os testes respirométricos de produção de dióxido de carbono.

Para medir o grau de maturação, os materiais foram avaliados em termos de fitotoxicidade, tendo-se verificado que o RF é muito fitotóxico e as LDA são moderadamente fitotóxicas tal como o BA. A maioria dos resíduos provenientes do processo Fenton conduziram a índices de germinação mais baixos do que o material inicial (BA).

Globalmente, o tratamento de Fenton aplicado não revelou melhores resultados em termos de estabilização e fitotoxicidade, levando a admitir que será conveniente aplicar um processo de estabilização adicional. No entanto, as metodologias usadas para avaliar o grau de estabilidade e maturidade são adequadas, e devem ser usadas de forma complementar para se obter respostas mais fiáveis.

## **Abstract**

The main objective of this study was the analysis of methodologies to assess the stability of organic matter in solid waste.

The materials studied were fig residue (RF), before and after anaerobic digestion, and olive mill solid waste (BA), before and after the Fenton's chemical oxidation process, being tested and evaluated different treatment conditions. These materials were characterized concerning various properties and the stability evaluation was conducted before and after the waste has undergone stabilization processes.

To that end, different methods were used: respirometric methods based on the oxygen consumption, respirometric methods based on the carbon dioxide release and espetrometric methods based on FTIR.

Through the respirometric methods based on oxygen consumption, it was found that the BA and anaerobic digestion sludge (LDA) were more stable than the RF. The respirometry based on carbon dioxide release led to consistent results in terms of stabilisation trends. The CO<sub>2</sub> respirometry of waste from Fenton's stabilization process showed lower stability compared to the initial residue, which may be caused by the bioavailable material initially not accessible.

FTIR spectroscopy confirmed some of the results obtained with the respirometric tests of oxygen consumption and carbon dioxide release, particularly in the greater stability of LDA. For the majority of samples from the Fenton's process there was no increase in aromatic compounds, which would correlate with greater stability of the materials. Thus, as the carbon dioxide production test indicates, there is less stability.

To measure the degree of maturation, the materials were evaluated in terms of phytotoxicity. It was found that RF is very phytotoxic and LDA are moderately phytotoxic, such as BA. Most wastes from the Fenton's process led to lower germination indices than the starting material (BA).

Globally, the Fenton's treatment applied did not reveal better results in terms of stabilization and phytotoxicity, leading to admit that it is convenient to apply an additional stabilization process. However, the methods used to evaluate the degree of stability and maturity are appropriate and should be used in a complementary way to obtain more reliable answers.



## Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract.....	vi
Índice de Figuras .....	x
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de Acrónimos .....	xiv
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Âmbito e motivação .....	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	2
1.3 Organização do trabalho .....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Métodos de estabilização da matéria orgânica .....	5
2.1.1 Estabilização por via biológica.....	5
2.1.2 Estabilização por via química.....	7
2.2 Metodologias de determinação de estabilidade e grau de maturação .....	9
2.2.1 Testes respirométricos aeróbios em fase sólida.....	11
2.2.1.1 Taxa de consumo de oxigénio .....	11
2.2.1.2 Índice respirométrico estático.....	13
2.2.1.3 Consumo cumulativo de oxigénio .....	13
2.2.1.4 Teste de libertação de CO <sub>2</sub> .....	13
2.2.1.5 Teste de auto-aquecimento .....	14
2.2.2 Atividade enzimática .....	15
2.2.3 Fitotoxicidade.....	15
2.2.4 Métodos baseados em espectroscopia .....	16
2.2.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	16
2.2.4.2 Espectroscopia UV-Vis.....	16
2.2.5 Índice de humificação.....	17
2.2.6 Análise Térmica .....	17
3. ESTADO DA ARTE.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1 Materiais .....	25
4.2 Métodos .....	26
4.2.1 Humidade e sólidos totais .....	26
4.2.2 Sólidos voláteis e carbono orgânico total.....	26
4.2.3 pH e condutividade elétrica.....	27

4.2.4	Capacidade de retenção de água .....	27
4.2.5	Carência química de oxigênio em sólidos.....	27
4.2.6	Fitotoxicidade.....	28
4.2.6.1	Teste da influência dos compostos fenólicos na fitotoxicidade.....	29
4.2.7	Teste respirométrico com base no consumo de O <sub>2</sub> .....	29
4.2.8	Teor de fenóis.....	31
4.2.9	Azoto Kjeldahl total.....	31
4.2.10	Espetroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier.....	32
4.2.11	Estabilização química através do processo de Fenton.....	33
4.2.12	Teste respirométrico com base na liberação de CO <sub>2</sub> .....	35
4.2.13	Determinação do fósforo .....	36
5.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	39
5.1	Caraterização dos materiais .....	39
5.1.1	Resíduo de figo.....	39
5.1.2	Lamas de digestão anaeróbia do resíduo de figo .....	41
5.1.3	Bagaço de azeitona.....	42
5.2	Estabilização do bagaço de azeitona por processo de Fenton.....	43
5.3	Avaliação de estabilidade e grau de maturação dos materiais.....	49
5.3.1	Respirometria com base no consumo de O <sub>2</sub> .....	49
5.3.1.1	Respirometria com base no consumo de O <sub>2</sub> para o resíduo de figo.....	49
5.3.1.2	Respirometria com base no consumo de O <sub>2</sub> para as LDA.....	50
5.3.1.3	Respirometria com base no consumo de O <sub>2</sub> para o bagaço de azeitona.....	51
5.3.1.4	Resumo dos parâmetros respirométricos .....	52
5.3.2	Respirometria com base na liberação de CO <sub>2</sub> .....	53
5.3.3	Fitotoxicidade.....	56
5.3.4	Análise da estabilidade por FTIR.....	58
6.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	61
7.	Bibliografia .....	63
	ANEXO A – Estimativa da quantidade de Fe <sup>2+</sup> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de partida.....	67

## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> – Perfil de temperaturas durante a compostagem (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).	6
<b>Figura 2.2</b> – Etapas do processo de digestão anaeróbia para produzir biogás (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983).	7
<b>Figura 2.3</b> - Metodologias de avaliação da estabilidade e maturidade dos compostos referenciados na literatura (Wichuck e McCartney, 2008; Kalamdhad et al., 2008; Komilis, 2015).	10
<b>Figura 2.4</b> - Curva típica da evolução do índice de respiração OUR (adaptado de Ponsá et al., 2010).	12
<b>Figura 4.1</b> - (a) Esquema de um reator; (b) Reator usado para medir os índices respirométricos (Paulino, 2013).	29
<b>Figura 4.2</b> - Layout da instalação experimental (Paulino, 2013).	30
<b>Figura 4.3</b> - Instalação usada para medir os índices respirométricos.	30
<b>Figura 4.4</b> - Conjunto usado para a determinação do CO <sub>2</sub> libertado (Paulino, 2013).	35
<b>Figura 5.1</b> – Carbono orgânico libertado na forma de CO <sub>2</sub> libertado no processo de oxidação Fenton a) para diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> , b) para diferentes concentrações de Fe <sup>2+</sup> .	44
<b>Figura 5.2</b> – Sólidos voláteis (VS) determinados nos resíduos obtidos após o tratamento com o processo Fenton a) para diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> , b) para diferentes concentrações de Fe <sup>2+</sup> .	45
<b>Figura 5.3</b> – Carência Química de Oxigênio (COD) determinados nos resíduos obtidos após o tratamento com o processo Fenton a) para diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> , b) para diferentes concentrações de Fe <sup>2+</sup> .	46
<b>Figura 5.4</b> – Determinação do teor em fenóis total após os testes de oxidação química para a) diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> , b) para diferentes concentrações de Fe <sup>2+</sup> .	47
<b>Figura 5.5</b> – Importância atribuída às variáveis do modelo.	48
<b>Figura 5.6</b> – Superfície de resposta do C <sub>org-removido</sub> em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> .	48
<b>Figura 5.7</b> – Evolução temporal (a) da temperatura e concentração de oxigênio à saída dos reatores, (b) do perfil de OUR nos ensaios respirométricos para o resíduo RF.	50
<b>Figura 5.8</b> – Evolução temporal (a) da temperatura e concentração de oxigênio à saída dos reatores, (b) do perfil de OUR nos ensaios respirométricos a LDA.	51
<b>Figura 5.9</b> – Evolução (a) da temperatura e consumo de oxigênio, (b) do perfil de OUR nos ensaios respirométricos para o resíduo BA.	52
<b>Figura 5.10</b> - Testes respirométricos com libertação de CO <sub>2</sub> para: a) o resíduo de figo e b) o resíduo de lamas de digestão anaeróbia de figo.	53
<b>Figura 5.11</b> - Libertação de CO <sub>2</sub> do resíduo de bagaço de azeitona (BA) a) antes do tratamento, b) após tratamento nas condições ótimas (25 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / kg TS e 16 g Fe <sup>2+</sup> / kg TS).	54

<b>Figura 5.12</b> - Respirometria com base na liberação de CO <sub>2</sub> para os ensaios de oxidação química Fenton do plano de experiências a) para 50 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS, b) 10 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS, c) 25 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS e d) 25 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS com 16 g de Fe <sup>2+</sup> / kg TS e 16 g de nZVI/ kg TS.	55
<b>Figura 5.13</b> – Índice de germinação (GI) para valores diferentes de concentração de Fe <sup>2+</sup> , para concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de a) 10 g/ kg TS; b) 25 g/ kg TS e c) 50 g/ kg TS.	56
<b>Figura 5.14</b> - Índice de germinação (GI) determinado para o BA tratado com 25 g/kg TS de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e com: A- 16 g/kg TS Fe <sup>2+</sup> ; B- 16 g/kg TS Fe <sup>2+</sup> sujeito a 105°C; C- 16 g/kg TS Fe <sup>2+</sup> sujeito a 60°C e D- 16 g/kg TS nZVI.	57
<b>Figura 5.15</b> - Influência da concentração de fenol no índice de germinação.	58
<b>Figura 5.16</b> – Espectros de FTIR para o resíduo de figo (RF) e para as LDA.	59
<b>Figura 5.17</b> - Espectros de FTIR para os resíduos BA antes e após tratamento Fenton com: a) 10 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS; b) 50 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS; c) 25 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS e d) 25 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg TS e 16 g Fe <sup>2+</sup> /kg TS.	60

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> - Limites de estabilidade com base no OUR (adaptado de Barrena et al., 2011).	13
<b>Tabela 2.2</b> – Classificação do grau de estabilidade de acordo com a produção de CO <sub>2</sub> equivalentes (adaptado de Wood et al., 2009).	14
<b>Tabela 2.3</b> – Incrementos do teste de auto-aquecimento de Dewar, Classificação e Descrição de estabilidade e maturidade baseada no sistema europeu. (adaptado de Brinton et al., 2001).	15
<b>Tabela 2.4</b> – Classificação da fitotoxicidade com base nos índices de germinação obtidos com <i>Lepidium sativum</i> (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).	15
<b>Tabela 2.5</b> – Interpretação das bandas de absorvância principais do espectro de FTIR (adaptado de Droussi et al., 2009).	16
<b>Tabela 3.1</b> – Metodologias para avaliar a estabilidade da matéria orgânica.	19
<b>Tabela 3.1</b> - Metodologias para avaliar a estabilidade da matéria orgânica (Continuação).	20
<b>Tabela 3.2</b> – Vantagens e desvantagens das metodologias de avaliação do grau de estabilidade.	22
<b>Tabela 3.2</b> – Vantagens e desvantagens das metodologias de avaliação do grau de estabilidade (Continuação).	23
<b>Tabela 4.1</b> – Níveis e fatores usados nas experiências.	33
<b>Tabela 5.1</b> - Caracterização físico-química do resíduo de fermentação de figo (RF) e outros da literatura.	39
<b>Tabela 5.2</b> - Caracterização físico-química do resíduo de LDA de figo e comparação com a literatura.	41
<b>Tabela 5.3</b> – Caracterização físico-química do resíduo de bagaço de azeitona (BA) e comparação com a literatura.	42
<b>Tabela 5.4</b> – Concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> testadas laboratorialmente.	44
<b>Tabela 5.5</b> – Condições experimentais usadas nos reatores 1 e 2 para os ensaios respirométricos de RF.	49
<b>Tabela 5.6</b> – Condições experimentais usadas nos reatores 1 e 2 para os ensaios respirométricos das LDA.	51
<b>Tabela 5.7</b> – Condições experimentais usadas nos reatores 1 e 2 para os ensaios respirométricos de BA.	51
<b>Tabela 5.8</b> – Resumo dos índices respirométricos para os resíduos RF, LDA e BA.	52



## Lista de Acrónimos

AT – *Cumulative oxygen consumption* (consumo cumulativo de oxigénio)

AT<sub>4</sub> - *Cumulative oxygen consumption in 4 days* (consumo cumulativo de oxigénio em 4 dias)

AT<sub>24h</sub> - *Cumulative oxygen consumption in 24 hours of maximum activity* (consumo cumulativo de oxigénio em 24 horas de atividade máxima)

BA – Bagaço de Azeitona

COD – *Chemical oxygen demand* (carência química de oxigénio)

DA – Digestão Anaeróbia

DM – *Dry matter* (fração de matéria seca)

DRI – *Dynamic respiration index* (índice respirométrico dinâmico)

DSC – *Differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varrimento)

DTA - *Differential thermal analysis* (análise térmica diferencial)

EC – *Electrical conductivity* (condutividade Elétrica)

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)

GI – *Germination index* (índice de germinação)

H – Humidade

LDA – Lamas de Digestão Anaeróbia

L/S – Razão Líquido/Sólido

MO – Matéria orgânica

OD<sub>20</sub> – *Oxygen demand over 20 h of test* (carência de oxigénio acumulada em 20 h)

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

OUR<sub>max</sub> – *Maximum OUR value* (valor de OUR máximo)

OUR<sub>24h</sub> – *OUR value in the 24 hours of biological maximum activity* (valor de OUR nas 24 h de intensidade máxima de atividade biológica)

RI – *Respirometric index* (índice respirométrico)

RF – Resíduo de Figo

SOUR – *Specific oxygen uptake rate* (taxa de consumo de oxigénio específica)

SRI – *Static respiration index* (índice respirométrico estático)

SS – *Suspended solids* (sólidos suspensos)

TG – *Thermogravimetry* (termogravimetria)

TPh – *Total phenolic content* (teor de fenóis total)

TKN – *Total Kjeldahl Nitrogen* (azoto Kjeldahl total)

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

TS – *Total solids* (sólidos totais)

UV-Vis – *Ultraviolet-visible* (ultra violeta – visível)

VS – *Volatile solids* (sólidos voláteis)

VSS – *Volatile suspended solids* (sólidos suspensos voláteis)

WHC – *Water holding capacity* (capacidade de retenção de Água)

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Âmbito e motivação

Com o aumento populacional e a industrialização verificou-se um crescimento exponencial dos resíduos sólidos produzidos, que criaram impactes ambientais negativos, muitas vezes de difícil solução. Os aterros sanitários têm sido muito utilizados como destino final dos mesmos. Contudo, estas infraestruturas deixarão de ser soluções viáveis devido ao aumento do custo de deposição, bem como devido a aspetos negativos que lhes estão associados. Designadamente, os odores desagradáveis não são bem tolerados pela população, a formação de gases com efeito estufa e lixiviados são impactes negativos a considerar. Neste momento há diretivas claras para reduzir a quantidade de resíduos biológicos, como resíduos de jardim e resíduos de comida, em aterros. Adicionalmente, importa introduzir critérios para se considerar que um resíduo pode deixar de o ser, se se cumprir determinadas especificações de qualidade (Quina *et al.*, 2015).

Neste âmbito, uma prática que importa implementar é reciclar os resíduos sólidos orgânicos de modo a que estes possam ser aplicados como corretivos de solos (Barrena *et al.*, 2006). Contudo, antes da aplicação destes materiais é importante garantir a estabilidade biológica dos mesmos.

O grau de estabilidade resulta, em geral, da extensão de decomposição a que um substrato foi sujeito devido à atividade microbiana, ou seja, é uma medida da resistência à decomposição microbiana. Portanto, num material estável, a decomposição microbiana foi extensa, e por isso é espectável que seja pouco biodegradável (Komilis, 2015).

Materiais contendo matéria orgânica facilmente degradável, quando colocados no solo, causam problemas ambientais de propagação de bactérias e fungos, emissões de gases e/ou líquidos com mau odor e substâncias tóxicas que contaminam os solos, havendo também a diminuição da concentração do oxigénio disponível para o desenvolvimento da microfauna e microflora (Jimenez *et al.*, 1992).

Os métodos usados para o tratamento de resíduos podem envolver processos mecânicos (e.g. separação física), métodos biológicos (e.g. compostagem e digestão anaeróbia), tratamentos químicos (e.g. estabilização da matéria orgânica com cal ou por processos de Fenton), e a eliminação por incineração. De notar que de modo a alcançar melhores resultados estes processos podem ser usados de modo integrado.

No final do tratamento de resíduos de natureza orgânica, é importante assegurar que o material final é biologicamente estável, de modo a evitar impactos negativos. Assim, importa desenvolver metodologias adequadas para medir a estabilidade, independentemente de esta ter sido alcançada por via química ou biológica.

Neste trabalho foi explorado o processo de oxidação química, recorrendo ao reagente de Fenton, e o processo de estabilização por digestão anaeróbia. Comparativamente, o processo químico pode ser competitivo por envolver tempos de reação menores que os métodos biológicos.

A determinação da estabilidade foi implementada recorrendo aos métodos mais recomendados na literatura designadamente os testes respirométricos. Estes têm a vantagem de serem os mais fiáveis e precisos, embora tenham tempos de duração mais elevados quando comparados com a utilização de métodos mais expeditos como o FTIR, a determinação de parâmetros como sólidos voláteis ou a carência química de oxigénio.

Em suma o desenvolvimento de uma metodologia versátil para medir a estabilidade da matéria orgânica pode conduzir a resultados benéficos para a sociedade, o ambiente e a economia em geral, permitindo avaliar adequadamente os corretivos antes de serem utilizados, por exemplo na remediação de solos.

## **1.2 Objetivos do trabalho**

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de metodologias capazes de avaliar o grau de estabilidade de resíduos sólidos ricos em matéria orgânica, independentemente do tratamento de estabilização a que foram sujeitos, de modo a obter produtos finais com elevada estabilidade e possível aplicação como corretivos de solos. Para tal, foram testados dois resíduos distintos: resíduo industrial proveniente da fermentação de figo (antes e depois de sujeito a digestão anaeróbia) e bagaço de azeitona (antes e depois de submetido a oxidação química pelo processo de Fenton). A comparação dos resultados antes e depois dos tratamentos de estabilização, relativamente a parâmetros como sólidos voláteis, a carência química de oxigénio em sólidos, testes aeróbios de respirometria e técnicas de FTIR permitem determinar o grau de estabilidade atingido. Também a determinação da fitotoxicidade permitiu antever os efeitos da possível aplicabilidade dos resíduos no solo.

## **1.3 Organização do trabalho**

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. O primeiro refere o âmbito e motivação para este estudo, os objetivos que se pretendem alcançar e a estrutura da tese. No segundo capítulo

indicam-se os processos de estabilização por via biológica e via química, bem como os métodos comumente usados para determinar a estabilidade. O terceiro capítulo resume o estado da arte relativamente a aspetos fundamentais, designadamente as metodologias de avaliação no âmbito deste estudo. No quarto capítulo são descritos os procedimentos e metodologias experimentais. No quinto capítulo é feita a análise e discussão dos resultados obtidos. Finalmente no sexto capítulo são resumidas as principais conclusões e indicadas propostas para trabalho futuro.



## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1 Métodos de estabilização da matéria orgânica**

O recurso a métodos de estabilização de matéria orgânica é fundamental na área dos resíduos, de modo a evitar impactos ambientais negativos facilmente identificáveis como os maus odores.

A matéria orgânica presente nos solos inclui alguns compostos facilmente degradáveis pelos microrganismos como carboidratos, gorduras e aminoácidos, bem como compostos orgânicos mais resistentes como a celulose, hemicelulose e lenhina que vão sendo transformados lentamente. Adicionalmente, contém matéria orgânica de natureza húmica, que resulta da lenta degradação de estruturas como a celulose, hemicelulose e lenhina

Durante processos de estabilização como a compostagem, há uma degradação significativa da matéria orgânica em substâncias húmicas como ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Os materiais húmicos finais são bastante estáveis sendo os principais componentes da matéria orgânica do solo, fundamental para que este seja produtivo e menos sujeito a fenómenos de erosão (Faria, 2012). As propriedades deste material final (composto) são dependentes das suas características iniciais bem como da atividade biológica a que são submetidos (Chowdhury *et al.*, 2013). A estrutura relativa às substâncias húmicas é muito variada, não existindo uma estrutura concreta que as descreva.

Na prática, recorre-se a diversos métodos para estabilizar a matéria orgânica.

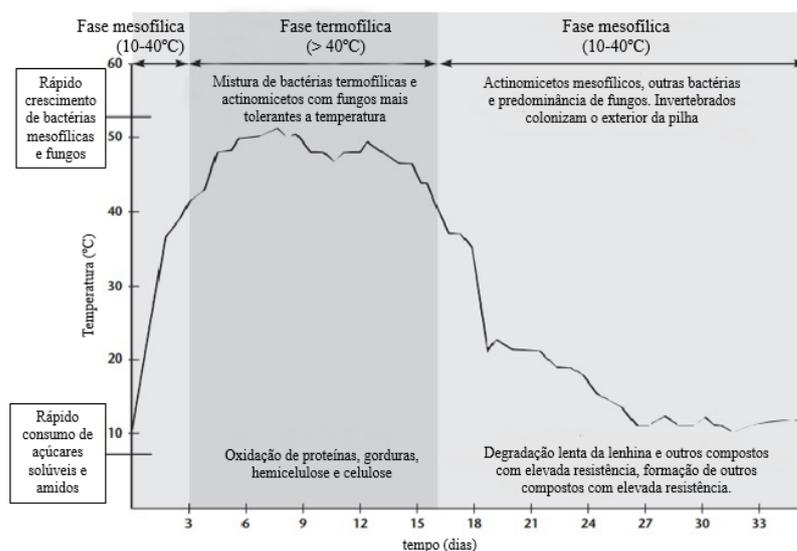
O método mais frequente é o processo de compostagem, que envolve a degradação em condições aeróbias e para o qual a maior parte dos processos de avaliação do grau de estabilidade são reportados. Contudo, também o método de digestão anaeróbia conduz a um aumento de estabilidade do material tratado. O recurso a métodos químicos pode, no entanto, ser muito atrativo, designadamente o tratamento com cal ou o processo Fenton. Adicionalmente, também a simples desidratação do material pode conduzir a bons resultados.

Neste trabalho, foram considerados dois destes métodos: digestão anaeróbia e processo de Fenton.

#### **2.1.1 Estabilização por via biológica**

A compostagem é um método aeróbio de decomposição da fração biodegradável dos resíduos originando um material humificado, o composto. Parâmetros importantes a serem tidos em conta neste processo são a humidade, a razão C/N, o pH, o arejamento e a granulometria das partículas.

A Fig. 2.1 evidência as três fases de compostagem em termos do perfil de temperaturas, em processos batch.



**Figura 2.1** – Perfil de temperaturas durante a compostagem (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).

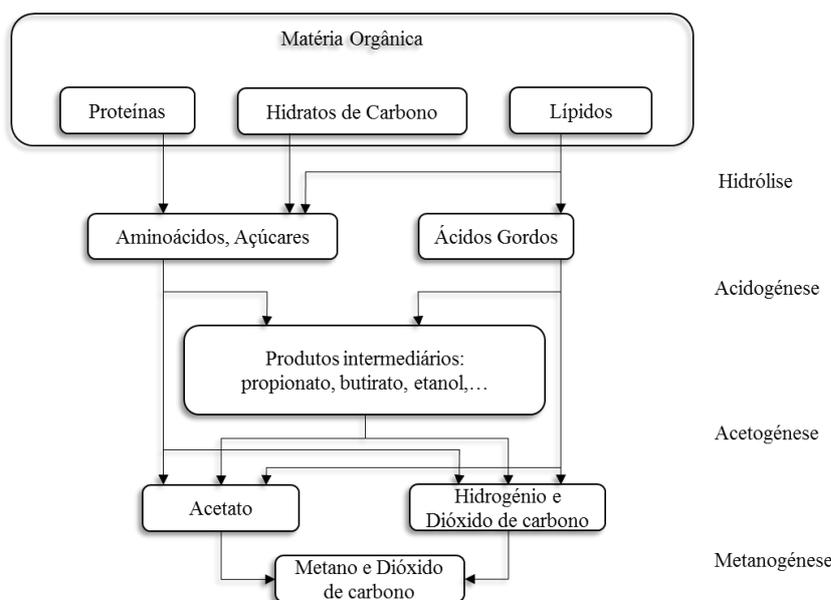
Os organismos mesofílicos permite o aquecimento inicial entre 10 e 40 °C, e vão degradar compostos facilmente oxidáveis. Quando aumenta a temperatura, ficando acima dos 40 °C, os microrganismos termófilos passam a degradar hidratos de carbono complexos e gorduras (Fig. 2.2). Com a escassez de matéria orgânica a temperatura vai diminuir e novamente os organismos mesofílicos surgem na degradação do composto que está em maturação.

Este método, apesar de não ter sido utilizado neste estudo é fácil de implementar, permitindo reciclar e valorizar resíduos que podem ser usados como composto para corrigir solos. Contudo, a última fase mesofílica, do processo, pode demorar meses até atingir a estabilidade pretendida para o composto final.

A digestão anaeróbia (DA) é um processo sequencial de degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias produzindo-se biogás (mistura de metano e dióxido de carbono) (Ribeiro, 1999). As quatro fases da DA, Fig. 2.2, são a hidrólise, acidogénese, acetogénese e a metanogénese:

a) **Hidrólise:** enzimas libertadas no meio aquoso extracelular vão catalisar a transformação de macromoléculas tais como proteínas, hidratos de carbono e lípidos, em moléculas menores e solúveis, como aminoácidos, açúcares simples e ácidos gordos;

- b) Acidogénese: os monómeros provenientes da hidrólise são, por meio de bactérias fermentativas, convertidos em produtos como propionato, butirato e acetato.
- c) Acetogénese: fase em que bactérias anaeróbias transformam os produtos da acidogénese principalmente em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio.
- d) Metanogénese: etapa de geração do metano, por redução de substratos específicos, nomeadamente acetato ou hidrogénio através de microrganismos especializados.



**Figura 2.2** – Etapas do processo de digestão anaeróbia para produzir biogás (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983).

Neste processo, além de se obter biogás que pode ser usado para produzir energia, parte da matéria orgânica é utilizada pela biomassa para a sua manutenção e crescimento, restando também a parte não biodegradável. Assim, como subproduto da DA surgem as lamas de digestão anaeróbia, que terão um nível de estabilidade superior à matéria orgânica inicial. Neste sentido, a DA pode ser considerada um método de estabilização.

### 2.1.2 Estabilização por via química

O processo de Fenton tem sido muito utilizado como tratamento de oxidação de efluentes líquidos. Contudo, neste estudo, este método vai ser investigado como alternativa aos métodos biológicos de estabilização.

As vantagens mais significativas deste processo são o facto de ser rápido, ocorrer à temperatura e pressão ambiente, não precisar de equipamento específico e permite converter os contaminantes em compostos inofensivos, como água, dióxido de carbono e sais inorgânicos (Neyens *et al.*, 2003). Em geral, este processo tem como principais desvantagens

o facto de necessitar inicialmente pH ácido (~3), requer uma etapa de neutralização, recorrer a produtos químicos e produzir lamas com elevado teor em ferro (Quina *et al.*, 2015).

O reagente Fenton é uma mistura do oxidante peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e de iões ferro (Fe<sup>2+</sup>). O Fe<sup>2+</sup> catalisa a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a radicais hidroxilo (OH·) (Eq. 2.1), que degradam a matéria orgânica (RH) devido ao seu elevado poder oxidante (Eq. 2.2).



Os radicais OH· podem também reagir com os iões Fe<sup>2+</sup>, (Eq. 2.3) e o Fe<sup>3+</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzindo os radicais hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>·) que são menos reativos que os hidroxilo (OH·) (Eq. 2.4).



Os radicais hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>·) podem estar envolvidos em reações secundárias (Eqs. 2.5 e 2.6).



Em geral, a concentração de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso originam menores eficiências no processo porque promovem a produção do radical HO<sub>2</sub>· (Eq. 2.3 e Eq. 2.7), que diminui o rendimento da reação de oxidação do material orgânico pela diminuição dos radicais HO· produzidos que oxidam a matéria orgânica (efeito *scavenger*).



Como catalisador da reação de Fenton pode usar-se também o ferro de valência zero (Fe<sup>0</sup>) ou nZVI, que é convertido a Fe<sup>2+</sup> de acordo com a Eq. (2.8) (Lobo, 2014). O Fe<sup>0</sup> tem também capacidade de regenerar os iões ferrosos (Eq. 2.9).



Portanto, além da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, também a quantidade de ferro é importante neste processo, sendo possível usar diferentes origens deste elemento que permitam obter melhores resultados relativamente à oxidação de poluentes presentes nos resíduos em estudo.

## 2.2 Metodologias de determinação de estabilidade e grau de maturação

Produtos como o composto (material humificado obtido por processos de compostagem) oferecem benefícios importantes como corretivos de solos agrícolas, fornecendo alguns nutrientes essenciais (Fernández *et al.*, 2012). Contudo, para ser considerado benéfico, o composto deve ser seguro para humanos, plantas, ambiente e para a saúde dos solos. Por outras palavras, deve estar livre de organismos patogénicos, ser estável (resistente à rápida decomposição biológica) e ter um grau de maturação adequado.

O termo “estabilidade” e “grau de maturação” são muitas vezes usados indistintamente, mas são considerados por muitas referências bibliográficas como traduzindo diferentes propriedades do composto. A estabilidade é uma propriedade usada para definir o grau avançado da decomposição da matéria orgânica, que resiste à decomposição biológica adicional. Por outro lado, um composto maturado é considerado aquele que não causa efeitos adversos quando usado ou aplicado no crescimento de plantas. Compostos imaturos e/ou instáveis têm potencial para causar inúmeros problemas. A decomposição pode levar à produção de odores, propagação de doenças e ao surgimento de produtos potencialmente tóxicos. Compostos imaturos são muitas vezes prejudiciais para as plantas causando efeitos fitotóxicos como a redução da germinação de sementes, a inibição do crescimento da raiz e a diminuição do crescimento das plantas. A contínua decomposição aeróbia de matéria orgânica requer oxigénio, e pode, portanto, conduzir à diminuição de oxigénio se um composto instável for aplicado no solo. Isso resulta num fornecimento de oxigénio inadequado para as raízes das plantas e uma redução da transferência de nutrientes do solo para as plantas.

Compostos que possuem tanto um elevado grau de atividade microbiana como uma razão carbono/azoto excessivamente alta também podem causar esgotamento do azoto que resulta em deficiência de azoto para as plantas, com a consequente inibição do crescimento e seu amarelecimento.

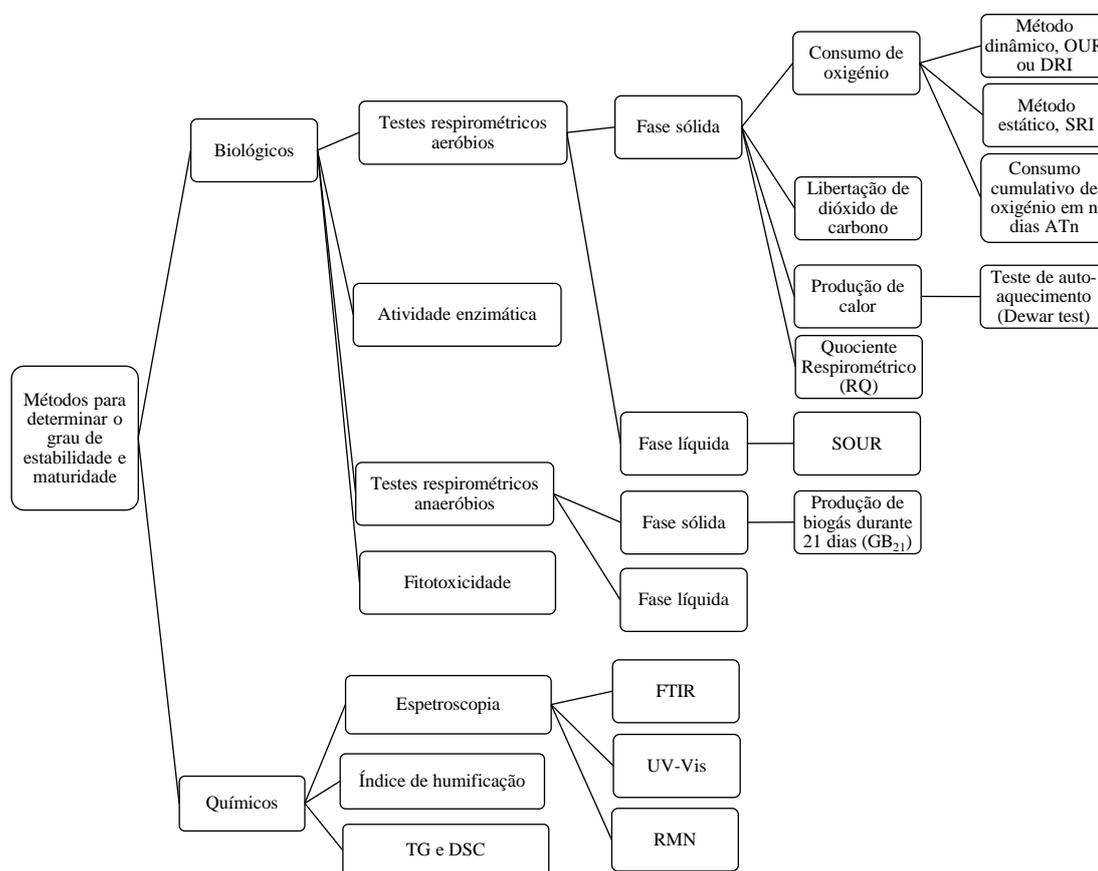
A poluição de águas subterrâneas e superficiais pode também resultar da aplicação de compostos instáveis, que tendem a originar concentrações relativamente elevadas de compostos orgânicos solúveis em água. Além disso, compostos instáveis podem ter um maior potencial para a proliferação de agentes patogénicos.

Dado que compostos instáveis podem induzir fitotoxicidade que afeta as culturas pelo aparecimento de substâncias tóxicas, com origem na insuficiente biodegradação dos compostos orgânicos, deve avaliar-se de forma fiável a estabilidade e maturidade do composto a usar (Kalamdhad *et al.*, 2008; Wichuck e McCartney, 2008). Segundo Komilis (2015), um

só índice não é suficiente para avaliar a qualidade do composto, pelo que tanto a estabilidade como a maturidade devem ser analisados.

Geralmente, os testes respirométricos relacionados com a atividade microbiológica são utilizados para determinar a “estabilidade”, enquanto testes de germinação e crescimento de plantas estão associadas à determinação da “maturidade”. As propriedades físicas tais como a coloração e o odor menos ofensivo, bem como parâmetros químicos: razão C/N, VS e COD são frequentemente usados para inferir sobre a estabilidade e maturidade de um material, embora não sejam considerados muito sensíveis e fiáveis (Wichuck e McCartney, 2008; Komilis, 2015; He *et al.*, 2011).

Apesar de não existir consenso relativamente à melhor metodologia a aplicar para avaliação da estabilidade, ainda assim na literatura encontra-se referência a diversas técnicas, que foram sistematizadas na Fig. 2.3.



**Figura 2.3** - Metodologias de avaliação da estabilidade e maturidade de composto referenciadas na literatura (Wichuck e McCartney, 2008; Kalamdhad *et al.*, 2008; Komilis, 2015).

Com base na literatura, as metodologias de determinação do grau de estabilidade e maturidade podem subdividir-se em duas categorias principais, métodos: químicos e biológicos.

Seguidamente descrevem-se sucintamente algumas das metodologias de determinação do grau de estabilidade e maturidade, sendo indicados valores limite encontrados na bibliografia. Dos testes indicados no esquema da Fig. 2.3, são descritos os testes respirométricos aeróbios em fase sólida com consumo de oxigénio, a respirometria com base na libertação de dióxido de carbono e os testes de auto-aquecimento. Dos testes biológicos, é ainda feita a descrição do teste relativo à atividade enzimática. No âmbito dos testes químicos, são abordadas as técnicas de espectroscopia FTIR e UV-Vis, sendo também referidos os índices de humificação que são testes de determinação do grau de maturidade. O teste biológico de fitotoxicidade é frequentemente usado para medir o grau de maturidade dos materiais húmicos

### **2.2.1 Testes respirométricos aeróbios em fase sólida.**

Os testes respirométricos aeróbios em fase sólida são os índices mais comuns para avaliar a estabilidade de compostos e oferecem medidas indiretas da atividade biológica nas amostras. A taxa respirométrica pode ser refletida no consumo de oxigénio pelos microrganismos ou na produção de dióxido de carbono durante a decomposição aeróbia. O teste de auto-aquecimento pode ser usado na medida em que revela o calor produzido na reação de biodegradação da matriz orgânica (Wichuck e McCartney, 2008). Na prática, um material é considerado estável quando a atividade microbiológica é reduzida (baixos índices respirométricos) e a capacidade de auto-aquecimento é também reduzida.

Os métodos baseados no consumo de oxigénio podem ser classificados em duas classes: dinâmicos e estáticos. Os testes dinâmicos são aqueles em que o fornecimento de ar à biomassa é efetuado de modo contínuo ao longo do ensaio. Os ensaios estáticos são aqueles em que não há fornecimento contínuo de ar (Barrena *et al.*, 2006).

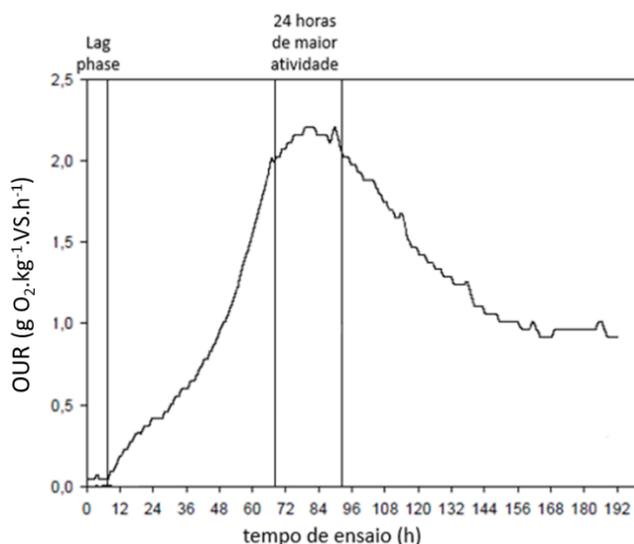
#### **2.2.1.1 Taxa de consumo de oxigénio**

A taxa de consumo de oxigénio (OUR- Oxygen uptake rate) pode também ser designada como índice de respiração dinâmico (DRI- Dynamic respiration index)

Este índice é determinado por medição da diferença na concentração de oxigénio entre a entrada e a saída de um caudal de ar que passa através de um reator onde está uma amostra sólida em análise. O teste dura quatro dias, mas o OUR é determinado com base no valor do consumo de oxigénio pelos microrganismos durante o período de 24 h de maior atividade, em que há mais consumo de oxigénio devido à maior degradação de matéria orgânica, Fig. 2.4 (Barrena *et al.*, 2006; Ponsá *et al.*, 2010). A Eq. (2.10) permite determinar o valor de OUR (Gea *et al.*, 2004),

$$OUR = \frac{F(O_{2in}-O_{2out})}{M \times 100} \times \frac{P \times 32 \times 60}{R \times T \times DM \times VS} \quad (2.10)$$

onde OUR é a taxa de oxigénio consumido ( $\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ); F é o caudal de ar de entrada no reator ( $\text{L min}^{-1}$ );  $O_{2in}$  é a percentagem de oxigénio no ar à entrada do reator (%;  $\text{mol O}_2 \text{ mol}^{-1}$ );  $O_{2out}$  é a percentagem de oxigénio no ar à saída do reator (%;  $\text{mol O}_2 \text{ mol}^{-1}$ ); M é a massa da amostra usada no teste em base húmida (kg); P é a pressão atmosférica (atm); 32 é o peso molecular do  $\text{O}_2$  ( $\text{g mol}^{-1}\text{O}_2$ ); 60 é o fator de conversão de minutos para horas; R é a constante dos gases perfeitos ( $0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); T é a temperatura (K); DM é a fração de matéria seca da amostra usada no teste ( $\text{kg DM kg}^{-1}$ ); VS é a fração de sólidos voláteis (matéria orgânica da amostra) em base seca ( $\text{kg VS kg DM}^{-1}$ ).



**Figura 2.4** - Curva típica da evolução do índice de respiração OUR (adaptado de Ponsá *et al.*, 2010).

A Fig. 2.4 evidencia um máximo de OUR que indica que após o período inicial de crescimento microbiano, a respiração diminui devido à quantidade de matéria orgânica biodegradável estar a diminuir.

Este parâmetro permite também classificar a estabilidade dos materiais como alta, moderada ou baixa, Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Limites de estabilidade com base no OUR (adaptado de Barrena *et al.*, 2011).

	Biodegradabilidade		
	Baixa	Moderada	Elevada
OUR (g O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> .VS h <sup>-1</sup> )	< 2	2-5	> 5

### 2.2.1.2 Índice respirométrico estático

O índice respirométrico estático (SRI- Static respiration index) pode ser determinado com o mesmo reator do teste de OUR, mas neste caso o arejamento é desligado e o eletrodo de O<sub>2</sub> é colocado na atmosfera livre acima da biomassa, de forma a medir a taxa de consumo que é calculada pela diminuição na concentração de oxigénio (Barrena *et al.*, 2006). Assim, o índice de respiração estático pode ser calculado com base na Eq. (2.11) (Gea *et al.*, 2004).

$$SRI = \frac{V \times P \times 32 \times s \times 60}{R \times T \times M \times DM \times VS} \quad (2.11)$$

onde SRI tem as unidades (g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>); V é o volume de ar dentro do reator (L); s é o declive do consumo de O<sub>2</sub> por unidade de tempo (mol O<sub>2</sub> mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

### 2.2.1.3 Consumo cumulativo de oxigénio

O consumo cumulativo de oxigénio em n dias (AT<sub>n</sub> - Cumulative oxygen consumption) é calculado pelo integral do OUR que é representado pela área abaixo dessa curva, Eq. (2.12) (Ponsá *et al.*, 2010).

$$AT_n = \int_t^{t+n} OUR_t \cdot dt \quad (2.12)$$

AT<sub>n</sub> tem as unidades (g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup>); t é o instante inicial; t+n é o instante final; OUR<sub>t</sub> é a taxa de consumo de oxigénio no instante t (g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Os valores de AT para 96 h (4 dias) de 57 190 mg O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> VS 96 h<sup>-1</sup> indicam média estabilidade biológica, já 28 950 mg O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> VS 96 h<sup>-1</sup> indica estabilidade biológica elevada (Adani *et al.*, 2004).

### 2.2.1.4 Teste de libertação de CO<sub>2</sub>

O teste tem por base a quantificação do CO<sub>2</sub> proveniente da degradação da matéria orgânica pelos microrganismos. O gás libertado pode ser medido através da sua captura numa solução de NaOH originando carbonato de sódio e água, Eq. (2.13).



Adicionando uma solução de cloreto de bário, é precipitado o BaCO<sub>3</sub>, Eq. (2.14).



Deste modo, utilizando umas gotas de fenolftaleína, pode proceder-se à titulação com HCl (Eq. (2.15)) para determinar o NaOH que não reagiu, e conseqüentemente o CO<sub>2</sub> produzido.



O cálculo da massa de carbono libertado na forma de CO<sub>2</sub> (C-CO<sub>2</sub>) em mg, tem por base a Eq. (2.16) (Paulino, 2013).

$$C - CO_2(mg) = \left( \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH \text{ real}}}{1000} - \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl \text{ real}}}{1000} \right) \times \frac{1}{2} \times 12000 - CO_2 \cdot C_{Branco} \quad (2.16)$$

onde V<sub>NaOH</sub> é o volume de solução de NaOH utilizado na captura de CO<sub>2</sub> (mL); C<sub>NaOH real</sub> é a concentração da solução de NaOH (mol L<sup>-1</sup>); V<sub>HCl</sub> é o volume de solução de HCl usado na titulação (mL); C<sub>HCl real</sub> é a concentração da solução de HCl (mol L<sup>-1</sup>); 1000 é o factor de conversão de mililitro para litro; 1/2 é a correção estequiométrica de acordo com a equação (2.13); 12000 é o peso molecular do carbono (mg mol<sup>-1</sup>); e CO<sub>2</sub>·C<sub>Branco</sub> é a massa de carbono libertado na forma de CO<sub>2</sub> no ensaio branco (mg). A Tabela 2.2 permite categorizar o material com base na quantidade de CO<sub>2</sub> libertado.

**Tabela 2.2** – Classificação do grau de estabilidade de acordo com a produção de CO<sub>2</sub> equivalentes (adaptado de Wood *et al.*, 2009).

	Categoria do material			
	Muito estável	Estável	Instável	Muito instável
Taxa de produção de CO <sub>2</sub> equivalente (mg CO <sub>2</sub> /g VS/dia)	< 5	5-16	16-32	> 32

### 2.2.1.5 Teste de auto-aquecimento

O aumento da temperatura de uma amostra incubada num vaso de Dewar isolado é frequentemente usado como indicador de estabilidade (Veeken *et al.*, 2007). O princípio do método é o registo da temperatura atingida devido à atividade dos microrganismos na degradação do material orgânico colocado no interior do vaso, durante 2 a 9 dias. A interpretação dos resultados é baseada na divisão em cinco níveis com incrementos de temperatura sucessivos de 10°C no aquecimento do material, de acordo com a Tabela 2.3. A classe V corresponde à maior estabilidade e a classe I à maior instabilidade biológica. Note-se que materiais frescos, ainda não sujeitos a degradação, atingem temperaturas elevadas mais cedo do que compostos estáveis (Brinton *et al.*, 2001).

**Tabela 2.3** – Incrementos do teste de auto-aquecimento de Dewar, Classificação e Descrição de estabilidade e maturidade baseada no sistema europeu. (adaptado de Brinton *et al.*, 2001).

$\Delta T$ acima da $T_{\text{ambiente}}$ (°C)	Classe	Descrição	Classificação do composto
0 a 10°	V	Muito estável, composto maturado	Composto final
10 a 20°	IV	Moderadamente estável	
20 a 30°	III	Material em decomposição; composto ativo	Composto ativo
30 a 40°	II	Imaturo, novo ou composto muito ativo	
40 a 50° (ou superior)	I	Material fresco	Composto fresco

### 2.2.2 Atividade enzimática

A hidrólise de diacetato de fluoresceína (FDA) é largamente aceita como um método preciso e simples para medir a atividade total de microrganismos numa série de amostras orgânicas.

O diacetato de fluoresceína (FDA) é incolor e é hidrolisado por enzimas livres como proteases, lipases e esterases, libertando um produto colorido, a fluoresceína, que pode ser medida por espectrofotometria UV-Vis (Adam e Duncan, 2001).

### 2.2.3 Fitotoxicidade

A fitotoxicidade permitiu inferir o grau de maturação de um material, devido a qualquer substância que pode ser tóxica e prejudicial às plantas, tanto no seu crescimento como na germinação de sementes. A fitotoxicidade dos materiais é causada por substâncias como o amoníaco, compostos fenólicos, ácidos gordos e outros ácidos orgânicos (Chowdhury *et al.*, 2013). Um método frequente para avaliar a fitotoxicidade é através de ensaios para medir o índice de germinação (GI), onde se mede a percentagem de germinação de sementes (e.g. *Lepidium sativum*) quando sujeitas a extratos aquosos do resíduo em estudo, sendo comparado com a germinação das sementes em água, ensaios brancos. Os valores obtidos com  $GI > 60\%$  para alguns autores (Goméz-Brandón *et al.*, 2008) consideram o resíduo é aceitável para aplicações seguras no solo.

**Tabela 2.4** – 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

## 2.2.4 Métodos baseados em espectroscopia

### 2.2.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O FTIR é uma técnica que pode ser usada para o estudo da composição dos materiais, que podem absorver a radiação infravermelha. O processo de absorção dessa energia é quantificado num espectro de FTIR com bandas associadas aos grupos funcionais (Tabela 2.4) que refletem as principais características químicas da matéria a partir da qual eles são originados (Provenzano *et al.*, 2011).

À medida que a estabilização vai acontecendo, alterações significativas ocorrem nos espectros de FTIR. Em particular, é habitual observar um decréscimo na intensidade dos picos 2926 e 2855  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à biodegradação significativa de lípidos e carboidratos. A segunda alteração é um apreciável aumento na intensidade das bandas 1590-1650  $\text{cm}^{-1}$  e 1030-1070  $\text{cm}^{-1}$  devido aos grupos aromáticos C=C, éteres aromáticos e polissacarídeos que forma no processo de humificação (Droussi *et al.*, 2009).

**Tabela 2.5** – Interpretação das bandas de absorvância principais do espectro de FTIR (adaptado de Droussi *et al.*, 2009).

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição, interpretação das bandas
3444-3419	O-H alongamento, N-H alongamento (menor), OH ligação hidrogénio
3006	C-H alongamento aromático
2925 e 2854	C-H alongamento assimétrico e simétrico do grupo $\text{CH}_2$
1743-1745	C=O alongamento de aldeídos e cetonas
1710	C=O alongamento de COOH
1640-1651	C=C vibrações aromáticas, C=O alongamento nos grupos amidas (I), C=O da quinona e/ ou H- ligações conjugadas cetonas
1540-47 e 1507	N-H deformação e C=N alongação (amida banda II), C=C alongamento aromático
1463-1457	C-H flexão assimétrica dos grupos $\text{CH}_3$
1420	O-H deformação e C-O alongamento dos grupos fenólicos
1380	COO <sup>-</sup> alongamento assimétrico, C-H flexão dos grupos $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$
1265-1266	C-O alongamento de esteres de arilo
1220-1227	C-O alongamento de esteres de arilo e fenóis
1120-1111	C-O alongamento de álcoois secundários
1043-1034	C-O alongamento de polissacarídeos

### 2.2.4.2 Espectroscopia UV-Vis

A absorção de luz ultravioleta (200-400 nm) ou na região do visível (400-800 nm) excita os eletrões para orbitais de maior energia criando um espectro de 250-280 nm informa sobre o grau de aromaticidade e peso molecular do material orgânico, sendo principalmente a 254 nm revelado o conteúdo relativo de estruturas aromáticas (He *et al.*, 2011).

### 2.2.5 Índice de humificação

As substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica resistente, e determina a maturidade de um material sujeito a humificação, durante o qual se formam ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina (Faria, 2012).

Os índices de humificação mais comuns são a razão de humificação (HR) (Eq. (2.17)), o índice de humificação (HI) (Eq. (2.18)), a percentagem de ácidos húmicos (PHA) (Eq. (2.19)) e o grau de polimerização (DP) (Eq. (2.20)).

$$HR = \frac{EXC}{TOC} \times 100 \quad (2.17)$$

$$HI = \frac{HAC}{TOC} \times 100 \quad (2.18)$$

$$PHA = \frac{HAC}{EXC} \times 100 \quad (2.19)$$

$$DP = \frac{HAC}{FAC} \quad (2.20)$$

onde TOC é o carbono orgânico extratável da matriz sólida (g/kg), EXC é o carbono orgânico total no extrato (mg/L), HAC a quantidade de ácidos húmicos (mg/l) e o FAC a quantidade de ácidos fúlvicos (mg/L). (Sanchez-Monedero *et al.*, 1999; Faria, 2012)

Em geral, é espetável que todos os índices referidos evidenciem um aumento aquando da estabilização devido à humificação dos materiais em estudo.

### 2.2.6 Análise Térmica

A termogravimetria (TG) permite avaliar a perda de massa de uma amostra numa determinada gama de temperaturas obtendo-se termogramas com picos caraterísticos. Assim, um pico na zona dos 295°C corresponde à decomposição térmica da matéria orgânica facilmente biodegradável e de compostos semi-voláteis, tais como hidratos de carbono, estruturas alifáticas, e grupos carboxílicos, sendo a hemicelulose e celulose também atribuídas a este pico. As perdas a 400-600°C são atribuídas à dissociação térmica e decomposição de estruturas aromáticas e de peso molecular elevado, o que corresponde, quer a polímeros orgânicos já presentes no resíduo original, tal como a lenhina, ou gerados a partir do processo de estabilização como os compostos húmicos. No intervalo de 650-750°C dá-se a degradação dos carbonatos e há perda de maior massa. (Wu *et al.*, 2011)

Através da calorimetria de varrimento diferencial (DSC), o fluxo de calor permite avaliar a energia total libertada ou consumida durante as transformações físico-químicas a que

a amostra é sujeita devido à variação de temperatura. A libertação de calor entre 210 e 350°C é associada à combustão de hidratos de carbono, sendo a gama de 400-540°C relativa à degradação de moléculas aromáticas (Wu *et al.*, 2011).

Assim, através destas metodologias de análise térmica (TG e DSC) podem conhecer-se as propriedades físicas e químicas dos materiais em análise bem como dos produtos da reação (Paulino, 2013).

### 3. ESTADO DA ARTE

Com o objetivo de identificar quais as melhores metodologias de avaliação da estabilidade da matéria orgânica dos materiais em estudo, a pesquisa bibliográfica realizada permitiu construir a Tabela 3.1, sendo possível identificar as suas vantagens e desvantagens na Tabela 3.2.

**Tabela 3.1** – Metodologias para avaliar a estabilidade da matéria orgânica.

Ref.	Objetivo	Métodos	Conclusão
Scaglia <i>et al.</i> , 2000	Análise de diferentes matrizes orgânicas para determinar a sua estabilidade biológica.	OUR, SRI	O SRI, em comparação com o OUR, subestima o consumo de oxigênio pela biomassa e, conseqüentemente, a sua taxa de estabilidade biológica.
Adani <i>et al.</i> , 2001	Propor novo dispositivo científico e novo método para determinar a estabilidade biológica.	OUR, SRI	OUR evita problemas relacionados com os limites de transferência de oxigênio que ocorrem com a condição estática, quando se usam grandes quantidades de amostra.
Brinton <i>et al.</i> , 2001	Teste de auto-aquecimento para avaliar a estabilidade do composto.	Dewar test	O teste de auto-aquecimento através do vaso Dewar conduz a resultados semelhantes aos da respirometria de CO <sub>2</sub> medidos ao longo de um período de 3-7 dias.
Adani <i>et al.</i> , 2003	Comparar diferentes métodos respirométricos para determinar a estabilidade biológica.	OUR, SRI, SOUR, OD <sub>20</sub> , MO hidrofóbica e hidrofílica	OUR, SRI e SOUR foram capazes de descrever a estabilidade biológica e foram bem correlacionados.
Brewer e Sullivan 2003	Avaliar a variabilidade de índices de estabilidade e maturidade de composto de aparas de jardim.	CO <sub>2</sub> por 3 métodos diferentes, Auto aquecimento, Fitotoxicidade, Odor e cor	Índices respirométricos foram os testes mais promissores para um estudo mais aprofundado e refinado.
Adani <i>et al.</i> , 2004	Testar novo método respirométrico para a determinar a estabilidade biológica de resíduos orgânicos e propor valores limite.	OUR	OUR é capaz de reproduzir o processo aeróbio, fornecendo uma indicação fiável da estabilidade biológica. É um método útil para medir a estabilidade biológica de resíduos orgânicos.
Gea <i>et al.</i> , 2004	Qualificar o grau de estabilidade por avaliação e comparação de OUR, SRI e quociente respiratório (RQ).	OUR, SRI, RQ	OUR forneceu os valores mais adequados de atividade microbiana num ambiente de compostagem.
Adani <i>et al.</i> , 2006	Correlacionar OUR com parâmetros medidos ao longo dos ensaios.	OUR, Temperatura, Caudal de ar específico, pH	OUR correlaciona-se bem com a temperatura (T) e com o caudal de ar específico (Q) mas não com o pH, podendo ser T e Q usados como parâmetros adicionais para medir a estabilidade biológica do composto.
Barrena <i>et al.</i> , 2006	Rever e discutir as diferentes técnicas respirométricas atualmente disponíveis e os diferentes limites de estabilidade propostos.	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , OUR, SRI, SOUR, OD <sub>20</sub>	Presentemente, não existe um consenso geral sobre o uso de uma técnica respirométrica comum. SRI e OUR são uteis para determinação da estabilidade e acompanhamento do processo.
Grube <i>et al.</i> , 2006	Avaliação de lamas por espectroscopia FTIR.	FTIR	O FTIR é relativamente simples, rápido, informativo, permite controlar a degradação de moléculas orgânicas e avalia o grau de maturidade podendo ser usado em monitoramento de processos de compostagem de rotina.

FTIR - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; MO – matéria orgânica; OD<sub>20</sub> - carência de oxigênio acumulada em 20 h; OUR - taxa de consumo de oxigênio; SOUR - taxa de consumo de oxigênio específica; SRI - índice respirométrico estático; RQ – Quociente respiratório.

**Tabela 3.1** - Metodologias para avaliar a estabilidade da matéria orgânica. (Continuação)

Ref.	Objetivo	Métodos	Conclusão
Barrena <i>et al.</i> , 2009	Estimativa de índices capazes de medir a estabilidade biológica da matéria orgânica em resíduos sólidos.	OUR, SRI, Biogás produzido	Índices aeróbios baseados em técnicas respirométricas refletem corretamente o processo de biodegradação da MO. Métodos baseados em OUR e consumo cumulativo de O <sub>2</sub> são correlacionados positivamente. Índices anaeróbios com base na produção de biogás refletem bem o grau de estabilidade biológico.
Droussi <i>et al.</i> , 2009	Investigar transformações estruturais que ocorrem na MO e suas relações com a estabilidade durante a compostagem de dois resíduos sólidos do lagar de azeite.	FTIR e DSC	Os resultados de DSC e FTIR mostraram que a biodegradação progressiva que pode ser atribuída à perda de estruturas alifáticas e peptídicas e a um aumento das estruturas aromáticas que ocorre durante a fase de maturação. No fim da fase de maturação os dois compostos mostraram espectros que confirmaram elevado grau de humificação dos produtos finais.
Humer <i>et al.</i> , 2010	Novos métodos para avaliar a estabilidade de resíduos.	FTIR com PLS e Análise Térmica	Uso simultâneo de espectroscopia infravermelho e análise térmica em associação com comportamento de degradação apoiado por métodos estatísticos multivariados é uma abordagem promissora.
Pogani <i>et al.</i> , 2010	Utilizar o FTIR para estudar a estabilidade durante o processo seguindo a evolução dos grupos funcionais na matéria orgânica.	FTIR	Espectros podem ser uma boa oportunidade para investigar as mudanças de matéria orgânica após cada etapa do processo, seguindo as mudanças dos grupos funcionais.
Ponsá <i>et al.</i> , 2010	Desenvolver e aplicar índices biológicos (aeróbios e anaeróbios) como medida do conteúdo em MO biodegradável nos resíduos orgânicos.	OUR <sub>max</sub> , OUR <sub>24h</sub> , OUR <sub>1h</sub> , AT <sub>24h</sub> , AT <sub>4</sub>	Os índices respirométricos são os mais apropriados para a determinar a estabilidade sendo o OUR uma ferramenta útil e precisa da análise da biodegradabilidade. A informação combinada por OUR <sub>24h</sub> e AT <sub>4</sub> deve ser usada como a melhor ferramenta para a caracterização do conteúdo em MO biodegradável.
Provenzano <i>et al.</i> , 2010	Caraterização qualitativa de resíduos de uma unidade de codigestão através de FTIR e XRF	FTIR, XRF	Obtiveram-se espectros de FTIR e de XRF sendo estas ferramentas simples e fiáveis para caracterizar qualitativamente os resíduos em estudo.
Barrena <i>et al.</i> , 2011	Fornecer e discutir dados da atividade respirométrica para diversos resíduos orgânicos.	Índices respirométricos	Índices respirométricos estimam a atividade biológica em resíduos sólidos orgânicos, sendo os parâmetros mais adequados para o fazer.
Cokgor <i>et al.</i> , 2012	Comparar processos de estabilização aeróbia e anóxica em termos de MO e as eficiências de remoção de biomassa.	SS, VSS, TOC, OUR	Estabilização aeróbia e anóxica é um processo promissor. Obteve-se alta remoção de TOC comparando com SS e VSS, indicando que a quantidade de MO biodegradável removida aumentou nos processos de estabilização analisados.
Noguerol-Arias <i>et al.</i> , 2012	Determinação da COD em sólidos heterogêneos ou amostras semissólidas usando uma nova metodologia.	COD	COD é a melhor unidade para expressar MO, uma vez que é conservativa ao longo dos processos biológicos.
Wichuk e McCartney, 2013	Avaliar o melhor método disponível para determinar a maturidade e estabilidade de produtos de compostagem.	Vários métodos e parâmetros em foco	Um único teste para avaliar a estabilidade e maturidade do composto não existe ainda. Por conseguinte, o melhor é utilizar uma combinação de testes, muito embora exista discordância sobre qual a melhor combinação de testes a usar.

AT<sub>4</sub> - consumo cumulativo de oxigénio em 4 dias; AT<sub>24h</sub> - consumo cumulativo de oxigénio em 24 horas de atividade máxima; COD – carência química de oxigénio; DSC - calorimetria diferencial de varrimento; DTA - análise térmica diferencial; FTIR - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; MO – matéria orgânica; OUR - taxa de consumo de oxigénio; OUR<sub>max</sub> – valor de OUR máximo; OUR<sub>24h</sub> – valor de OUR nas 24 h de intensidade máxima de atividade biológica; SRI - índice respirométrico estático; SS – sólidos suspensos; TOC – carbono orgânico total; TS – sólidos totais; VS – sólidos voláteis; VSS – sólidos suspensos voláteis; XRF – Espectroscopia de fluorescência

De acordo com a literatura consultada, não há consenso relativamente ao melhor método a aplicar para medir estabilidade e maturidade dos compostos, tendo-se verificado que até agora não há métodos tidos como consistentes e fiáveis o suficiente para o fazer (Wichuck e McCartney, 2013; Barrena *et al.*, 2006). Segundo Samras *et al.* (2008), Cokgor *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2012), uma forma mais convencional de avaliar o processo de estabilização é através de parâmetros físico-químicos como sólidos totais (TS) e sólidos voláteis (VS), carbono orgânico total (TOC) e a carência química de oxigénio (COD). Os dois primeiros estimam a quantidade de matéria orgânica que foi reduzida e os dois últimos indicam a quantidade de matéria orgânica que está livre para ser posteriormente degradada.

Os métodos respirométricos baseados na libertação de CO<sub>2</sub> e no consumo de O<sub>2</sub> (OUR e SRI) são os mais eficazes e mais úteis. Ainda assim, das referências indicadas na Tabela 3.1 o OUR é considerado o mais fiável, adequado, sensível e reproduzível para medir a atividade microbiana, sendo os outros ainda assim úteis nesta determinação (Scaglia *et al.*, 2000; Gea *et al.*, 2004; Barrera *et al.*, 2006; Ponsá *et al.*, 2010; Cokgor *et al.*, 2012; Adani *et al.*, 2003; Kalamdhad *et al.*, 2008 e Wichuck e McCartney, 2013). De facto, também segundo Wichuck e McCartney, (2013) a combinação de métodos pode conduzir a resultados mais fidedignos, embora se um só método fosse utilizável seria no âmbito dos testes respirométricos.

Para detetar de forma rápida e útil os compostos presentes nas amostras antes e após os tratamentos efetuados de estabilização, a bibliografia refere o FTIR como uma boa técnica para fazer essa análise qualitativa (Grube *et al.*, 2006; Pognani *et al.*, 2010 e Provenzano *et al.*, 2011).

Algumas das melhores combinações de testes propostas pela literatura focam o teste de auto-aquecimento aliado aos métodos respirométricos baseados no consumo de O<sub>2</sub> (Barrena *et al.*, 2006), o uso da espectroscopia infravermelho e simultânea análise térmica (Humer *et al.*, 2010) e o uso de técnicas térmicas como a termogravimetria (TG) e a calorimetria de varrimento diferencial (DSC) (Fernandez *et al.*, 2012).

Relativamente às técnicas e parâmetros usados para medir a estabilidade da matéria orgânica faz-se uma comparação de vantagens e desvantagens apontadas na literatura, Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Vantagens e desvantagens das metodologias de avaliação do grau de estabilidade.

Método	Vantagens	Desvantagens	Refs.
Taxa de consumo de O <sub>2</sub> (OUR ou DRI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Um dos métodos mais aceites para determinar a atividade biológica de MO</li> <li>- O caudal de ar contínuo durante a medição (condição dinâmica) não limita a transferência de O<sub>2</sub>.</li> <li>- Útil tanto para a determinar a estabilidade como para o acompanhamento do processo.</li> <li>- Consumo de O<sub>2</sub> está diretamente relacionado com a oxidação da matéria orgânica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Instrumentação específica é necessária, requer mais controlo e um trabalho mais especializado.</li> <li>- Equipamento precisa de manutenção constante e calibração frequente.</li> </ul>	<p>Adani <i>et al.</i>, 2001</p> <p>Adani <i>et al.</i>, 2003</p> <p>Adani <i>et al.</i>, 2006</p> <p>Barrena <i>et al.</i>, 2006</p>
Índice de respiração estático (SRI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Útil tanto para a determinação da estabilidade como para o acompanhamento do processo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pode ter limitações de difusão e transferência de massa.</li> <li>- Pode ocorrer subestimativa da captação de oxigénio.</li> </ul>	<p>Adani <i>et al.</i>, 2001</p> <p>Barrena <i>et al.</i>, 2006</p>
Consumo cumulativo de oxigénio em n dias (AT <sub>n</sub> )	Método sensível e fiável.	Tempo longo do teste.	Ponsá <i>et al.</i> , 2010
Specific oxygen uptake rate (SOUR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rápido</li> <li>- Mais rápido que OD<sub>20</sub>.</li> <li>- Não tem limitações de transferência de O<sub>2</sub> nas amostras sólidas pois as medições são feitas em suspensão aquosa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não pode ser usado para o monitoramento das primeiras etapas do processo.</li> <li>- Dependendo do material, os valores estimados de estabilidade podem ser diferentes dos obtidos com os métodos que utilizam amostras sólidas.</li> </ul>	Barrena <i>et al.</i> , 2006
Cumulative oxygen demand in 20 h (OD <sub>20</sub> )	Calculado a partir da curva de consumo de oxigénio de 0 a 20h.	Requer integração gráfica (muitos valores) da curva de concentração de O <sub>2</sub> ao longo do tempo.	Barrena <i>et al.</i> , 2006
Libertação/Produção de CO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Barato.</li> <li>- Simples e fácil de utilizar.</li> <li>- Não necessita de tanto controlo e nem equipamento tão sofisticado como os métodos de medição de O<sub>2</sub> consumido.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não distingue o CO<sub>2</sub> produzido em condições aeróbias do que é produzido por via anaeróbia.</li> <li>- Solubilidade de CO<sub>2</sub> em soluções aquosas.</li> <li>- Solubilidade é dependente do pH.</li> <li>- Métodos pressupõem que o rácio O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> é sempre 1, no entanto pode variar dependendo do grau de oxidação do carbono orgânico.</li> </ul>	<p>Adani <i>et al.</i>, 2001</p> <p>Barrena <i>et al.</i>, 2006</p>
Produção de biogás	Métodos anaeróbios com base na produção de biogás são úteis para indicar a quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muito tempo necessário para completar o teste de 21 dias, valor distante dos testes aeróbios que são no máximo 4 dias, sendo os testes respirométricos preferíveis.</li> </ul>	<p>Barrena <i>et al.</i>, 2009</p> <p>Pognani <i>et al.</i>, 2010</p>
Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapidez (alguns minutos).</li> <li>- Fácil manuseamento.</li> <li>- Resultados menos dependentes de condições ambientais (que os testes biológicos).</li> <li>- Não destrutivo, reflete a composição química do material (grupos funcionais)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não permite observar possíveis deficiências em toda a sequência de decomposição da matéria orgânica.</li> <li>- Conjunto elevado de dados.</li> </ul>	<p>Böhm <i>et al.</i>, 2010</p> <p>Pognani <i>et al.</i>, 2010</p>
Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alterações em espectros de NMR antes e depois de incubação foram consistentes com as quantidades relativas de CO<sub>2</sub> libertado durante a incubação.</li> <li>- Pode mostrar a caracterização química pormenorizada dos resíduos orgânicos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requer elevado investimento inicial em instrumentação analítica.</li> <li>- Requer altos custos laborais para o pré-tratamento da amostra.</li> <li>- NMR pode subestimar a proporção de carbono alquilo.</li> </ul>	Fernandez <i>et al.</i> , 2012

**Tabela 3.2** - Vantagens e desvantagens das metodologias de avaliação do grau de estabilidade (Continuação).

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Refs.</b>
Teste de auto-aquecimento (Rottegrad test ou Dewar test)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simples de usar.</li> <li>- Resultados fáceis de entender.</li> <li>- Gama de tolerância para as variações de humidade no composto.</li> <li>- Bom grau de reprodutibilidade, dentro da margem de erro esperado para um processo desta natureza.</li> <li>- Em conjunto com testes de germinação é mais apropriado para determinar a estabilidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Frequentemente leva a interpretações erradas.</li> <li>- Não discriminativo em níveis elevados de estabilidade.</li> <li>- Teste relativo que depende de como é feita a medição.</li> <li>- Durante os primeiros estágios da compostagem não é suficientemente preciso.</li> <li>- Não distingue estágios de cura durante as fases tardias do processo.</li> <li>- Não diferencia entre amostras ativas ou muito ativas.</li> </ul>	<p>Brinton <i>et al.</i>, 2001</p> <p>Barrena <i>et al.</i>, 2006</p> <p>Veeken <i>et al.</i>, 2007</p>
Análise térmica, Termogravimetria (TG) e Calorimetria de varrimento diferencial (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Avaliações rápidas, baratas, simples, usa amostras sólidas evitando extrações ou partições.</li> <li>- Medições eficientes da estabilidade indiretamente estão relacionadas com a composição química, natureza e composição dos resíduos orgânicos.</li> <li>- Não requer altos custos laborais para o pré-tratamento da amostra.</li> </ul>	<p>Necessário testar a tendência observada com outros resíduos orgânicos para entender completamente a relação entre as estabilidades térmica e biológica.</p>	<p>Fernández <i>et al.</i>, 2012</p>
Sólidos voláteis (VS); Carbono orgânico total (TOC); Carbono orgânico dissolvido (DOC); Carência química de oxigénio (COD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diretamente relacionados com o conteúdo de carbono orgânico presente em amostras de resíduos.</li> <li>- COD é a melhor unidade para expressar matéria orgânica uma vez que é conservativo ao longo de todo o processo biológico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conteúdo de MO medido como VS, por vezes sobreavalia o conteúdo de MO biodegradável.</li> <li>- TOC e DOC mas sofrem do mesmo problema indicado para SV</li> <li>- Nenhum destes métodos é capaz de discernir entre a MO biodegradável e não biodegradável.</li> </ul>	<p>Barrena <i>et al.</i>, 2009</p> <p>Noguerol-Arias <i>et al.</i>, 2012</p>

Os sólidos voláteis (VS), o carbono orgânico total (TOC) e o carbono orgânico dissolvido (DOC) são parâmetros que determinam diretamente o carbono orgânico presente, mas não distinguem entre o material orgânico biodegradável do não biodegradável que também volatiliza (Barrena *et al.*, 2009).

O teste de Dewar é simples e fácil de usar, embora não funcione para primeiros estágios de compostagem, sendo nestes casos os testes respirométricos mais indicados (Veeken *et al.*, 2007; Brinton *et al.*, 2001; Barrena *et al.*, 2006). Os métodos anaeróbios de produção de biogás são úteis, mas o tempo de teste é de pelo menos 21 dias que é um tempo largamente superior ao dos testes respirométricos (Barrena *et al.*, 2009; Pognani *et al.*, 2010). A medição de CO<sub>2</sub> é simples, barata e não precisa de equipamento sofisticado, mas não faz a distinção entre o CO<sub>2</sub> produzido em condições aeróbias ou anaeróbias; no entanto não deve ser um índice ignorado pois fornece informações valiosas especialmente se combinado com medições de O<sub>2</sub> (Adani *et al.*, 2001; Barrena *et al.*, 2006; Komillis, 2015).

O teste de SRI tem limitações na transferência de O<sub>2</sub>, o que não acontece com o teste de OUR (Adani *et al.*, 2001).

A espectroscopia de FTIR, apesar de não acompanhar toda a sequência do processo de degradação de MO, é útil pois permite investigar com rapidez as mudanças nos grupos funcionais que são características das alterações dos materiais (Böhm *et al.*, 2010; Pognani *et al.*, 2010).

Samaras *et al.* (2008) refere que, para suavizar impactes ambientais quando os resíduos são aplicados em solos, devem determinar-se níveis de fitotoxicidade e ecotoxicidade, que são também indicadores de estabilidade.

Assim, consideramos que a combinação de testes respirométricos com a avaliação da fitotoxicidade será uma metodologia adequada de análise para este trabalho, sendo as análises de FTIR uma forma importante de complementaridade.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

As principais metodologias e procedimentos experimentais utilizados ao longo deste trabalho são descritos neste capítulo.

### **4.1 Materiais**

Os materiais em estudo foram o resíduo de bagaço de azeitona (BA), o resíduo proveniente de fermentação de figo (RF) e as lamas de figo provenientes do processo de digestão anaeróbia (LDA).

O resíduo de figo (RF) utilizado é proveniente de processos fermentativos aplicados, numa empresa que produz vinagres e molhos. O resíduo foi congelado para conservação, sendo previamente descongelado até à temperatura ambiente a fim de ser usado.

As lamas provenientes do processo de digestão anaeróbia realizado pela colega Paula Meleiro foram conservadas em frascos plásticos com tampa no frigorífico.

O resíduo de bagaço de azeitona (BA) é a parte sólida proveniente da extração do azeite nos lagares, onde se produzem também águas residuais que são a parte líquida do processo de moagem e trituração das azeitonas. A constituir o BA temos uma fração de polpa correspondente a cerca de 55%, outra de caroços que são aproximadamente 35% e também 6% de gordura. O BA pode ter várias utilizações como alimento para animais, fertilizante, combustível e até pode ser usado para polir superfícies metálicas devido aos caroços que apresenta (Freitas, 2007). Este resíduo foi deixado fechado dentro de uma caixa, à temperatura ambiente, de modo a não reduzir mais a sua humidade.

Os resíduos anteriormente referidos para serem usados em alguns dos testes (COD, teor em fenóis, azoto Kjeldahl total, espectroscopia FTIR e determinação do fósforo) sofreram desidratação, sendo levados à estufa a 105 °C seguida de moagem a fim de reduzir o tamanho das partículas e homogeneizar as amostras.

Para os outros testes os resíduos foram apenas moídos em almofariz de modo a uniformizar as amostras em estudo.

As nanopartículas de ferro (nZVI) usadas como catalisador no processo de oxidação de Fenton foram sintetizadas num laboratório externo, através de precipitação com  $\text{NaBH}_4$ , de acordo com a metodologia proposta por Wang e Zhang, 1997. Para evitar a corrosão da sua superfície (oxidação), as partículas de nZVI foram reservadas numa solução de etanol, até à sua utilização.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Humidade e sólidos totais

A determinação da humidade das amostras foi realizada em triplicado. Para tal foram utilizados cadinhos previamente calcinados a 550 °C. O cadinho contendo a amostra foi pesado antes e depois de ir à estufa por 24 h a 105 °C e após arrefecer num exsiccador até à temperatura ambiente. A humidade da amostra, H (%), é dada pela Eq. (4.1):

$$H (\%) = \frac{m_i - m_{f\ 105^\circ C}}{m_i} \times 100 \quad (4.1)$$

onde  $m_i$  é a massa de amostra fresca (g);  $m_{f\ 105^\circ C}$  é a massa de amostra seca após 24 h a 105 °C (g).

Os sólidos totais, TS, foram calculados pela Eq. (4.2):

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

### 4.2.2 Sólidos voláteis e carbono orgânico total

A determinação dos sólidos voláteis foi realizada em triplicado usando três cadinhos previamente calcinados e pesados onde se colocou aproximadamente 3 g de amostra, que foi anteriormente seca a 105 °C. A amostra foi sujeita a uma rampa de aquecimento, em que a temperatura aumentou gradualmente até aos 550 °C em cerca de 30 minutos. A calcinação a 550 °C teve a duração de 1h. No final, a amostra foi pesada depois de arrefecer no exsiccador.

A percentagem de sólidos voláteis, VS, foi calculada pela Eq. (4.3):

$$VS (\%) = \frac{m_{f\ 105^\circ C} - m_{f\ 550^\circ C}}{m_{f\ 105^\circ C}} \times 100 \quad (4.3)$$

onde  $m_{f\ 105^\circ C}$  é a massa de amostra seca a 105 °C (g);  $m_{f\ 550^\circ C}$  é a massa de amostra seca a 550 °C (g).

O carbono orgânico total (TOC) presente nas amostras de resíduo em estudo foi estimado pela Eq. (4.4):

$$TOC (\%) = \frac{VS (\%)}{1,8} \quad (4.4)$$

### 4.2.3 pH e condutividade elétrica

O pH e a condutividade elétrica (EC- *electrical conductivity*) foram medidos numa suspensão aquosa de razão líquido sólido (L/S) de 10 L.kg<sup>-1</sup>, utilizando o equipamento *Multi-parameter analyser Consort (C863)*.

### 4.2.4 Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água (WHC – *water holding capacity*) foi determinada em triplicado usando frascos de plástico perfurados na base, onde foram colocadas quatro redes com duas dimensões de malha diferentes para deixar passar a água mas não a amostra. Os frascos com as redes foram pesados antes e depois de serem colocados em cada um, uma quantidade de amostra com aproximadamente 2 cm de altura.

Os frascos abertos com as amostras foram colocados sobre um tabuleiro com água durante 24 h para promover a absorção de água por capilaridade. Depois retiraram-se do tabuleiro os conjuntos, taparam-se e colocaram-se sobre uma grelha para drenar o excesso de água por mais 24 h pesando-se novamente. Assim, a massa de amostra saturada ( $m_{sat}$ ) pode ser conhecida. A capacidade de retenção de água é obtida através da Eq. (4.5).

$$WHC (\%) = \frac{m_{sat} - m_{am\ 105^{\circ}C}}{m_{sat}} \times 100 \quad (4.5)$$

onde  $m_{sat}$  é a massa de amostra saturada (g) e  $m_{am\ 105^{\circ}C}$  é a massa de amostra seca a 105 °C (g).

### 4.2.5 Carência química de oxigénio em sólidos

A carência química de oxigénio em sólidos (CQO<sub>s</sub>) foi determinada com base no método Kit LCK914 COD Method (LCK) descrito por Nogueroles-Arias *et al.*, (2012). Assim, foram preparados tubos de CQO com 10 mg de amostra de resíduo seco em estudo, 390 mg de água destilada, 3,6 mL de solução ácida e 3,6 mL de solução de digestão. Para cada amostra foram efetuadas duas réplicas.

A solução ácida é constituída por ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 90,4% (w/v) e sulfato de prata (AgSO<sub>4</sub>) 9,6% (w/v). A solução de digestão é dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 0,25 M.

A reta de calibração foi feita com hidrogenoftalato de potássio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) usando as quantidades de 0 (branco); 0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5 mg para cada tubo de CQO, em que para a massa total ser 400 mg adicionou-se a massa restante em água destilada. Depois colocam-se 3,6 ml de solução de digestão e o mesmo volume de solução ácida.

Depois de preparados, colocam-se os tubos durante 2 h a 150 °C no *Thermoreactor* CR3000. Seguidamente, após arrefecer 1 h no escuro até à temperatura ambiente, as absorvâncias são lidas no *Photometer* MPM 3000 a 605 nm.

#### 4.2.6 Fitotoxicidade

Para qualificar a amostra em termos de fitotoxicidade recorreu-se ao método de germinação de sementes de agrião de jardim (*Lepidium sativum*) referenciado por Trautmann e Krasny (1997). Para tal, efetuou-se a preparação de um extrato aquoso de resíduo sólido, que consistiu na adição de 2,5 g de amostra em base seca a 25 mL de água destilada. O contacto entre a fase sólida e a líquida foi promovida através de um agitador orbital à temperatura ambiente, durante 1 h a 16 rpm. No final, as suspensões foram e centrifugadas durante 20 min a 3000 rpm, filtrando-se o sobrenadante a usar nos testes.

Para ter 3 réplicas, prepararam-se três caixas de petri com papel de filtro humedecido com 5 mL do extrato preparado. Para os ensaios de controlo, usaram-se 5 mL de água destilada em vez dos 5 mL de extrato.

Em cada caixa de petri foram distribuídas uniformemente 10 sementes de *Lepidium sativum*, sendo as caixas fechadas e colocadas por 48 h em estufa a 27 °C, num ambiente escuro. Em seguida, registam-se o número de sementes germinadas em cada caixa de petri ( $N_{SG}$ ), bem como o seu comprimento com um paquímetro ( $L_R$ ).

O índice de germinação, GI (%), é dado pela Eq. (4.6):

$$GI(\%) = \frac{RSG(\%) \times RRG(\%)}{100} \quad (4.6)$$

onde RSG é a percentagem relativa de germinação de sementes; RRG é a percentagem relativa do comprimento das raízes, sendo estas duas percentagens determinadas pelas Eqs. (4.7) e (4.8):

$$RSG(\%) = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} \times 100 \quad (4.7)$$

$$RRG(\%) = \frac{L_{R,T}}{L_{R,B}} \times 100 \quad (4.8)$$

onde  $N_{SG,T}$  é a média aritmética do número de sementes germinadas em cada teste (extrato);  $N_{SG,B}$  é a média aritmética do número de sementes germinadas no controlo (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.

#### 4.2.6.1 Teste da influência dos compostos fenólicos na fitotoxicidade

Para testar a influência do fenol na germinação das sementes de agrião de jardim (*Lepidium sativum*) procedeu-se como o descrito na secção 4.2.6. Contudo, neste caso o extrato aquoso de resíduo sólido foi substituído por soluções de fenol, com concentração de 5, 15, 30, 50, 75, 100, 150, 170, 250 e 500 ppm.

#### 4.2.7 Teste respirométrico com base no consumo de O<sub>2</sub>

Para medir a estabilidade da matéria orgânica das amostras usou-se a instalação construída por Paulino (2013), que é composta por um conjunto de dois reatores em acrílico de volume interno 1,8 L cada, Fig. (4.2):

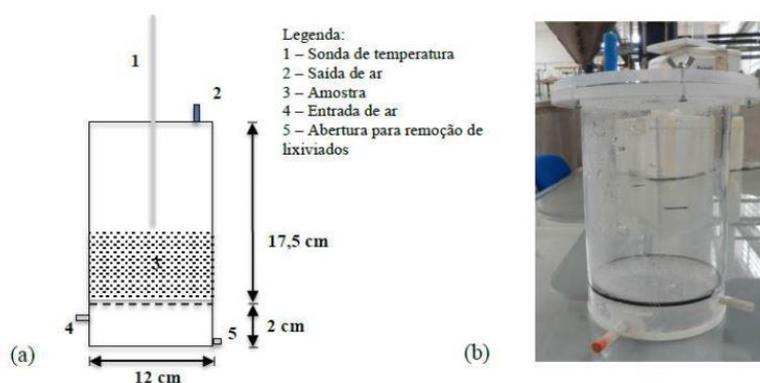


Figura 4.1 - (a) Esquema de um reator; (b) Reator usado para medir os índices respirométricos (Paulino, 2013).

Na base de cada reator há uma entrada de ar. Este ar é fornecido por uma bomba de ar com caudal próximo de 20 mL.min<sup>-1</sup> e atravessa a placa perfurada presente na base do reator promovendo a sua distribuição uniforme pela amostra. Para o ar ser saturado, foi colocado um humificador antes do reator, e após este foi introduzido um condensador para que ocorra condensação de vapor de água antes de se medir a concentração em oxigénio com as sondas de O<sub>2</sub> XLS 1047, sendo os valores registados no *software* XLogger.

Um banho térmico a 45 °C, onde os reatores são inseridos, permite que a temperatura no seu interior seja de 37°C ± 2°C, sendo esses valores monitorizados com termopares do tipo K (Bresimar Automação) e registados pelo *software* Virtual HMI CSMSTRSX, Redlon.

O *layout* da instalação encontra-se nas Figs. 4.2 e 4.3:

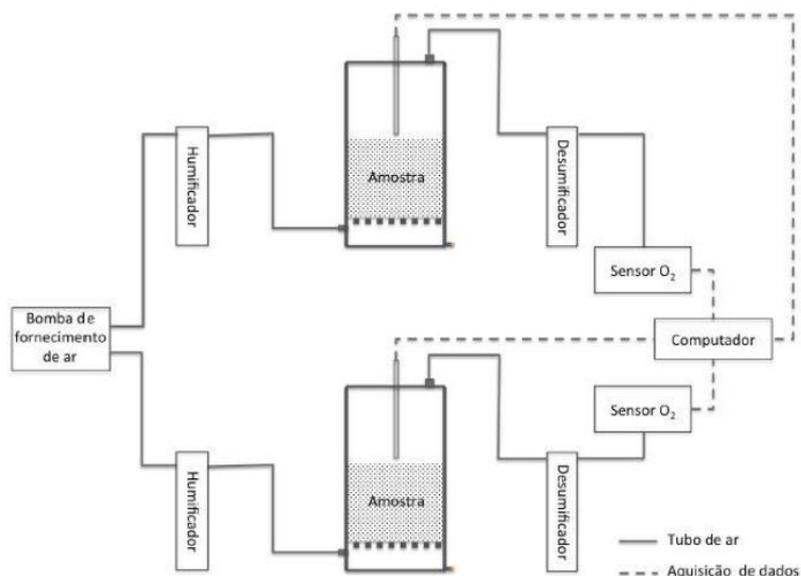


Figura 4.2 - Layout da instalação experimental (Paulino, 2013).



Figura 4.3 - Instalação usada para medir os índices respirométricos.

O tempo de duração de cada ensaio foi de 4 dias sendo a temperatura e a concentração de oxigênio monitorizadas com intervalos de 10 e 15 minutos respetivamente.

Antes de realizar o ensaio, a humidade das amostras em análise é ajustada a 60% da capacidade de retenção de água (WHC) do material. Adicionalmente faz-se o uso de anéis de raschig, como agentes de bulking, para evitar o empacotamento da amostra e permitir o arejamento da mesma.

Para avaliar a estabilidade determina-se o parâmetro OUR que indica a taxa de oxigênio consumida pelos microrganismos na amostra, de acordo com a Eq. (4.10) (Gea *et al.*, 2004).

$$OUR \text{ (g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)} = \frac{F(O_{2in} - O_{2out})}{M \times 100} \times \frac{P \times 32 \times 60}{R \times T \times DM \times VS} \quad (4.10)$$

onde  $F$  é o caudal de ar de entrada no reator ( $\text{L min}^{-1}$ );  $\text{O}_2 \text{ in}$  é a percentagem de oxigénio no ar à entrada do reator ( $\% \text{ mol O}_2 \text{ mol}^{-1}$ );  $\text{O}_2 \text{ out}$  é a percentagem de oxigénio no ar à saída do reator ( $\% \text{ mol O}_2 \text{ mol}^{-1}$ );  $M$  é a massa da amostra usada no teste em base húmida ( $\text{kg}$ );  $P$  é a pressão atmosférica ( $\text{atm}$ );  $32$  é o peso molecular do  $\text{O}_2$  ( $\text{g mol}^{-1}$ );  $60$  é o fator de conversão de minutos para horas;  $R$  é a constante dos gases perfeitos ( $0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura ( $\text{K}$ );  $\text{DM}$  é a fração de matéria seca da amostra usada no teste ( $\text{Kg DM kg}^{-1}$ );  $\text{VS}$  são os sólidos voláteis, é a fração de matéria orgânica da amostra usada no teste em base seca ( $\text{kg VS kg DM}^{-1}$ ).

#### 4.2.8 Teor de fenóis

A determinação do teor de fenóis foi baseada no método descrito por Golsmith *et al.*, (2014). Assim, a 2 g de amostra seca adicionaram-se 12 mL da solução metanol: água (80:20 v/v). As amostras foram homogeneizadas num vórtex por 2 min antes da extração num banho ultrassónico durante 15 min, sendo depois centrifugadas a 3000 rpm por 25 min.

Para a curva de calibração com ácido gálico usaram-se as quantidades de 0, 10, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{g}$  em 1 mL da solução metanol: água (80:20 v/v).

Para ambos os casos (amostras e padrões), retiraram-se 0,3 mL das soluções anteriores, e adicionou-se igual volume de reagente Folin-Ciocalteu, deixando-se equilibrar por 2 min. Depois, adicionaram-se 2,4 mL de solução de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5% w/v), a cada preparação e deixou-se reagir no escuro, à temperatura ambiente, por 1 h.

A absorvância foi então lida num Spectrophotometer T60, num comprimento de onda de 760 nm.

Todos os ensaios foram feitos em duplicado, tanto para as amostras como para os padrões da calibração.

#### 4.2.9 Azoto Kjeldahl total

A determinação do azoto Kjeldahl foi realizado em duplicado para cada amostra, no equipamento DKL Fully Automatic Digestion Units, em 3 fases: digestão, destilação e titulação.

Para a fase de digestão pesaram-se 0,5 g de amostra seca que se colocaram num tubo de digestão conjuntamente com uma pastilha de catalisador Kjeldahl e 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%). Os tubos de ensaio brancos foram preparados com os mesmos reagentes excetuando a amostra.

Os tubos foram colocados no digestor onde foram sujeitos a aquecimento até 420 °C com o sistema de exaustão de vapores, terminando o ensaio após 2 h, quando surgiram vapores

brancos e as amostras tinha um aspeto transparente. Após a digestão, os tubos foram arrefecidos até à temperatura ambiente durante 1 h, sendo depois efetuada a etapa da destilação na unidade automática de destilação.

Para tal, à amostra digerida, foram adicionados manualmente 100 mL de água desionizada, sendo já no aparelho feita uma adição de 50 mL NaOH (40% p/v) e realizada a destilação por cerca de 8 min até se obter 200 mL de destilado, em 20 mL de uma solução de  $H_3BO_3$  (2%) que contém indicadores, sendo esta solução previamente colocada no *Erlenmeyer* de recolha do destilado.

A solução de ácido bórico (2%) com os indicadores foi preparada com: 100 g de  $H_3BO_3$  dissolvidas em 4 L de água desionizada. Deixa-se arrefecer, juntam-se 75 mL de indicador verde de bromocresol a 0,1% (0,1 g de verde de bromocresol em 100 mL de etanol), acrescentam-se também 30 mL de vermelho de metilo a 0,1 % (0,1 g de vermelho de metilo em 100 mL de etanol) e completa-se o balão de 5 L com água desionizada.

Os destilados recolhidos das amostras e dos brancos com as soluções de ácido bórico e indicadores são titulados com ácido clorídrico 0,1 M até ao ponto de viragem de verde para vermelho.

Partindo dos volumes de ácido gasto para as titulações do branco e da amostra, bem como a concentração do ácido, pode estimar-se o azoto presente pela Eq. (4.11):

$$TKN \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{V_{amostra} - V_{branco}}{m_{amostra}} \times 14,01 \times 1000 \times C_{HCl} \quad (4.11)$$

onde,  $V_{amostra}$  e  $V_{branco}$  são os volumes de titulantes gastos na titulação da amostra e do branco, (L), respetivamente;  $m_{amostra}$  é a massa de amostra usada (g);  $14,01 \times 1000$  corresponde à massa molar do azoto ( $mg \text{ mol}^{-1}$ );  $C_{HCl}$  é a concentração de titulante (M).

#### 4.2.10 Espetroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier

As análises de FTIR foram efetuadas com recurso a pastilhas de KBr. Inicialmente o KBr foi colocado na estufa, tal como as amostras, durante 24 h a 60 °C.

De seguida, 2 mg de cada amostra e 400 mg de KBr, foram homogeneizadas num almofariz de ágata, tendo sido novamente colocadas na estufa a 60 °C por mais 24 h.

Para fazer cada pastilha, usaram-se 80 mg da preparação anterior, a qual foi mecanicamente prensada de modo a obter uma superfície semitransparente para análise no equipamento JASCO FT/IR – 4200. Os espectros foram registados na gama de 4000 – 400  $cm^{-1}$ , com resolução de 4  $cm^{-1}$  e com um varrimento de 64 scans  $min^{-1}$ .

#### 4.2.11 Estabilização química através do processo de Fenton

O tratamento de estabilização química teve por base a metodologia desenvolvida por Cruz (2014), Hu *et al.* (2010) e Neyens *et al.* (2003)

Este processo é aplicado em condições semi-batch tendo-se usado um balão de fundo redondo de 0,5 L com três entradas, onde uma amostra sólida em suspensão de L/S=5 L kg<sup>-1</sup> foi colocada, o que correspondeu a 100 mL de água para 20 g de amostra seca, e que foi agitada magneticamente.

O balão é conectado a dois lavadores de gases em série, contendo 60 mL de uma solução de NaOH (0,5 M) em cada um, de modo a captar o CO<sub>2</sub>.

Para ajustar o pH ao valor ótimo de 3, fez-se uma adição faseada de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 M), para evitar a formação de espumas. Assim, no instante inicial foram adicionados 0,5 mL da solução ácida, e passados 10 min juntou-se mais 0,5 mL.

Após 5 min adicionou-se o catalisador (Fe<sup>2+</sup>) por intermédio do sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e após 15 min o peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os ensaios de estabilização química foram realizados de acordo com o desenho de experiências a três níveis (-1, 0, 1) e dois fatores: concentração de Fe<sup>2+</sup> (g / Kg TS) e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g / Kg TS), de acordo com a Tabela 4.2.

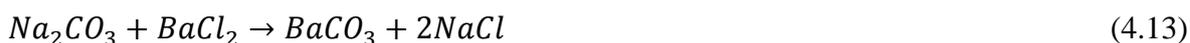
**Tabela 4.1** – Níveis e fatores usados nas experiências.

	Níveis		
	-1	0	1
Fe <sup>2+</sup> (g / kg TS)	8	16	24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g / kg TS)	10	25	50

O CO<sub>2</sub> libertado na oxidação da matéria orgânica foi captado durante 30 min na solução de NaOH (0,5 M) dos lavadores, que ao reagir com o gás formado, origina carbonato de sódio e água, Eq. (4.12).



Seguidamente adiciona-se uma solução de BaCl<sub>2</sub> (0,7 M), com metade do volume da solução de NaOH inicial, para precipitar os carbonatos como BaCO<sub>3</sub>, Eq (4.13).



Juntam-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína e titulam-se as soluções com HCl (0,5 M) até viragem do indicador de rosa para branco.

Pode então calcular-se a massa de carbono libertada na forma de CO<sub>2</sub> pela Eq. (4.14):

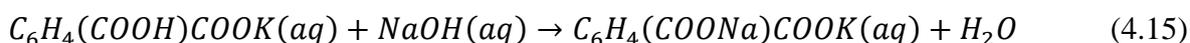
$$C - CO_2(mg) = \left( \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH \text{ real}}}{1000} - \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl \text{ real}}}{1000} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot 12000 \quad (4.14)$$

onde  $V_{\text{NaOH}}$  é o volume inicial de solução de NaOH colocada nos lavadores de gases (mL);  $C_{\text{NaOH real}}$  é a concentração da solução de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $V_{\text{HCl}}$  é o volume de solução de HCl empregue na titulação (mL);  $C_{\text{HCl real}}$  é a concentração da solução de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ ); 1000 é o fator de conversão de mililitro para litro;  $\frac{1}{2}$  é a correção estequiométrica da equação; 12000 é o peso molecular do carbono ( $\text{mg mol}^{-1}$ ).

A avaliação da eficiência do processo de oxidação química incluiu, além da quantificação do  $\text{CO}_2$  libertado durante a reação, a determinação da carência química de oxigénio em sólidos (CQO) nas lamas produzidas, como é descrito na secção 4.2.5, e os sólidos voláteis (VS) seguindo a metodologia da secção 4.2.2. Antes de quantificar a CQO e os VS, neutralizaram-se as lamas resultantes do processo Fenton, com adição de NaOH (0,5 M) e secaram-se na estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 2 dias.

As concentrações das soluções de NaOH e HCl preparadas foram aferidas antes de serem utilizadas.

Para aferir a solução de NaOH dissolveram-se 2 g de hidrogenoftalato de potássio (HFP) em 50 mL de água destilada num *Erlenmeyer*, realizando 2 réplicas deste procedimento. Colocaram-se 2 a 3 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com a solução de NaOH até virar o indicador de transparente para rosa, Eq. (4.15).



Determinou-se o número de moles da solução de NaOH por estequiometria com recurso à Eq. (4.16):

$$n_{\text{NaOH}}(\text{mol}) = \frac{m_{\text{HFP}}(\text{g})}{M_{\text{HFP}}\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (4.16)$$

onde  $m_{\text{HFP}}$  é a massa de HFP pesada (g) e  $M_{\text{HFP}}$  é o peso molecular do HFP ( $\text{g mol}^{-1}$ )

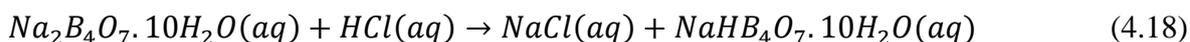
Depois determinou-se a concentração real da solução de NaOH pela Eq. (4.17):

$$C_{\text{NaOH real}}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = \frac{n_{\text{NaOH}}(\text{mol})}{V_{\text{NaOH da aferição}}(\text{L})} \quad (4.17)$$

sendo  $V_{\text{NaOH da aferição}}$  o volume de NaOH usado para a titulação (L).

Para aferir a solução de HCl, preparou-se o indicador vermelho de metilo, dissolvendo 0,2 g de indicador em 60 mL de etanol e água destilada até perfazer 100 mL.

A aferição da solução de HCl (2 réplicas) envolveu 0,45 g de tetraborato de sódio decahidratado (bórax) que se dissolveram num *Erlenmeyer* em 50 mL de água destilada, Eq. (4.18). Em seguida, juntaram-se 2 a 3 gotas de vermelho de metilo e procedeu-se à titulação com a solução de HCl até viragem da cor de amarelo a rosa.



Sabendo o volume de HCl usado para fazer a titulação, a concentração real da solução de HCl é calculada através da Eq. (4.19):

$$C_{HCl\ real} \left( \frac{mol}{L} \right) = \frac{m_{Bórax} (g)}{V_{HCl\ da\ aferição} (ml) \times 0,1906} \quad (4.19)$$

onde  $m_{Bórax}$  é a massa de bórax usada (g);  $V_{HCl}$  é o volume de HCl usado na titulação (mL) e 0,1906 é o fator de conversão de moles de bórax para moles de HCl.

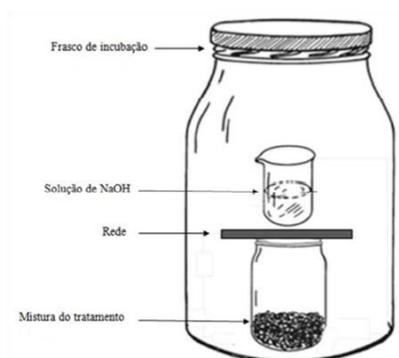
#### 4.2.12 Teste respirométrico com base na libertação de CO<sub>2</sub>

O teste respirométrico com base na libertação do dióxido de carbono pelos microrganismos foi realizado durante 5 dias, em triplicado. Assim, cada amostra a testar é colocada em frascos de plástico, com 7,2 cm de altura e 4,7 cm de diâmetro. Estes são pesados, sendo colocado no seu interior 10 g de amostra em estudo, com a humidade ajustada a 60% da WHC. Inicialmente, foi considerado um período de estabilização, em que as amostras permaneceram em repouso durante 1 dia.

Tal como se mostra na Fig. 4.5, em cada frasco de incubação de 1 L foi colocado um papel de filtro húmido, para manter condições de saturação, bem como o frasco com a amostra estabilizada e o da solução de NaOH.

Sobre o frasco de plástico da amostra colocou-se uma rede de suporte para o frasco que contém 20 ml de NaOH 0,5 M. Efetuou-se simultaneamente um ensaio branco usando igual procedimento, mas na ausência de amostra.

Os frascos de incubação foram herméticamente fechados e colocados em estufa a uma temperatura controlada de 37°C.



**Figura 4.4** - Conjunto usado para a determinação do CO<sub>2</sub> libertado (Paulino, 2013).

Após 24 h, à temperatura referida, realizou-se uma primeira monitorização em que é feita a quantificação do CO<sub>2</sub> retido na solução de NaOH (Eq. 2.13). Durante esta etapa, o frasco é deixado aberto por 5 min de modo a renovar o ar e proporcionar condições aeróbias no ensaio.

A solução de NaOH é colocada num *Erlenmeyer* onde se adiciona a solução de BaCl<sub>2</sub> 0,7 M, correspondente a metade do volume da solução de NaOH inicial no frasco, ficando a solução branca pela precipitação de carbonatos na forma de BaCO<sub>3</sub> (Eq. 2.14). Depois, adicionam-se 3 gotas de fenolftaleína e a solução rosa é titulada com HCl 0,5 M, até ficar novamente branca (Eq. 2.15). Cada vez que se abre o frasco de incubação verifica-se a necessidade de corrigir a humidade da amostra. Este procedimento é repetido durante três dias seguidos.

Para conhecer o CO<sub>2</sub> libertado durante o ensaio usa-se a Eq. (2.13), descrita na secção 2.1.1.4 deste trabalho. A aferição das soluções foi realizada como o descrito na secção 4.2.11.

#### **4.2.13 Determinação do fósforo**

Com base no Method 365.3 da United States Environmental Protection Agency (EPA) preparou-se uma solução padrão de fósforo dissolvendo 0,4393 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>) seco a 105 °C por 1 h em 1000 mL de água destilada. Para preparar os padrões, esta solução foi diluída de 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 e 1,2 mL para 100 mL de água destilada.

Colocaram-se 50 mL de cada um dos padrões preparados num tubo de digestão e adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico 11 N e 0,4 g de persulfato de amónio, homogeneizando-se cada tubo manualmente.

Usando o equipamento DKL Fully Automatic Digestion Units, procedeu-se a uma primeira digestão a 100°C durante 30 min, deixando depois a arrefecer por 10 min.

Adicionaram-se 5 mL da solução de bissulfito de sódio (dissolve-se 5,2 g de NaHSO<sub>3</sub> em 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N), agitaram-se manualmente os tubos, que foram submetidos a uma segunda digestão por 30 min a 95°C e deixou-se arrefecer por 10 min.

Em cada tubo de digestão, foram colocados 4 mL da solução de molibdato de amónio-tartrato de potássio antimónio (dissolvem-se 8 g de molibdato de amónio e 0,2 g de tartrato de potássio em 800 mL de água destilada e dilui-se para 1 L) e juntaram-se mais 2 mL da solução de ácido ascórbico (com 60 g de ácido ascórbico em 800 mL de água destilada, 2 mL de acetona e perfazer para 1 L).

Após 5 min medem-se as absorvâncias no Spectrophotometer T60, num comprimento de onda de 650 nm, e traça-se a curva de calibração desejada.

Para determinar o fósforo das amostras em análise foi colocada uma quantidade conhecida de amostra em base seca de 37,5 mg, juntou-se água até 50 mL, solução que se colocou no tubo de digestão tendo estas amostras um procedimento de tratamento igual ao das soluções padrão: duas digestões, com as mesmas adições das soluções pré preparadas. A diferença residiu na filtragem das amostras após a primeira digestão.

Depois de medir as absorvâncias das amostras, e recorrendo à curva de calibração obtida, foi possível determinar a concentração de fósforo expressa em mg/L.



## 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 5.1 Caraterização dos materiais

Os materiais usados neste trabalho foram o resíduo de figo (RF), lamas de digestão anaeróbia do resíduo de figo (LDA) e resíduo de bagaço de azeitona (BA). Estes subprodutos foram caraterizados apresentando-se as principais caraterísticas físico-químicas nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3.

#### 5.1.1 Resíduo de figo

Para fazer a caraterização físico-química de RF foram determinados parâmetros como humidade, sólidos totais, sólidos voláteis, carbono orgânico total, condutividade elétrica, pH, índice de germinação (GI), carência química de oxigénio (COD), teor de fenóis, azoto Kjeldhal total, razão C/N, fósforo e a capacidade de retenção de água (WHC). Os valores obtidos para RF podem ser comparados na Tabela 5.1 com valores da literatura, para resíduos análogos: restos de comida (Chen *et al.*, 2014), frutos e vegetais (Wang *et al.*, 2014<sup>a</sup>) e relva (Wang *et al.*, 2014b).

**Tabela 5.1** - Caraterização físico-química do resíduo de fermentação de figo (RF) e outros da literatura.

Parâmetros	Este estudo	Chen et al., 2014	Wang et al., 2014a	Wang et al., 2014b
Resíduo	RF	RC	FV	RV
H (%)	84,8±0,2	Nd	92,06	70,9
TS (%)	15,2±0,2	26,9	7,94	29,1
VS (% TS)	89±1	93,6	85	92,1
TOC (% TS)	49,6±0,6	46,3	28,05	42,3
EC (µS/cm)	545	Nd	Nd	Nd
pH	3,93	4,51	5,28	Nd
GI (%)	4±1	Nd	Nd	Nd
COD (g O <sub>2</sub> / kg)	350±106	Nd	Nd	364,6
Fenóis (mg eq AG /g)	0,54±0,04	Nd	Nd	Nd
TKN (% TS)	1,72±0,5	2,1	1,63	1,10
C/N	28,81	22	17,21	38,4
P (%)	0,15±0,006	Nd	Nd	Nd
WHC (%)	87,68±0,2	Nd	Nd	Nd

Nd- valor não determinado; RC: resíduos de comida; FV: frutas e vegetais; RV: relva

O RF apresenta um teor em humidade de 84,8%, estando próximo dos reportados na literatura para resíduos de frutas e vegetais com 92,06% (Wang et al., 2014 a)), e para resíduos de relva 70,9% (Wang *et al.*, 2014 b)).

Tendo em conta a origem vegetal de RF, a medição indireta da quantidade de matéria orgânica por determinação dos sólidos voláteis (VS), conduziu a 89,4% (em relação a TS), que se aproxima dos valores da bibliografia. Assim, tal como é esperado, os resíduos de natureza biológica (bioresíduos) são caracterizados por elevado valor de matéria orgânica, e potencialmente com elevada biodegradabilidade.

O carbono orgânico total (TOC) indica a concentração de carbono de natureza orgânica no resíduo e também neste caso é semelhante aos valores da literatura.

A condutividade elétrica (EC) relaciona-se com a quantidade de iões principalmente em solução, pelo que quanto maior for o seu valor, maior é a quantidade de sais dissolvidos. O valor obtido de 545  $\mu\text{S}/\text{cm}$  não é elevado, quando comparado com o valor admissível para aplicar corretivos no solo, como o composto, cujo valor limite é 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Relativamente ao pH o valor determinado de 3,93 mostrou um resíduo ácido, e que era espectável, pois o mesmo foi anteriormente submetido a um processo de fermentação. O valor obtido é próximo do referido para os resíduos de comida de Chen *et al.*, 2014.

Em termos de fitotoxicidade, o RF revelou ser muito fitotóxico, com um GI de 3,97%. Este facto que sugeriu que o resíduo tem de ser tratado antes de ser aplicado em solos para fins agrícolas.

A carência química de oxigénio (COD) é uma medida indireta do material orgânico possível de ser oxidado, pelo que se refere à quantidade de oxigénio usado para transformar a matéria orgânica em água e dióxido de carbono. Os valores obtidos diretamente no sólido foram bastante próximos dos determinados por Wang *et al.*, 2014 b) para resíduos de relva. Note-se que este parâmetro tem a limitação de não diferenciar entre os materiais orgânicos biodegradáveis dos não biodegradáveis.

O teor em fenóis obtido para o resíduo de figo foi de 0,54 mg eq AG/g, valor que é idêntico ao referido por Sun *et al.*, (2002) de 0,56 mg eq AG/g para frutas.

O azoto Kjeldhal (TKN) permite quantificar o azoto orgânico e amoniacal, e para o RF foi determinado que este valor é 1,72 (%TS) que é próximo dos encontrados na literatura, ou seja, todos na gama de 1 a 2% TS

A razão C/N é um parâmetro importante a considerar para posteriores tratamentos biológicos pois faz o balanço entre C e N, que são nutrientes fundamentais no processo em termos de fonte de energia e crescimento de microrganismos quando vão decompor o material orgânico. Este parâmetro foi determinado tendo em conta os valores de TOC e TKN obtidos.

O valor obtido de 28,81 para este resíduo situa-se dentro da gama de valores da literatura: 17,21 referido por Wang *et al.*, (2014 a) e 38,4 indicado por Wang *et al.*, (2014 b) e 22 indicado por Chen *et al.*, (2014).

O conteúdo em fósforo foi de 0,15%, valor próximo do referido por Lott *et al.*, (2007) de 0,32% para resíduos de figo.

A capacidade de retenção de água (WHC), traduz a capacidade que o material tem de reter água até saturar, sendo este parâmetro importante quando se pretende realizar testes respirométricos, em que se devem proporcionar condições ideais de humidade para a atividade microbiana. Estas condições ideais são normalmente obtidas por ajuste deste parâmetro a aproximadamente 60% da capacidade de retenção de água.

### 5.1.2 Lamas de digestão anaeróbia do resíduo de figo

O resíduo de figo (RF) foi tratado por digestão anaeróbia no laboratório, no qual foram produzidas lamas de digestão (LDA) A caracterização destas lamas é reportada na Tabela 5.2, onde, de modo geral, os valores obtidos são bastante semelhantes aos encontrados na literatura.

**Tabela 5.2** - Caracterização físico-química do resíduo de LDA de figo e comparação com a literatura.

Parâmetros	Este estudo	Chen et al., 2014	Andrade, 2014	Wang et al., 2014	Massaccesi et al., 2013	Zhang et al., 2012
H (%)	82±1	86,4	70,3	94,57	55,1	47,2
TS (%)	19±1	13,6	29,8	5,43	44,9	52,8
VS (% TS)	57,5±0,6	47	57,2	42,17	66,8	63,5
TOC (% TS)	32,0±0,3	29,4	27,5	18,8	13,6	Nd
EC (µS/cm)	1638	Nd	8400	Nd	3700	34800
pH	8,76	7,46	8,4	7,74	6,4	6,4
GI (%)	72±16	Nd	37,4	Nd	Nd	Nd
COD (g O <sub>2</sub> /kg)	212±26	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Fenóis (mg eq AG /g)	0,46±0,05	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
TKN (%)	3,03±0,4	2,6	1,8	3,06	3,49	1,39
C/N	10,6	11,3	15	6,14	8,3	25
P (%)	0,076±0,005	Nd	Nd	Nd	1,27	0,217
WHC (%)	Nd	Nd	75,4	Nd	Nd	Nd

Nd- valor não determinado

As lamas de digestão anaeróbia, têm características bastante semelhantes aos valores indicados na literatura para resíduos análogos, à excepção de EC, GI e P.

Tendo em conta que o resíduo de figo sofreu um processo de estabilização por digestão anaeróbia, pode agora estabelecer-se uma comparação com os resíduos da secção 5.1.1 a fim de verificar as alterações ocorridas.

Em termos de COD, este diminuiu de 350 g O<sub>2</sub>/ kg (Tabela 5.1) para 212 g O<sub>2</sub>/ kg o que significa que uma menor quantidade de material orgânico está agora presente. Em concordância com este aspeto também os VS e o TOC diminuíram de 89,4% para 57,5% e de 49,6% para 32%, respetivamente.

A EC aumentou devido à maior quantidade de sais dissolvidos, e o pH tornou-se alcalino, (8,76) quando o resíduo inicial era bastante ácido (pH 3,93).

Importa sublinhar que o índice de germinação (GI) aumentou significativamente, de 3,9 para 72,16, passando ser considerado um resíduo moderadamente fitotóxico, cuja aplicação em solos é já possível.

A razão C/N, diminuiu de 28,8 (Tabela 5.1) para 10,6 (Tabela 5.2) o que corresponde neste caso a um material mais estabilizado, pois este é a evolução que se espera num processo desta natureza.

Na globalidade, comparando os parâmetros que caracterizam o resíduo RF e as LDA que lhe deram origem durante a digestão anaeróbia, pode concluir-se que houve estabilização do resíduo sólido inicial.

### 5.1.3 Bagaço de azeitona

O resíduo BA foi caracterizado em relação a diversas propriedades, e a Tabela 5.3 mostra um resumo dos valores obtidos, bem como outros encontrados na literatura.

**Tabela 5.3** – Caracterização físico-química do resíduo de bagaço de azeitona (BA) e comparação com a literatura.

Parâmetros	Este estudo	Lobo, 2014	Droussi et al., 2009	Ilay et al., 2013	Fezzani et al., 2008
H (%)	36,8±0,4	4,75	Nd	Nd	Nd
TS (%)	63,2±0,4	Nd	73,76	Nd	97
VS (% TS)	93,7±2,5	98,88	Nd	Nd	97
TOC (% TS)	45±3	Nd	48,9	49,1	Nd
EC (µS/cm)	1365	996	Nd	Nd	Nd
pH	4,8±0,08	5,29	5,88	5,7	Nd
GI (%)	64±11	68	Nd	Nd	Nd
COD (g O <sub>2</sub> / kg)	2249±91	4107	Nd	Nd	1180
Fenóis (mg eq AG /g)	0,58±0,06	Nd	0,35	0,706	Nd
TKN (%)	0,85±0,9	Nd	0,7	Nd	2
C/N	52,8	Nd	69,16	43,8	Nd
P (%)	0,03±0,0005	Nd	Nd	0,04	Nd
WHC (%)	40,3±0,4	Nd	Nd	Nd	Nd

Nd- valor não determinado

O BA apresenta uma humidade (36,8%) menor do que os resíduos RF e LDA mas valores semelhantes são também reportados na literatura (Droussi *et al.*, 2009). Este resíduo tem um elevado teor de sólidos voláteis (93,7%) em concordância com o esperado (Fezzani *et al.*, 2008). O valor de TOC foi estimado a partir dos VS, tendo-se obtido um valor idêntico aos indicados por Droussi *et al.* (2009) e Ilay *et al.* (2013). O COD medido diretamente no sólido é elevado, e confirma o elevado teor de matéria orgânica que pode ser oxidada. O valor determinado para este parâmetro encontra-se na gama da literatura (Lobo 2014; e Fezzani *et al.*, 2008).

O pH do resíduo é ácido, 4,76, sendo esta uma propriedade comum deste subproduto agrícola (Droussi *et al.*, 2009 e Ilay *et al.*, 2013; e Fezzani *et al.*, 2008). O índice de germinação permite caracterizar o BA como sendo um material moderadamente fitotóxico.

De notar que VS e COD sendo parâmetros indicadores da quantidade de matéria orgânica, nenhum dos dois distingue a fração biodegradável da não biodegradável.

O teor de fenóis, a razão C/N e o azoto de Kjeldhal determinados estão na gama de Ilay *et al.* (2013) e de Droussi *et al.* (2009).

A capacidade de retenção de água (WHC), é próxima da humidade determinada no resíduo.

## **5.2 Estabilização do bagaço de azeitona por processo de Fenton**

O processo de Fenton foi aplicado ao bagaço de azeitona (BA) como método de estabilização. As condições experimentais de base selecionadas envolveram 20 g de BA (base seca) numa razão líquido-sólido L/S = 5 L/kg e pH 3 (controlado com adição faseada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

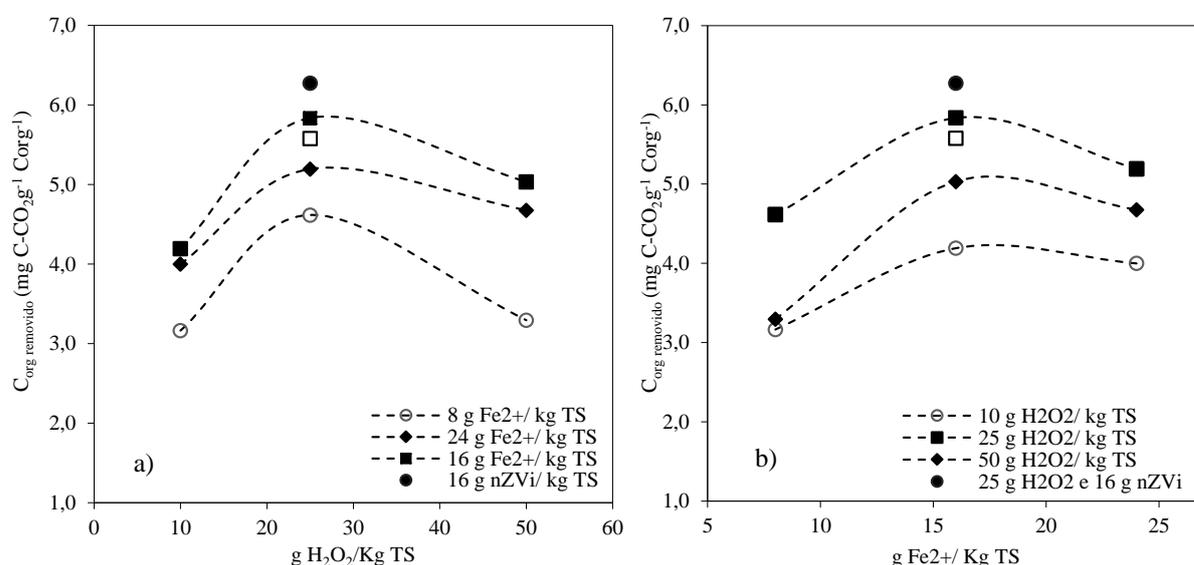
A otimização do processo de estabilização centrou-se na análise do efeito da variação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de Fe<sup>2+</sup>. No Anexo A indicam-se os cálculos para estimar a massa de ferro em relação à massa de peróxido que foi utilizada como ponto de partida para o processo de otimização. Estes cálculos indicaram que, como ponto de partida se pode utilizar cerca de 8 g Fe<sup>2+</sup> /kg TS, variando-se a concentração de peróxido entre 10, 25 e 50 g/kg TS.

Tendo em conta o comportamento observado em estudos preliminares, foi planeado um conjunto de experiências em que se variaram os fatores: concentração de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e concentração de ferro (Fe<sup>2+</sup>) em três níveis diferente, no sentido de se determinarem as melhores condições operatórias que estão resumidas na Tabela 5.4, resultando em 10 experiências laboratoriais.

**Tabela 5.4** – Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> testadas laboratorialmente.

Experiência	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g / kg TS)	Fe <sup>2+</sup> (g / kg TS)
1	50	8
2	50	16
3	50	24
4	25	8
5	25	16
6	25	24
7	10	8
8	10	16
9	10	24
10	25	16

Para avaliar a eficiência do processo de oxidação promovido pelo reagente de Fenton, determinou-se o CO<sub>2</sub> libertado ao longo da reação para cada experiência, Fig. 5.1, por este gás constituir um produto da reação.



**Figura 5.1** – Carbono orgânico libertado na forma de CO<sub>2</sub> libertado no processo de oxidação Fenton a) para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, b) para diferentes concentrações de Fe<sup>2+</sup>.

Pela Fig. 5.1 observa-se que a produção de CO<sub>2</sub> pela reação Fenton não é muito elevada para este resíduo. Contudo, na gama de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testada, verifica-se que ocorre um máximo na quantidade do CO<sub>2</sub> libertado, quando a concentração de peróxido utilizada é 25 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS. A diminuição da libertação de CO<sub>2</sub> quando a concentração de peróxido é aumentada no sistema é uma consequência do efeito *scavenger*, que é traduzido neste caso pela Eq. (2.7).

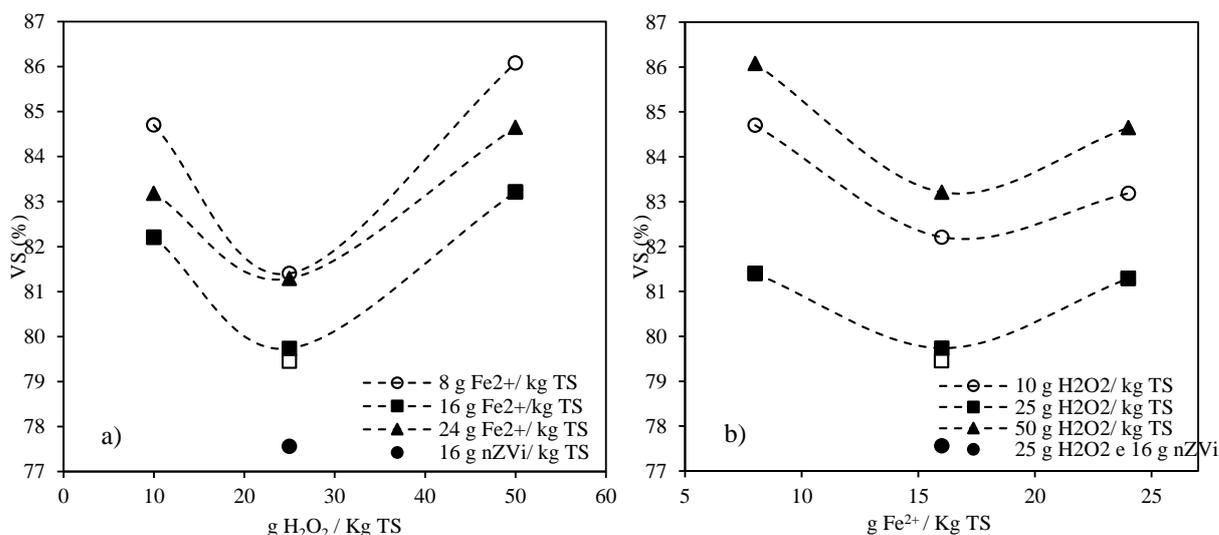
Relativamente à concentração de Fe<sup>2+</sup> usada, verifica-se de igual modo que existe uma quantidade ótima para promover uma oxidação máxima, neste caso traduzida por uma maior libertação de CO<sub>2</sub>. De facto, para uma quantidade de Fe<sup>2+</sup> superior, de 24 g de Fe<sup>2+</sup>/kg TS,

ocorre também efeito *scavenger*, Eq. (2.3). A menor eficiência do processo deve-se à reação do excesso de ferro com os radicais hidroxilo, que diminui o  $\text{OH}\cdot$  disponível para a reação.

Tendo em conta os resultados globalmente obtidos, as melhores condições para a oxidação da matéria avaliando a quantidade de C-CO<sub>2</sub> produzido, ocorrem quando se usa uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 25 g/kg TS e 16 g Fe<sup>2+</sup>/kg TS, situação em que o valor máximo libertado é de 5,84 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub><sup>-1</sup>.

Tal como já referido anteriormente, para adicionar o catalisador Fe<sup>2+</sup> recorreu-se a FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Como termo de comparação foram também testadas nanopartículas de ferro (nZVI), que conduziram a quantidades de CO<sub>2</sub> libertado de 6,28 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub><sup>-1</sup>, ou seja, 7% mais do que com recurso a Fe<sup>2+</sup>.

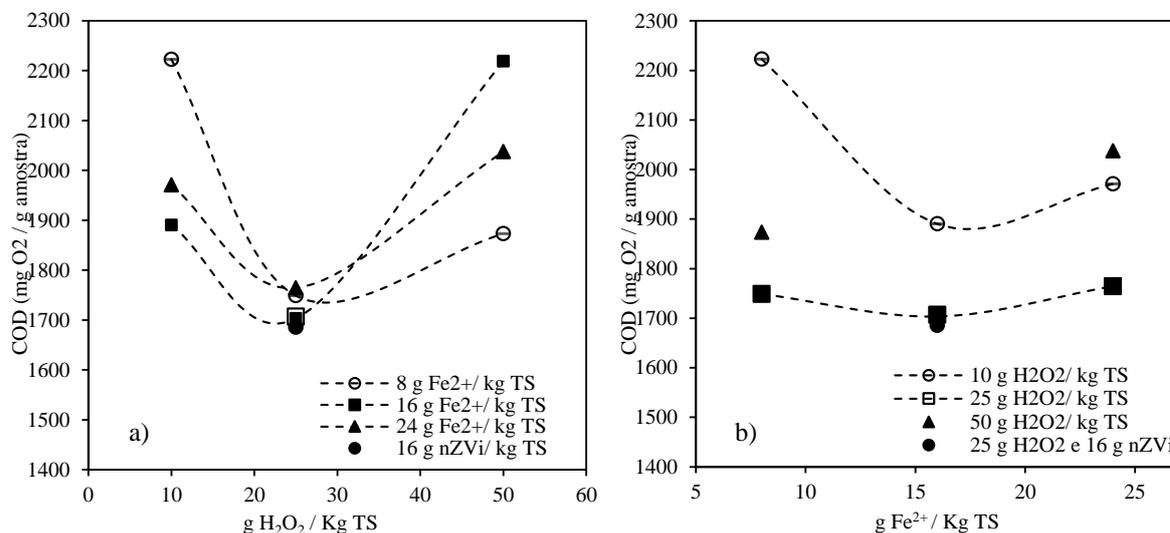
O tratamento químico de oxidação aplicado pretende diminuir a quantidade de material orgânico mais bioacessível que possa estar presente no BA. Assim, após oxidação é espectável que ocorra, por mineralização, diminuição da quantidade de sólidos voláteis nos materiais finais. Deste modo, a avaliação dos sólidos voláteis (VS) é uma forma alternativa de inferir a eficácia do processo, Fig. 5.2.



**Figura 5.2** – Sólidos voláteis (VS) determinados nos resíduos obtidos após o tratamento com o processo Fenton a) para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, b) para diferentes concentrações de Fe<sup>2+</sup>.

A Fig. 5.2 a) mostra novamente que o tratamento de Fenton foi mais eficiente em termos de diminuição de VS, quando se utiliza 25 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS com 16 g Fe<sup>2+</sup>/kg TS; Também neste caso, a utilização de nZVI conduziu aos melhores resultados tendo diminuído os VS para 77,5%. O recurso a sais de Fe<sup>2+</sup> também permitiu obter uma diminuição significativa para 79,7%, devendo notar-se que a réplica, indicada na Fig. 5.2 por (□), é neste caso bastante satisfatória.

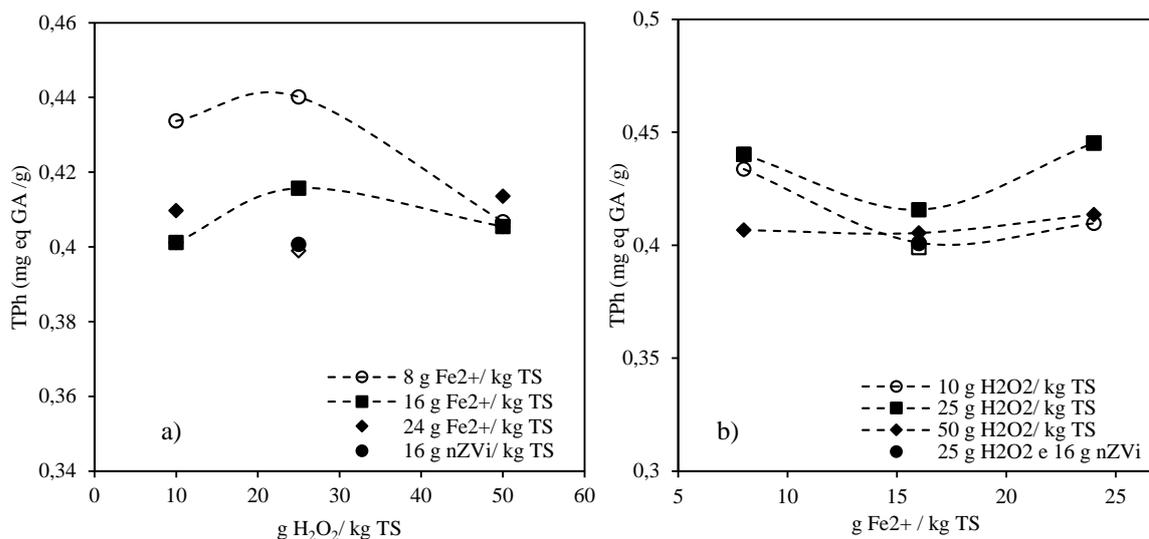
O outro parâmetro muito frequentemente usado na caracterização de resíduos e que permite inferir a eficácia do tratamento de oxidação é a carência química de oxigênio (COD). A Fig. 5.3 coloca em evidência os resultados obtidos com base na medição deste parâmetro diretamente no sólido.



**Figura 5.3** – Carência Química de Oxigênio (COD) determinados nos resíduos obtidos após o tratamento com o processo Fenton a) para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, b) para diferentes concentrações de Fe<sup>2+</sup>.

Tal como se observou para o C<sub>org removido</sub> e VS, verifica-se uma vez mais que os melhores resultados são obtidos quando se utiliza Fe<sup>0</sup> sob forma de nZVI. Assim, podemos concluir que a avaliação da eficiência da oxidação de matéria orgânica em resíduos sólidos também pode ser avaliada recorrendo a qualquer um dos parâmetros usuais: C<sub>org removido</sub>, VS ou COD.

Para as amostras em estudo determinou-se o seu conteúdo total em fenóis, tendo-se obtido os resultados da Fig. 5.4.



**Figura 5.4** – Determinação do teor em fenóis total após os testes de oxidação química para a) diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) para diferentes concentrações de Fe<sup>2+</sup>.

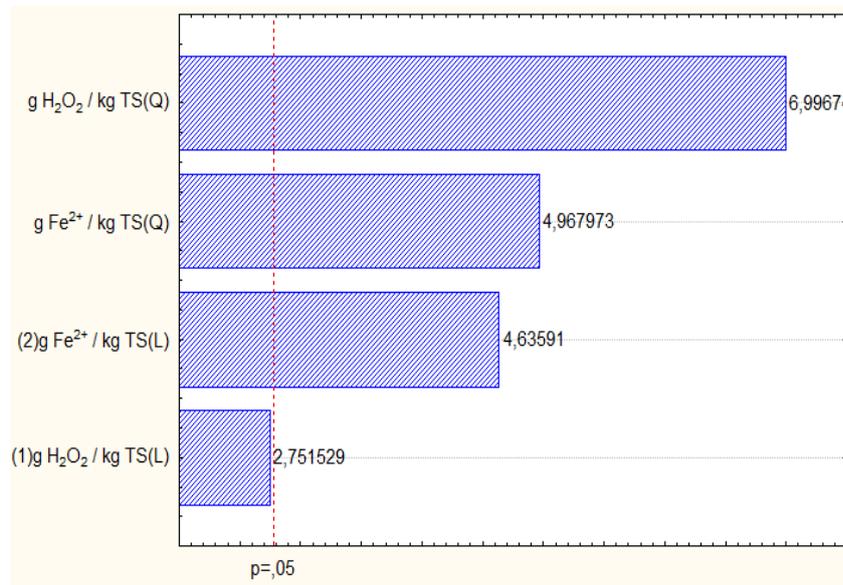
Inicialmente o resíduo BA tinha 0,58 mg eq AG /g, pelo que todos os materiais foram afetados pelo tratamento de Fenton, pois observa-se uma redução em termos de conteúdo em fenóis que no máximo foi de 32%. O tratamento com nZVI com 16 g de Fe<sup>2+</sup>/kg TS indicia, também bons resultados em termos de redução de estruturas fenólicas.

Fazendo uma análise estatística aos dados experimentais, usando o software STATISTICA 7.0, podemos ver o efeito das variáveis e quais as melhores condições do processo.

O diagrama de Pareto permite analisar os efeitos dos fatores nas experiências laboratoriais realizadas, indicando quais os mais importantes obtidos, bem como qualificar a relevância das interações entre eles. No diagrama de Pareto obtido, Fig. 5.5, pode ver-se a importância de cada fator pelo comprimento das barras, sendo o valor de p=0,05 o limite de significância. As variáveis menores do que 0,05 consideram-se sem significância ou não influentes na experiência.

O modelo matemático que descreve o efeito das variáveis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> no C<sub>org-removido</sub> em forma de CO<sub>2</sub> durante o tratamento Fenton de oxidação (Eq. 5.1), inclui dois termos lineares (L) e dois quadráticos (Q) relativos às concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, bem como um termo quadrático (Q) que se refere à interação entre as concentrações referidas.

Assim, as variáveis mais significativas do modelo são os termos quadráticos da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de Fe<sup>2+</sup>, seguindo-se os termos lineares de concentração de Fe<sup>2+</sup> e por último a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



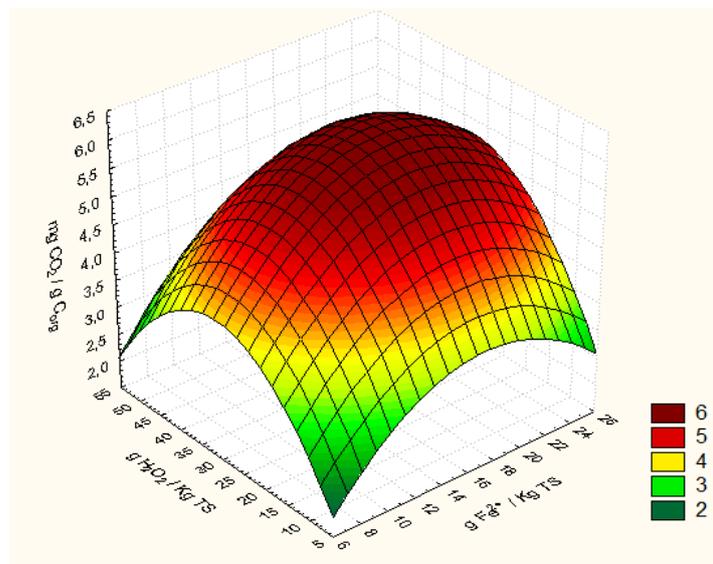
**Figura 5.5** – Importância atribuída às variáveis do modelo.

Com base nos resultados experimentais foi possível obter o modelo matemático que permite prever o  $C_{org-removido}$  em função da quantidade de  $Fe^{2+}$  (x) e  $H_2O_2$  (y):

$$C_{org\ removido} = -1,3323 + 0,4602x + 0,1939y - 0,0134x^2 + 0,001xy - 0,0033y^2 \quad (5.1)$$

onde y é a concentração de  $H_2O_2$  em g/kg TS, x a concentração de  $Fe^{2+}$  g/kg TS, e o  $C_{org-removido}$  na forma de  $CO_2$  ( $mg\ C-CO_2\ g^{-1}\ C_{org}^{-1}$ ).

A Fig. 5.6 mostra a superfície de resposta do sistema em análise.



**Figura 5.6** – Superfície de resposta do  $C_{org-removido}$  em função da concentração de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ .

Derivando a Eq. (5.1) em ordem a x e y, e igualando as derivadas a zero, o ponto ótimo de eficiência obtém-se quando  $Fe^{2+}$  é 17,8 g/kg TS e  $H_2O_2$  é 34,6 g/kg TS. Nesta condição o modelo prevê uma libertação de 6,01 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub><sup>-1</sup>. Este valor é ainda assim ligeiramente inferior ao obtido com nZVI, que era de 6,3 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub><sup>-1</sup>.

Deste estudo pode concluir-se que o desenho de experiências permite localizar um ótimo na zona de condições operatórias testadas no processo Fenton. Adicionalmente a utilização de nZVI deve ser investigada no futuro, como método de estabilização.

### 5.3 Avaliação de estabilidade e grau de maturação dos materiais

#### 5.3.1 Respirometria com base no consumo de O<sub>2</sub>

Para avaliar a estabilidade das amostras de resíduos da fermentação de figo (RF), das lamas de digestão anaeróbia de figo (LDA) e de bagaço de azeitona (BA) procedeu-se à determinação dos índices respirométricos OUR e AT. Nestes ensaios, de acordo com os valores reportados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 para a humidade e o WHC, não houve necessidade de realizar qualquer ajuste para garantir 60% de WHC.

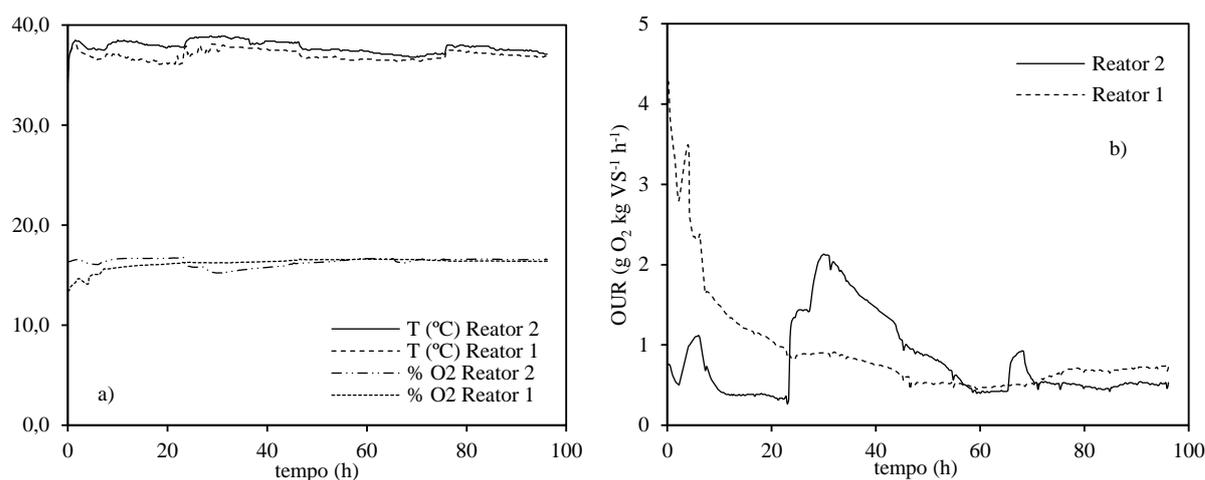
##### 5.3.1.1 Respirometria com base no consumo de O<sub>2</sub> para o resíduo de figo

As condições experimentais usadas no ensaio realizado para o resíduo de fermentação de figo (RF) foram as indicadas na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5** – Condições experimentais usadas nos reatores 1 e 2 para os ensaios respirométricos de RF.

	Reator 1	Reator 2
Massa de amostra (g)	102,14	101,48
Caudal médio de ar (mL / min)	20,7	21,4
[O <sub>2</sub> ] à entrada do reator (%)	17,0	17,0

A utilização de dois reatores teve como objetivo verificar a reprodutibilidade dos resultados. A Fig. 5.17 põe em evidência os perfis de temperatura, oxigénio e OUR observados ao longo de 96 h nos reatores contendo o RF.



**Figura 5.7** – Evolução temporal (a) da temperatura e concentração de oxigénio à saída dos reatores, (b) do perfil de OUR nos ensaios respirométricos para o resíduo RF.

Da Fig. 5.7 a) é possível constatar que a temperatura se mantém aproximadamente constante, ao longo do ensaio, garantindo  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ . A concentração de oxigénio, Fig. 5.7 a), variou para ambos os reatores, chegando aos 15% no Reator 2 e sendo inicialmente 14% para o Reator 1. De facto, os valores elevados de VS e COD que caracterizam este material, podiam indicar elevada atividade respirométrica, ou seja, consumo de oxigénio significativo.

Apesar da aplicação de condições semelhantes em ambos os reatores, a baixa reprodutibilidade a partir dos testes biológicos mostra como é complicado obter conclusões válidas a partir destes resultados. A Fig. 5.7 b) representa os perfis de OUR para a atividade microbiana de degradação do material orgânico. Pelo perfil do Reator 2 é possível detetar um máximo às 30 h do início do teste. O ensaio realizado no Reator 1 não evidencia um comportamento típico em termos de perfil OUR (ver Fig. 2.4), o que pode também dever-se a dificuldades técnicas na sonda de medição de O<sub>2</sub>.

Em suma, o perfil de OUR relativo ao Reator 2 (Fig. 5.7 b)) evidencia uma biodegradabilidade moderada, pois o máximo desse perfil situa-se entre 2 e 5 g O<sub>2</sub> kg VS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

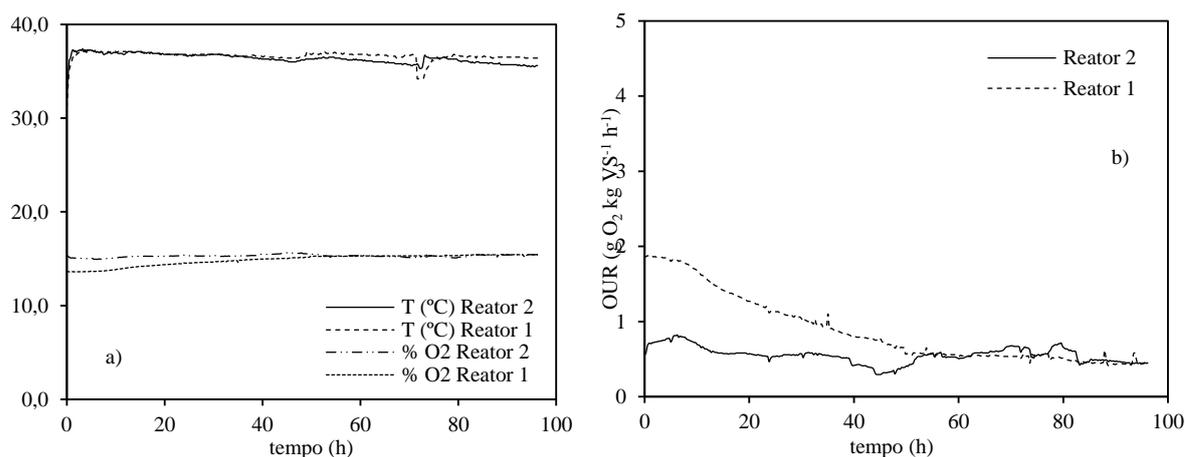
### 5.3.1.2 Respirometria com base no consumo de O<sub>2</sub> para as LDA

As lamas de digestão anaeróbia do resíduo de figo conduziram aos resultados indicados na Fig. 5.8 utilizando as condições referidas na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6** – Condições experimentais usadas nos Reatores 1 e 2 para os ensaios respirométricos das LDA.

	Reator 1	Reator 2
Massa de amostra (g)	90,2	90,4
Caudal médio de ar (mL / min)	16,2	16,5
[O <sub>2</sub> ] à entrada do reator (%)	16,0	16,0

A Fig. 5.8 mostra os perfis de temperatura no interior dos reatores, o consumo de oxigénio durante o ensaio e o perfil de OUR obtido para as LDA.



**Figura 5.8** – Evolução temporal (a) da temperatura e concentração de oxigénio à saída dos reatores, (b) do perfil de OUR nos ensaios respirométricos a LDA.

Os perfis de temperaturas evidenciaram novamente que esta variável se manteve em  $37\pm 2^\circ\text{C}$ , e que o oxigénio evidencia pouca variação. O baixo consumo de O<sub>2</sub> indica baixa atividade microbiana, ou seja, existe nas LDA pouco material orgânico biodegradável.

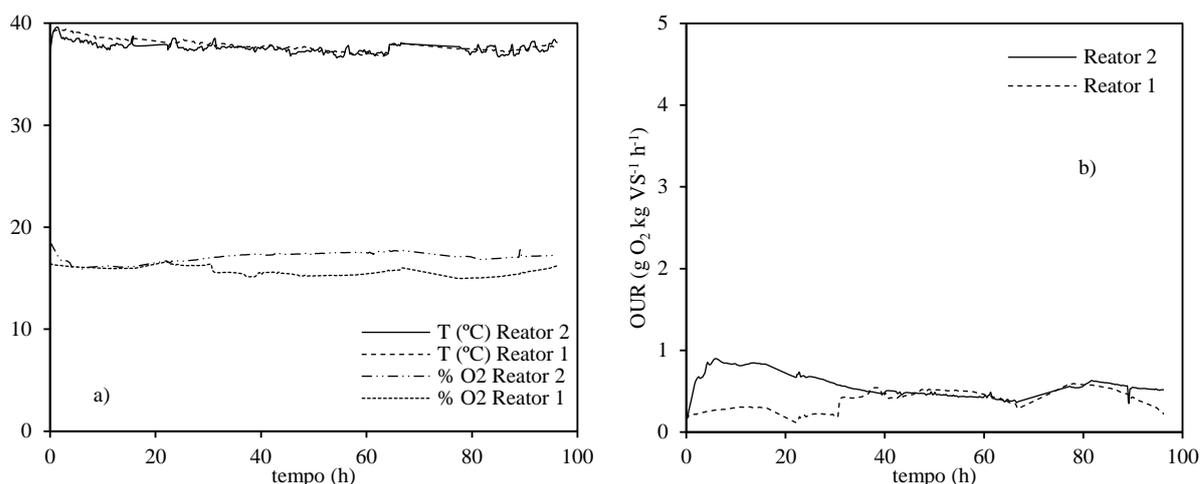
### 5.3.1.3 Respirometria com base no consumo de O<sub>2</sub> para o bagaço de azeitona

Para o BA foram também realizados testes em duplicado usando dois reatores nas condições indicadas na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7** – Condições experimentais usadas nos Reatores 1 e 2 para os ensaios respirométricos de BA.

	Reator 1	Reator 2
Massa de amostra (g)	103,58	106,19
Caudal médio de ar (mL / min)	20,7	21,4
[O <sub>2</sub> ] à entrada do reator (%)	19,0	17,0

Na Fig. 5.9 representam-se os perfis de temperatura, concentração de oxigénio à saída dos reatores e OUR obtidos para o BA em cada reator.



**Figura 5.9** – Evolução (a) da temperatura e consumo de oxigénio, (b) do perfil de OUR nos ensaios respirométricos para o resíduo BA.

A Fig. 5.9 a) evidência um perfil de temperaturas dentro da gama desejada ( $37\pm 2^\circ\text{C}$ ) e um consumo de  $\text{O}_2$  pouco significativo. De facto, no Reator 1 o oxigénio variou entre 17 e 15% e no Reator 2 entre 18 e 16%. A 5.9 b) põe em evidência que a atividade respirométrica é sempre muito baixa sendo o OUR sempre inferior a  $1 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Assim, apesar do BA ter 93,68 % de VS, a matriz orgânica que está presente é de baixa biodegradabilidade.

#### 5.3.1.4 Resumo dos parâmetros respirométricos

Os estudos realizados para os três resíduos não tiveram elevada reprodutibilidade, mas pode admitir-se que os resultados obtidos no Reator 2 são mais fiáveis. Assim, foram resumidos na Tabela 5.8 os índices respirométricos para os resíduos RF, LDA e BA.

**Tabela 5.8** – Resumo dos índices respirométricos para os resíduos RF, LDA e BA.

	Resíduo		
	RF	LDA	BA
OUR <sub>máx</sub> ( $\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	2,13	0,82	0,89
OUR <sub>1h</sub> ( $\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	2,11	0,8	0,88
OUR <sub>24h</sub> ( $\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	1,54	0,64	0,72
AT <sub>24h</sub> ( $\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ 24h}^{-1}$ )	66,9	31,6	28,0
AT <sub>4</sub> ( $\text{g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \text{ 96h}^{-1}$ )	151,5	106	91,7

Os resultados obtidos denotam que as LDA dão origem a menores índices respirométricos, pelo que são caracterizados por menor biodegradabilidade, do que RF. Deste

modo, pode admitir-se que o processo de digestão anaeróbia estabilizou a maior parte do material orgânico presente em RF.

Relativamente ao bagaço de azeitona, tal como as LDA, mostrou ser bastante estável, atingindo valores respirométricos de  $OUR_{máx}$  entre  $0,5$  e  $1 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $AT_{24h}$  próximos de  $28 \text{ g O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ VS } 96 \text{ h}^{-1}$ , que são indicadores de estabilidade elevada (Adani *et al.*, 2004).

Segundo Barrena *et al.* (2011) podemos classificar as LDA e o BA como tendo baixa biodegradabilidade uma vez que os valores de  $OUR$  são inferiores a  $2 \text{ g O}_2 \text{ kg VS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Os valores referentes ao RF são também próximos da baixa biodegradabilidade. Contudo, este material apresenta VS e COD elevados e odor intenso, que são indicadores de material suscetível de decomposição microbiana.

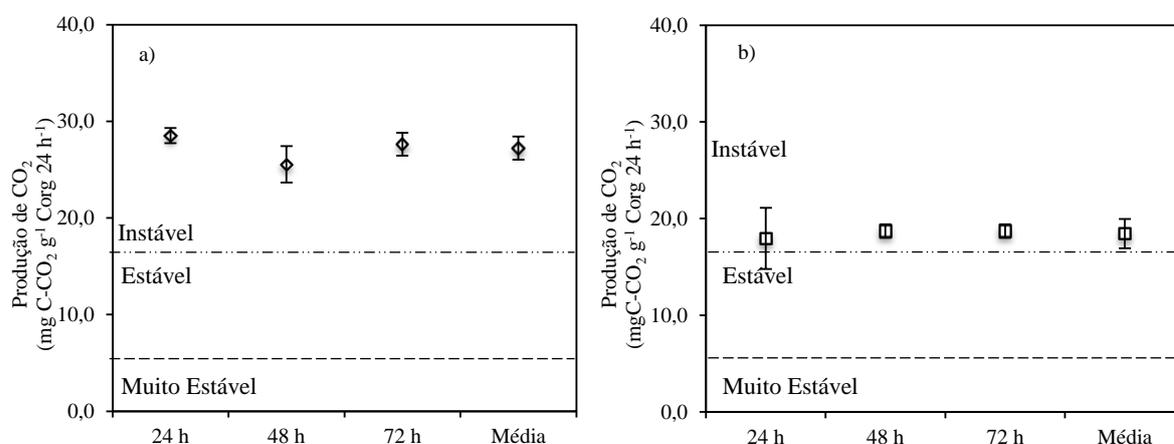
Estes resultados mostram como é difícil inferir acerca da estabilidade com base em apenas um tipo de métodos, sendo sempre recomendável avaliar este parâmetro com base em diferentes métodos.

### 5.3.2 Respirometria com base na libertação de $\text{CO}_2$

A análise respirométrica com base na libertação de  $\text{CO}_2$  foi realizada para qualificar o grau de estabilidade dos materiais: RF, LDA e BA antes e após tratamento por oxidação química recorrendo ao reagente de Fenton.

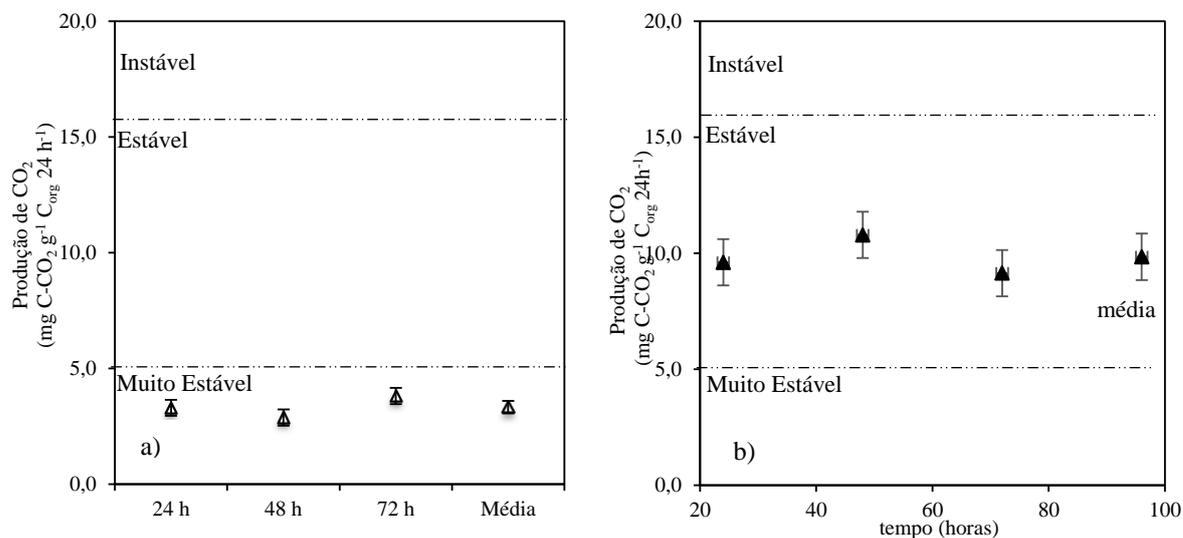
Para o resíduo RF observa-se uma produção média de  $\text{CO}_2$  de  $27,24 \text{ mg C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ C}_{org} 24\text{h}^{-1}$  pelo que este material é classificado como instável.

Relativamente às LDA a Fig. 5.10 (b) mostra que a libertação média foi  $18,45 \text{ mg C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ C}_{org} 24\text{h}^{-1}$ , o que evidência uma melhoria na estabilidade, pois este valor está próximo do patamar superior de resíduo estável  $16 \text{ mg C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ C}_{org} 24\text{h}^{-1}$  (Fig. 5.10 b)).



**Figura 5.10** - Testes respirométricos com libertação de  $\text{CO}_2$  para: a) o resíduo de figo e b) o resíduo de lamas de digestão anaeróbia de figo.

O resíduo de bagaço de azeitona (BA) tem inicialmente (antes do tratamento) níveis de produção de CO<sub>2</sub> baixos, em média de 3,33 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub> 24h<sup>-1</sup>, pelo que é classificado como “muito estável”, Fig. 5.11 (a).



**Figura 5.11** - Liberação de CO<sub>2</sub> do resíduo de bagaço de azeitona (BA) a) antes do tratamento, b) após tratamento nas condições ótimas (25 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ kg TS e 16 g Fe<sup>2+</sup>/ kg TS).

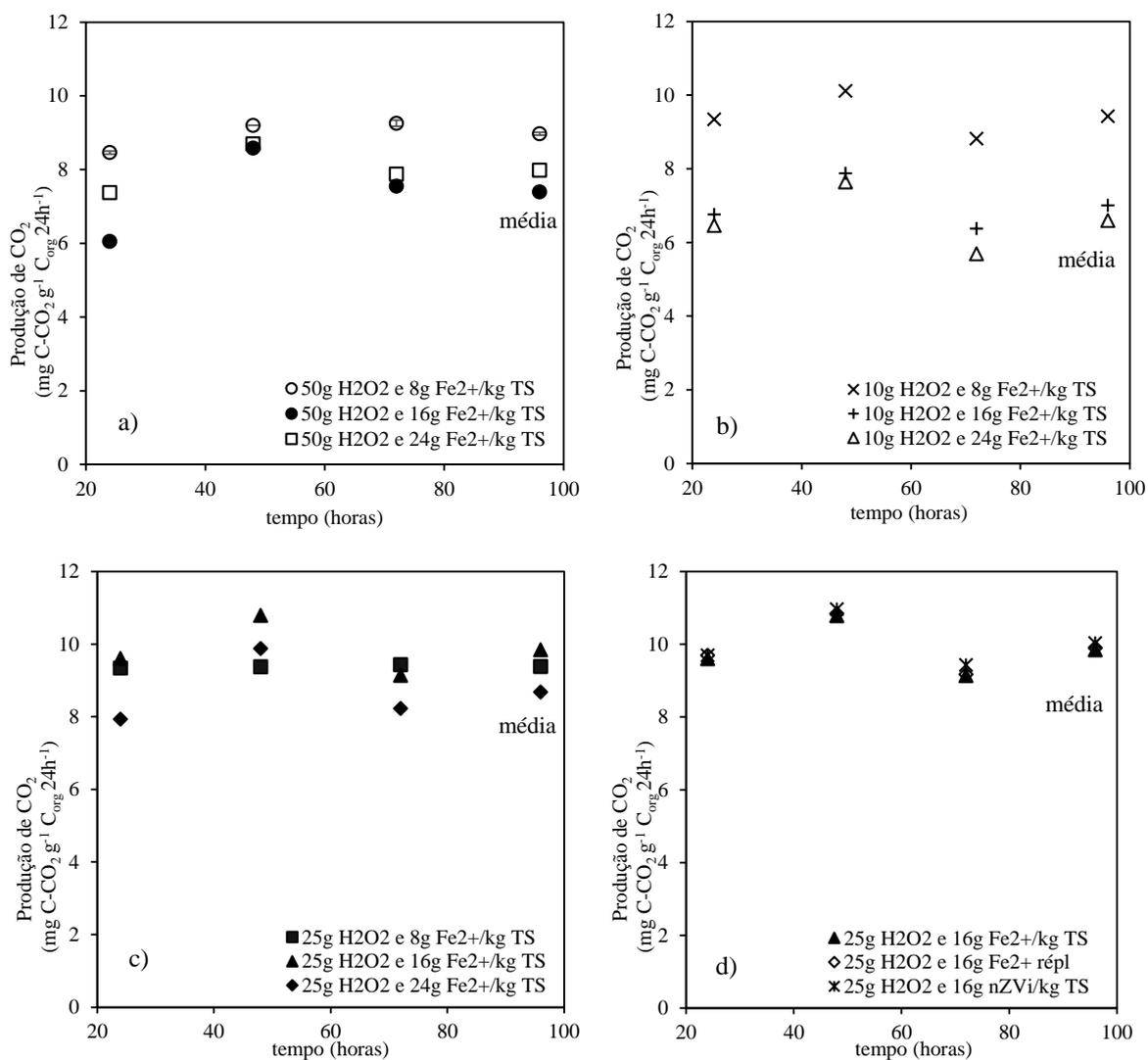
Contudo, após o tratamento de oxidação química de Fenton, esta situação é alterada, Fig. 5.11 b). Deve notar-se que após tratamento químico, considerou-se que era necessário secar o material a 60°C numa estufa durante dois dias, de modo a eliminar o peróxido presente. Como a esta temperatura, pode também ser eliminada a maior parte dos microrganismos, e uma vez que se pretende garantir boas condições de respiração microbiana, foi introduzido um inóculo (lamas de ETAR estabilizadas) para o fornecimento de microrganismos aos materiais em teste. O nível respirométrico do inóculo foi de 2,48 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub> 24h<sup>-1</sup>, sendo este valor subtraído aos dos materiais resultantes do processo de Fenton.

Ainda assim, comparando a Fig. 5.11 a) do BA com uma das experiências de tratamento Fenton, Fig. 5.11 b) do BA pode concluir-se que, após tratado, e quando sujeito ao teste respirométrico de produção de CO<sub>2</sub>, há libertação de maior quantidade de CO<sub>2</sub> pelos microrganismos que degradaram maior quantidade de material orgânico. Esta biodegradação elevada não era expetável na medida em que devido ao tratamento aplicado deveria verificar-se uma menor taxa de CO<sub>2</sub> produzido durante o teste respirométrico, em consequência da presença de menor quantidade de material orgânico a ser degradado pelos microrganismos, portanto o material deveria apresentar-se mais estável.

Mesmo assim, pela Fig. 5.11 b), verifica-se que os valores relativos à libertação de CO<sub>2</sub> se situam ainda dentro dos limites de estabilidade correspondentes à gama de 5 a 16 mg C-

$\text{CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{C}_{\text{org}} 24\text{h}^{-1}$ . O que poderá ter sucedido com a aplicação do processo de oxidação Fenton terá sido a biodisponibilização de compostos orgânicos resistentes como a celulose, hemicelulose e lenhina.

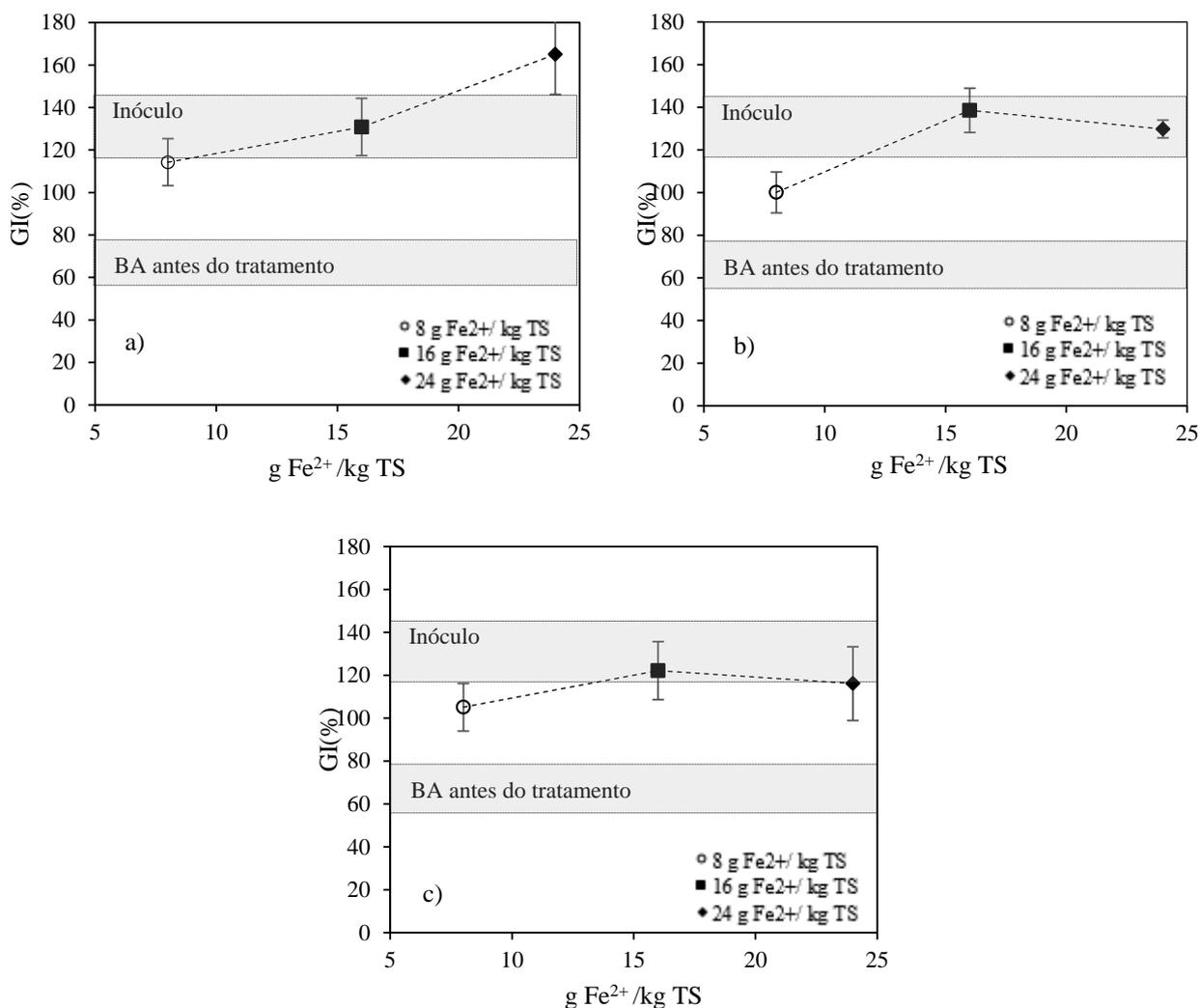
A Fig. 5.12 resume os resultados obtidos para a respirometria de produção de  $\text{CO}_2$  na globalidade das experiências realizadas nas condições da Tabela 5.4, onde se referem as diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Os resultados da Fig. 5.12 mostram que este teste respirométrico é pouco discriminatório relativamente a possíveis conclusões em termos de estabilidade.



**Figura 5.12** - Respirometria com base na libertação de  $\text{CO}_2$  para os ensaios de oxidação química Fenton do plano de experiências a) para 50 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ /kg TS, b) 10 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ /kg TS, c) 25 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ /kg TS e d) 25 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ /kg TS com 16 g de  $\text{Fe}^{2+}$ / kg TS e 16 g de nZVI/ kg TS.

### 5.3.3 Fitotoxicidade

O índice de germinação (GI) para cada material obtido pelo processo Fenton foi medido no final dos testes respirométricos, cujos resultados foram analisados na secção anterior. Deste modo, o resíduo BA tratado quimicamente estava misturado com inóculo biológico de lamas de ETAR estabilizadas. Assim, importa referir que o GI do resíduo BA inicial era de  $63,9 \pm 11\%$  e o do inóculo era de  $130 \pm 13\%$ , estando estes intervalos representados pelas zonas sombreadas nas Figs. 5.13 e 5.14.

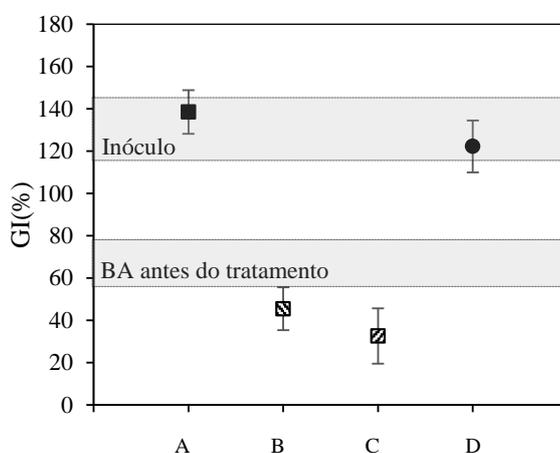


**Figura 5.13** – Índice de germinação (GI) para valores diferentes de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , para concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de a) 10 g/kg TS; b) 25 g/kg TS e c) 50 g/kg TS.

A análise da Fig. 5.13 mostra que todos os ensaios resultaram em GI superiores ao inicialmente observado para o BA ( $63,9\%$ ), estando próximos dos valores do inóculo que era de  $130 \pm 13\%$ . Estes resultados mostram que o BA tratado com o processo de Fenton se for misturado com o inóculo atinge níveis benéficos em termos de fitotoxicidade.

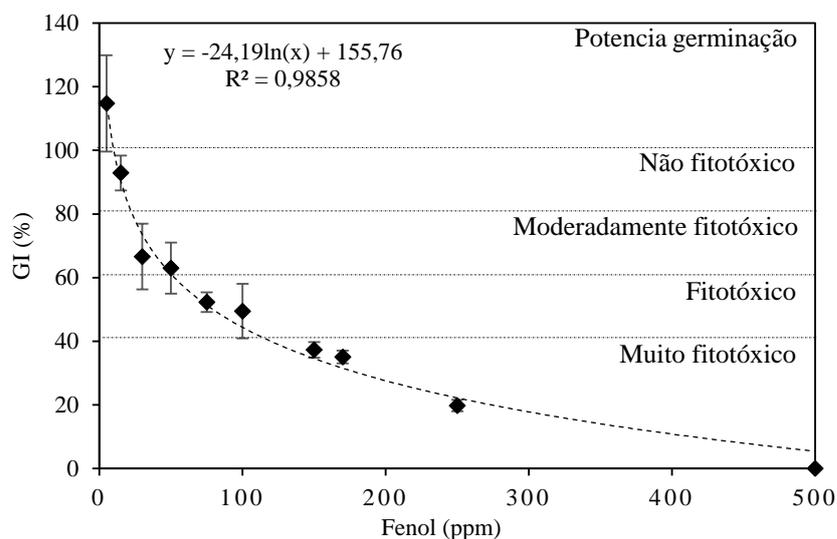
Para verificar se o inóculo teria de facto alguma influência nos GI determinados foram realizados dois tratamentos de Fenton adicionais nas condições anteriormente consideradas como ótimas, ou seja, 16 g/kg TS de  $\text{Fe}^{2+}$  e 25 g/kg TS de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aos quais não foi adicionado inóculo. O BA tratado foi num dos casos seco a 60°C durante dois (ensaio B) dias e outro sujeito a 105°C durante um dia (ensaio C). Estes tratamentos térmicos aplicados tinham como objetivo promover a libertação/ decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual nos materiais estudados.

Tal como se ilustra na Fig. 5.14, os resultados obtidos revelaram um GI de  $33\pm 13\%$  para o resíduo tratado a 60°C e  $45\pm 10\%$  para o que esteve também a 105°C. Estes valores denotam ser piores relativamente aos do GI inicial do BA que era de  $64\pm 11\%$ . Este facto, permite concluir que os valores anteriormente apresentados, superiores a 100%, estariam na realidade afetados pela presença do inóculo cujo GI era de  $130\pm 13\%$  (Fig. 5.13).



**Figura 5.14** - Índice de germinação (GI) determinado para o BA tratado com 25 g/kg TS de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e com: A- 16 g/kg TS  $\text{Fe}^{2+}$ ; B- 16 g/kg TS  $\text{Fe}^{2+}$  sujeito a 105°C; C- 16 g/kg TS  $\text{Fe}^{2+}$  sujeito a 60°C e D- 16 g/kg TS nZVI.

Face a estes resultados, importa relembrar que o GI é um parâmetro “lumped” no sentido que permite analisar a influência de todos os compostos que estão no extrato com fitotoxicidade. Esta mais valia tem a desvantagem de não permitir discriminar quais são as substâncias que em cada caso induzem ou não fitotoxicidade. Neste contexto, parece relevante a análise da influência do fenol no comportamento. A Fig. 5.15 mostra os resultados obtidos sendo bem evidente a elevada fitotoxicidade do fenol, que é observado a partir de 50 ppm.



**Figura 5.15** - Influência da concentração de fenol no índice de germinação.

A relação obtida entre o GI e a concentração de fenol mostrada na Fig. 5.15 poderá ser um ponto de partida para estudos posteriores com outros tipos de compostos fenólicos potencialmente presentes no BA.

Os fenóis presentes no BA podem ser quantificados por diversas técnicas incluindo a extração com solvente, separação por membrana, a centrifugação e procedimentos cromatográficos (Dermeche *et al.*, 2013). O recurso à extração líquido-líquido com acetato de etilo tem sido frequentemente utilizada, sendo a análise de identificação e quantificação possível por GC. Outra possibilidade é a extração com etanol seguida de análise com HPLC.

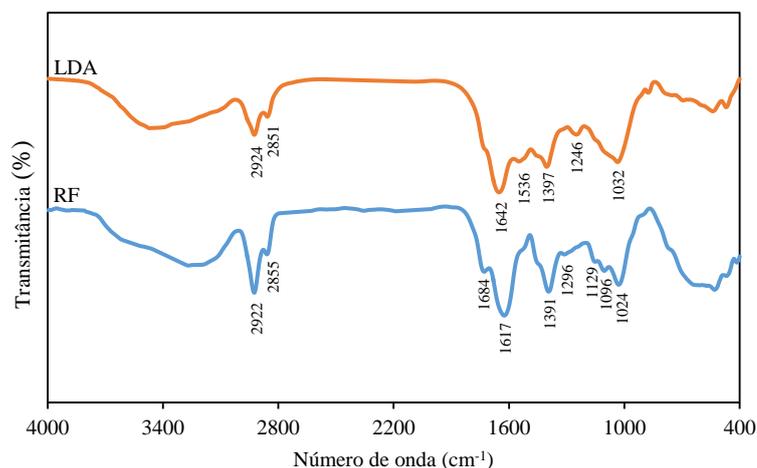
Os principais fenóis presentes no BA são os ácidos fenólicos e flavonoides. Na categoria dos ácidos fenólicos os mais comuns são o ácido cinâmico, p- cumarico, cafeico, ferúlico, vanílico e o 4-hidroxifenil acético. Os fenóis como a oleuropeína, o tirosol e o hidroxitirosol. Como exemplo dos flavonoides pode referir-se a luteolina (Dermeche *et al.*, 2013).

Este estudo da influência de compostos fenólicos na fitotoxicidade é de grande relevância, mas por falta de tempo, será referido nas propostas de trabalho futuro.

### 5.3.4 Análise da estabilidade por FTIR

A espectroscopia FTIR permite identificar os grupos funcionais presentes nos resíduos sólidos e deste modo verificar as principais diferenças após processos de tratamento de estabilização.

A Fig. 5.16 mostra os espectros obtidos para o RF e as LDA, desde 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ :



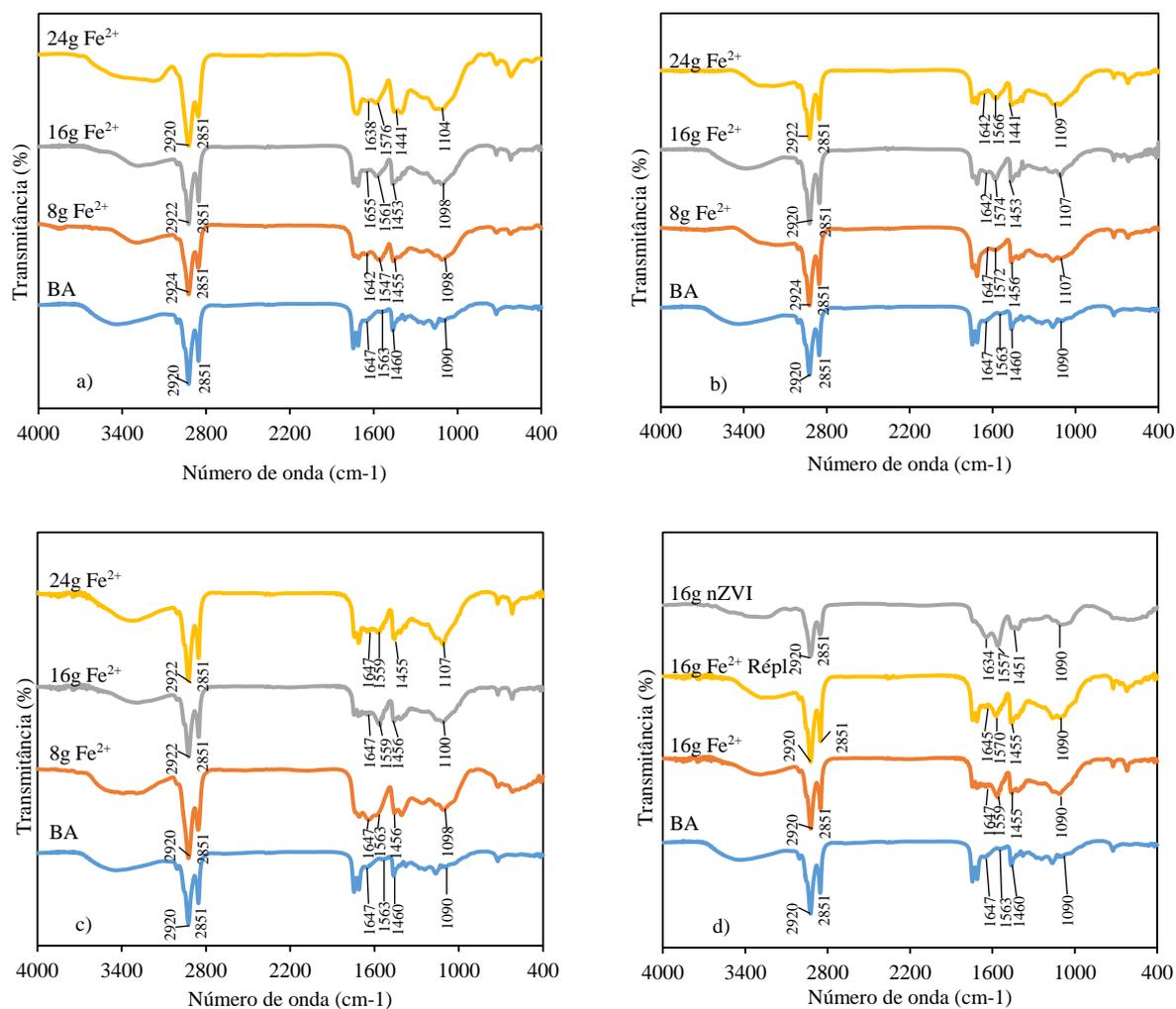
**Figura 5.16** – Espectros de FTIR para o resíduo de figo (RF) e para as LDA.

A análise da Fig. 5.16 para os resíduos de BA e LDA permite identificar picos em 2922 e 2855  $\text{cm}^{-1}$ , que diminuem nas LDA devido à biodegradação de lípidos e carboidratos.

As bandas entre 1536 e 1642  $\text{cm}^{-1}$  identificadas nas LDA, são relativas a grupos aromáticos C=C, podendo estar relacionadas com estruturas aromáticas, que são indicativas da estabilização ocorrida.

Relativamente ao BA e aos resíduos resultantes dos tratamentos de Fenton realizados, foram obtidos os espectros representados na Fig. 5.17 a) a d).

A Fig. 5.17 a) a d) compara os espectros relativos ao BA antes e após tratamento com 10, 25 e 50 g/kg TS de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Globalmente há duas zonas que foram afetadas observando-se alguma redução nos picos 2920 e 2851 devidas ao alongamento assimétrico e simétrico de  $\text{CH}_2$  evidenciando maior degradação de material lipídico e carboidratos, principal alteração gráfica observada. Existem de igual modo outros picos importantes que sofreram alterações, designadamente as bandas 1563 a 1647  $\text{cm}^{-1}$  que são relativos a estruturas com anéis aromáticos C=C, dos grupos amidas (I) C=O, da quinona e cetonas. Os picos relativos aos comprimentos de onda de 1463 a 1457  $\text{cm}^{-1}$  são relativos à flexão C-H dos grupos  $\text{CH}_3$ . O alongamento de álcoois secundários C-O faz parte dos picos de 1120 a 1111  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.17** - Espectros de FTIR para os resíduos BA antes e após tratamento Fenton com: a) 10 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS; b) 50 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS; c) 25 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS e d) 25 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS e 16 g Fe<sup>2+</sup>/kg TS

A técnica de FTIR pode ser muito prática, mas os resultados da Fig. 5.17 evidenciam que não é muito discriminatória, quando as diferenças nos produtos finais não são significativas

## 6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar metodologias para qualificar o grau de estabilidade de resíduos sólidos ricos em matéria orgânica (RF, LDA, BA antes e após tratamento de oxidação química).

Os resultados experimentais mostraram que as LDA são mais estáveis que RF, designadamente considerando os parâmetros de taxa de consumo de oxigénio (OUR) e de produção de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, foi possível concluir que as LDA são moderadamente fitotóxicas, e portanto podem ser mais facilmente aplicadas no solo.

O resíduo BA inicial é bastante estável, apresentando níveis respirométricos de consumo de O<sub>2</sub> e de libertação de CO<sub>2</sub> baixos. O tratamento de oxidação química realizado teve como principal objetivo tornar este resíduo menos fitotóxico. Neste contexto, foi utilizado o processo de Fenton onde se testavam diversas condições operatórias, tendo-se concluído que 25 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ kg TS e 16 g de Fe<sup>2+</sup>/ kg TS se traduzem no máximo de oxidação. Contudo, o material assim tratado revelou níveis respirométricos superiores aos observados para BA, pelo que se pode admitir que compostos inicialmente não biodisponíveis foram oxidados a moléculas com maior biodegradabilidade. Devem salientar-se que estes estudos necessitam de ser ainda aprofundados para perceber os mecanismos envolvidos.

A utilização de nZVI como catalisador parece ser um método promissor, uma vez que os parâmetros C<sub>org removido</sub>, VS, COD e TPh mostraram ser ligeiramente mais favoráveis quando comparados com os obtidos com recurso a Fe<sup>2+</sup>.

Este trabalho permitiu testar duas metodologias para avaliar a estabilidade por respirometria (consumo de O<sub>2</sub> e libertação de CO<sub>2</sub>), tendo sido possível verificar que ambos os métodos são de fácil implementação prática, mas nem sempre as mesmas conclusões são obtidas em termos dos níveis de estabilidade obtidos. A espectroscopia de FTIR é um método expedito, mas nem sempre eficaz para discriminar os fenómenos que ocorrem nos materiais durante o processo de oxidação.

Relativamente ao grau de maturidade, o parâmetro considerado (fitotoxicidade) permitiu observar que após aplicação do processo de Fenton, os materiais obtidos podem apresentar níveis de toxicidade mais elevados, ou seja, índices de germinação menores.

Globalmente, este estudo permite concluir que, tal como a literatura sugere, é importante recorrer a diversas metodologias complementares para avaliar o grau de estabilidade atingido pelos materiais em análise, não sendo possível indicar nenhum como “o melhor”. Ainda assim, consideramos que os métodos mais promissores são os respirométricos.

### **Propostas para trabalho futuro**

Para trabalhos futuros propõe-se responder às seguintes questões:

- Realizar o teste respirométrico de consumo de O<sub>2</sub> às amostras obtidas após o tratamento Fenton;
- Aplicar outras metodologias para avaliar o grau de estabilidade dos materiais como por exemplo a análise térmica, a termogravimetria e a calorimetria de varrimento diferencial;
- Utilizar o processo Fenton como um pré tratamento para diminuir o seu conteúdo fenólico, seguindo-se um processo biológico como a digestão anaeróbia a fim de aumentar o índice de germinação que incrementará a possível aplicabilidade do material como corretivo de solos.
- Aplicar o processo de oxidação química de Fenton ao RF;
- Aplicar outros processos de estabilização como o processo de compostagem ao BA e ao RF e avaliar a estabilização ocorrida;
- Avaliar a influência de compostos fenólicos específicos no índice de germinação.

## 7. Bibliografia

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

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

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

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

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

Amor, C., Lucas, M., García, J., Dominguez, J., Beltrán de Herédia, J., Peres, J., (2015). Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 161–168.

Andrade, J. F. G., (2014). Estabilização química de lamas de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade de Coimbra.

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

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

Barrena, R., Gea, T., Ponsá, S., Ruggieri, L., Artola, A., Font, A., Sánchez, A., (2011). Categorizing raw organic material biodegradability via respiration activity measurement: A review. *Compost Science & Utilization* 19, 105 – 113.

Böhm, K., Smidt, E., Binner, E., Schwanninger, M., Tintner, J., Lechner, P., (2010). Determination of MBT-waste reactivity – An infrared spectroscopic and multivariate statistical approach to identify and avoid failures of biological tests. *Waste Management* 30, 583–590.

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

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

Chen, X., Yan, W., Sheng, K., Samati, M., 2014b. Comparison of high-solids to liquid anaerobic co-digestion of food waste and green waste. *Bioresource Technology*; 152, 215-221

- Chowdhury, A. K.M. B., Akrotas, C., Vayenas, D., Pavlou, S., (2013). Olive mill waste composting: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 108e119.
- Cokgor, E. U., Okutman Tas, D., Zengin, G. E., Insel, G. (2012). Effect of stabilization on biomass activity. *Journal of Biotechnology*, 157 (4), 547–53.
- Cruz, L. (2014). Caracterização e estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica. Tese de mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade de Coimbra.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry* 48, 1532–1552.
- Droussi, Z., D’orazio, V., Provenzano, M. R., Hafidi, M., Ouattmane, A., (2009). Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1281 – 1285.
- Faria, D. S. M., (2013). Análise da evolução do grau de maturação em processos de compostagem. Tese de mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade de Coimbra.
- Fernández, J.M., Plaza, C., Polo, A., Plante A.F., (2012). Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Management* 32, 158 – 164.
- Fezzani, B., Cheikh, R. B., (2008). Implementation of IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester. *Chemical Engineering Journal* 141, 75–88
- Freitas, M. R. (2007). Avaliação do potencial energético dos resíduos sólidos dos lagares do Alentejo.
- 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.
- Goldsmith, C.D., Stathopoulos, C. E., Golding, J. B., Roach, P. D., (2014). Fate of the phenolic compounds during olive oil production with the traditional press method. *International Food Research Journal* 21(1): 101-109.
- Grube, M., Lin, J.G., Lee, P.H., Kokorevicha, S., (2006). Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* 130 (2006) 324 – 333.
- Gujer, W. e Zehnder, A. J. B. (1983) Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 15, 127-167
- He, X., Xi, B., Wei, Z., Jiang, Y., Geng, C., Yang, Y., Yuan, Y., Liu, H., (2011). Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability. *Bioresource Technology* 102, 2322 – 2327.
- 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.

Humer, M. H., Smidt, E., Tintner, J., Gamperling, O., Böhm, K., Lechner, P., (2010). New Concept and Methods to Evaluate the Sustainability of Landfills. Institute of Waste Management. BOKU - University of Natural Resources and Applied Life Sciences Vienna, Austria

Ilay, R. K. (2013). The effect of olive oil solid waste application on soil properties. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 254-259.

Jarrell, W. M., Armstrong, D. E., Grigal, D. F., Kelly, E. F., Monger, H. C., Wedin, D. A., (1999). Soil Water and Temperature Status.

Jiménez E. I., García V. P., (1992), Determination of maturity indices for city refuse composts, *agriculture, Ecosystems and Environment*, 38, 331-343.

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.

Komilis, D., (2015). Compost quality: Is research still needed to assess it or do we have enough knowledge? *Waste Management* 38, 1-2.

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.

Lobo, A. A. L., (2014). Reciclagem de resíduos ricos em ferro para remediação ambiental. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra.

Massaccesi, L., Sordi, A., Micale, C., Cucina, M., Zadra, C., Di Maria, F., Gigliotti, G., (2013). Chemical characterisation of percolate and digestate during the hybrid solid anaerobic digestion batch process. *Process Biochemistry* 48, 1361–1367.

Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De heyder, B. (2003). Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 91-106.

Noguerol-Arias, J. R.-A.-M. (2012). Determination of Chemical Oxygen Demand in Heterogeneous Solid. *Analytical Chemistry* 84 (13), 5548-5555.

Paulino, A. F. S. (2013). Estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica: avaliação e tratamento. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra.

Pognani, M., Barrena, R., Font, X., Scaglia, B., Adani, F., Sánchez, A., (2010). Monitoring the organic matter properties in a combined anaerobic/aerobic full-scale municipal source-separated waste treatment plant. *Bioresource Technology* 101 (2010) 6873 – 6877.

Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., (2010). Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *Journal of Environmental Quality* 39, 706 – 712.

Provenzano, M. R., Iannuzzi, G., Fabbri, C., Senesi, N., (2011). Qualitative Characterization and Differentiation of Digestates from Different Biowastes Using FTIR and Fluorescence Spectroscopies. *Journal of Environmental Protection* 2, 83 - 89.

Quina, M. J., Lopes, D. V., Cruz, L. G., Andrade, J., Martins, R. C., Gando-Ferreira, L. M., Dias-Ferreira, C., Quinta-Ferreira, R. M., (2015). Studies on the Chemical Stabilisation of Digestate from Mechanically Recovered Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Waste Biomass Valor*

Ribeiro, N. J. M., (1999). Estudos dinâmicos do processo de digestão anaeróbia com vista ao desenvolvimento de um sistema inteligente de supervisão baseado em conhecimento. Tese de mestrado em Tecnologia do Ambiente. Universidade do Minho.

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.

Sánchez-Monedero M.A., Roig A., Cegarra J., Bernal M.P., (1999), Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting, *Bioresource Technology*, 70, 193-201.

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

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

Veeken, A., Blok, W., Moolenaar, S., Grigatti, M., (2007). Standardized determination and classification of compost organic matter stability. Institute of Waste Management. BOKU - University of Natural Resources and Applied Life Sciences Vienna, Austria

Wang, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Li, X., 2014a. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. *Waste Management*; 34, 2627-2633.

Wang, F., Hidaka, T., Tsumori, J., 2014b. Enhancement of anaerobic digestion of shredded grass by co-digestion with sewage sludge and hyperthermophilic pretreatment. *Bioresource Technology*; 169, 299-306.

Wang, C.-B., Zhang, W.-X., (1997). Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154–2156

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

Wood, M., Wallace, P., Becvar, A., Waller, P., (2009). BSI PAS 100 update – Review of stability testing. Final Report by WRAP.

Wu, H., Zhao, Y., Long, Y., Zhu, Y., Wang, H., Lu, W., (2011). Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology* 102, 9403 – 9408.

Zhang, C., Su., H., Baeyens. J., Tan., T., (2014). Rewing the anaerobic digestion of food waste for biogás production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 38, 383-392.

## ANEXO A – Estimativa da quantidade de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de partida

Para estimar a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que deve ser utilizada na estabilização do BA, admitiu-se como ponto de partida condições típicas utilizadas para efluentes líquidos. De facto, é habitual considerar-se que uma razão mássica de 5 entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o Fe, conduz a bons resultados no tratamento de Fenton. Assim, e como base de cálculo vai considerar-se que:

$$\frac{m_{H_2O_2}(g)}{m_{Fe}(g)} = 5 \quad (A.1)$$

Por outro lado sabe-se que a proporção estequiométrica entre o Fe e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é 1:1, de acordo com a Eq. (A.2)



Atendendo a que a massa molar de peróxido é 34,01 g/mol, o número de moles de ferro necessário para garantir a razão mássica 5 (Eq. A.1) é 0,14 mol, ou seja, são necessárias 7,8 g de Fe<sup>2+</sup> (massa molar 55,85 g/mol).

Esta massa de Fe<sup>2+</sup> calculada teve por base 1 kg de TS de resíduo. Como nos ensaios laboratoriais são utilizadas 20 g de TS, será necessário 0,16 g de Fe<sup>2+</sup>.

O sal usado foi o sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), pelo que as 0,16 g se traduz na utilização de

$$m_{FeSO_4.7H_2O} = \frac{m_{Fe} \cdot M_{FeSO_4.7H_2O}}{M_{Fe}} = \frac{0,16 \times 278,05}{55,85} = 0,79g \quad (A.3)$$

No caso de se pretender usar 10 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /kg TS, para as 20 g colocadas no reator laboratorial foram usadas 0,2 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A concentração da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada experimentalmente é 33% (w/v), pelo que existem 33 g de peróxido em 100 mL de solução. Assim, nos ensaios que requeriam 0,2 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizou-se 0,6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.