



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Telma Elisa Esteves Vaz

**CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE
BIOSSÓLIDOS DA DEPURAÇÃO DE EFLUENTES
URBANOS PARA APLICAÇÕES AGRONÓMICAS**

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e a Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2020

Telma Elisa Esteves Vaz

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DA DEPURAÇÃO DE EFLUENTES URBANOS PARA APLICAÇÕES AGRONÓMICAS

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química submetida ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Margarida Maria João de Quina
Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos

Coimbra, setembro 2020

1 2  9 0

UNIVERSIDADE D
COIMBRA

*“Live as if you were to die tomorrow.
Learn as if you were to live forever”*

Mahatma Gandhi

Dry2Value

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



Cofinanciado por:



Agradecimentos

A presente dissertação culmina o fim de uma longa e árdua, mas sobretudo gratificante etapa. Ao longo dela foram várias as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para que isto fosse possível. Como tal, deixo algumas notas de agradecimento.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Margarida Quina, um muito obrigada pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho consigo, foi sem dúvida muito enriquecedor. Obrigada pelas suas imensas ideias que possibilitaram a idealização de toda estrutura e objetivo desta dissertação e pela constante partilha de conhecimento. Obrigada por me receber sempre com simpatia e pela imensa disponibilidade em reunir mesmo em períodos mais atarefados.

À Engenheira Andreia Santos, um muito obrigada não chega, além de orientadora, tornou-se uma amiga. Obrigada por me acolheres e integrares tão bem neste grupo de investigação. Obrigada pela paciência, disponibilidade e por todo o apoio. Sei que vibraste comigo nos meus sucessos e ficaste triste com os meus fracassos.

Um especial obrigada à Professora Doutora Olga Cardoso pela oportunidade de apreender alguns conhecimentos na área da microbiologia que permitiram não só enriquecer o meu conhecimento pessoal como também complementar esta dissertação. Obrigada por me acolher tão bem nos seus laboratórios e por demonstrar sempre interesse e disponibilidade em me receber, mesmo em dias mais atarefados.

Aos meus pais, Carolina e Telmo, muito obrigada por todo o apoio que me deram ao longo destes últimos anos. Foram, sem dúvida, anos complicados, de muitos sacrifícios e ausências, mas no fim, conseguimos!

Ao meu pumba, Eva Campos, que me acompanhou do primeiro ao último ano, não só pelo apoio demonstrado nesta fase, que partilhamos juntas, mas por todos estes anos de companheirismo.

À Patrícia Almeida por todos estes anos de apoio, amizade e cusquices. Por ser para mim um exemplo de trabalho e dedicação.

À dona Rosa, funcionária do departamento, por me abrir todos os dias o laboratório e a nave e, assim ajudar a que o meu dia de trabalho terminasse um pouco mais cedo.

Ao João Pereira pelas boleias, companhia nos almoços no departamento e ‘almoços’ fora de horas quando os resultados de laboratório não eram os esperados.

À Engenheira Rafaela Rodrigues pela simpatia com que sempre me recebeu e ajuda em questões pontuais.

Por último, mas não menos importantes, aos meus colegas e amigos Eryk, Jéssica, Claudia, Salgueiro e João Miguel pelo incentivo e palavras otimistas, mesmo quando as coisas não corriam bem.

A todos, muito obrigada!

O tratamento de efluentes urbanos em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) origina grandes quantidades de biossólidos, para os quais é necessário encontrar soluções adequadas para a gestão deste resíduo. A Diretiva 2008/98/CE e os programas para a economia circular incentivaram a minimização da deposição de resíduos orgânicos em aterro, surgindo como alternativa a aplicação de biossólidos em solo agrícola de forma a valorizar a matéria orgânica e nutrientes (azoto e fósforo) presentes na sua constituição. No entanto, este método de gestão apresenta alguns problemas, uma vez que os biossólidos podem conter níveis inaceitáveis de metais pesados, contaminantes orgânicos e microrganismos patogénicos.

O principal objetivo deste trabalho é estudar o processo de secagem de biossólidos do ponto de vista da cinética e das emissões de H₂S, com e sem a incorporação de um resíduo industrial (lamas de cal-LM do fabrico de pasta e papel). Para além disso, é também avaliado o efeito de LM e da secagem na higienização dos biossólidos, tendo em vista a sua aplicação agronómica.

Relativamente à cinética de secagem a 100 °C, verificou-se que todas as incorporações de LM estudadas (0,05-0,25 g LM/g_{wb}) conduziram a melhorias na eficiência de secagem relativamente ao processo sem qualquer adição de adjuvante. A 2ª Lei de Fick e modelo da camada fina demonstraram ser adequados para descrever matematicamente as curvas cinéticas ($R^2 > 0,994$ e $RMSE < 0,02$). Através de um desenho de experiências, determinou-se as condições favoráveis de secagem, 130 °C, 2,5 mm de espessura da camada de biossólido e 0,15 g LM/g_{wb} relativamente à taxa e tempo de secagem (até uma humidade de 30%). A libertação máxima de H₂S, foi 168,27 µg H₂S/g biossólido (após 410 min desde o início da secagem a 100 °C). Das amostras caracterizadas microbiologicamente concluiu-se que apenas uma cumpre os requisitos impostos pelo Decreto-Lei n.º 276/2009. No entanto, não foi detetada *Salmonella* spp. em nenhuma das amostras em estudo. A adição de lamas de cal calcinadas (CLM) e o tratamento térmico (a partir de 100 °C) demonstraram ser eficazes na redução da quantificação de *E. coli* para limites abaixo dos estipulados por lei.

Palavras-chave: Biossólidos de ETAR, secagem, lamas de cal, sulfureto de hidrogénio, higienização

The treatment of urban effluents in wastewater treatment plants (WWTP) produces large quantities of biosolids that require proper management strategies. The Directive 2008/98/CE and the circular economy programs encouraged the minimization of organic waste deposition on landfills. Thus, the application of biosolids in agricultural soils arises as an alternative to value both organic matter and nutrients (nitrogen and phosphorus) that are present in its composition. However, this management strategy presents some drawbacks as biosolids may contain undesirable quantities of potentially toxic metals, organic contaminants, and pathogenic microorganisms.

This work aims to study the drying process of biosolids, regarding the kinetics and the H₂S emissions, with and without the incorporation of an industrial residue (lime mud - LM from pulp and paper mills). Moreover, the influence of LM and drying were evaluated on the biosolids sanitation to ensure its agricultural applicability.

Regarding the drying kinetics at 100 °C, it was possible to conclude that all studied LM incorporations (0.05-0.25 g LM/g_{wb}) increased the drying efficiency compared with the process without adjuvants. Fick's second law and thin layer model adequately described the kinetic curves ($R^2 > 0.994$ and RMSE < 0.02). Through a design of experiments, it was determined that the favorable drying conditions relative to drying rate and time (up to a moisture of 30%) were 130 °C, 2.5 mm of biosolid thickness, and 0.15 g LM/g_{wb}. The maximum H₂S release was 168.27 µg H₂S/g biosolid (after 410 min from the beginning of the drying process at 100 °C). According to the microbiological assays, only one of the characterized samples fulfilled the requirements imposed by *Decreto-Lei* n. ° 276/2009. *Salmonella* spp. was not detected on any of the studied samples. Lastly, both the addition of calcined lime mud (CLM) and the thermal treatment (from 100 °C) were effective in reducing the *E. coli* quantification to levels below the limit imposed by the law.

Key-words: WWTP biosolids, drying, lime mud, hydrogen sulfide, sanitation

Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Nomenclatura	xiii
Acrónimos	xv
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Motivação do trabalho	1
1.2. Objetivo	3
1.3. Organização do trabalho	3
Capítulo 2 – Fundamentos teóricos	5
2.1. Tratamento de águas residuais urbanas	5
2.2. Composição dos biossólidos	9
2.3. Gestão de biossólidos	10
2.4. Processo de secagem	12
2.4.2. Modelos de secagem	15
2.4.3. Secagem de biossólidos	19
2.4.4. Adjuvante de secagem: lamas de cal	21
2.4.5. Formação de gases	23
2.5. Contaminação microbiológica	25
2.5.1. <i>Salmonella</i> spp.	26
2.5.2. <i>Escherichia coli</i>	27
Capítulo 3 – Estado da Arte	29
3.1. Processo de secagem	29
3.2. Libertação de gases na secagem	34
3.3. Contaminação microbiológica	36
Capítulo 4 - Materiais e métodos	41
4.1. Amostragem	41
4.2. Caracterização físico-química	41
4.3. Processo de secagem	42
4.3.1. Conformação em placa	42
4.3.2. Desenho de experiências	43
4.3.3. Conformação em cilindro	44

4.4. Libertação de gases.....	45
4.5. Contaminação microbiológica.....	46
4.5.1. Estudos de higienização	46
Capítulo 5 – Resultados e discussão	49
5.1. Caracterização física e química	49
5.2. Influência da humidade e do tempo de recolha na cinética de secagem	51
5.3. Influência da lama de cal na secagem	54
5.4. Avaliação da retração no processo de secagem de biossólidos	56
5.5. Processo de secagem: determinação das condições operatórias favoráveis	57
5.5.1. Determinação da taxa de secagem média e tempo de secagem.....	57
5.6. Libertação de H ₂ S ao longo do processo de secagem	61
5.6.1. Avaliação do efeito da temperatura na libertação de H ₂ S	62
5.6.2. Avaliação do efeito da adição de adjuvantes na libertação de H ₂ S	63
5.7. Contaminação microbiológica.....	65
5.7.1. Higienização através da adição de adjuvantes.....	66
5.7.2. Higienização através de tratamento térmico.....	68
5.7.3. Higienização através da combinação de tratamento térmico e químico... 70	
Capítulo 6 - Conclusões e perspetivas de trabalho futuro	71
6.1. Conclusões.....	71
Referências bibliográficas	73
Anexos	79
Anexo I. Materiais e métodos para a quantificação de <i>Escherichia coli</i> e identificação de <i>Salmonella</i> . Spp	81
I.1. Quantificação de <i>Escherichia coli</i>	81
I.2. Presença/Ausência de <i>Salmonella</i> spp.	82
Anexo II. Estudos da cinética de secagem e da retração da amostra.....	85
Anexo III. Estudos da libertação de H ₂ S durante o processo de secagem.....	91
Anexo IV. Caracterização microbiológica e higienização de biossólidos.....	93

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma ETAR: (a) fase líquida e (b) fase sólida.	6
Figura 2.2 – Nível de tratamento nas ETAR de Portugal Continental, em 2016 ((APA, 2019).	6
Figura 2.3 - Principais processos utilizados nos vários tratamentos de águas residuais numa ETAR.	7
Figura 2.4 - Processos usados para o tratamento da fase sólida em ETAR (Tchobanoglous et al., 2014; Kelessidis e Stasinakis, 2012; Kacprzak et al., 2017).	8
Figura 2.5 - Diferentes vias de gestão de biossólidos nos países da EU em 2005 e 2010 (Kelessidis e Stasinakis, 2012; Christodoulou e Stamatelatou, 2016).	11
Figura 2.6 - (a) Evolução da valorização agrícola de biossólidos em Portugal Continental entre 2010 e 2013; (b) Distribuição da aplicação de biossólidos para o ano 2013 [Dados fornecidos pelas Direções Regionais de Agricultura e Pescas (DRAP)].	12
Figura 2.7 - Curva de humidade de equilíbrio, para temperatura e pressão constantes [Adaptado de Pires, 2013 e Azevedo e Alves, 2013].	14
Figura 2.8 - Esquema simplificado dos mecanismos de transferência de calor e massa num sólido durante o processo de secagem [Adaptado de Pires, 2013].	15
Figura 2.9 - Exemplos de tipos de curvas de secagem: (a) Teor de humidade em função do tempo; (b) Taxa de secagem em função do tempo; (c) Taxa de secagem em função do teor de humidade; (d) Temperatura em função do tempo [Adaptado Geankoplis, 2003 e Pires, 2013].	17
Figura 2.10 - Distribuição dos tipos de água no interior da biossólido [Adaptado de Chen et al., 2002].	20
Figura 2.11 - Gestão dos resíduos sólidos produzidos durante a produção de pasta de papel em Portugal em 2018 (CELPA, 2018).	21
Figura 2.12 - Processo de fabrico de pasta de papel kraft [Adaptado de Tran e Vakkilainen, 2016 e Favero et al., 2014].	22
Figura 2.13 – <i>Salmonella Typhi</i> [Adaptado de PLoS Biology, 2005].	27
Figura 2.14 - Micrografia de <i>E. coli</i> [Adaptado de Tchobanoglous et al., 2014].	27
Figura 4.1 - Sequência de preparação de amostras de biossólidos para secagem: (a) pesagem; (b) moldagem da amostra; (c) amostra não seca; (d) secagem na balança de humidade Precisa XM50.	42
Figura 4.2 - Distribuição de sensores de temperatura na placa de biossólidos.	44
Figura 4.3 - Sistema de extrusão dos biossólidos e respetivos cilindros em prato de alumínio.	44
Figura 4.4 - Configuração experimental para medição da libertação de H ₂ S durante o processo de secagem de biossólidos.	45

Figura 5.1 – Perfis ao longo do tempo para a razão de humidade e taxa de secagem (a)-(b) e taxa de secagem média (c) para as amostras AD; Perfis ao longo do tempo para a razão de humidade e taxa de secagem (d)-(e) e taxa de secagem média (f) para as amostras UM.....	53
Figura 5.2 - Perfis ao longo do tempo com diferentes incorporações de lama de cal: (a)-(b) razão de humidade (MR) e taxa de secagem (DR) para a amostra AD2; (c)-(d) razão de humidade (MR) e taxa de secagem (DR) para a amostra UM3.....	54
Figura 5.3 - (a) Taxa de secagem média (DR) e (b) tempo de secagem para o período constante (t_i) para amostras AD2 e UM3 em função da quantidade de lamas de cal utilizadas.....	55
Figura 5.4 - Valores experimentais em função dos valores previstos pelo modelo de regressão para: (a) taxa de secagem média e (b) tempo de secagem.....	60
Figura 5.5 - Libertação de H ₂ S ao longo do tempo durante a secagem para a amostra AD2 a : (a) 100 °C e (b) 120° C.....	62
Figura 5.6 - Libertação de H ₂ S ao longo do tempo para as amostras secas a 100°C, sem e com a incorporação de LM e CLM. : (a) AD2 e (b) AD4 (b).	64
Figura 5.7 - Quantificação de <i>E. coli</i> nas amostras analisadas.....	66
Figura 5.8 – Quantificação de <i>E. coli</i> em biossólidos sujeitos a tratamento por adição de adjuvantes.	67
Figura 5.9 – Efeito do tratamento térmico na quantificação de <i>E. coli</i> para as amostras AD4_15d e AD5_15d.....	69
Figura 5.10 – Tratamentos de higienização através da incorporação de CLM (0,05 CLM/g _{wb}) e secagem térmica a 70° C (até H=50%) para a amostra AD5_15d.....	70
Figura I.1 – Preparação da suspensão-mãe para quantificação da <i>Escherichia coli</i> : (a) pesagem; (b) homogeneização; (c) transferência da mistura para o Erlenmeyer.....	81
Figura I.2 – Esquema das diluições decimais.	82
Figura I.3 – Esquematização da técnica de esgotamento do produto por extensão à superfície do meio sólido.....	83
Figura II.1 – Perfis de humidade ao longo do tempo, a 100 °C, para as amostras: (a) AD e (b) UM.	85
Figura II.2 – Perfis de humidade ao longo do tempo, a 100 °C, para as diferentes incorporações de LM: (a) AD2 e (b) UM3.....	85
Figura II.3 – Perfis de temperatura no interior da amostra para os 9 ensaios realizados nas seguintes condições: (a) T _{op} = 70, L=2,5 mm e FAdj=0;(b) T _{op} = 70, L=5 mm e FAdj=0,075; (c) T _{op} = 70, L=7,5 mm e FAdj=0,15 ; (d) T _{op} = 100, L=2,5 mm e FAdj=0,15;(e) T _{op} = 100, L=5 mm e FAdj=0;(f) T _{op} = 100, L=7,5 mm e FAdj=0,075;(g) T _{op} = 130, L=2,5 mm e FAdj=0,075;(h) T _{op} = 130, L=5 mm e FAdj=0,15;(i) T _{op} = 130, L=7,5 mm e FAdj=0;.....	87
Figura II.4 –Perfis de temperatura no interior da amostra, seca mediante as condições favoráveis de secagem (Top= 130, L=2,5 mm e FAdj=0,15).	89

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 -Gama de valores de alguns parâmetros para os bioossólidos AD e UM primários (Fytily e Zabaniotou, 2008).....	9
Tabela 2.2 - Concentração típica de metais pesados nos bioossólidos e respetivos limites legais para aplicação no solo.....	10
Tabela 2.3 - Concentrações típicas de alguns dos microrganismos presentes nas águas residuais (Tchobanoglous et al., 2014).....	10
Tabela 2.4 - Condições operatórias de processos que permitem a eliminação de microrganismos (Romdhana et al., 2009).....	26
Tabela 3.1 - Estudos de secagem de bioossólidos sem adição de adjuvantes.	30
Tabela 3.2 - Estudos de secagem de bioossólidos com adição de adjuvantes.	31
Tabela 3.3 - Valores do coeficiente de difusão (D_{eff}) para secagem de bioossólidos sem adjuvante.....	32
Tabela 3.4 - Valores do coeficiente de difusão (D_{eff}) para secagem de bioossólidos com adjuvante.....	33
Tabela 3.5 - Libertação de H_2S (medido a partir de espectrofotometria de azul de metilo) durante o processo de secagem de bioossólidos.....	35
Tabela 3.6 - Estudos da contaminação microbiológica de bioossólidos de ETAR.	36
Tabela 3.7 - Estudos da influência de vários processos de tratamento na inativação/minimização de microrganismos.	37
Tabela 3.8 - Estudos do efeito da temperatura na minimização/eliminação de microrganismos em bioossólidos.	39
Tabela 4.1 - Identificação dos bioossólidos analisados.....	41
Tabela 4.2 - Desenho de experiências através do método de Taguchi.	43
Tabela 5.1 - Parâmetros característicos de bioossólidos AD e UM.	49
Tabela 5.2 - Caracterização físico química das lamas de cal (LM) utilizadas ao longo do estudo.....	51
Tabela 5.3 - Amostras de bioossólidos AD e UM usadas na análise do efeito da humidade e do tempo de recolha.....	51
Tabela 5.4 - Parâmetros obtidos com a 2ª Lei de Fick para o período I da curva de secagem.	55
Tabela 5.5 - Percentagem de retração das amostras AD2 e UM4 durante o processo de secagem sem e com incorporação de 0,25 g LM/g _{wb}	57
Tabela 5.6 – Taxa de secagem média e tempo de secagem para os vários ensaios previstos no DoE.....	58
Tabela 5.7 - Relevância significativa das variáveis avaliadas.	59
Tabela 5.8 – Erro relativo entre os valores experimentais e previstos pelos modelos lineares.	60

Tabela 5.9- Valores experimentais e previstos pelos modelos lineares de regressão para as condições favoráveis de secagem.	61
Tabela 5.10 – Tratamentos de higienização com adjuvantes e respectivos pH das misturas. ...	67
Tabela I.1 – Preparação dos meios para identificação da presença/ausência de <i>Salmonella</i> spp.	82
Tabela II.1 – Parâmetros obtidos para o modelo da camada fina de Henderson & Pabis para o período II da curva de secagem.....	86
Tabela II.2 – Valores médios para o comprimento (L) e diâmetro (D) dos cilindros após o processo de secagem e respectivo desvio padrão (SD).....	86
Tabela II.3 – Duração do período I (t_i) para os vários ensaios previstos na DoE.	88
Tabela II.4 – Parâmetros obtidos com a 2ª Lei de Fick para o período I da curva de secagem.	88
Tabela III.1 – Libertação H ₂ S para a amostra AD2, seca a várias T _{op} (70, 100 e 120 °C) e UM2 seca a 100 °C.	91
Tabela III.2 – Libertação H ₂ S das amostras AD2 e AD4 com a incorporação de lamas de cal (LM) e a lama de cal calcinada (CLM).	91
Tabela III.3 – Valores de pH e S (%) para as amostras de biossólidos e misturas com adjuvante (LM e CLM).....	92
Tabela IV.1 – Características e quantificação de <i>E. coli</i> das amostras em estudo.	93
Tabela IV.2 – Quantificação de <i>E. coli</i> para as diferentes misturas de biossólido com diferentes quantidades de LM e CLM.	93
Tabela IV.3 – Quantificação de <i>E. coli</i> para os ensaios realizados com tratamento térmico (70, 100 e 130 °C).	94

Nomenclatura

<i>a</i>	Parâmetro do modelo Henderson & Pabis
D	Diâmetro (mm)
D_{eff}	Coefficiente de difusão efetivo da água (m^2/min)
DR	Taxa de secagem ($\text{g H}_2\text{O}/\text{min.kg}_{\text{wb}}$)
\overline{DR}	Taxa de secagem média ($\text{g H}_2\text{O}/\text{min.kg}_{\text{wb}}$)
H	Humidade (%)
H_i	Humidade inicial (%)
H_R	Humidade relativa do ar de secagem (%)
<i>k</i>	Constante cinética (min^{-1})
L	Espessura (mm)
m	Massa (g)
m_i	Massa inicial (g)
m_s	Massa seca (g)
m_t	Massa ao longo do tempo (g)
<i>M</i>	Teor de humidade em base húmida ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{wb}}$)
M_0	Teor de humidade inicial em base seca ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{db}}$)
M_c	Teor de humidade crítica ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{db}}$)
M_e	Teor de humidade no equilíbrio ($\text{g H}_2\text{O} / \text{g}_{\text{db}}$)
M_H	Teor de humidade inicial em base húmida ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{wb}}$)
M_l	Teor de humidade livre ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{db}}$)
MR	Razão de humidade
M_t	Teor de humidade no instante t ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{db}}$)
PR	Percentagem de retração (%)
R^2	Coefficiente de determinação
SD	<i>Standard deviation</i> (desvio padrão)
<i>t</i>	Tempo (min)
t_e	Período de emissão máxima de H_2S (min)
t_f	Fim do período I (min)
t_i	Início do período I (min)
t_I	Tempo de duração do período I (min)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
T_{op}	Temperatura de operação ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume (mm^3)
ΔT	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Δt_{R_A}	Intervalo de tempo entre a recolha da amostra e a sua análise (dia)

AD	Biossólidos de digestão anaeróbia
Adj.	Adjuvante
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CELPA	Associação da Indústria Papeleira em Portugal
CFA	<i>Coal fly ash</i> (Cinzas volantes de carvão)
CFU	<i>Colony forming unit</i> (Unidades formadoras de colónias)
CLM	<i>Calcined lime mud</i> (Lama de cal calcinada)
DAM	Digestão anaeróbia mesofílica
DAT	Digestão anaeróbia termofílica
db	<i>Dry basis</i> (Base seca)
DoE	<i>Design of Experiments</i> (Desenho de experiências)
DRAP	Direções Regionais de Agricultura e Pescas
DT	Desidratação térmica
EPS	<i>Extracellular polymeric substances</i> (Substâncias poliméricas extracelulares)
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
EU	<i>European Union</i> (União Europeia)
EU-15	Primeiros 15 Estados-Membro da União Europeia
EU-27	Estados-Membro da União Europeia
FAdj	Fração de incorporação de adjuvante (g Adj./g _{wb})
GLD	<i>Green Liquor dregs</i> (Dregs do licor verde)
Hektoen	<i>Hektoen enteric agar</i>
ITU	<i>Urinary tract infection</i> (Infeção do trato urinário)
LER	Lista Europeia de Resíduos
LM	<i>Lime mud</i> (Lama de cal)
MIRR	Mapa Integrado de Registo de Resíduos
MKTTn	<i>Mueller Kauffman broth base with novobiocin and brilliant green</i>
MPB	<i>Methane producing bacteria</i> (Bactérias produtoras de metano)
MPN	<i>Most probable number</i> (Número mais provável)
OM	<i>Organic Matter</i> (Matéria orgânica)
PTM	<i>Potentially toxic metals</i> (Metais potencialmente tóxicos)
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
RSV	<i>Rappaport soy broth Vassiliadis</i>
SRB	<i>Sulfate reducing bacteria</i> (Bactérias redutoras de sulfato)
TBX	<i>Tryptone bile X-glucuronide agar</i>
UM	Biossólidos mistos
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VOCs	<i>Volatile organic compounds</i> (Compostos orgânicos voláteis)
wb	Wet basis (Base húmida)
XLD	<i>Xylose lysine desoxycholate agar</i>

Capítulo 1 - Introdução

No presente capítulo é abordada a motivação para o desenvolvimento deste estudo, são identificados os principais objetivos a desenvolver e a organização do trabalho realizado.

1.1. Motivação do trabalho

Os recursos hídricos estão a diminuir drasticamente em todo mundo como consequência das alterações climáticas (em particular do aquecimento global) e das atividades antropogénicas. A reutilização da água é imperativa, de modo a diminuir a pressão nos recursos hídricos e contaminação dos ecossistemas. A implementação progressiva em todos os Estados-Membros da Diretiva 91/271/CEE (1 de maio de 1991), relativa ao tratamento de águas residuais urbanas, regulamenta a recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas, bem como o tratamento e descarga de águas residuais de determinados sectores industriais, tem como objetivo proteger o ambiente dos efeitos negativos das descargas de águas residuais. Neste contexto o número de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), tem vindo a aumentar progressivamente em todos os Estados-Membros. O tratamento da fase líquida nas ETAR origina a formação de biossólidos (ou lamas) que requerem gestão adequada, visto que a sua produção tem vindo a aumentar nas últimas décadas como consequência do crescimento populacional e do desenvolvimento industrial. Após a implementação da diretiva, a produção de biossólidos aumentou de 6,5 Mt para 9,8 Mt de sólidos (base seca) de 1992 para 2005, respetivamente, no grupo EU-15. Em 2005, os países da EU, produziram um total de 10,9 Mt de sólidos secos. Contudo, estima-se que em 2020, a produção deste resíduo nos Estados-Membros exceda os 13 Mt de sólidos secos (Oliveira et al., 2016; Kelessidis e Stasinakis, 2012). De acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER) publicada pela Decisão 2014/955/EU, em concordância com a Diretiva 2008/98/CE, os biossólidos resultantes do tratamento de águas residuais urbanas são considerados resíduos não perigosos e possuem o código LER 19 08 05. A Diretiva 2008/98/CE e os programas para a economia circular introduziram uma mudança de paradigma na gestão dos biossólidos, incentivando a minimização da deposição de resíduos orgânicos em aterro (Comissão Europeia, 2014; Alvarenga et al., 2017; Alvarenga et al., 2015). Assim, como alternativa de gestão, surge a aplicação de biossólidos em solo agrícola de forma a valorizar a matéria orgânica e nutrientes (azoto e fósforo), presentes na sua constituição. Contudo, é necessário ter em conta os riscos que este método de deposição apresenta para o solo, tais como, a contaminação por metais pesados, contaminantes orgânicos e microrganismos

1.Introdução

patogénicos. Recentemente, surgiu também a problemática da presença de microplásticos nos bio-sólidos (Santos et al., 2020). A União Europeia adotou, para os seus Estados-Membros, a Diretiva 86/278/ CE, que define os limites de concentração de metais pesados em bio-sólidos, incentivando assim o seu uso seguro em solos agrícolas. No entanto, cada Estado-Membro pode aplicar estas linhas de orientação ou ajustar os valores destes parâmetros através da legislação nacional. Em Portugal, a aplicação de bio-sólido em solos agrícolas deve cumprir os valores limite estipulados no Decreto-Lei n.º 276/2009.

O presente trabalho surge no âmbito do projeto de investigação *Dry2Value- Estudo e desenvolvimento de um sistema de secagem para valorização de lamas*. Este projeto é realizado por um consórcio entre a HRV Equipamentos de Processos, S.A., a BioSmart, S.A., e a Universidade de Coimbra. O objetivo deste projeto é o desenvolvimento e construção de um sistema de secagem de bio-sólidos que reduza o teor de humidade, assegure a sua higienização, preserve a matéria orgânica e minimize a libertação de odores, de modo a obter um produto valorizável no setor agrícola. Este projeto surge da necessidade de encontrar uma alternativa para gerir as elevadas quantidades de bio-sólidos, uma vez que a fração de água representa uma grande parte do seu peso total (~ 80-70% após desidratação mecânica) e a sua desidratação é extremamente difícil (Zhang et al., 2019; Cai et al., 2015). Desta forma, a secagem térmica poderá ser uma opção viável, não só para se atingir humidades mais baixas (<70%), facilitando o seu manuseamento e transporte, mas também como forma de higienização (Deng et al., 2009). No entanto, este processo apresenta a desvantagem de consumir elevada quantidade de energia e libertar gases, tais como o sulfureto de hidrogénio (H₂S) que se revela tóxico para a saúde (Weng et al., 2015). Ao longo deste trabalho serão avaliados diferentes aspetos do processo de secagem de bio-sólidos, tais como as condições ótimas de secagem (ex., temperatura, espessura ideal da camada de bio-sólidos), e as concentrações de gases libertados durante o processo. Adicionalmente, pretende-se estudar o efeito de um resíduo industrial (lamas de cal), da indústria da pasta de papel, como adjuvante de secagem e na libertação de gases. Será ainda avaliada a contaminação microbiológica dos bio-sólidos, antes e após a secagem com e sem adição de adjuvante, de modo a testar a viabilidade do produto final para aplicação em solo agrícola. Para tal, será quantificada a *Escherichia coli* (*E. coli*) e identificada a presença/ausência de *Salmonella* spp., conforme requerido no Decreto-Lei n.º 276/2009. A motivação deste estudo relaciona-se com a redução de resíduos depositados em aterro através da sua valorização para fins práticos, nomeadamente aplicações agrícolas, contribuindo assim para a economia circular.

1.2. Objetivo

O presente trabalho centra-se na caracterização e no tratamento de biossólidos provenientes das ETAR urbanas, tendo em vista a obtenção de um produto final para posterior aplicação em solos agrícolas. Numa primeira fase, para além das características físicas e químicas, será dado especial enfoque ao processo de secagem dos biossólidos. Após a amostragem de dois tipos de biossólidos com características distintas, serão avaliados parâmetros como o tempo e taxa de secagem. É também avaliado o efeito de diferentes taxas de incorporação de um resíduo industrial (lamas de cal da indústria da pasta de papel) na sua cinética de secagem de biossólidos. Para uma das amostras serão otimizadas as condições de secagem (temperatura, espessura da camada de biossólido). Em paralelo, será avaliada a taxa de incorporação de adjuvante no tempo e taxa de secagem. Numa segunda fase, é determinada a concentração de H₂S libertada no processo de secagem em função da temperatura, sendo, posteriormente, avaliada a influência da incorporação de adjuvante neste parâmetro. Adicionalmente, é realizada uma pesquisa relativa à presença/ausência de *Salmonella* spp. e à quantificação de *E. coli* nos biossólidos em estudo. Finalmente, é ainda avaliado o efeito da temperatura e da incorporação de lamas de cal na higienização dos biossólidos.

1.3. Organização do trabalho

A dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos. O primeiro capítulo, introdução, apresenta a motivação e objetivo do presente trabalho. O capítulo 2 introduz toda a componente teórica necessária para a compreensão e desenvolvimento do trabalho a realizar. O estado de arte encontra-se no capítulo 3, no qual se analisam resultados da literatura, para posterior comparação. Os materiais e métodos usados são indicados no decorrer do capítulo 4. No capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais obtidos, bem como a respetiva análise crítica e discussão. Por último, o capítulo 6 diz respeito às conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Fundamentos teóricos

Neste capítulo, são abordados aspetos relacionados com o tratamento de águas residuais em ETAR, tanto da fase líquida como da fase sólida. Posteriormente, é apresentada não só a composição dos bio sólidos, mas também os vários métodos que permitem a sua gestão e valorização. É também feita referência à legislação em vigor, tanto na União Europeia como em Portugal no âmbito da aplicação dos bio sólidos em solo agrícola. Seguidamente, é dado particular enfoque ao processo de secagem e à emissão de gases durante este processo, nomeadamente ao H₂S. São também abordadas algumas questões associadas à contaminação microbiológica bem como à legislação aplicável, bem como a métodos de inativação de *E. coli* e *Salmonella* spp. Por fim, são ainda apresentadas informações relevantes sobre o resíduo industrial (lamas de cal), formado na indústria da pasta de papel, e que vai ser estudado como adjuvante de secagem e agente de higienização.

2.1. Tratamento de águas residuais urbanas

O tratamento de águas residuais tem como principal objetivo remover poluentes de modo a garantir os critérios estabelecidos como aceitáveis para descargas em meios hídricos, salvaguardando assim o ambiente e protegendo a saúde pública. As estações de tratamento de águas residuais (ETAR) recebem efluentes com composição complexa, que implica a utilização de diferentes tipos de processos, podendo estes serem químicos, físicos e/ou biológicos. Conforme ilustrado na Figura 2.1, a fase líquida é sujeita a vários tipos de tratamentos, que podem ser classificados como preliminares, primários, secundários e terciários (Simões et al., 2008). Os bio sólidos mistos (bio sólidos primários + bio sólidos secundários), podem seguir duas vias alternativas: espessamento e desidratação (UM) ou processamento através de digestão anaeróbia (AD).

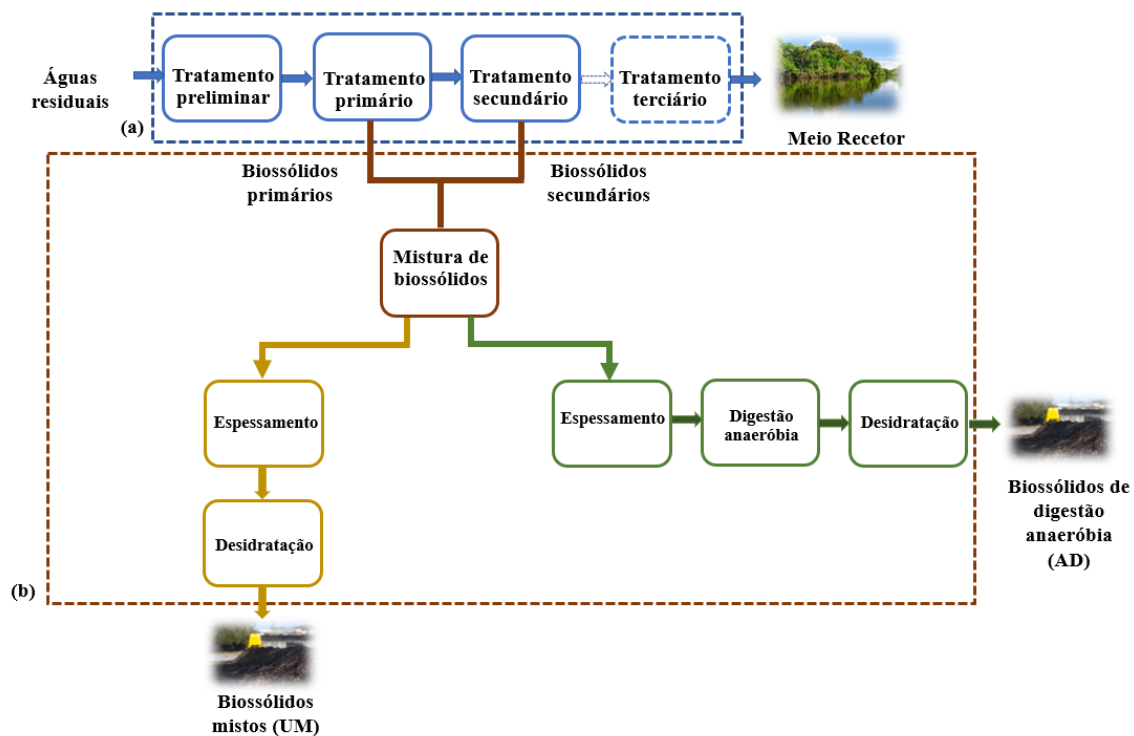


Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma ETAR: (a) fase líquida e (b) fase sólida.

Na Figura 2.2 encontram-se esquematizados os níveis de tratamento aplicados nas ETAR de Portugal Continental, para o ano de 2016. A maioria das ETAR apresentam como tratamento final o secundário (58,1%) mas algumas aplicam apenas o tratamento primário (30,8%). Uma pequena percentagem das ETAR apresenta apenas tratamento preliminar. Enquanto que o tratamento terciário, é raramente utilizado (8,1%), a não ser que o meio recetor assim o exija.

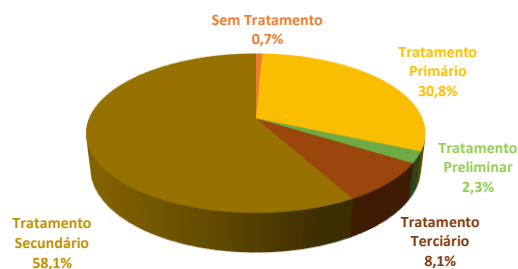


Figura 2.2 – Nível de tratamento nas ETAR de Portugal Continental, em 2016 ((APA), 2019).

Dentro de cada categoria de tratamento, os processos convencionais mais utilizados encontram-se indicados na Figura 2.3.

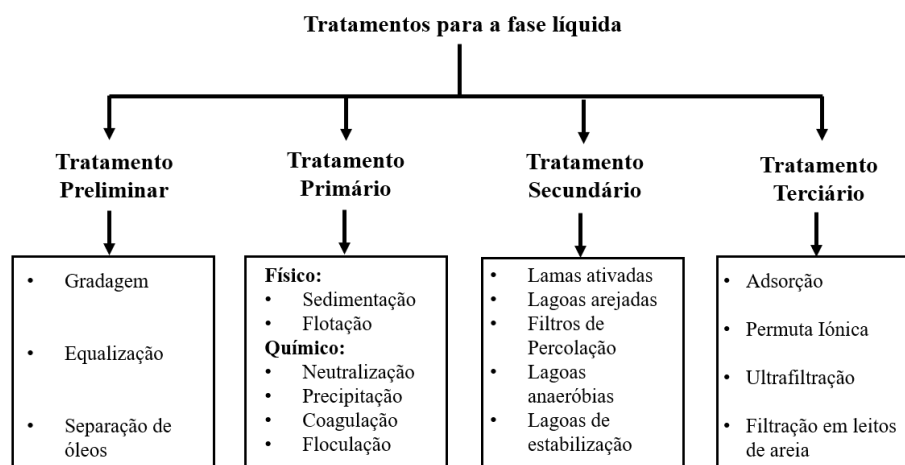


Figura 2.3 - Principais processos utilizados nos vários tratamentos de águas residuais numa ETAR.

No tratamento preliminar são eliminados sólidos de maiores dimensões, areia e matéria oleosa que são encaminhados para outro destino final, fora da ETAR (Canziani e Spinosa, 2019). No tratamento primário, são removidos sólidos suspensos e uma parte da matéria orgânica em suspensão. Durante este tratamento, formam-se as lamas primárias que contém, normalmente, 2-9% de sólidos, sendo o restante água (Tchobanoglous et al., 2014; Gherghel et al., 2019). O tratamento secundário é constituído geralmente por processos biológicos e tem como objetivo remover a matéria orgânica biodegradável que ainda permanece após o tratamento primário, encontram-se esta na forma dissolvida ou suspensa (Tchobanoglous et al., 2014). Este tratamento consiste em fazer contactar o efluente com consórcios de microrganismos, principalmente bactérias, que metabolizam a matéria orgânica e nutrientes como alimento. Os processos biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios, dependendo se decorrem na presença ou ausência de oxigénio, respetivamente. Os sistemas de tratamento biológico podem ter a biomassa suspensa ou biomassa fixa. Em Portugal, os sistemas mais utilizados em ETAR de grandes dimensões são os reatores de lamas ativadas. Estes tratamentos permitem tratar o efluente do tratamento primário em reatores biológicos, onde é fornecido o oxigénio necessário para que os microrganismos metabolizem a matéria orgânica. Posteriormente, em decantadores secundários, ocorre a separação do efluente tratado (fase líquida) e dos biossólidos secundários (fase sólida). Este sistema apresenta ainda recirculação de biossólidos no fundo do decantador secundário, sendo estes reintroduzidas novamente no tanque de arejamento permitindo assim que se mantenha a concentração ideal de inóculo no tanque (Simões et al., 2008). Os biossólidos secundários contém 0,8-3,3% de sólidos, dependendo do tipo de tratamento biológico implementado (Gherghel et al., 2019). Os

2. Fundamentos teóricos

tratamentos terciários consistem em processos mais avançados que permitem a remoção de nutrientes (N e P), microrganismos patogénicos, e outros poluentes específicos.

Os tratamentos mais comuns para os biossólidos formados durante os tratamentos primário e secundário são espessamento, estabilização e desidratação (Simões et al., 2008). Na Figura 2.4 encontram-se resumidos alguns dos processos adotados para o tratamento da fase sólida.



Figura 2.4 - Processos usados para o tratamento da fase sólida em ETAR (Tchobanoglous et al., 2014; Kelessidis e Stasinakis, 2012; Kacprzak et al., 2017).

As lamas provenientes de decantadores primários e secundários são enviadas para espessadores, onde há uma concentração do teor de sólidos através da remoção de água. No entanto, os biossólidos ainda contém grandes quantidades de água. (Tchobanoglous et al., 2014). Este tratamento facilita o transporte das lamas e permite reduzir o volume e os custos dos equipamentos das etapas seguintes.

Conforme destacado na Figura 2.1, durante o tratamento da fase líquida, formam-se dois tipos diferentes de biossólidos, designados por biossólidos mistos (UM) e de digestão anaeróbia (AD). Os UM resultam da mistura entre os biossólidos primários e secundários. Por outro lado, em algumas ETAR, os biossólidos mistos são usadas como substrato para a digestão anaeróbia, que por sua vez forma os biossólidos de digestão. A estabilização é essencial para eliminar odores e restringir a quantidade de microrganismos patogénicos (Estrada et al., 2006). De referir que, a estabilização anaeróbia e aeróbia são os métodos mais comuns usados na EU, sendo o mesmo verificado especificamente em Portugal (Kelessidis e Stasinakis, 2012). A estabilização anaeróbia permite a formação de biogás, que é composto por metano (50-70%), dióxido de carbono (30-50%) e quantidades mínimas de amoníaco (NH₃), hidrogénio (H₂), sulfeto de hidrogénio (H₂S) e vapor de água. A grande vantagem da digestão anaeróbia é a recuperação de energia a partir do biogás produzido (Gherghel et al., 2019).

A desidratação é fundamental para reduzir o teor de humidade dos biossólidos. Na UE, 41% das ETAR utilizam centrífugas para este fim, seguindo-se o uso de prensas de correias filtrantes (28%) e filtros de prensas (23%) (Kelessidis e Stasinakis, 2012). De salientar que podem ainda existir outros tipos de tratamento, não sendo de aplicação obrigatória, consoante o destino final dos biossólidos.

2.2. Composição dos biossólidos

De modo a implementar uma correta gestão dos biossólidos é necessário conhecer as suas características. Este resíduo é constituído principalmente por água, matéria orgânica e nutrientes (N e P). Contudo, a potencial presença de microrganismos patogénicos, metais pesados e poluentes orgânicos, ditam as restrições legais na sua gestão (Sharma et al., 2017). De salientar que os biossólidos são maioritariamente constituídos por água, cujo teor varia de acordo com a natureza do efluente a tratar e com o tipo de tratamento implementado. Na Tabela 2.1 encontram-se o intervalo de valores de alguns parâmetros para os biossólidos UM e AD primários.

Tabela 2.1 -Gama de valores de alguns parâmetros para os biossólidos AD e UM primários (Fytili e Zabaniotou, 2008).

Parâmetro	Biossólidos de digestão (AD)	Biossólidos mistos (UM)
Humidade (%) *	88-94	92-98
Sólidos totais (%)	6,0-12,0	2,0-8,0
Sólidos voláteis (%)	30-60	60-80
Gorduras (%)	5-20	6-30
Proteínas (%)	15-20	20-30
Azoto (%)	1,6-6,0	1,5-4,0
P (P ₂ O ₅ , %)	1,5-4,0	0,8-2,8
Potássio (K ₂ O, %)	0,0-3,0	0-1
Celulose (%)	8,0-15,0	8,0-15,0

Nota: com exceção da humidade, as percentagens estão em base seca (% sólidos totais); * valor antes da desidratação mecânica.

Devido aos processos físico-químicos utilizados no tratamento de águas residuais, os biossólidos tendem a acumular metais pesados, cuja concentração pode variar entre 0,5 e 2% em matéria seca, podendo atingir os 6% (Fytili e Zabaniotou, 2008; Gherghel et al., 2019). Na Tabela 2.2 apresentam-se os valores típicos de metais pesados encontrados nos biossólidos, bem como o valor limite imposto pela legislação portuguesa para a sua aplicação no solo.

2. Fundamentos teóricos

Tabela 2.2 - Concentração típica de metais pesados nos bio sólidos e respetivos limites legais para aplicação no solo.

Metal Pesado	Bio sólido (mg/kg)^a	Limite legal (mg/kg)^b
Cádmio	10	20
Chumbo	500	750
Cobre	800	1000
Crómio	500	1000
Mercúrio	6	16
Níquel	80	300
Zinco	1700	2500

Nota: valores reportados em base seca; ^a Fytili e Zabaniotou, 2008; ^b Decreto-Lei n.º 276/2009, 2009.

As águas residuais e, conseqüentemente, os bio sólidos contêm microrganismos patogénicos provenientes, principalmente, das fezes humanas. Os organismos patogénicos podem ser classificados como vírus, bactérias, protozoários e helmintas (Romdhana et al., 2009). Na Tabela 2.3 apresentam-se as concentrações típicas nas águas residuais para alguns destes microrganismos. Embora exista uma grande variedade de organismos nos bio sólidos, apenas são identificadas e quantificadas as bactérias *Salmonella* spp., e *E. coli*, respetivamente, tal como se discute na secção 2.5.

Tabela 2.3- Concentrações típicas de alguns dos microrganismos presentes nas águas residuais (Tchobanoglous et al., 2014).

	Bactéria	Vírus	Protozoário	Helminta	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella</i>	<i>Vírus entéricos</i>	<i>Quistos de Giardia lamblia</i>	<i>Ovos</i>
Concentração (MPN/100 mL)	10 ⁵ -10 ⁷	10 ² -10 ⁴	10 ³ -10 ⁴	10 ³ -10 ⁴	10 ¹ -10 ³

2.3. Gestão de bio sólidos

Nas últimas décadas verificou-se um crescente aumento da produção de bio sólidos devido, principalmente, ao crescimento da população e da indústria, bem como devido à crescente preocupação com o tratamento de efluentes líquidos (Zhang et al., 2016). De acordo com o Relatório da Comissão Europeia, mais de 10 Mt de bio sólidos em base seca (EU-26) foram produzidas em 2008 e prevê-se que a produção exceda as 13 Mt em 2020 (Gherghel et al., 2019). Em 2012, os Estados Membros da EU-27 produziram cerca de 10,957 Mt, sendo que Portugal gerou um total de 189 kt de sólidos secos (Kelessidis e Stasinakis, 2012). Assim, torna-se essencial minimizar as potenciais conseqüências negativas na saúde pública e no ambiente,

se a gestão deste resíduo não for adequada. De facto, em 1998, foram proibidas as descargas de biossólidos no mar, sendo promovida também uma redução drástica da sua deposição em aterro (Sharma et al., 2017). Atualmente, existem diferentes vias de gestão, tais como, a valorização agrícola direta, a compostagem, a valorização energética (incineração), o aterro, entre outras. Na Figura 2.5 encontram-se indicadas as diferentes opções utilizadas pelos países da EU em 2005 e 2010 (Kelessidis e Stasinakis, 2012; Christodoulou e Stamatelatu, 2016). Em 2010, o Reino Unido, Dinamarca, França, Espanha e Bélgica aplicaram mais de 50% de biossólidos na agricultura. Contrariamente, os Países Baixos, Grécia, Roménia, Eslovénia e Eslováquia não recorreram a este método de deposição. Por sua vez, o aterro tem sido a alternativa cada vez menos utilizada para a gestão de biossólidos devido aos lixiviados gerados e à produção de gases com efeito de estufa (CO₂ e CH₄). Por outro lado, a incineração aumentou muito significativamente em alguns países da Europa, uma vez que possibilita uma grande redução do volume de biossólidos e a destruição de agentes patogénicos (Gherghel et al., 2019).

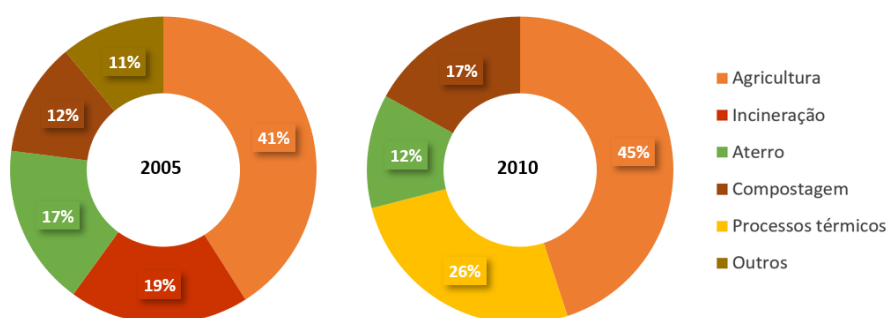


Figura 2.5 - Diferentes vias de gestão de biossólidos nos países da EU em 2005 e 2010 (Kelessidis e Stasinakis, 2012; Christodoulou e Stamatelatu, 2016).

A valorização agrícola dos biossólidos tem sido um dos métodos mais utilizados em toda a Europa. A presença de matéria orgânica, macro e micronutrientes fazem com que a sua aplicação traga melhorias nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, podendo vir a substituir em parte o uso de fertilizantes químicos (Pathak et al., 2009; Sharma et al., 2017). Contudo, os biossólidos apresentam a desvantagem de conterem metais pesados tóxicos, microrganismos patogénicos e poluentes orgânicos que podem entrar na cadeia alimentar. Assim, a aplicação de biossólidos no solo na EU deve cumprir os limites estabelecidos na Diretiva Europeia 86/278/EEC, de forma a não comprometer a saúde pública e ambiental. Porém, esta Diretiva só regulamenta os limites para a concentração de metais pesados potencialmente tóxicos nos biossólidos e no solo. Desta forma, Portugal, através do Decreto-

2. Fundamentos teóricos

Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, limita não só a concentração de metais tóxicos, mas também contaminantes orgânicos e microrganismos presentes nos biossólidos destinados a solos agrícolas. Assim, a enumeração de *E. coli* deve ser inferior a 1000 CFU/g de matéria fresca, enquanto a *Salmonella* spp. deve estar ausente em 50 g de matéria fresca. É essencial que estes limites sejam cumpridos, uma vez que estes microrganismos permanecem durante longos períodos no solo e nas plantas (US EPA, 2003).

Estima-se que, em Portugal, mais de 87% dos biossólidos produzidos em ETAR sejam aplicados em terrenos agrícolas (Alvarenga et al., 2016). Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2013), através de dados reportados por produtores e operadores de gestão de resíduos declarados no âmbito do Mapa Integrado de Registo de Resíduos (MIRR) e dados fornecidos pelas Direções Regionais de Agricultura e Pescas (DRAP), houve um acréscimo na valorização agrícola de biossólidos entre 2010 e 2013. Na Figura 2.6 apresenta-se a evolução da valorização dos biossólidos para fins agrícolas em Portugal Continental nesse período, e a sua distribuição por região para o ano 2013. A zona de Lisboa e Vale do Tejo é onde ocorreu maior aplicação de biossólidos no solo (88,3% do total aplicado), enquanto que no Algarve não se utilizaram biossólidos para esse fim.

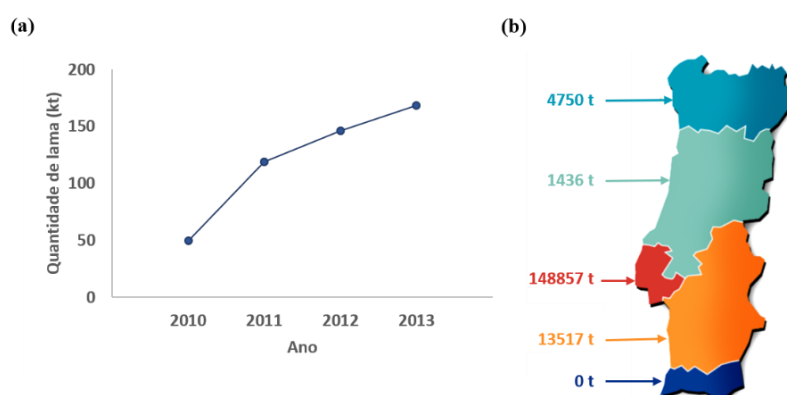


Figura 2.6 - (a) Evolução da valorização agrícola de biossólidos em Portugal Continental entre 2010 e 2013; (b) Distribuição da aplicação de biossólidos para o ano 2013 [Dados fornecidos pelas Direções Regionais de Agricultura e Pescas (DRAP)].

2.4. Processo de secagem

O processo de secagem é uma operação unitária que consiste na redução do teor de água existente em materiais sólidos, e que pode atingir no final um valor residual. Este processo é uma operação complexa, uma vez que envolve a interação gás-líquido-sólido, que é controlada por fenómenos de transferência de massa e calor ao longo do tempo, podendo ocorrer transformações físicas, reações químicas e bioquímicas, desejáveis ou indesejáveis, e que podem conduzir a alterações de cor, odor, textura, entre outras propriedades do material sólido.

O processo de secagem requer elevados gastos energéticos, pois normalmente as entalpias de vaporização são elevadas, como por exemplo, no caso da água. Vários estudos identificaram que a operação de secagem consome entre 10 e 15% da energia total gasta na indústria nos EUA, França, Canadá e Reino Unido, enquanto na Dinamarca e Alemanha este valor encontra-se entre 20 e 25% (Azevedo e Alves, 2013; Mujumdar, 2006). De modo a contrariar estes consumos energéticos elevados, é necessário reduzir ao máximo o teor de humidade inicial do sólido, através de processos mecânicos, antes de prosseguir para a secagem final.

2.4.1. Operação de secagem

Antes de se iniciar o processo de secagem, um sólido húmido possuiu uma determinada massa inicial composta pela soma das massas de líquido e sólidos secos (Geankoplis, 2003). O teor de humidade pode definir-se em base seca (db) e base húmida (wb). A humidade em base seca, M_0 , é expressa pela Equação (2.1) e em base húmida, M_H , pela Equação (2.2),

$$M_0 = \frac{m_i - m_s}{m_s} \quad (2.1)$$

$$M_H = \frac{m_i - m_s}{m_i} \quad (2.2)$$

onde, m_i é a massa inicial (g) e m_s é a massa seca (após a remoção de humidade)(g).

Quando um sólido húmido entra em contacto com uma corrente de gás a uma determinada temperatura e humidade, o mesmo pode adquirir ou perder humidade, até ser atingido o equilíbrio. Aquando da secagem do sólido, o equilíbrio é atingido quando a pressão parcial do vapor no gás é igual à pressão de saturação do vapor presente no sólido. Nesse instante, o conteúdo de humidade no material sólido é designado por humidade de equilíbrio (M_e) nas condições de temperatura e humidade do gás de secagem. O conhecimento desta humidade é de extrema importância para evitar gastos energéticos desnecessários. A humidade livre (M_l) é definida como a humidade que se pode retirar do sólido em determinadas condições constantes, e pode ser determinada pela Equação (2.3), estando todos os parâmetros em g H₂O/g_{db}.

$$M_l = M_0 - M_e \quad (2.3)$$

Esta humidade contém uma fração de humidade ligada e não ligada. A humidade ligada entra na constituição do sólido, ou seja, está combinada quimicamente. Por outro lado, a água não ligada é a água que se encontra em excesso relativamente à água ligada. Assim, é necessária

2.Fundamentos teóricos

muita mais energia para evaporar a água ligada (por necessidade de quebra das ligações químicas) do que para evaporar a humidade não ligada. Na Figura 2.7 encontra-se a curva de humidade de equilíbrio para temperatura e pressão constantes (Azevedo e Alves, 2013).

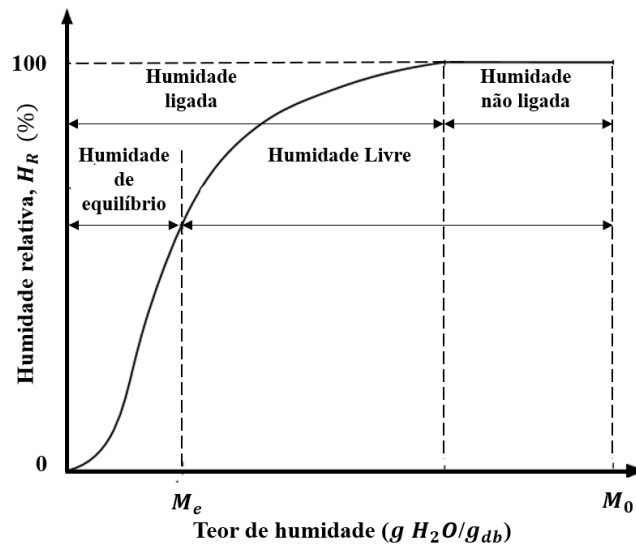


Figura 2.7 - Curva de humidade de equilíbrio, para temperatura e pressão constantes [Adaptado de Pires, 2013 e Azevedo e Alves, 2013].

Para que o processo de secagem ocorra, o sistema não pode estar em equilíbrio e é necessário que o meio de secagem esteja a uma temperatura superior à do sólido húmido. Assim, quando um sólido é sujeito à secagem térmica, existe não só transferência de calor do meio envolvente para evaporar a humidade da superfície do sólido, como também transferência de massa do interior para a superfície do sólido e, subsequentemente, evaporação. O processo de transferência de calor pode ocorrer através de condução, convecção e/ou radiação. A remoção de água num material sólido, sob a forma de vapor, está dependente de condições externas, como temperatura, humidade e caudal do gás de secagem, pressão de operação e área de superfície exposta ao processo de secagem. Estas condições são particularmente importantes durante a primeira fase, aquando da remoção da humidade não ligada. Neste caso, a transferência de massa ocorre por difusão do vapor da superfície do sólido para o meio envolvente, a partir de um filme de ar muito fino, que está em contacto com a superfície do material. A transferência de calor do gás de secagem para o sólido provoca um gradiente de temperatura no interior do sólido, enquanto a evaporação decorre através da sua superfície. Este gradiente cria uma migração da humidade do interior para o exterior do sólido, podendo esta resultar de vários mecanismos (Azevedo e Alves, 2013; Mujumdar, 2006). Na Figura 2.8

encontra-se um esquema simplificado dos mecanismos de transferência de massa e calor durante o processo de secagem de um sólido, considerando que a transferência ocorre apenas na superfície.

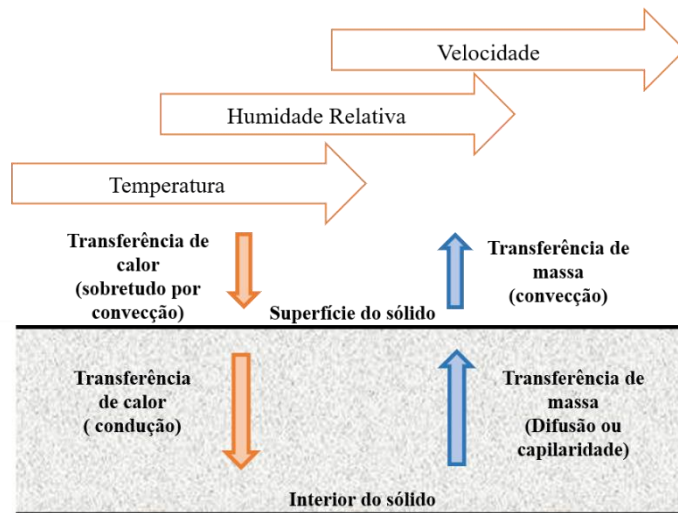


Figura 2.8 - Esquema simplificado dos mecanismos de transferência de calor e massa num sólido durante o processo de secagem [Adaptado de Pires, 2013].

2.4.2. Modelos de secagem

Durante o processo de secagem, a cinética de secagem para determinadas condições constantes do meio (temperatura e humidade absoluta do gás) pode ser descrito pelas curvas de secagem, Figura 2.9 (a)-(d). Tipicamente, as curvas de secagem podem ser determinadas a partir de um parâmetro adimensional definido como razão de humidade (MR), Equação (2.4),

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

onde, M_0 , M_t e M_e são as humidades inicial, no instante t e no equilíbrio, respetivamente, em g H_2O/g_{db} (Danish et al., 2016). Sendo o M_t obtido através da Equação (2.5),

$$M_t = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad (2.5)$$

onde, m_t é a massa ao longo do tempo (g) e m_s é a massa seca (g).

Assumindo para efeitos de cálculo que a humidade no sólido em equilíbrio é igual a zero, o cálculo do MR pode ser simplificado, como descrito pela Equação (2.6) (Angelopoulos et al., 2016). A curva da Figura 2.9 (a) exhibe o teor de humidade a cada instante (M_t) ao longo do tempo apresentando a redução do teor de humidade do sólido ao longo do processo de secagem.

2.Fundamentos teóricos

Sendo o valor medido pela pesagem do sólido ao longo do tempo, durante o processo em condições contantes.

$$MR = \frac{M_t}{M_0} \quad (2.6)$$

A taxa de secagem, ou velocidade de secagem, é o simétrico da derivada do teor de humidade em ordem ao tempo. Assim, a curva da Figura 2.9 (b) pode ser obtida em diferentes unidades, como: g H₂O/min.g_{db}, g H₂O/min.g_{wb} ou g H₂O/m².min. Neste trabalho, a taxa de secagem ($|DR|$) ao longo do tempo é obtida através da Equação (2.7) em g H₂O/min.kg_{wb} (Azevedo e Alves, 2013; Pires, 2013; Gomes et al., 2020),

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

onde, M é o teor de humidade em base húmida (g H₂O/g_{wb}) e t é o tempo (min).

A curva da Figura 2.9 (c), designada de curva independente ou curva de Krischer, é dada pela taxa de secagem em função do conteúdo de humidade no sólido em cada instante (Kemp et al., 2001). Por último, a curva da Figura 2.9 (d) representa a variação da temperatura (T) no interior do material sólido exposto à secagem ao longo do tempo.

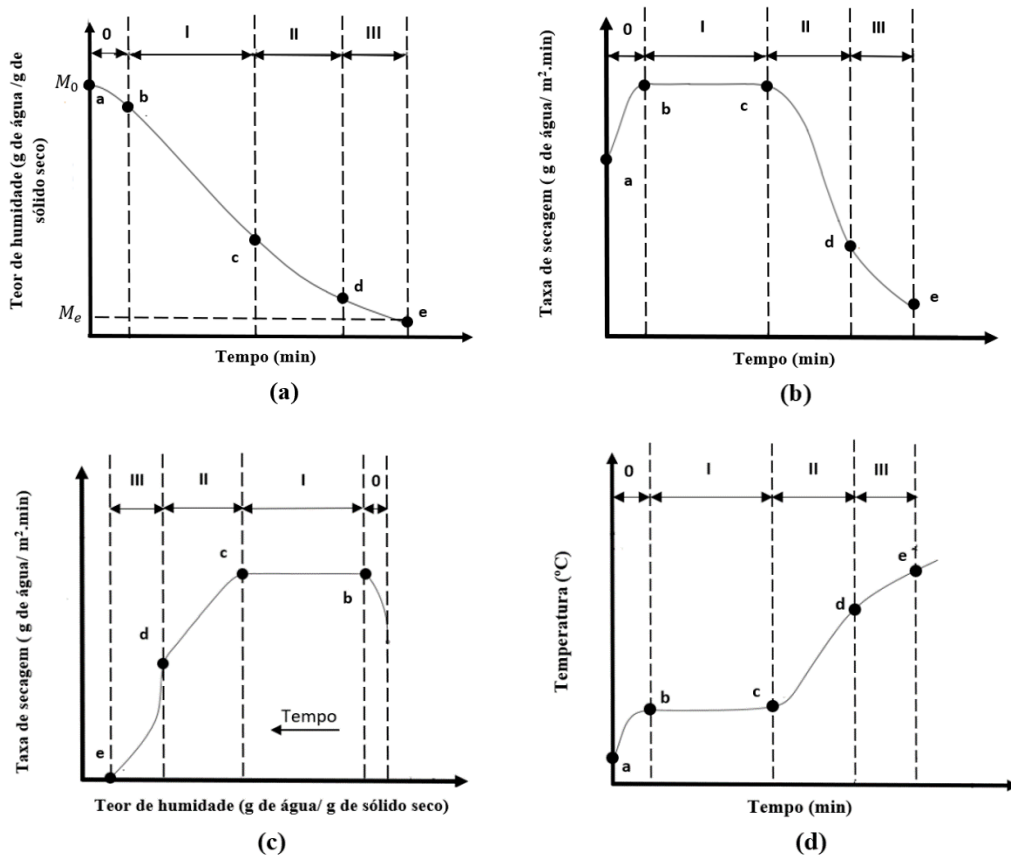


Figura 2.9 - Exemplos de tipos de curvas de secagem: (a) Teor de humidade em função do tempo; (b) Taxa de secagem em função do tempo; (c) Taxa de secagem em função do teor de humidade; (d) Temperatura em função do tempo [Adaptado Geankoplis, 2003 e Pires, 2013].

Frequentemente, a cinética de secagem pode ser descrita com base em 3 períodos distintos. Inicialmente, o processo de secagem apresenta um período geralmente curto designado por fase de equilíbrio térmico (período 0). Este período é representado pelo segmento (a-b) na Figura 2.9 e consiste no intervalo durante o qual há um ajuste da temperatura do material às condições de secagem. De seguida, surge o período de taxa de evaporação constante (período I), representado pelo segmento (b-c). Neste período o sólido apresenta uma humidade tão elevada que existe uma película fina de líquido livre sobre toda a superfície de secagem. A evaporação é mantida pelo movimento da humidade do interior para a superfície. Se o sólido for poroso, grande parte do líquido evaporado nesta fase provém do interior deste. Caso o sólido seja não poroso, a evaporação ocorre somente na sua superfície. Durante este período, a temperatura à superfície é praticamente constante e próxima da temperatura do bolbo húmido do gás de secagem. Quando a água superficial já não é suficiente para cobrir toda a superfície de secagem é atingida a humidade crítica, M_c (ponto c). Após ser atingida M_c , o período de taxa constante termina e inicia-se o período de taxa decrescente. Este período pode estar subdividido em dois (II e III) dependendo das características do material. A transição entre o período de taxa

2. Fundamentos teóricos

constante e o período de taxa decrescente depende, normalmente, da espessura e das condições de secagem. Durante o período decrescente, a superfície do material já não se encontra saturada e o movimento da humidade do interior do sólido para a superfície é menor que a evaporação da humidade da superfície. No período II, a taxa de secagem diminui à medida que o teor de humidade diminui até a humidade superficial ser completamente evaporada (ponto d). No último período (III), a taxa de secagem é extremamente lenta o que resulta na formação de um gradiente de concentração de humidade entre o interior do sólido e a sua superfície. A quantidade de humidade a remover neste período pode ser relativamente pequena, mas o tempo necessário para tal pode ser longo. A temperatura do material durante o período decrescente evolui de forma a igualar a temperatura de operação do equipamento de secagem. No final do processo de secagem, o material sólido estará em equilíbrio com o meio que o rodeia (Azevedo e Alves, 2013; Geankoplis, 2003; Gomes et al., 2020; Mujumdar, 2006; Vaxelaire e Cézac, 2004; Srikiatden e Roberts, 2007).

Os diferentes períodos de secagem podem ser modelados de forma independente, pois como já referido, exibem comportamentos distintos. O período 0 como é caracterizado por ser curto e ser uma fase de equilíbrio térmico, é geralmente desprezado. O período I pode ser modelado através da 2ª Lei de Fick. Assumindo o coeficiente de difusão efetiva (D_{eff}) constante, a equação de Fick com difusão unidimensional para diferentes geometrias pode ser dada por:

$$\frac{dM}{dt} = D_{eff} \left(\frac{d^2M}{dr^2} + \frac{n}{r} \frac{dM}{dr} \right) \quad (2.8)$$

onde n é contante e dependente da geometria: $n=0$ para placa plana infinita, $n=1$ para cilindro de comprimento infinito e $n=2$ para geometria esférica. O teor de humidade é dado por M e r é a dimensão característica consoante o tipo de geometria em estudo (Srikiatden e Roberts, 2007).

No decorrer deste trabalho optou-se por uma conformação em placa, uma vez que a conformação cilíndrica já foi abordada em estudos anteriores. Assim, para o caso de uma placa plana de espessura $2L$, com uma concentração inicial M_0 e uma concentração de equilíbrio M_e , as condições iniciais e de fronteira necessárias para a resolução da solução da equação de difusão, são dadas pela Equação (2.9) e (2.10).

$$-L < r < L; t = 0; M(r, 0) = M_0 \quad (2.9)$$

$$r = -L, r = L, M(L, t) = M(-L, t) = M_e \quad (2.10)$$

Assim, a solução matemática da 2ª Lei de Fick (Equação (2.8)) para a conformação em placa é dada pela Equação (2.11).

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2} D_{eff} t\right] \quad (2.11)$$

onde, L é a espessura da placa (mm), e D_{eff} é o coeficiente de difusão efetiva (m^2/min).

Para que a 2ª Lei de Fick possa ser aplicada, o sistema tem de cumprir os seguintes pressupostos: distribuição de humidade inicial uniforme, resistência externa desprezável, gradientes de temperatura desprezáveis e encolhimento do sólido insignificante durante o processo de secagem. O facto de a temperatura apenas ser constante durante o período I de secagem permite identificar experimentalmente a duração deste mesmo período. Como tal, se o período II fosse modelado pela 2ª Lei de Fick, um dos pressupostos estaria a ser violado. Relativamente ao período II são, por vezes, aplicáveis as considerações feitas a propósito do comportamento de um material que possua um coeficiente de difusão interna infinito e, aceitando-se essa hipótese são diversos os modelos que podem ser aplicados. Os modelos de camada fina não possuem todos a mesma capacidade de ajuste relativamente aos dados experimentais e como tal, deve optar-se por aquele que apresenta uma maior concordância. Ao longo deste trabalho, o modelo de camada fina Henderson & Pabis, Equação (2.12), vai ser usado para modelar o período II,

$$MR = ae^{-kt} \quad (2.12)$$

onde, k é a constante cinética (min^{-1}), t é o tempo (min) e a um parâmetro do modelo de camada fina (Srikiatden e Roberts, 2007; Figueiredo et al., 2015; Gomes et al., 2020). O parâmetro k depende do volume do material, da sua área externa e do coeficiente de transferência de massa sobre a sua superfície.

2.4.3. Secagem de bio sólidos

Os bio sólidos provenientes do tratamento de águas residuais são difíceis de desidratar, em particular devido à existência de matérias coloidais e substâncias poliméricas extracelulares (*Extracellular polymeric substances* - EPS) que ligam fortemente as moléculas de água às superfícies sólidas. A baixa sedimentação de partículas sólidas coloidais, alta compressibilidade dos bio sólidos e a elevada afinidade das EPS para capturarem moléculas de água, limitam a desidratação dos bio sólidos (Mowla et al., 2013; Zhang et al., 2017). Para além disso, a humidade não se encontra distribuída igualmente no interior dos bio sólidos, conforme se ilustra na Figura 2.7. Os bio sólidos são constituídos por diferentes tipos de águas: livre, intersticial, ligada quimicamente e de superfície (Figura 2.10).

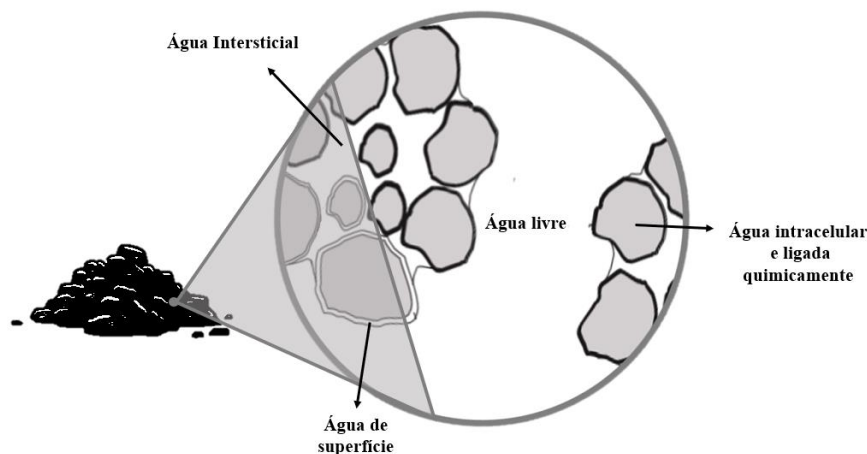


Figura 2.10 - Distribuição dos tipos de água no interior da bio-sólido [Adaptado de Chen et al., 2002].

A água livre não se encontra ligada às várias partículas que constituem os bio-sólidos, podendo assim ser removida por sedimentação gravítica. Já a água intersticial encontra-se presa na estrutura do floco, sendo que apenas pequenas quantidades podem ser eliminadas através de forças mecânicas muito fortes. A água ligada quimicamente é mais difícil de remover, uma vez que as moléculas de água estão ligadas às partículas sólidas. Esta água é removida apenas através de processos termoquímicos a temperaturas superiores a 105 °C. A água de superfície é mantida nas várias partículas por adsorção e adesão, não podendo ser separada por nenhum meio mecânico (Mowla et al., 2013; Chen et al., 2002). A quantidade de água que se consegue remover dos bio-sólidos depende muito do processo de desidratação usado. Como a secagem térmica é um processo com elevados gastos energéticos, a desidratação inicial dos bio-sólidos através de processos mecânicos torna-se imprescindível (Chen et al., 2002). No entanto, a desidratação mecânica é limitada, podendo reduzir o teor de humidade apenas para cerca de 70 a 80% (wb) recorrendo muitas vezes ao auxílio de polímeros (Zhang et al., 2019; Cai et al., 2015).

O processo de secagem térmica dos bio-sólidos permite não só a diminuição dos custos de transporte e manuseamento devido à redução do elevado teor de humidade, mas também a sua higienização, estabilização e eliminação de odores. Para além disso, a secagem pode ser aplicada antes de outras técnicas térmicas de gestão de bio-sólidos, como por exemplo a incineração, ou então ser a etapa final de tratamento antes da sua aplicação no solo (Deng et al., 2009; Ciešlik et al., 2015; Zhang et al., 2017).

Em 1995, na EU, existiam 110 instalações de secagem térmica de bio-sólidos, passando para 370 em 1999 e 450 em 2012 (Kelessidis e Stasinakis, 2012).

2.4.4. Adjuvante de secagem: lamas de cal

Os adjuvantes de secagem são materiais que potencialmente melhoram o processo, para além de poderem conferir características específicas ao produto final (e.g., micronutrientes adicionais, capacidade de neutralização). A sua utilização pode ser benéfica através do aumento da transferência de humidade e diminuição do tempo de secagem (Gomes et al., 2020). Para além disso, alguns adjuvantes podem alterar o pH do meio, diminuindo assim a atividade dos microrganismos patogénicos presentes nos bio sólidos e minimizando a emissão de gases odoríficos e tóxicos.

Com o crescimento da indústria, ao longo dos últimos anos são produzidos cada vez mais resíduos industriais. Como tal, é necessário proceder-se a uma correta gestão destes resíduos, promovendo a sua valorização ao invés da deposição em aterro. Assim, neste trabalho, vai ser avaliado o potencial das lamas de cal da indústria da pasta de papel, como aditivo de secagem de bio sólidos através da avaliação dos efeitos não só no processo, mas também, na higienização do material e na libertação de gases. De acordo com a LER publicada pela Decisão da Comissão 2014/955/EU, as lamas de cal são consideradas como resíduos não perigosos e possuem o código LER 03 03 09 (Quina e Pinheiro, 2020).

Segundo a CELPA 2018 (Associação da Indústria Papeleira em Portugal), os resíduos sólidos, nomeadamente lamas e cinzas, resultantes da queima de biomassa e produzidos no processo de fabrico de pasta de papel foram geridos de diferentes formas, tal como representado na Figura 2.11.

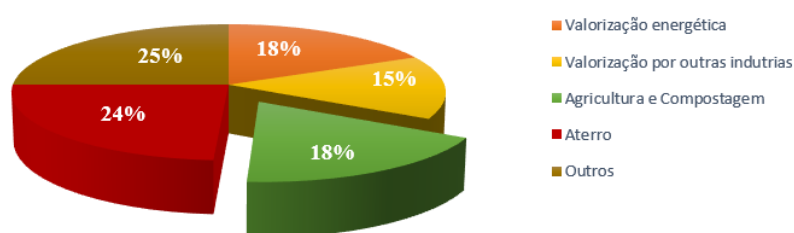


Figura 2.11 - Gestão dos resíduos sólidos produzidos durante a produção de pasta de papel em Portugal em 2018 (CELPA, 2018).

As lamas de cal são um dos resíduos desta indústria e resultam da reação de caustificação durante o ciclo de recuperação do licor negro no processo kraft. Estas lamas são um resíduo inorgânico constituído, maioritariamente, por calcite (CaCO_3) e minerais contendo cálcio e magnésio ($\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) (Quina e Pinheiro, 2020). Na Figura 2.12 ilustra-se de forma simplificada o processo do qual resulta a formação das lamas de cal. O processo kraft consiste em dissolver aparas de madeira em licor branco, constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e

2.Fundamentos teóricos

sulfeto de sódio (Na_2S), a elevada pressão e temperatura. Cerca de metade da madeira é dissolvida e, juntamente com o licor branco, forma-se o licor negro fraco.

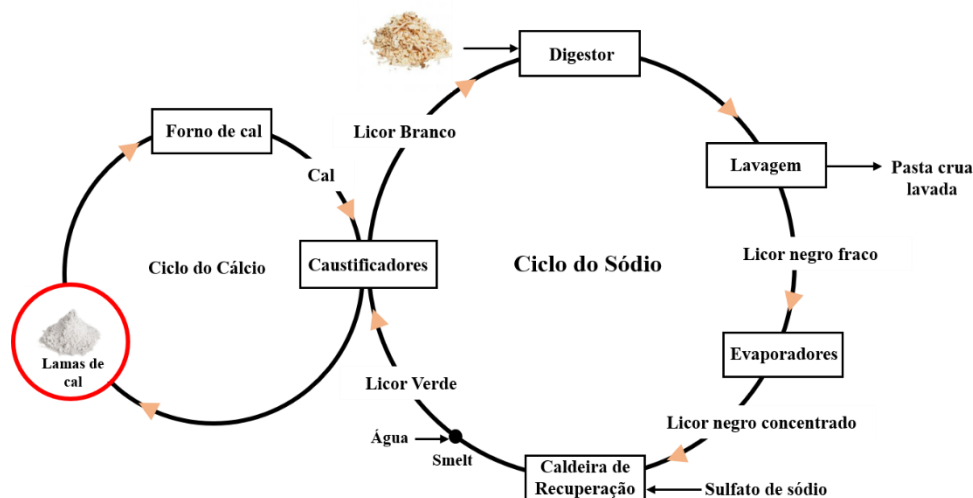
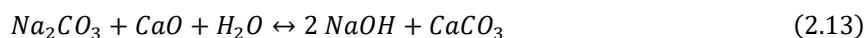


Figura 2.12 - Processo de fabricação de pasta de papel kraft [Adaptado de Tran e Vakkilainen, 2016 e Favero et al., 2014].

Durante a lavagem, o licor negro fraco formado é separado da pasta crua lavada, e encaminhado para evaporadores, onde é concentrado e, posteriormente, na caldeira de recuperação é queimado num meio com alguma escassez de oxigénio para que o Na_2S seja formado a partir da redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4). No fundo da caldeira, há compostos inorgânicos fundidos que são recuperados e dissolvidos em água, formando o licor verde, constituído por sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Posteriormente, o licor verde é enviado para caustificadores, onde reage com a cal (CaO). Esta junção, descrita pela Equação (2.13) dá origem às lamas de cal.



O licor verde, após a reação de caustificação, torna-se em licor branco, constituído maioritariamente por NaOH e Na_2S . O CaCO_3 é encaminhado para o forno de cal, onde se converte a CaO , como demonstrado na Equação (2.14) (Tran e Vakkilainen, 2016; (Cheremisinoff e Rosenfeld, 2010; Qin et al., 2015).



Segundo a plataforma *Statista*, em 2017, produziram-se, globalmente, 187 Mt de celulose e estima-se que se formem cerca de 10 a 25 kg de lamas de cal por cada tonelada de celulose. Em

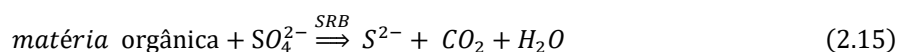
2011, a China, um dos maiores produtores de papel, produziu cerca de 10 Mt de lamas de cal (Qin et al., 2015). Em Portugal, a maior produtora de pasta e papel, The Navigator Company, produziu, nos primeiros 9 meses de 2019, 1 062 kt de pasta e 1091 kt de papel e gera cerca de 26 kt de lamas de cal anualmente (The Navigator Company, 2019). O elevado pH (entre 9,5 e 13,5) e as propriedades mineralógicas da lama de cal, dificultam a gestão deste resíduo industrial, sendo o aterro o método de deposição mais frequente. No entanto, como alternativa, as lamas de cal podem ser reutilizadas, por exemplo em materiais de construção, corretivo de solos ácidos e processos de desidratação e secagem. Durante o processo de tratamento de águas residuais, este resíduo demonstrou elevado potencial para remover metais pesados do líquido através de precipitação (Qin et al., 2015; Zhang et al., 2015). Neste trabalho, este resíduo vai ser considerado como adjuvante de secagem e agente de higienização.

2.4.5. Formação de gases

As várias operações de tratamento de águas residuais e processamento de biossólidos nas ETAR geram odores desagradáveis, devido à libertação de compostos odoríficos de difícil tratamento e controlo. Estes compostos podem estar presentes nas águas residuais ou serem produzidos por consequência da degradação anaeróbia da matéria orgânica presente nos efluentes. À parte dos processos típicos existentes nas ETAR, a secagem é outro dos processos responsáveis pela emissão de gases desagradáveis. Este processo emite compostos que em determinadas concentrações podem ter consequências graves para a saúde humana, como por exemplo compostos orgânicos voláteis (VOCs), amoníaco (NH_3), sulfeto de hidrogénio (H_2S) e cianeto de hidrogénio (HCN) (Weng et al., 2015). Um dos gases que tem manifestado maior preocupação, devido às consequências da sua libertação e presença constante nas águas residuais é o H_2S . O H_2S é um gás incolor, com odor característico de ovos podres, que pode causar irritações nas vias respiratórias e olhos, mesmo após exposição a baixas concentrações. A concentração necessária para que este gás seja detetado situa-se entre 0,003 e 0,02 ppm. No entanto, quando um indivíduo é exposto a grandes concentrações deste composto, entre 500 e 1000 ppm, as consequências são mais graves, podendo causar coma ou até mesmo morte (Weng et al., 2015; Reiffenstein et al., 1992). Este gás é gerado nas ETAR através de processos anaeróbios, principalmente em águas residuais ricas em enxofre, resultante da degradação de proteínas. O ião sulfato (SO_4^{2-}) encontra-se naturalmente na maior parte das águas, com uma concentração de 40-200 mg/L. Este ião pode ser reduzido biologicamente, por bactérias reductoras de sulfato (*sulfate reducing bacteria*-SRB) em condições anaeróbicas a sulfeto (S^{2-}).

2. Fundamentos teóricos

Quando o meio é ácido, o ião sulfeto forma H_2S , de acordo com as Equações (2.15) e (2.16). Dependendo do pH do meio, o sulfeto de hidrogénio pode coexistir sob várias formas de sulfeto, tais como H_2S_{aquoso} , HS^- e S^{2-} . Como as águas residuais urbanas apresentam um pH aproximadamente neutro, o enxofre encontra-se sobretudo na forma de H_2S_{aquoso} e HS^- . Somente o H_2S_{aquoso} pode ser transferido para a interface ar-água, dando origem à sua emissão para a atmosfera, Equação (2.17). O H_2S gasoso pode ser oxidado biologicamente a ácido sulfúrico (H_2SO_4), Equação (2.18), sendo que este é altamente corrosivo para as condutas.



O sulfeto contido nas águas residuais pode precipitar com os metais presentes nestas águas. Como ilustrado na Equação (2.19), o ferro, na forma de Fe (II), que se encontra presente nas águas residuais (0,4 a 1,5 mg/L) pode remover o sulfeto por precipitação como sulfeto ferroso (FeS) (Tchobanoglous et al., 2014; Zhang et al., 2008)



A mistura e espessamento dos biossólidos provenientes dos tratamentos primário e secundário pode aumentar a produção de sulfetos. A maior disponibilidade de alimento por unidade de massa de organismos e as condições anaeróbias fazem com que as bactérias redutoras de sulfato produzam sulfetos. O sulfeto presente na etapa de espessamento, pode reagir também com sais de ferro, formando precipitados e reduzindo assim a formação de H_2S . Durante a digestão anaeróbia, para além de se produzir biogás, é produzido cerca de 0,1 a 3% de H_2S (Yan et al., 2018). As SRB podem competir com as bactérias produtoras de metano (*methane producing bacteria*-MPB) pelos componentes do substrato, como o hidrogénio molecular, e produzir o H_2S . Como o H_2S é tóxico, este pode inibir o crescimento das bactérias metanogénicas e a sua atividade (Kushkevych et al., 2017). Se a concentração for elevada, este composto deve ser removido do biogás, pois reduz significativamente o seu valor económico e potencial de utilização. No entanto, a sua remoção é bastante dispendiosa e, como tal, a sua formação deve ser controlada (Yan et al., 2018). Da mesma forma que o H_2S é formado no esgoto, espessamento e digestão anaeróbia, pode também ser produzido durante o transporte e

armazenamento de biossólidos. No que diz respeito ao processo de secagem, os fatores que afetam a liberação de H₂S não foram estudados sistematicamente, e como tal, permanecem ainda desconhecidos (Wu et al.,2018).

2.5. Contaminação microbiológica

As águas residuais de ETAR municipais encontram-se contaminadas por fezes humanas, cuja composição e quantidade influencia a carga bacteriana presente. Os microrganismos presentes podem ser ou não patogênicos. De modo a ser possível detetar a presença de microrganismos patogênicos usam-se indicadores de contaminação fecal. O trato intestinal dos animais nos quais se inclui a espécie humana contém uma grande quantidade de bactérias coliformes. Os organismos coliformes que têm vindo a ser usados como indicadores são os coliformes totais e coliformes fecais. A *E. coli* é o coliforme mais representativo de fontes fecais, encontrando-se em grandes quantidades, tanto no trato intestinal humano como em animais de sangue quente. Após a eliminação fecal, estes organismos podem persistir durante longos períodos de tempo em ambientes hostis, podendo colonizar outros ecossistemas (Oliveira et al., 2016; Tchobanoglous et al., 2003).

Os microrganismos presentes nas águas residuais estão principalmente associados a sólidos insolúveis. Assim, biossólidos resultantes do tratamento primário de efluentes possuem maior quantidade de organismos comparativamente aos biossólidos resultantes do tratamento secundário (US EPA, 2003). De modo a atingir os níveis estipulados pela legislação para descargas, os biossólidos são sujeitas a vários processos que permitem a redução de microrganismos. Quando o destino final é o aterro ou a aplicação no solo é necessário fazer um tratamento adequado aos biossólidos, pois os seres humanos e animais podem ser expostos direta ou indiretamente aos agentes microbianos. Existem vários fatores que influenciam a sobrevivência dos microrganismos, designadamente pH, temperatura, humidade, luz solar e nutrientes. A destruição de microrganismos pode ser realizada por estabilização química, utilizando compostos como cal, cloro e derivados, e ozono. Valores de pH inferiores a 3 ou superiores a 11 são adversos à sobrevivência dos microrganismos. Na Tabela 2.4 encontram-se algumas condições operatórias, para vários processos de tratamentos de biossólidos, que permitem eliminar os microrganismos (US EPA, 2003; Romdhana et al., 2009).

2.Fundamentos teóricos

Tabela 2.4 - Condições operatórias de processos que permitem a eliminação de microrganismos (Romdhana et al., 2009).

Processo	Condições
Condições aeróbias termófilas	<ul style="list-style-type: none">• Temperatura superior a 55 °C durante pelo menos 15 dias;
Estabilização com cal	<ul style="list-style-type: none">• pH superior a 12 durante 3 h;
Armazenamento	<ul style="list-style-type: none">• 60 dias a 20 °C; ou 120 dias a 4 °C;
Pasteurização	<ul style="list-style-type: none">• Temperatura mínima de 63 °C durante pelo menos 30 min; ou 10 min a 91 °C;
Condicionamento-desidratação térmica	<ul style="list-style-type: none">• Temperatura entre 140-240 °C durante 15-60 min sob uma pressão entre 17-27 bar.

A *Salmonella* spp. e a *E. coli* são legisladas pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 para aplicar biossólidos no solo. Como tal, serão estes os microrganismos identificados e quantificados, respetivamente.

2.5.1. *Salmonella* spp.

A *Salmonella* spp. é uma bactéria Gram-negativo, em forma de bastonete com estruturas longas e salientes (flagelos) que usa para se mover. É uma bactéria anaeróbia facultativa que não necessita de oxigénio para sobreviver, mas prefere ambientes ricos neste componente. As suas dimensões são reduzidas, com uma largura situada entre 0,7 e 1,5 µm e comprimento entre 2 e 5 µm. A *Salmonella* spp, cresce numa ampla gama de temperaturas, entre 6 e 46 °C. Contudo, desenvolve-se, preferencialmente, a uma temperatura de 37 °C. O pH ideal para o seu crescimento, situa-se na gama neutra entre 6,5 e 7,5. No entanto, o seu crescimento pode ocorrer para gamas de pH entre 4 e 9 (Brands e Alcano, 2006; Graziani et al., 2017).

A bactéria *Salmonella* spp. pode ser transmitida pelo consumo de alimentos ou águas contaminadas com fezes de animais. A sua transmissão ainda pode ocorrer de pessoa para pessoa, por contacto direto com animais infetados ou com o meio ambiente. O grupo *Salmonella* contém uma grande variedade de espécies que podem causar doenças em humanos e animais. A *Salmonella Typhi* (Figura 2.13) é a espécie mais patogénica deste grupo, pois produz uma toxina que causa febre, diarreia e náuseas, conhecida como a febre tifóide podendo ser fatal se não for tratada de forma adequada. As *Salmonella* não tifóides são as principais responsáveis pela diarreia bacteriana. Estima-se que estas bactérias sejam responsáveis por cerca de 153 milhões casos de gastroenterite e 57 mil mortes, anualmente, em todo o mundo (Romdhana et al., 2009; CDC, 2018).

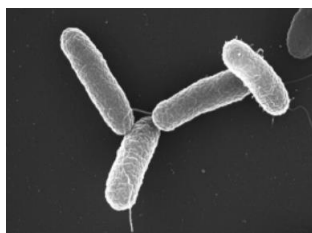


Figura 2.13 – *Salmonella Typhi* [Adaptado de PLoS Biology, 2005].

2.5.2. *Escherichia coli*

A *Escherichia coli* (*E. coli*) é uma bactéria Gram-negativo, em forma de bastonete, geralmente móvel, devido aos seus flagelos (Figura 2.14). É uma bactéria anaeróbia facultativa, de forma reta e de pequenas dimensões, entre 1,1 e 1,5 μm de largura e entre 2 e 6 μm de comprimento. As condições ótimas para o seu crescimento são entre os 35 e 40 $^{\circ}\text{C}$ para um pH entre 6 e 7. Contudo, esta bactéria pode crescer em ambientes com temperaturas entre 7 e 46 $^{\circ}\text{C}$ e uma gama de pH entre 4,4 e 10. A maioria das bactérias *E. coli* habita no intestino de animais de sangue quente de forma inofensiva. No entanto, por exemplo, a O157:H7 pode causar intoxicações alimentares e, em alguns casos, ser fatal (Sussman, 1997; Tchobanoglous et al., 2014; Desmarchelier e Fegan, 2016).

Os riscos de infecção pela *E. coli*, segundo a CDC (2018), podem ser divididos em 3 graus, de acordo com o país de destino. Os países onde o risco de infecção é mais elevado situam-se no Médio Oriente, África, Ásia, México e América Central e do Sul. As infeções do trato urinário (ITU) são a segunda infeção bacteriana mais comum, sendo que o microrganismo *E. coli* é responsável por cerca de 75% deste tipo de infeção (Ismail et al., 2018).

Neste trabalho será quantificada a *E. coli* em biossólidos com o intuito de os aplicar em solo agrícola.



Figura 2.14 - Micrografia de *E. coli* [Adaptado de Tchobanoglous et al., 2014].

Neste capítulo é indicado o estado da arte relativamente a processos de secagem de biossólidos, à libertação de gases (e.g., H₂S) durante este processo, bem como em relação à contaminação microbológica em biossólidos.

3.1. Processo de secagem

Ao longo dos últimos anos, o estudo da transferência de massa durante o processo de secagem de biossólidos tem vindo a ganhar alguma notoriedade. Para além da avaliação do desempenho do processo de secagem deste resíduo, tem sido também estudado o efeito da incorporação de adjuvantes de secagem na cinética do processo. As Tabelas 3.1 e 3.2 resumem as condições de operação e os principais parâmetros obtidos através das curvas cinéticas para secagem de biossólidos com e sem adição de adjuvantes de secagem, respetivamente.

Gomes et al. (2019, 2020) demonstraram a relevância de relacionar os parâmetros do processo de secagem com a temperatura no interior da amostra medida através de termopares (*Pico Technology*). Através dos perfis de temperatura obtiveram que o estágio de pré-aquecimento da amostra (período 0) demora cerca de 5 min para todas as temperaturas estudadas. Enquanto que o período de temperatura constante (período I) dura até uma razão de humidade (MR) de aproximadamente 0,30. Para além disso, verificaram que à medida que a temperatura de secagem aumenta, o tempo de duração do período I diminui (Tabela 3.1), como expectável.

3.Estado da Arte

Tabela 3.1- Estudos de secagem de biossólidos sem adição de adjuvantes.

Ref.	Tipo de biossólido	H _i (%)	Amostra	Equipamento de secagem	T _{op} (°C)	t ₁ (min)	DR
[1] ^a	AD após centrifugação	78,00	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm)	Balança de humidade (<i>Precisa XM 50</i>)	70	64	8,29 ^d
					100	30	16,81 ^d
					130	17	30,73 ^d
[2] ^a	AD após centrifugação	78,00	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm)	Balança de humidade (<i>Precisa XM 50</i>)	70	64	8,32 ^d
					85	42	12,62 ^d
					100	30	16,44 ^d
					115	23	22,01 ^d
					130	17,3	30,73 ^d
[3] ^b	ND após filtração	62,20	Conformação em placa (L=10 mm)	Forno de secagem	100	-	23 ^e
					160	-	66 ^e
[4] ^c	UM após filtração	87,65	Conformação em placa (D=55 mm; L= 20 mm)	Forno de secagem	100	-	0,082 ^f
					120	-	0,115 ^f
					160	-	0,193 ^f
[5] ^a	UM	88±2	Conformação placa com m=30±3g (D=70mm; L= 20mm)	Forno de ar quente	70	-	2,25 ^e
					100	-	4,10 ^e

[1] Gomes et al. (2020); [2] Gomes et al. (2019); [3] Zhou et al. (2017); [4] Cai et al. (2015); [5] Danish et al. (2016); ND-não definido; H_i-humidade inicial; T_{op}-temperatura de operação; t₁-tempo de duração do período I; ^aDR em g H₂O/ min.kg_{wb}; ^bDR em g H₂O/ min.kg_{db}; ^cDR em g H₂O/min; ^dDR para taxa de secagem no período I; ^eDR máxima; ^fDR média.

Com os vários estudos apresentados, conclui-se que a temperatura de operação influencia o valor da taxa de secagem, isto é, com o aumento da temperatura há uma melhoria na transferência de calor entre o ar e a amostra, o que acelera a migração da humidade do interior dos biossólidos para a superfície. Zhou et al. (2016) constataram que a 100 °C foram necessários 100 min para atingir um MR igual a 0,06, enquanto que a 160 °C bastaram apenas 36 min para obter o mesmo grau de secura. Para além disso, avaliaram ainda o efeito da espessura da camada de biossólido (5, 10 e 15 mm) para 140 °C e concluíram que a taxa máxima de secagem é cerca de 3 vezes maior quando a espessura passa de 10 para 5 mm, comparativamente à diminuição de 15 para 10 mm. Assim, demonstraram que a difusão interna da humidade controla o processo de secagem. Cai et al. (2015) avaliaram também o tempo necessário para secar as amostras e verificaram que a 100 °C foram necessários 485 min para obter uma humidade residual, enquanto que a 160 °C cerca de 213 min foram suficientes.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os estudos que permitem avaliar a influência da adição de adjuvantes na taxa de secagem.

Tabela 3.2- Estudos de secagem de biossólidos com adição de adjuvantes.

Ref.	Tipo de biossólido	H _i (%)	Adj.	Amostra	Equipamento de secagem	T _{op} (°C)	t _i (min)	DR
[1] ^a	AD após centrifugação	78,00	GLD	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm) com 0,15 g GLD/g _{wb}	Balança de humidade (Precisa XM 50)	70	64	8,61 ^c
						100	31	17,78 ^c
						130	17	30,88 ^c
[2] ^a	AD após centrifugação	78,00	CFA	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm) com 0,15 g CFA/g _{wb}	Balança de humidade (Precisa XM 50)	70	59	9,16 ^c
						85	41	13,56 ^c
						100	29	17,72 ^c
						115	21	25,23 ^c
						130	16,7	31,61 ^c
[3] ^b	UM após filtração	87,65	Palha de arroz	Conformação em placa (D=55 mm; L=20 mm); taxas de incorporação=1,2,3 e 5% wb	Forno de secagem	100	-	0,088 ^d
							-	0,094 ^d
							-	0,085 ^d
							-	0,076 ^d
						120	-	0,124 ^d
							-	0,132 ^d
							-	0,121 ^d
							-	0,106 ^d
						160	-	0,213 ^d
							-	0,227 ^d
	-	0,218 ^d						
	-	0,179 ^d						
[4] ^{la}	UM	88±2	NaClO CaO	Conformação placacom m=30±3g (D=70mm; L=20mm) 10 mL de NaClO/ g biossólido ou 100 mg de CaO/g biossólido	Forno de ar quente	70	-	3,25 ^e
							-	4,60 ^e
						100	-	5,60 ^e
							-	5,30 ^e

[1] Gomes et al. (2020); [2] Gomes et al. (2019); [3] Cai et al. (2015);[4] Danish et al. (2016) ; GLD – *green liquor dregs* (dregs do licor verde); CFA- *coal fly ash* (cinzas volantes de carvão); H_i – humidade inicial; Adj. – adjuvante; T_{op} – temperatura de operação; t_i – tempo de duração do período I; wb- *wet basis* (base húmida) ^aDR em g de H₂O/min.kg_{wb}; ^bDR em g H₂O/min; ^cDR para taxa de secagem no período I; ^dDR média ; ^e DR máxima.

Comparando com os resultados da amostra sem adjuvante (Tabela 3.1), os estudos realizados por Gomes et al. (2020) demonstraram que o GLD conduz a melhorias pouco significativas na duração do período a temperatura constante e, conseqüentemente, na taxa de secagem. Enquanto que a adição de CFA permitiu aumentar a taxa de secagem, em especial para temperaturas mais baixas, Gomes et al. (2019). De forma análoga, Cai et al. (2015) concluíram que a incorporação de 1, 2 e 3% de palha de arroz aumenta a taxa de secagem comparativamente aos valores obtidos aquando da secagem sem aditivo. No entanto, a adição de 5% de palha de arroz dificultou o processo de secagem. Para 100 °C, os autores verificaram que foram necessários 485, 486, 440, 480 e 518 min para secar até uma humidade residual as amostras

3.Estado da Arte

com 0, 1, 2, 3 e 5% de palha de arroz, respetivamente. Danish et al. (2016) concluíram que a adição de NaClO e CaO acelera o processo de secagem, embora a 70 °C o processo de secagem seja favorecido pela adição de CaO enquanto que para uma temperatura de 100 °C, a adição de NaClO aumente ligeiramente a taxa de secagem.

Através da modelação matemática das curvas de secagem é possível obter outros parâmetros relevantes para caraterizar o processo, tais como o coeficiente de difusão (D_{eff}). Nas Tabela 3.3 e 3.4 resumem-se alguns estudos que avaliaram a curva de secagem através de diferentes modelos matemáticos para amostras sem e com adição de adjuvantes, respetivamente. Analisando os valores de D_{eff} presentes na Tabela 3.3, verifica-se um aumento quando a temperatura de operação também aumenta.

Tabela 3.3- Valores do coeficiente de difusão (D_{eff}) para secagem de biossólidos sem adjuvante.

Ref.	Tipo de biossólido	H_i (%)	Amostra	Equipamento de secagem	T_{op} (°C)	Modelo	D_{eff} (m^2/min)	R^2
[1]	AD após centrifugação	78	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm);	Balança de humidade (<i>Precisa XM 50</i>)	70	2ª Lei de Fick para o período I	$2,92 \cdot 10^{-8}$	0,993
					100		$6,92 \cdot 10^{-8}$	0,995
					130		$1,19 \cdot 10^{-7}$	0,995
[2]	AD após centrifugação	78	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm);	Balança de humidade (<i>Precisa XM 50</i>)	70	2ª Lei de Fick para o período I	$2,92 \cdot 10^{-8}$	0,993
					85		$4,50 \cdot 10^{-8}$	0,994
					100		$6,92 \cdot 10^{-8}$	0,995
					115		$8,64 \cdot 10^{-8}$	0,995
[3]	ND após filtração	62,2	Conformação em placa (L=10mm)	Forno de secagem	100	2ª Lei de Fick ^a	$2,22 \cdot 10^{-7}$	-
					120		$2,97 \cdot 10^{-7}$	-
					140		$3,96 \cdot 10^{-7}$	-
					160		$6,54 \cdot 10^{-7}$	-
[4]	UM	88±2	Conformação placacom m=30±3g (D=70mm; L=20mm)	Forno de ar quente	70	Modelo matemático de Page ^a	$6,30 \cdot 10^{-6}$	0,994
					100		$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,998
[5]	ND	82,41	Conformação placa (D=40mm; L= 10mm)	Secador com convecção forçada	100	2ª Lei de Fick simplificada na forma logarítmica ^a	1º período ^b : $2,50 \cdot 10^{-7}$	0,991
							2º período ^b : $5,08 \cdot 10^{-7}$	
								0,996

[1] Gomes et al. (2020); [2] Gomes et al. (2019); [3] Zhou et al. (2017); [4] Danish et al. (2016); [5] Zhang et al. (2016); ND- não definido H_i – humidade inicial; T_{op} – temperatura de operação; ^a Modelação integral da curva cinética; ^b Período decrescente.

Na Tabela 3.4 são apresentados alguns estudos que avaliam a influência da adição de adjuvantes no coeficiente de difusão. Comparando os resultados da Tabela 3.3 com os presentes

na Tabela 3.4, verifica-se que, na generalidade, a adição de adjuvantes de secagem conduz a um aumento nos valores de D_{eff} à medida que a temperatura de operação aumenta.

Tabela 3.4- Valores do coeficiente de difusão (D_{eff}) para secagem de biossólidos com adjuvante.

Ref.	Tipo de biossólido	H_i (%)	Adj.	Amostra	Equipamento de secagem	T_{op} (°C)	Modelo	D_{eff} (m^2/min)	R^2
[1]	AD após centrifugação	78	GLD	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm) com e sem 0,15 g GLD/g _{wb}	Balança de humidade (Precisa XM 50)	70	2º Lei de Fick para o período I	$2,93 \cdot 10^{-8}$	0,992
						100		$6,49 \cdot 10^{-8}$	0,996
						130		$1,17 \cdot 10^{-7}$	0,997
[2]	AD após centrifugação	78	CFA	15 cilindros com 0,7 g (D=5 mm; L=30 mm) com e sem 0,15 g CFA/g _{wb}	Balança de humidade (Precisa XM 50)	70	2º Lei de Fick para o período I	$3,12 \cdot 10^{-8}$	0,992
						85		$4,72 \cdot 10^{-8}$	0,994
						100		$7,00 \cdot 10^{-8}$	0,995
						115		$1,01 \cdot 10^{-7}$	0,995
						130		$1,27 \cdot 10^{-7}$	0,995
[3]	ND após filtração	62,2	NaHCO ₃	L=10mm com a incorporação de 2,6 e 10% _{wb} de NaHCO ₃	Forno de secagem	120	2º Lei de Fick ^a	$3,07 \cdot 10^{-7}$	-
								$3,01 \cdot 10^{-7}$	
								$2,96 \cdot 10^{-7}$	
						140		$4,37 \cdot 10^{-7}$	
								$4,28 \cdot 10^{-7}$	
						160		$4,18 \cdot 10^{-7}$	
	$6,60 \cdot 10^{-7}$								
	$6,54 \cdot 10^{-7}$								
	$6,36 \cdot 10^{-7}$								
[4]	UM	88±2	NaClO CaO	Conformação em placa com 30 ±3g (D=70 mm; L=20 mm) 10 mL de NaClO/ g ou 100 mg de CaO/g	Forno de ar quente	70	Modelo matemático de Page ^a	$8,40 \cdot 10^{-6}$	0,998
								$1,17 \cdot 10^{-5}$	0,996
						100		$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,998
								$3,15 \cdot 10^{-5}$	0,998
[5]	ND	82,41	Lignite	Conformação placa (D=40 mm; L=10 mm) com mistura de biossólidos e 10% de lignite	Secador por convecção forçada	100	2º Lei de Fick na forma logarítmica ^a	1º período ^b	0,989
								$:2,11 \cdot 10^{-7}$	
								2º período ^b	

[1] Gomes et al. (2020); [2] Gomes et al. (2019); [3] Zhou et al. (2017); [4] Danish et al. (2016); [5] Zhang et al. (2016); GLD – *green liquor dregs* (dregs do licor verde); CFA- *coal fly ash* (cinzas volantes de carvão); ND - não definido H_i - humidade inicial; Adj. – adjuvante; T_{op} -temperatura de operação; w_b – *wet basis* (base húmida) ;^a Modelação integral da curva cinética; ^b Período decrescente.

Gomes et al. (2020) constataram que adição de GLD, não melhorou o D_{eff} . Pelo contrário, os autores Gomes et al. (2019) observaram alterações benéficas utilizando CFA como

adjuvante, referindo que as melhorias podem dever-se ao facto do CFA atuar como “construtor de esqueleto” dentro dos cilindros, com efeito positivo na velocidade de migração da água do interior para o exterior da amostra. Zhou et al. (2016) verificaram que ao adicionar 2 e 6% de NaHCO_3 , o D_{eff} é ligeiramente melhorado face ao valor obtido sem adjuvante. O mesmo não se verifica aquando da adição de 10% de NaHCO_3 . Contudo, para a 140 °C constatou-se uma melhoria nos valores de D_{eff} para todas as incorporações de NaHCO_3 face à não adição de adjuvante. Danish et al. (2016) demonstraram que adição de CaO promoveu melhorias mais significativas na transferência de massa relativamente ao uso de NaClO. Zhang et al. (2016) observaram que a difusão é superior no segundo período de taxa de secagem decrescente, o que pode ser resultado do rápido aumento da temperatura na amostra durante esta fase.

3.2. Libertação de gases na secagem

Tal como foi referido anteriormente, apesar de vários gases poderem ser libertados durante a secagem, este estudo vai ser centrado no H_2S . São escassos os estudos que avaliam de forma sistemática os fatores que afetam a libertação de H_2S durante o processo de secagem. Contudo, nos últimos anos, têm sido conduzidos alguns ensaios experimentais, que incluíram a influência da temperatura, pH, atividade de bactérias redutores de sulfatos e adição de condicionados químicos na libertação deste composto. Weng et al. (2015) e Wu et al. (2018) realizaram alguns estudos para identificar o efeito da temperatura e do pH na libertação de H_2S durante o processo de secagem, Tabela 3.5. Como se pode ver pela Tabela 3.5, a quantidade de H_2S emitida durante o processo de secagem aumenta em geral à medida que a temperatura de operação aumenta. Weng et al. (2015) e Wu et al. (2018) relacionaram ainda a libertação de H_2S com a diminuição do teor de humidade nos bio-sólidos expostos à secagem. De facto, Weng et al. (2015) observaram que a 100 °C para além do teor de humidade diminuir lentamente durante os primeiros 90 min, verifica-se também a libertação de pequenas quantidades de H_2S . A libertação deste composto só atinge o máximo entre os 90 e 120 min. Aquando do aumento da temperatura para 200 °C, verificam que ocorre um decréscimo rápido no teor de humidade entre os 60 e 90 min correspondendo à libertação máxima de H_2S . Já a 300 °C, o teor de humidade diminui rapidamente nos primeiros 30 min até 40%, o que corresponde, de igual modo, à libertação máxima de H_2S para esta temperatura. Para além disso, os autores verificaram também que a maior emissão de H_2S foi por parte dos bio-sólidos municipais o que pode dever-se ao facto de apresentarem um pH aproximadamente neutro e este ser o pH ideal para o crescimento das bactérias redutoras de sulfato.

Tabela 3.5- Libertação de H₂S (medido a partir de espectrofotometria de azul de metilo) durante o processo de secagem de biossólidos.

Ref.	Tipo de biossólido	H _i (%)	pH	Teor de enxofre (%)	Amostra	T _{op} (°C)	µg H ₂ S/g biossólido	µg de H ₂ S/gH ₂ O perdida	t _e (min)
[1]	Municipal ND	83,28	6,90	0,40	10 g	100	1,50 ^a	1,37	90-120
						200	163 ^a	31,92	60-90
						300	225 ^a	69,23	15-30
	Municipal ND	83,28	6,90	0,40	50 g durante 10 h	50	40,35 ^b	-	300-420
						50	0,183 ^b	-	240-360
	Tingimento ND	77,08	8,32	0,98		50	0,183 ^b	-	240-360
[2]	ND	74,20	6,70	1,06	22 g de amostra para secar	80	1,48 ^a	-	180-210
						120	4,64 ^a	-	120-150
						160	12,32 ^a	-	70-80
						200	18,98 ^a	-	50-60
						240	50,91 ^a	-	30-40
						280	84,50 ^a	-	25-30

[1] Weng et al. (2015); [2] Wu et al. (2018); ND – não definido; H_i-humidade inicial; T_{op} - temperatura de operação do equipamento; t_e – período de emissão máxima de H₂S; ^a emissão máxima de H₂S; ^b emissão total de H₂S; *Dyeing sludge black* (biossólidos de tingimento).

De forma análoga, Wu et al. (2018) concluíram que, para todas as temperaturas, a libertação de H₂S é superior quando o teor de humidade nos biossólidos é reduzida. Por exemplo, a 120 °C a libertação máxima de H₂S ocorreu no período entre 120 e 150 min correspondente a uma humidade de cerca de 9%. Para além disso, os autores defendem que a libertação de H₂S na secagem térmica pode ser dividida em duas fases. Na primeira fase, o H₂S libertado encontra-se dissolvido em água, uma vez que apresenta baixa solubilidade neste meio é facilmente emitido. Este H₂S foi principalmente produzido por bactérias anaeróbias durante o transporte e armazenamento de biossólidos encontrando-se dissolvido em pequenas quantidades na humidade presente. Na segunda fase, o aumento da emissão de H₂S é causado, possivelmente, pela decomposição térmica da matéria orgânica que contém enxofre. Como o teor de humidade nos biossólidos diminui, estes ficam mais expostos ao calor e a matéria orgânica com enxofre é aquecida, verificando-se uma maior libertação de H₂S. A 120 °C, os autores verificaram a libertação de 17,03% na primeira fase e 82,97% na segunda fase. Para além disso, estudaram a influência da adição de CaO como condicionador químico. A adição de 10% de CaO foi feita antes da desidratação mecânica dos biossólidos, sendo que estes apresentavam as seguintes características (após a desidratação): 57,5% de humidade inicial, pH de 11,6 e teor de enxofre de 0,95%. Assim, verificou-se que, para todas as temperaturas estudadas, a libertação total de H₂S foi reduzida em mais de 90% quando comparado com as emissões libertadas sem adição

3.Estado da Arte

de aditivo, indicando que a incorporação deste composto pode reduzir significativamente as emissões deste gás. Esta conclusão é corroborada por Vega et al. (2015) que verificaram que a emissão de H₂S é reduzida quando o CaO é adicionado como condicionador químico devido ao seu elevado pH (>11). Estes autores avaliaram também adição de outros condicionadores como o cloreto de ferro (FeCl₃) que demonstrou ser um potenciador de emissões de H₂S, como consequência das condições ácidas impostas por este condicionador (pH=3,8). Yan et al. (2018) estudaram o efeito do pH dos bio sólidos na formação de H₂S durante o processo de digestão anaeróbia e verificaram, de igual forma, que a produção do gás é reduzida em condições básicas.

3.3. Contaminação microbiológica

Os riscos sanitários associados à utilização de bio sólidos em solos agrícolas têm requerido especial atenção, de modo a avaliar a presença/ausência e inativação/minimização de agentes patogénicos. Na Tabela 3.6, são resumidos alguns estudos que quantificaram a *E. coli* e a presença/ausência de *Salmonella* spp. em bio sólidos provenientes de ETAR.

Tabela 3.6- Estudos da contaminação microbiológica de bio sólidos de ETAR.

Ref.	País/Região	Tipo de bio sólido	Tratamentos finais	H _i (%)	pH	<i>E. coli</i> (log CFU/g)	<i>Salmonella</i> spp.
[1]	Portugal/Algarve	UM	Lamas ativadas e desidratação	83,9	7,1	2,95	A
	Portugal/Alentejo			84,6	7,4	4,63	P
[2]	Portugal/Castro Verde	UM	Primário	99,8	6,58	2,56	A
[3]	Espanha	AD	Digestão anaeróbia e desidratação mecânica	75,0	8,95	5,34	-
[4]	Espanha	UM	Digestão aeróbia	99,6	6,99	5,79	A
[5]	França	UM	Lama ativada	98	6,8	5,86	-
[6]	República Checa	AD	Digestão anaeróbia e desidratação	75,3	-	3,20	A
				73,5	-	3,92	A

[1] Alvarenga et al. (2015); [2] Fernandes et al. (2014); [3] Estrada et al. (2004); [4] Estrada et al. (2006); [5] Pourcher et al. (2007); [6] Pilnáček et al. (2019); H_i - humidade inicial A – ausente; P – presente.

Os estudos analisados apresentam um grande intervalo de quantificação de *E. coli* nos bio sólidos, apresentando valores desde 2,56 a 5,86 log CFU/g. Dos estudos realizados a bio sólidos recolhidos nas ETAR de Portugal apenas os da região do Algarve e Castro Verde cumprem os limites impostos pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 para aplicação em solo agrícola. Na região do Alentejo, para além da presença de *Salmonella* spp., a quantificação de *E. coli* encontra-se acima do valor legal. Os restantes estudos apresentam níveis de contaminação

superiores ao legislado. De forma a inativar/minimizar a presença de microrganismos patogénicos e possibilitar a sua aplicabilidade para fins agrícolas são, atualmente, estudados vários tipos de tratamentos, conforme apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7- Estudos da influência de vários processos de tratamento na inativação/minimização de microrganismos.

Ref.	País	Tipo de bio sólido	Tratamento	H _i (%)	pH	<i>E. coli</i> (log CFU/g)	<i>Salmonella</i> spp.
[1]	Espanha	AD	AD e DT	5,0	8,95	0	-
[2]	Suécia	UM	Sem tratamento			6,01	P
			DAM (35 °C, 15 d)			3,84	P
			DAT (60 °C durante 15 d)			<1	A
[3]	Portugal	UM	Sem tratamento	86,3	6,53	4,30	A
			LM (0,15g/g bio sólido, 24 h)		8 ^c	4,30	-
			CFA (0,15g/g bio sólido, 24 h)		7 ^c	4,40	-
			GLD (0,15g/g bio sólido, 24 h)		10 ^c	3,47	-
			GLD (0,15g/g bio sólido, 190 h)		10 ^c	3,30	-
			CaO (0,15g/g bio sólido, 24 h) ^a		12 ^c	0	-
			Ca (OH) ₂ (0,15g/g bio sólido, 24 h)		12 ^c	0	-
[4]	França	UM	Estabilização mesofílica (35 °C, 10 d)	97,5	6,6	5,70	P ^d /A ^e
			DAM (35-37 °C, 20 d)	97,0	7,3	5,10	P ^d /A ^e
			Compostagem (50-55°C, 21 d)	61,0	8,2	3,10	P ^d /A ^e
			Digestão aeróbia termofílica (25-48 °C, 30 d)	98,2	7,4	4,30	P ^d /A ^e
			Estabilização (25% de CaO, <1 d)	68	12,4 ^c	<1	A ^d /A ^e
			Estabilização (26% de Ca (OH) ₂ , <1 d)	95,5	11,9 ^c	<1	A ^d /A ^e
			Estabilização (62% de Ca (OH) ₂) ^b	96,5	11,5 ^c	<1	A ^d
DT (108 °C, 10 h)	5,7	5,6	<1	-			

[1] Estrada et al.(2004);[2] Kjerstadius et al. (2013); [3] Santos et al. (2020); [4] Gantzer et al.(2001); H_i- humidade inicial ;DT- desidratação térmica; DAM - digestão anaeróbia mesofílica; DAT- digestão anaeróbia termofílica; CFA- *coal fly ash* (cinzas volantes de carvão); GLD – *green liquor dregs* (dregs do licor verde); ^a CaO - óxido de cálcio obtido pela calcinação de casca de ovo; ^b bio sólido desidratado ; ^c pH da mistura; ^d ensaios realizados no inverno; ^e ensaios realizados no verão; A – ausente; P – presente.

Analisando a Tabela 3.7 constata-se que a desidratação térmica (DT), a digestão anaeróbia termofílica (DAT) e a adição de óxido e hidróxido de cálcio são eficazes na redução da quantificação de *E. coli* para valores inferiores aos permitidos por lei. Kjerstadius et al. (2013) observaram uma redução acentuada na quantificação de *E. coli* após a DAM, embora não tenha sido atingida a quantificação legalmente exigida. Os autores Santos et al. (2020) estudaram a influência da incorporação de vários adjuvantes na eliminação/minimização da *E. coli*. Através do seu estudo, concluíram que, devido ao pH da mistura dos bio sólidos com as lamas de cal e cinzas volantes de carvão se situar na gama de pH ótimo para a sobrevivência da *E. coli*, estes adjuvantes não permitiram reduzir a quantificação deste microrganismo nos bio sólidos. Santos et al. (2020) avaliaram ainda os efeitos do tempo de contacto dos dregs do licor verde que

3.Estado da Arte

demonstrou ser praticamente insignificante na remoção de *E. coli*. Gantzer et al. (2001) avaliaram o desempenho da estabilização com 25% de CaO e 26% e 62% de Ca(OH)₂ e verificaram que as 3 incorporações são igualmente eficientes na remoção de *E. coli*. Para além disso, demonstraram que um menor teor de Ca (OH)₂ (26%) não implicou uma menor redução de *E. coli*, concluindo que não existe vantagem em recorrer a concentrações mais elevadas (62%). Estes autores avaliaram ainda a presença/ausência de *Salmonella* spp. e concluíram que as condições atmosféricas influenciam a eficiência de remoção, nomeadamente na estabilização mesofílica, digestão anaeróbia mesofílica (DAM), compostagem e digestão aeróbia termofílica, pois os bio sólidos tratados não apresentaram *Salmonella* spp., quando analisados no verão. Segundo os mesmos, na digestão aeróbia termofílica a temperatura atingida no processo durante o inverno era de 25 °C enquanto nos restantes períodos era de 48 °C.

Na Tabela 3.8 encontram-se resumidos alguns estudos sobre o efeito da temperatura na higienização das amostras. Analisando os resultados da Tabela 3.8 verifica-se que quanto maior a temperatura, maior a remoção da *E. coli*. Astals et al. (2012), através da higienização do efluente proveniente da digestão anaeróbia mesofílica (DAM) a 60 e 80 °C, concluíram que a redução de agentes patogénicos é mais rápida aquando do aumento da temperatura. De acordo com o estudo, são necessários 5 min a 60 °C e apenas 2 min a 80 °C para que os bio sólidos apresentem uma quantificação de *E. coli* abaixo do limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 276/2009. Santos et al. (2020) estudaram a influência da temperatura de secagem e humidade dos bio sólidos na inativação/minimização de *E. coli*. As duas amostras de bio sólidos estudados são ambos provenientes da digestão anaeróbia, no entanto apresentam variações no tempo e condições de armazenamento. Uma das amostras para além de apresentar maior contaminação (6,31 log CFU/g), aquando da secagem a 70 °C até atingir uma humidade de 50%, revelou um aumento na quantificação de *E. coli* para valores acima de 8 log CFU/g. Os autores atribuíram este aumento ao facto de que quando a temperatura de operação é 70 °C, no interior da amostra foram medidos 44 °C (com base em estudos de monitorização da temperatura no interior da amostra realizados pelos mesmos autores), sendo esta a temperatura ótima para a incubação deste microrganismo. Esta amostra só atingiu uma quantidade de *E. coli* dentro dos limites impostos pela legislação quando seca a 100 °C até uma humidade de 30%.

Tabela 3.8- Estudos do efeito da temperatura na minimização/eliminação de microrganismos em biossólidos.

Ref.	Tipo de biossólido	Amostra	T _{op} (°C)	t ^a (min)	<i>E. coli</i> (log CFU/g)	<i>Salmonella</i> spp.	
[1]	DAM	Sem tratamento	-	-	4,20	-	
		0,2 L de biossólido;	60	5	2,90	-	
		Agitação mecânica no digestor submerso em banho		9	1,30	-	
				14	1,40	-	
				34	1,00	-	
				80	2	2,00	-
				4	1,00	-	
				6	1,00	-	
	9	1,00	-				
		14	1,00	-			
[2]	UM	Sem tratamento	-	-	6,01	P	
		0,15 L de biossólidos em banho termostático	70	60	<1	A	
[3]	AD ^b	Amostra 1 sem tratamento	-	-	4,00	A	
		Amostra 1 (40 g) sujeita a secagem em cilindros (D=5mm; L=30mm) numa balança de humidade (<i>Precisa XM50</i>).	70	Até H=50%	1,90	-	
			100		1,50	-	
			130		0	-	
			70	Até H=30%	0	-	
			100		0	-	
			130		0	-	
	AD ^b	Amostra 2 sem tratamento	-	-	6,31	P	
		Amostra 2 (40 g) sujeita a secagem em cilindros (D=5mm; L=30mm) numa balança de humidade (<i>Precisa XM50</i>).	70	Até H=50%	>8	-	
			100		3,80	-	
			130		2,90	-	
			70	Até H=30%	6,00	-	
			100		2,80	-	
			130		1,50	-	

[1] Astals et al. (2012); [2] Kjerstadius et al. (2013) ;[3] Santos et al. (2020); DAM- digestão anaeróbia mesófila; ^a tempo de exposição; ^b biossólidos provenientes de digestão anaeróbia com diferentes tempos e condições de armazenamento; A – ausente; P – presente.

Capítulo 4 - Materiais e métodos

4.1. Amostragem

No presente trabalho foram analisados biossólidos provenientes de duas ETAR distintas da região centro de Portugal Continental, designadas como A e B: cinco amostras provenientes de processos de digestão anaeróbia (AD1-AD5) e quatro provenientes de sistemas biológicos de lamas ativadas – biossólidos mistos (UM1-UM4). Os biossólidos da ETAR A foram recolhidos após desidratação por centrifugação, enquanto as amostras da ETAR B foram sujeitas a desidratação por filtro de bandas. Após a recolha, os biossólidos são armazenados a 4 °C até serem analisados. As amostras recolhidas apresentam variações na humidade inicial, conforme é descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Identificação dos biossólidos analisados.

ETAR	Amostra	H _i (%)	Observações
A	AD1	69,29	Amostra recolhida para efeitos de comparação com a AD3, para avaliar o efeito da sazonalidade de recolha, mantendo a humidade.
	AD2	74,34	Amostra recolhida para efeitos de comparação com a AD3, para avaliar o efeito de diferentes humidades.
	AD3	68,39	Amostra com humidade corrigida para avaliar o efeito de diferentes humidades.
	AD4	73,40	
	AD5	73,05	
B	UM1	84,47	Amostra recolhida para efeitos de comparação com a UM2, para avaliar o efeito da sazonalidade de recolha, mantendo a humidade.
	UM2	86,87	
	UM3	79,14	Amostra com humidade corrigida para avaliar o efeito de diferentes humidades.
	UM4	74,47	Amostra UM2 com humidade corrigida.

H_i- humidade inicial

A amostra de lamas de cal (cerca de 5 kg), referida como LM (*lime mud*), foi recolhida numa indústria nacional de pasta e papel. Em alguns ensaios, a LM foi calcinada numa mufla a 850 °C, durante 2 h, designada como CLM (*calcined lime mud*).

4.2. Caracterização físico-química

O pH dos biossólidos e das diferentes misturas analisadas (biossólido com adjuvante) foi determinado numa razão de S: L de 1:10, adicionando 4 g de biossólido a 40 mL de água. A suspensão foi agitada num agitador orbital (*Heidolph Reax 20*) durante 2 h e, seguidamente,

4. Materiais e métodos

centrifugada a 4000 rpm (*Nahita Model 2655*) durante cerca de 10 min. Por fim, o pH foi medido no líquido sobrenadante, recorrendo ao equipamento *Consort C1020*. A matéria orgânica (OM) foi determinada calcinando a amostra a 550 °C numa mufla durante 2 h. O azoto foi determinado com base no método de Kjeldahl, enquanto o fósforo foi determinado segundo o *Method 365.3* da US EPA. O conteúdo de enxofre (S) foi obtido por análise elementar no analisador *EA 1108 Fisons Instruments*. Os metais potencialmente tóxicos (PTM), designadamente Pb, Cd, Cu, Ni, Cr, e Zn, bem como o Ca, Mg, K e Na foram determinados por espectroscopia de absorção atómica de chama (*Analytik Jena ContrAA 300*), após digestão ácida com *aqua-regia*.

4.3. Processo de secagem

4.3.1. Conformação em placa

Para os ensaios exploratórios de conformação em placa foram testadas várias variáveis: influência da sazonalidade de recolha e da humidade inicial das amostras AD e UM, e a incorporação de lama de cal como adjuvante de secagem (0,05, 0,10, 0,15, 0,20 e 0,25 g LM/g_{wb}). Na Figura 4.1 pode observar-se, de forma sequencial, a preparação das amostras para a secagem.

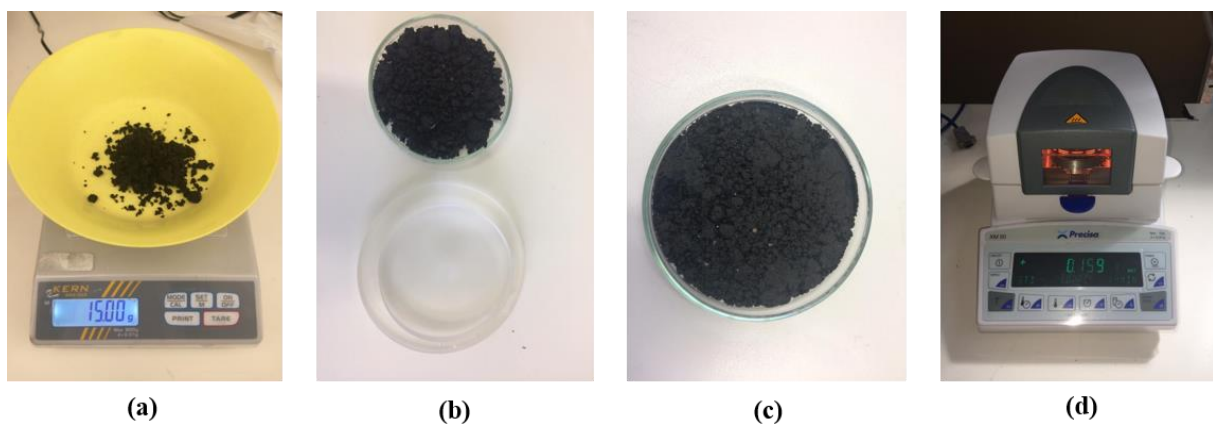


Figura 4.1- Sequência de preparação de amostras de biosólidos para secagem: (a) pesagem; (b) moldagem da amostra; (c) amostra não seca; (d) secagem na balança de humidade Precisa XM50.

Primeiramente, pesou-se cerca de 15 g de biosólido numa balança de precisão, *Kern 440-35A* (Figura 4.1 (a)). Aquando da incorporação de adjuvante, adicionou-se a respetiva quantidade de LM, dependendo da fração de incorporação, e misturou-se com os biosólidos de forma a obter uma amostra homogénea. Seguidamente, a amostra foi moldada numa placa

de Petri com recurso a um molde para obter as seguintes dimensões: 70 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura (Figuras 4.1 (b)-(c)). De modo a evitar a perda de material e deformações durante o processo de moldagem, colocou-se uma folha de papel vegetal (~ 70 mm de diâmetro) entre a amostra e o molde, sendo este no fim retirado com o auxílio de uma pinça. Após preparação das amostras, a secagem foi realizada numa balança de humidade laboratorial (*Precisa XM 50*) a 100 °C (Figura 4.1 (d)). A balança de humidade está conectada a um computador, para registar a perda de massa a cada minuto através do *software Precisa Weight Transfer*.

4.3.2. Desenho de experiências

Com o objetivo de obter as condições ótimas de secagem de forma a maximizar a taxa de secagem média (\overline{DR}) e minimizar o tempo de secagem até uma $H=30\%$ (t_s), para a geometria em placa, realizou-se um desenho de experiências (*Design of Experiments - DoE*) com recurso ao *Software JMP Statistical Discovery*.TM From SAS. As variáveis em estudo foram a temperatura de operação (70, 100 e 130 °C), a espessura da placa de biossólido exposta à secagem (2,5, 5,0 e 7,5 mm) e a fração de incorporação de lamas de cal, FAdj, (0, 0,075 e 0,15). Assim, foram avaliados 3 fatores a 3 níveis com recurso ao método de Taguchi que oferece uma abordagem simples e sistemática para otimização. Este método permite a redução no tempo de investigação experimental devido à avaliação de múltiplos fatores no desempenho do processo. (Ghani et al., 2004). Assim, foi possível otimizar as condições de secagem recorrendo a um número reduzido de experiências e determinar quais os fatores que mais afetam o processo. Na Tabela 4.2 encontra-se a proposta de desenho de experiências obtida através da metodologia de otimização de Taguchi com recurso ao *software JMP Statistical Discovery*.TM From SAS.

Tabela 4.2 - Desenho de experiências através do método de Taguchi.

Ensaio	T _{op} (°C)	L (mm)	FAdj
E1	100	7,5	0,075
E2	70	7,5	0,15
E3	70	5,0	0,075
E4	100	2,5	0,15
E5	100	5,0	0,0
E6	130	7,5	0,0
E7	130	2,5	0,075
E8	130	5,0	0,15
E9	70	2,5	0,0

FAdj em g LM/g_{wb}

4. Materiais e métodos

A otimização através do DoE foi realizada para a amostra AD2. De forma análoga ao mencionado no subcapítulo 4.3.1, usaram-se 3 moldes com 70 mm de diâmetro e 2,5, 5 e 7,5 mm de espessura para moldar a amostra na conformação em placa. De forma a proceder ao correto tratamento e modelação dos dados, os perfis de temperatura no interior da placa foram registados com auxílio de termopares conectados a um *data logger Pico Technology*. Os valores de temperatura foram registados a cada minuto e observados graficamente através de um software *PicoLog Recorder*. Os termopares foram distribuídos ao longo da placa como ilustrado na Figura 4.2.

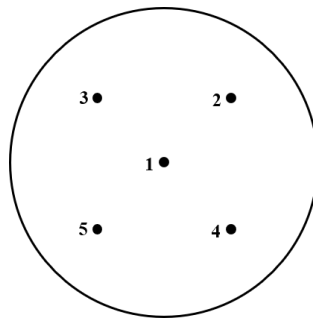


Figura 4.2 - Distribuição de sensores de temperatura na placa de biossólidos.

4.3.3. Conformação em cilindro

A conformação em cilindro foi também utilizada para avaliar a retração da amostra durante o processo de secagem. Apesar de se verificar retração nas amostras conformadas em placa, a sua medição era bastante difícil.

As amostras estudadas foram a AD2 e UM4, e os cilindros tinham 8 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento. Optou-se por realizar testes sem e com a fração de incorporação de LM de 0,25, de forma a observar um efeito mais expressivo. Neste caso, a amostra foi homogeneizada, extrudada manualmente através de uma seringa (Figura 4.3) e seca na balança de humidade *Precisa XM50* a 100 °C. Cada ensaio envolveu 4 cilindros que foram distribuídos uniformemente numa placa de alumínio (100 mm de diâmetro) e a perda de massa foi registada a cada minuto.

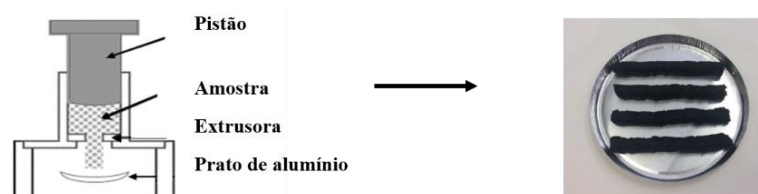


Figura 4.3 - Sistema de extrusão dos biossólidos e respetivos cilindros em prato de alumínio.

4.4. Libertação de gases

A instalação utilizada para medir a libertação de H_2S foi desenvolvida durante este estudo e consiste numa bomba de fornecimento de ar, uma placa de aquecimento, um lavador de gases e um medidor de gases, Figura 4.4. A amostra é inserida num frasco de vidro sobre uma rede fixa a um tubo metálico pelo qual se faz passar o ar. A extremidade do tubo encontra-se no fundo da rede para assim garantir uma maior eficiência de secagem. No topo do frasco encontra-se ainda uma ligação ao lavador de gases através de um tubo de PVC, com o intuito de garantir a condensação do vapor de água antes da medição do H_2S . O lavador de gases encontra-se conectado ao medidor de H_2S .

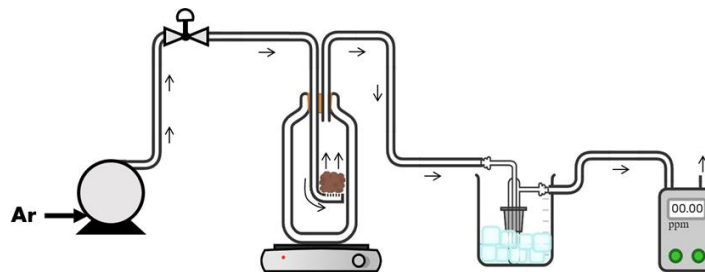


Figura 4.4- Configuração experimental para medição da libertação de H_2S durante o processo de secagem de biossólidos.

O caudal de ar fornecido pela bomba foi determinado com recurso ao método primário, que consiste em medir o tempo que uma bolha de sabão demora a percorrer uma certa distância numa proveta graduada (Soares, 2015). O caudal máximo medido pela bomba situa-se entre 1,40-1,46 L/min, sendo que nos ensaios este foi ajustado, através de uma válvula redutora, para 0,096-0,099 L/min. Nestas experiências foram secas cerca de 15 g de biossólidos AD2, AD4 e UM2 com e sem a incorporação de lamas de cal (LM) e lama de cal calcinada (CLM), com uma fração de incorporação de 0,15. Posteriormente, colocou-se a amostra na rede no interior do frasco de vidro, ligou-se a bomba de fornecimento de ar e a placa com uma potência pré-determinada de modo a que no interior do frasco se atingisse 70, 100 e 120°C. Para tal, foram realizados ensaios paralelos (sem amostra) medindo a temperatura no interior do reservatório, de forma a garantir que se estava a operar à temperatura pretendida. O lavador de gases é inserido num copo de plástico (2 L) com gelo até cerca de 1 L, para garantir a condensação do vapor de água. O H_2S libertado no decorrer deste processo foi medido de 10 em 10 min através de um medidor de gases, *GAS DATA*.

4.5. Contaminação microbiológica

De forma avaliar a contaminação microbiológica em biossólidos foi realizada uma contagem de *Escherichia coli* (*E. coli*) nas amostras AD2, AD4 e AD5, e presença/ausência de *Salmonella* spp. em duas das amostras (AD2 e AD4).

A quantificação de *E. coli* nos biossólidos foi determinada segundo a norma ISO 16649-2 de 2001. O método consiste em inocular em placas de Petri com meio TBX (*tryptone bile X-glucuronide agar*), a partir do método de incorporação, diluições decimais de biossólidos preparadas em triptona-sal.

A presença de *Salmonella* spp. nos biossólidos foi determinada segundo a norma ISO 6579 de 2002. A técnica divide-se em 4 etapas sequenciais de: pré-enriquecimento, enriquecimento seletivo, isolamento e confirmação. Como é expectável que este microrganismo se encontre ausente, ou em baixas concentrações, é necessário proceder-se a um pré-enriquecimento da amostra que potencie o crescimento de todos os microrganismos. Para tal, recorre-se a água peptonada tamponada. De seguida, de modo a incrementar presença de *Salmonella* spp., realiza-se um enriquecimento seletivo recorrendo a dois caldos diferentes: MKTTn (*Mueller Kauffman broth base with novobiocin and brilliant green*) e RSV (*Rappaport soy broth Vassiliadis*). Para o isolamento recorre-se a dois meios de cultura sólidos seletivos: Hektoen (*Hektoen enteric agar*) e XLD (*Xylose lysine desoxycholate agar*). Estes meios permitem a obtenção de colónias isoladas com vista a uma posterior identificação. A descrição experimental, com maior detalhe, apresenta-se no Anexo I.

4.5.1. Estudos de higienização

Nos estudos de higienização avaliou-se o efeito da incorporação dos adjuvantes lamas de cal (LM) e CLM (lamas de cal calcinadas a 850°C), temperatura de secagem e humidades na quantificação de *E. coli*. Incorporou-se a FAdj de 0,15 de LM em biossólidos tal qual como foram recolhidos na ETAR (Amostra AD2 e AD4). A influência da CLM foi testada maioritariamente em biossólidos sem qualquer tratamento térmico e com diferentes frações de incorporação (0,02, 0,05, 0,10 e 0,15). Para este estudo foram analisadas as amostras AD4, AD5. Na amostra AD2 apenas se incorporou a FAdj de 0,15. Relativamente ao tratamento térmico, as temperaturas analisadas foram de 70, 100 e 130 °C até 50% de humidade, exceto para a temperatura de 70 °C na qual se estudou também a influência de um decréscimo de humidade até cerca de 30% para a amostra AD4. Devido à baixa quantificação de *E. coli* nos biossólidos AD2, o efeito da temperatura e humidade apenas foi testado para os restantes tipos

de biossólidos (AD4 e AD5). Os estudos térmicos foram realizados numa balança de humidade laboratorial (*Precisa XM 50*) na qual foi seleccionada a temperatura de secagem pretendida e a perda de massa necessária de acordo com a humidade desejada. A configuração usada para o processo de secagem foi em placa e o modo de preparação idêntico ao descrito no subcapítulo 4.3.1.

Capítulo 5 – Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados, divididos em 4 partes: caracterização física e química dos biossólidos analisados em estudos anteriores no âmbito do projeto Dry2Value e das lamas de cal (LM) usadas; estudos cinéticos de secagem de biossólidos com incorporação do resíduo industrial, LM; libertação de H₂S ao longo do tempo e a influência da temperatura e adição de adjuvantes na sua emissão; caracterização microbiológica de algumas amostras de biossólidos antes e após tratamentos térmico e com adição de LM e CLM.

5.1. Caracterização física e química

Com base em estudos anteriores no âmbito do projeto Dry2Value, na Tabela 5.1 resume-se a média e os valores máximos e mínimos de alguns parâmetros físico-químicos de forma a caracterizar biossólidos de digestão anaeróbia (AD) e mistos (UM) de diferentes ETAR.

Tabela 5.1- Parâmetros característicos de biossólidos AD e UM.

Parâmetro	Amostras AD (n=7)			Amostras UM (n=13)		
	Média	Min.	Máx.	Média	Min.	Máx.
pH	7,50	6,71	7,98	6,98	6,05	7,21
OM (%)	66,1	52,0	78,5	70,7	59,0	80,5
N _{Kjeldahl} (%)	3,75	3,19	7,01	6,45	4,15	9,11
P ₂ O ₅ (%)	2,06	0,60	3,83	2,35	0,62	4,88
S (%)	1,56	0,91	3,10	0,83	0,61	1,19

Nota: % db; min. – valor mínimo; máx. – valor máximo; n- número de amostras analisadas

Nos biossólidos AD e UM considerados, o pH varia entre 6,71-7,98 e 6,05-7,21, respetivamente, o que está de acordo com a literatura (Mtshali et al., 2014; Fytili e Zabaniotou., 2008; Alvarenga et al., 2015). Ainda assim, o pH das amostras AD é estatisticamente superior ($p < 0,05$) às UM. Quando o pH é superior a 7, os biossólidos podem atuar, ainda que por curtos períodos, como agentes de neutralização em solos ácidos, o que é revelante para solos com baixa capacidade tampão (Alvarenga et al., 2015). O teor de matéria orgânica (OM) em ambos os grupos não é estatisticamente diferente ($p > 0,05$). Contudo, seria espectável que as amostras AD apresentassem valores inferiores, uma vez que a digestão anaeróbia consome OM na formação de biogás. Alvarenga et al. (2015) analisaram dois tipos de biossólidos mistos com um teor de OM de 67,5 e 74,3%, o que vai ao encontro dos valores obtidos neste estudo (Tabela 5.1). A concentração de azoto nos biossólidos deve ser a mais elevada possível uma vez que

5. Resultados e discussão

este é um macronutriente essencial para as plantas e, assim, extremamente revelante para a valorização agronômica dos bio sólidos. Na Tabela 5.1, o azoto encontra-se expresso em azoto Kjeldahl, e situa-se em média entre 3,75 e 6,45% para bio sólidos AD e UM, respetivamente. A Tabela 5.1 evidencia que os bio sólidos UM apresentam uma percentagem de azoto Kjeldahl superior. Mtshali et al. (2014) reportam teores de azoto entre 1,5 e 7,03% para bio sólidos de vários países. Alvarenga et al. (2015) reportaram 6,2% de $N_{Kjeldahl}$ para os dois tipos de bio sólidos mistos. Para além do azoto, o fósforo é outro dos macronutrientes essenciais para as culturas vegetais. O teor de P, expresso na forma de P_2O_5 , é bastante variável nas amostras UM e AD não sendo observadas diferenças estatísticas entre os valores ($p > 0,05$). Os valores obtidos são inferiores aos reportados por Alvarenga et al. (2015) e Fytili e Zabaniotou (2008). Contudo, é necessário ter em atenção a biodisponibilidade deste elemento aquando da sua aplicação no solo. Segundo Mtshali et al. (2014), solos com baixas quantidades de fósforo apresentam baixos rendimentos no crescimento de plantas. A presença de enxofre (S) nos bio sólidos, comparativamente a outros elementos, é normalmente reduzida. A Tabela 5.1 evidencia que os bio sólidos AD apresentam teores de enxofre superiores aos encontrados para os bio sólidos UM. Weng et al. (2015) reportam teores de enxofre de 0,8% sendo este valor próximo ao obtido nas amostras UM. Wu et al. (2018) realizaram estudos com bio sólidos que apresentavam 1,06% de S, valor que se situa entre os valores obtidos para ambos os bio sólidos analisados. A concentração de S vai ser especialmente relevante aquando da investigação da emissão de H_2S durante a secagem.

Tendo em vista a aplicação de bio sólidos em solo agrícola, é também necessário analisar as concentrações de metais potencialmente tóxicos (PTM) de modo a garantir a conformidade com os limites legais impostos pelo Decreto Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro. Os bio sólidos analisados em estudos anteriores (Gomes et al., 2020) apresentaram concentrações de PTM abaixo dos limites estipulados pela legislação, verificando-se que este parâmetro não é impeditivo da sua aplicação no solo.

De forma a avaliar o potencial da incorporação das lamas de cal (LM) nos bio sólidos, cujo destino final é aplicação em solo agrícola realizou-se a caracterização física e química que se resume na Tabela 5.2. As lamas de cal usadas neste estudo são essencialmente inorgânicas, uma vez que a OM é aproximadamente 14,4%, e com um teor de cálcio elevado (43,18 % expresso como CaO). O valor CaO para as LM usadas neste estudo, ainda que inferior, encontra-se próximo do reportado por Quina e Pinheiro et al. (2020), Qin et al. (2015) e Sun et al. (2013). Na realidade, de acordo com a literatura, a principal fase mineral é a calcite ($CaCO_3$) que pode atingir 90% (Quina e Pinheiro, 2020). Deste modo, estas propriedades químicas justificam o

pH fortemente alcalino do material. Como tal, a sua incorporação em biossólidos pode permitir o aumento da capacidade de neutralização em solos ácidos. O pH reportado encontra-se dentro da gama de valores apresentado na literatura (Zhang et al., 2015; Qin et al., 2015). A concentração de PTM neste resíduo não invalida a sua aplicação no solo, pois como se pode ver na Tabela 5.2, apresenta valores muito reduzidos, sendo que alguns elementos não foram detetados (Concentração abaixo do limite de deteção).

Tabela 5.2- Caracterização físico química das lamas de cal (LM) utilizadas ao longo do estudo.

OM (%)	H (%)	pH ^a	K ₂ O (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	PTM (mg/kg)					
							Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
14,4	-	10,4	0,02	1,50	0,51	43,18	nd	2,07	nd	2,47	nd	1,65

Nota: % db; ^a medido na razão sólido: líquido de 1:10; PTM – metais potencialmente tóxicos; nd- não detetado.

5.2. Influência da humidade e do tempo de recolha na cinética de secagem

De forma a avaliar a influência da humidade e do tempo entre a recolha das amostras e a sua análise (Δt_{R_A}) na cinética de secagem, analisaram-se biossólidos AD e UM conforme se resume na Tabela 5.3. A amostra AD1 e AD3 foram comparadas para avaliar a influência do tempo de recolha (Δt_{R_A}), enquanto que as amostras AD2 e AD3 foram comparadas em termos de humidade para o mesmo tempo de recolha. Um estudo semelhante foi realizado para as amostras UM. Os dados cinéticos foram recolhidos numa conformação em placa.

Tabela 5.3 - Amostras de biossólidos AD e UM usadas na análise do efeito da humidade e do tempo de recolha.

Variáveis	AD			UM		
	AD1	AD2	AD3	UM1	UM2	UM3
H _i (%)	69,29	74,34	68,39	84,47	86,87	79,14
Δt_{R_A} (d)	1	60	60	1	160	160

H_i- humidade inicial; Δt_{R_A} - Intervalo de tempo entre a recolha de amostra e sua análise.

Na Figura 5.1 (a)-(f) encontram-se representados os perfis da razão de humidade (MR) e taxa de secagem (DR) ao longo do tempo, e a taxa de secagem média (\overline{DR}) para as amostras AD e UM. Na Figura II.1 do Anexo II pode ver-se os perfis de humidade (H) ao longo do tempo para ambas as amostras. De acordo com estudos anteriores realizados por Gomes et al. (2019 e 2020) para a conformação em cilindro (L=30 mm e D=5 mm), estimou-se a taxa de secagem média (\overline{DR}) para o período constante tendo por base o critério de paragem de MR=0,30, estando os valores resumidos na Figura 5.1 (c) e (f) para as amostras AD e UM respetivamente.

5.Resultados e discussão

Analisando a Figura 5.1 conclui-se que, para os dois tipos de biossólido, a umidade de partida e o tempo de recolha não exercem influência significativa nos parâmetros cinéticos. Comparando os resultados obtidos para as amostras AD2 e UM3 (ambas com humidades de partida próximas), verifica-se que é possível secar com maior eficiência os biossólidos UM3, uma vez que a \overline{DR} é superior em 24% neste caso. Para além disso, os tempos para atingir $MR=0,30$ são de 54 e 47 min para os biossólidos AD2 e UM3 respetivamente. Embora o tempo necessário para atingir $MR=0,30$ seja próximo, UM3 atingem este valor mais rápido.

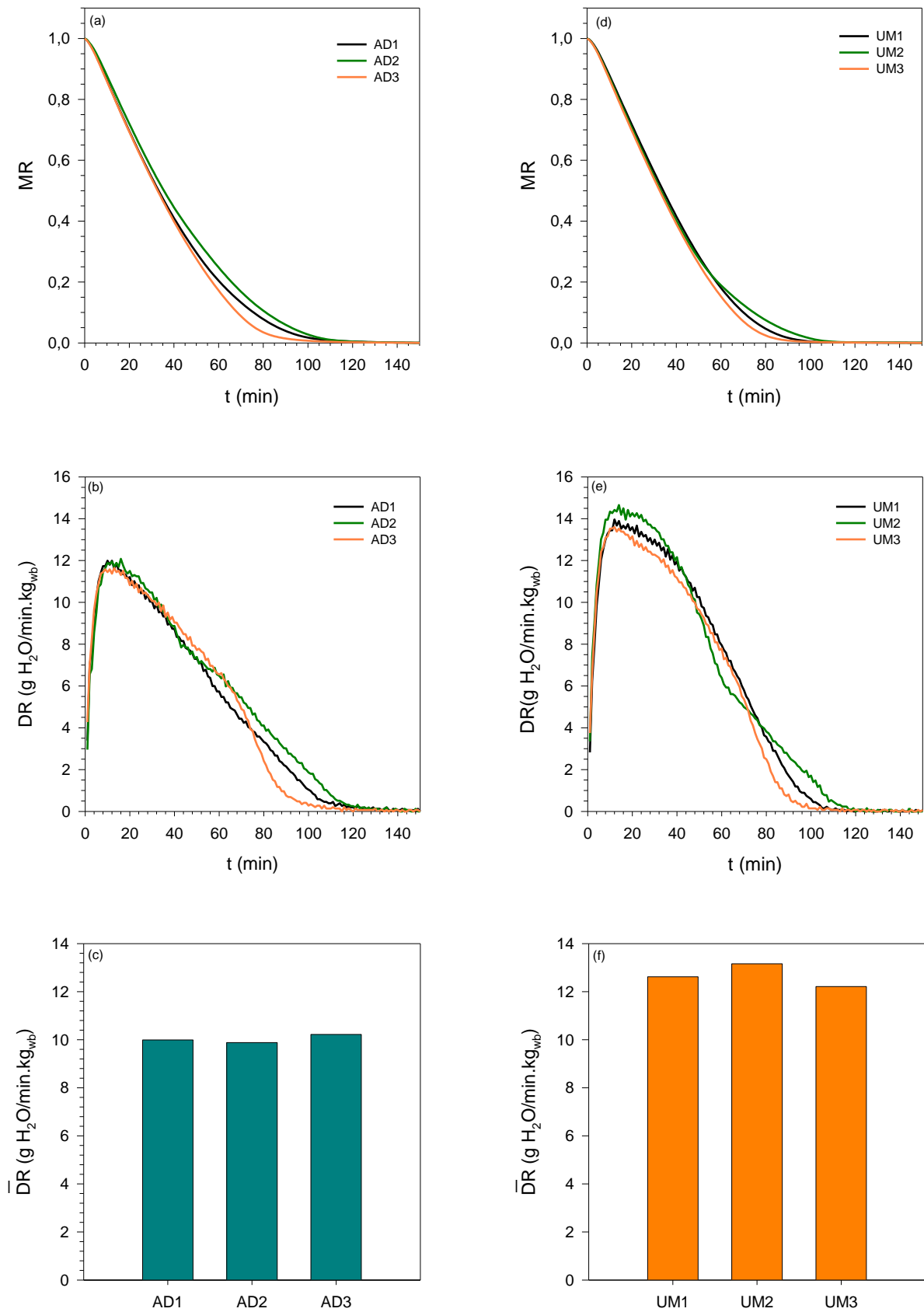


Figura 5.1 – Perfis ao longo do tempo para a razão de humidade e taxa de secagem (a)-(b) e taxa de secagem média (c) para as amostras AD; Perfis ao longo do tempo para a razão de humidade e taxa de secagem (d)-(e) e taxa de secagem média (f) para as amostras UM.

5.3. Influência da lama de cal na secagem

De forma a avaliar o efeito da incorporação de lamas de cal (LM) na cinética de secagem de biossólidos realizaram-se estudos com diferentes frações de incorporação, F_{Adj} , 0-0,25. Para este estudo utilizaram-se as amostras AD2 e UM3, por terem humidades de partida próximas, e na Figura 5.2 encontram-se os perfis de MR e DR ao longo do tempo. Na Figura II.2 do Anexo II podem ver-se os perfis de humidade (H) nas mesmas condições.

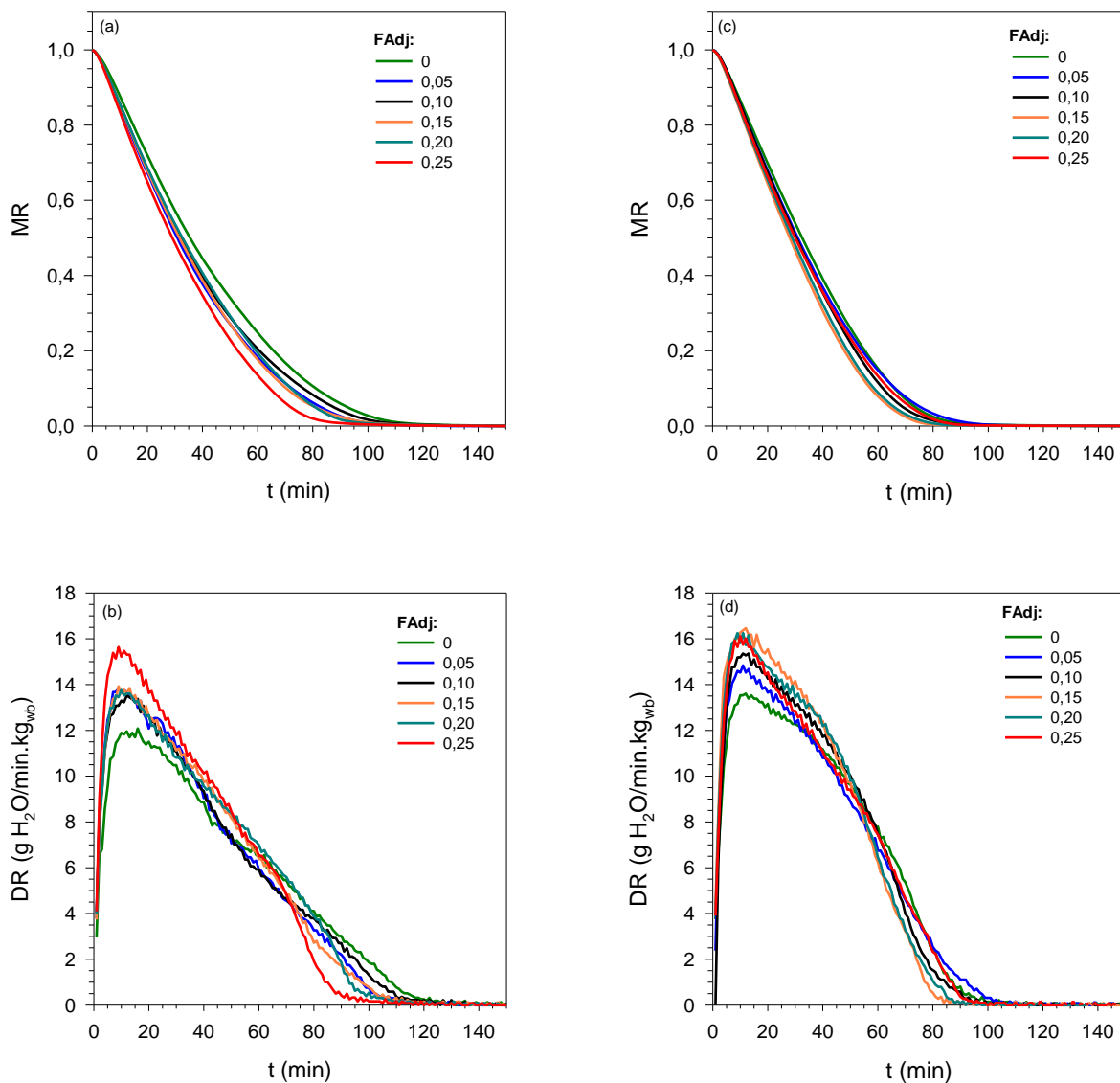


Figura 5.2 - Perfis ao longo do tempo com diferentes incorporações de lama de cal: (a)-(b) razão de humidade (MR) e taxa de secagem (DR) para a amostra AD2; (c)-(d) razão de humidade (MR) e taxa de secagem (DR) para a amostra UM3.

Na Figura 5.3 encontra-se a taxa de secagem média (\overline{DR}) e a duração do período constante (t_i) para AD2 e UM3 com diferentes frações de incorporação de lamas de cal (F_{Adj}).

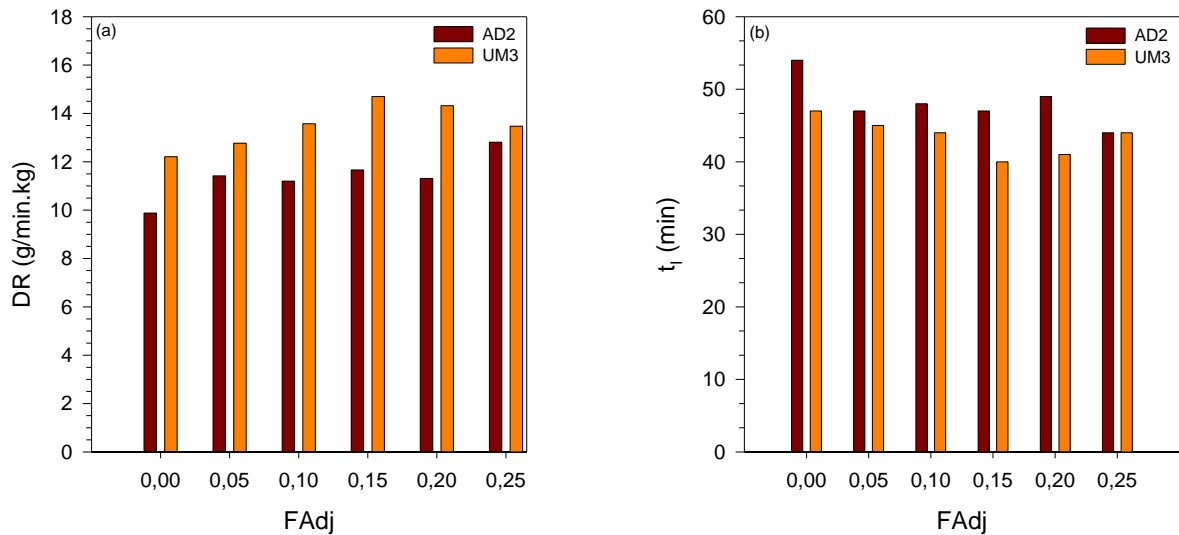


Figura 5.3 - (a) Taxa de secagem média (\overline{DR}) e (b) tempo de secagem para o período constante (t_1) para amostras AD2 e UM3 em função da quantidade de lamas de cal utilizadas.

Nas Tabelas 5.4 e Tabela II.1 do Anexo II encontram-se resumidos os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes do modelo de Fick para descrever as curvas de secagem. Para além disso, são apresentados os coeficientes de determinação (R^2) e o *root mean square error* (RMSE), para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos matemáticos aos resultados experimentais.

Tabela 5.4- Parâmetros obtidos com a 2^a Lei de Fick para o período I da curva de secagem.

FAdj	AD2					UM3				
	\overline{DR} (g H ₂ O /min.kg _{wb})	D_{eff} (m ² /min)	t_1 (min)	R^2	RMSE	\overline{DR} (g H ₂ O /min.kg _{wb})	D_{eff} (m ² /min)	t_1 (min)	R^2	RMSE
0	9,88	$1,81 \cdot 10^{-7}$	54	0,998	0,01	12,21	$2,00 \cdot 10^{-7}$	47	0,994	0,02
0,05	11,42	$2,10 \cdot 10^{-7}$	47	0,998	0,01	12,77	$2,11 \cdot 10^{-7}$	45	0,996	0,02
0,10	11,20	$1,97 \cdot 10^{-7}$	48	0,997	0,01	13,57	$2,18 \cdot 10^{-7}$	44	0,995	0,02
0,15	11,62	$2,02 \cdot 10^{-7}$	47	0,997	0,02	14,70	$2,32 \cdot 10^{-7}$	40	0,995	0,02
0,20	11,31	$1,93 \cdot 10^{-7}$	49	0,997	0,01	14,32	$2,27 \cdot 10^{-7}$	41	0,995	0,02
0,25	12,81	$2,16 \cdot 10^{-7}$	44	0,997	0,02	13,47	$2,15 \cdot 10^{-7}$	44	0,997	0,02

FAdj em g LM/g_{wb}; t_1 – tempo de duração do período I.

Analisando a Figura 5.2 (a) para AD2, verifica-se que o perfil de MR decai mais rapidamente aquando da incorporação da quantidade máxima de adjuvante estudado (0,25 g LM/g_{wb}), o que se traduz num valor médio de DR superior (Figura 5.2 (b) e Tabela 5.4). Relativamente à amostra UM3 (Figura 5.2 (c)-(d)), os parâmetros cinéticos mais favoráveis são obtidos para uma fração de incorporação de lamas de cal de 0,15. A Tabela 5.4 coloca em evidência que todas as incorporações de LM conduziram a melhorias na eficiência de secagem relativamente ao processo sem qualquer adição de adjuvante. Segundo Gomes et al. (2019), este facto pode

dever-se ao facto do adjuvante (LM) poder atuar como um “construtor de esqueleto” dentro da amostra, o que se traduz num efeito positivo na velocidade de migração da água do interior para o exterior do sólido. A fração de incorporação de 0,25 na amostra AD2 apresenta uma melhoria de cerca de 30% na \overline{DR} face ao controlo, enquanto que a adição de 0,15 na UM3 aumenta em 20% a eficiência de secagem. Assim, pode concluir-se que a adição de adjuvante deve ser otimizada para se selecionar a melhor eficiência do processo de secagem, conclusão corroborada por Cai et al. (2015). Contrariamente ao sucedido na amostra AD2, o aumento da incorporação de LM nos bio-sólidos UM3 resultou num incremento gradual da eficiência de secagem até ser atingida a incorporação que maximizou \overline{DR} . Gomes et al. (2020) estudaram bio-sólidos AD e obtiveram conclusões semelhantes às obtidas para a amostra AD2, um aumento na D_{eff} nem sempre se reflete num aumento da \overline{DR} . No entanto, constata-se que de modo geral, um aumento da \overline{DR} se traduz numa diminuição do tempo de duração do período I e por sua vez num aumento na D_{eff} . Contudo, analisando a Tabela 5.4 e a Figura 5.3 verifica-se que o t_i , ainda que bastante próximo, é inferior para os bio-sólidos UM3, pois a sua eficiência de secagem também é superior comparativamente aos bio-sólidos AD2. Através dos valores de R^2 e RMSE, na Tabela 5.4 e Tabela II.1 do Anexo II, é possível concluir que os modelos da 2ª Lei de Fick e de Henderson & Pabis são adequados para descrever os períodos I e II das curvas de secagem. Gomes et al. (2019 e 2020) obtiveram conclusões similares.

5.4. Avaliação da retração no processo de secagem de bio-sólidos

A retração das amostras durante o processo de secagem é um dos parâmetros que é desconsiderado na aplicação dos modelos matemáticos para descrição das curvas de secagem. Contudo, este fenómeno é passível de ocorrer e deve ser devidamente avaliado. Neste trabalho foi sobretudo considerada a secagem em conformação de placa, o que dificulta bastante a medição deste parâmetro. Assim, de forma a avaliar o efeito da incorporação de lama de cal (LM) no processo de retração, realizaram-se alguns estudos adicionais com conformação em cilindro ($L=60$ mm e $D=8$ mm). Neste caso, as amostras AD2 e UM4 foram avaliadas com e sem a fração de incorporação de lamas de cal de 0,25. Na Tabela II.2 do Anexo II apresentam-se os valores médios finais e o desvio padrão (SD) para o comprimento (L) e diâmetro (D) dos 4 cilindros após a secagem em cada ensaio. Os valores da percentagem de retração (PR) foram obtidos através da Equação 5.1, considerando a dimensão comprimento,

$$PR_L(\%) = \frac{L_{inicial} - L_{final}}{L_{inicial}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

onde L_{inicial} e L_{final} correspondem ao comprimento inicial (60 mm) e no final do processo de secagem, respetivamente. De igual modo, foi determinada a PR com base no D_{inicial} e D_{final} e no V_{inicial} e V_{final} . Os valores obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Percentagem de retração das amostras AD2 e UM4 durante o processo de secagem sem e com incorporação de 0,25 g LM/g_{wb}.

FAdj	AD2			UM4		
	PR_L (%)	PR_D (%)	PR_v (%)	PR_L (%)	PR_D (%)	PR_v (%)
0	22	29	60	26	38	71
0,25	15	20	46	20	20	48

FAdj em g LM/g_{wb}.

Analisando a Tabela 5.5 verifica-se que a retração a nível do comprimento (PR_L), do diâmetro (PR_D) e do volume (PR_v) é superior nos biossólidos UM4. Comparando os ensaios realizados sem e com a incorporação de 0,25 g de LM/g_{wb} constata-se que a adição de LM conduz a uma menor redução das dimensões da amostra exposta ao processo de secagem. Assim, pode concluir-se que as LM atuaram como um “construtor de esqueleto”, permitindo aumentar a porosidade da amostra à medida que a água é evaporada, e manter a sua estrutura mais estável.

5.5. Processo de secagem: determinação das condições operatórias favoráveis

De forma a conhecer as condições de secagem de biossólidos que permitem maximizar a taxa de secagem média e minimizar o tempo de secagem, implementou-se um desenho de experiências (descrito no Subcapítulo 4.3.2.), sendo os resultados tratados através do *software JMP Statistical Discovery*.TM From SAS. Para este estudo foi utilizada a amostra AD2. Os fatores testados foram a temperatura de operação (T_{op}), espessura da camada de biossólido exposta ao processo de secagem (L) e a fração de incorporação de lamas de cal (FAdj), sendo os efeitos avaliados na taxa de secagem média (\overline{DR}) e no tempo de secagem para uma humidade de 30% (t_s). Nesta fase, selecionou-se com base em estudos anteriores (Gomes et al., 2020) a humidade final de secagem como sendo 30%.

5.5.1. Determinação da taxa de secagem média e tempo de secagem

Para determinação da taxa de secagem média, (\overline{DR}), é importante considerar perfis de temperatura no interior do sólido, de modo a identificar corretamente o período I. A duração deste período é crucial para calcular o efeito das variantes em estudo na taxa de secagem média

5. Resultados e discussão

(\overline{DR}). O t_s é conhecido através do cálculo da humidade para cada instante no decorrer do processo de secagem. Na Figura II.3 do Anexo II podem ver-se os perfis de temperatura no interior do sólido para as 9 experiências previstas na DoE (Tabela 4.2). Através da Figura II.3 verifica-se que o comportamento térmico no interior do material pode ser muito influenciado pelas condições de secagem, como a temperatura de operação, fração de incorporação de adjuvante e a espessura da amostra. Com base nos perfis de temperatura obtidos, foi possível definir o tempo de duração do período I (t_I), tal como se indica na Tabela II.3 do Anexo II. Assim, pode concluir-se que quanto maior a temperatura, menor é o tempo de duração do período I (t_I), conclusão corroborada pelos autores Gomes et al. (2019 e 2020). Na Tabela 5.6 podem ver-se os valores obtidos para a taxa de secagem média (\overline{DR}) e tempo de secagem para uma humidade de 30% (t_s) para os 9 ensaios realizados. Após estabelecer t_I , foram calculados os parâmetros do modelo da 2ª Lei de Fick, através do ajuste aos dados experimentais, Tabela II.4 do Anexo II. Nesta fase do trabalho, não foi modelado o período II, uma vez que a secagem não foi realizada até à secura total, o que pode ter influência nos parâmetros obtidos.

Tabela 5.6 – Taxa de secagem média e tempo de secagem para os vários ensaios previstos no DoE.

Ensaio	T_{op} (°C)	L (mm)	FAdj	\overline{DR} (g H ₂ O/min.kg _{wb})	t_s (min)
E1	100	7,5	0,075	3,49	205
E2	70	7,5	0,15	1,53	454
E3	70	5,0	0,075	1,64	409
E4	100	2,5	0,15	5,63	120
E5	100	5,0	0,0	3,89	171
E6	130	7,5	0,0	5,71	115
E7	130	2,5	7,5	7,42	50
E8	130	5,0	0,15	6,33	111
E9	70	2,5	0,0	1,87	343

FAdj em g LM/g_{wb}.

Analisando a Tabela 5.6 verifica-se que quanto maior a temperatura de operação (T_{op}), maior a taxa de secagem média (\overline{DR}), conforme verificado igualmente por Gomes et al. (2020, 2019), Zhou et al. (2017), Cai et al. (2015) e Danish et al. (2016). Verifica-se ainda que quanto maior a T_{op} , menor é o tempo de secagem para que seja atingida uma H=30%. Esta conclusão é corroborada por Cai et al. (2015). Relativamente ao coeficiente de difusão (D_{eff}), Tabela II.4 do Anexo II, verifica-se que este aumenta com o aumento da T_{op} (Gomes et al., 2019, Gomes et al., 2020; Zhou et al., 2017; e Danish et al., 2016). Com base no tratamento dos resultados da

Tabela 5.6 através do *software JMP*, é possível determinar quais das variáveis estudadas são estatisticamente relevantes para o sistema, com base no Pvalue, Tabela 5.7.

Tabela 5.7- Relevância significativa das variáveis avaliadas.

Variáveis	Pvalue
T_{op} (°C)	0,00002
L (mm)	0,00548
FAdj (g LM/g _{wb})	0,07408

Da Tabela 5.7 verifica-se que apenas a temperatura de operação (T_{op}) e a espessura (L) apresentam relevância significativa neste estudo ($p < 0,05$). Através do *software JMP* foi possível estabelecer modelos lineares, para a taxa de secagem média (Equação 5.2) e para o tempo de secagem (Equação 5.3) que permitem estimar estes parâmetros dentro do intervalo de valores das variáveis estudadas ($70 < T_{op}(°C) < 130$; $2,5 < L(\text{mm}) < 7,5$ e $0 < FAdj(\text{g LM/g}_{wb}) < 0,15$).

$$\overline{DR} = -2,7833 + 0,08011 \cdot T_{op} + 4,4889 \cdot FAdj - 0,2793 \cdot L \quad (5.2)$$

$$t_s = 640,1111 - 5,1667 \cdot T_{op} + 124,4444 \cdot FAdj + 17,4 \cdot L \quad (5.3)$$

De forma a avaliar a qualidade destes modelos, foram calculados os erros relativos. Por exemplo, para a \overline{DR} , o erro foi calculado através da Equação 5.4 (sendo o cálculo semelhante para o t_s),

$$E(\%) = \frac{|\overline{DR}_{Exp} - \overline{DR}_{Prevista}|}{|\overline{DR}_{Exp}|} \cdot 100 \quad (5.4)$$

sendo \overline{DR}_{Exp} e $\overline{DR}_{Prevista}$ a taxa de secagem média experimental e a prevista pelo modelo linear, respetivamente. Na Tabela 5.8 apresentam-se os valores de E (%), para ambas as variáveis.

5. Resultados e discussão

Tabela 5.8 – Erro relativo entre os valores experimentais e previstos pelos modelos lineares.

Ensaio	Valores experimentais		Valores previstos		E (%)	
	\overline{DR}	t_s	\overline{DR}	t_s	\overline{DR}	t_s
	(g H ₂ O/min.kg _{wb})	(min)	(g H ₂ O/min.kg _{wb})	(min)		
E1	3,49	205	3,47	263	0,57	28,29
E2	1,53	454	1,40	428	8,50	5,73
E3	1,64	409	1,76	375	7,32	8,31
E4	5,63	120	5,20	186	7,64	55,00
E5	3,89	171	3,83	210	1,54	22,81
E6	5,71	115	5,54	99	2,98	13,91
E7	7,42	50	7,27	21	2,02	58,00
E8	6,33	111	6,91	74	9,16	33,33
E9	1,87	343	2,13	322	13,90	6,12

Na Figura 5.4 (a)-(b) estão representados os valores obtidos experimentalmente em função dos valores previstos pelos modelos. A linha azul horizontal corresponde à média dos valores experimentais obtidos. Como se pode ver na Figura 5.4 (a), os valores teóricos previstos pelo modelo são relativamente próximos dos valores experimentais, encontrando-se dentro da zona prevista com um intervalo de confiança de 95% (zona sombreada). O valor de R^2 obtido para este ajuste é de 0,98. Relativamente ao t_s , a Figura 5.4 (b) e a Tabela 5.8 mostram que os erros de previsão são significativamente maiores do que no caso da \overline{DR} . Neste caso, obteve-se um R^2 de 0,92. Adicionalmente, é evidente na Figura 5.4(b) que os desvios entre os valores experimentais e previstos não são aleatórios. Assim, pode concluir-se que o modelo obtido tem algumas limitações para ser utilizado para previsão do tempo de secagem.

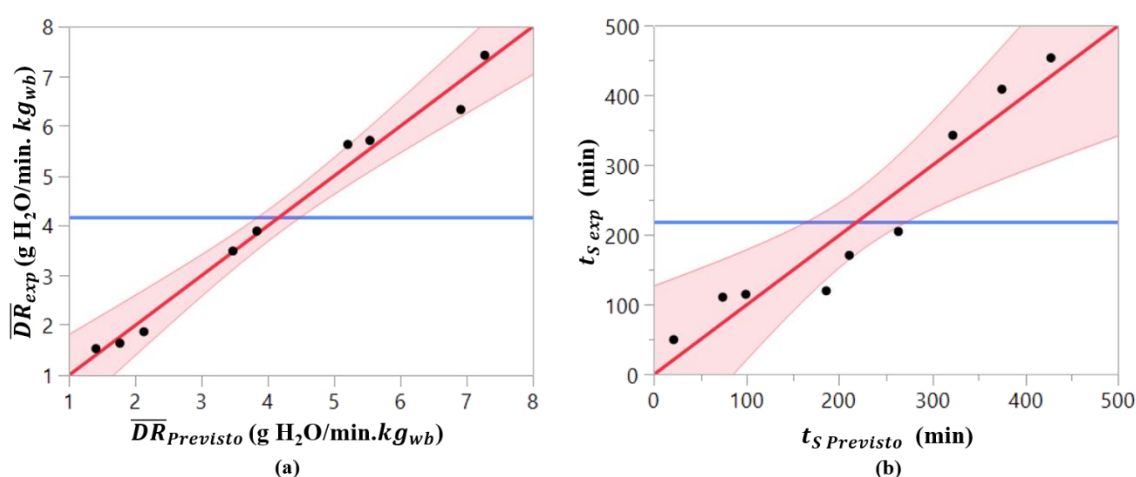


Figura 5.4 - Valores experimentais em função dos valores previstos pelo modelo de regressão para: (a) taxa de secagem média e (b) tempo de secagem.

Tendo em conta a gama de valores estudados, o *software* prevê que as condições de operação que permitem maximizar a taxa de secagem média e minimizar o tempo de secagem sejam de: $T_{op}=130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L=2,5\text{ mm}$ e $FAdj =0,15$. Nestas condições, através das Equações 5.2 e 5.3, prevê-se uma \overline{DR} de $7,61\text{ g H}_2\text{O}/\text{min.kg}_{wb}$ e um t_s de 31 min . De forma a avaliar a qualidade de previsão dos modelos lineares obtidos, foram testadas experimentalmente as condições favoráveis de secagem (ensaio E_{cf}), cujos valores se reportam na Tabela 5.9. De forma análoga, para conhecer a \overline{DR} foi necessário conhecer os perfis de temperatura no interior da amostra que podem ser vistos na Figura II.4 do Anexo II.

Uma vez que o ensaio nas condições favoráveis (E_{cf}) apresenta as mesmas condições de operação com relevância significativa que o ensaio E7 (T_{op} e L), é de esperar que os resultados destes ensaios sejam próximos. Através dos perfis de temperatura para este ensaio constatou-se que o período I tem uma duração de 75 min , o que é inferior ao obtido para o E7. Obteve-se, ainda, uma \overline{DR} superior para a secagem realizada com as condições ótimas, como era expectável. Por sua vez, o t_s , no ensaio E_{cf} , ainda que bastante próximo, foi superior ao obtido no E7. Comparando os valores obtidos experimentalmente com os valores previstos pelo modelo linear, corrobora-se mais uma vez, um bom ajuste para a \overline{DR} . Relativamente ao t_s , o mesmo não se verifica.

Tabela 5.9- Valores experimentais e previstos pelos modelos lineares de regressão para as condições favoráveis de secagem.

Ensaio	Valores experimentais		Valores Previstos		E (%)	
	\overline{DR} (g H ₂ O/min.kg _{wb})	t_s (min)	\overline{DR} (g H ₂ O/min.kg _{wb})	t_s (min)	\overline{DR}	t_s
E_{cf}	8,00	54	7,61	31	4,88	42,6

5.6. Libertação de H₂S ao longo do processo de secagem

Para os estudos de libertação de gases durante a secagem foram usados biossólidos AD (AD2 e AD4) e UM (UM2), sendo realizadas várias réplicas para avaliar a variabilidade destes ensaios. As medições foram realizadas através do equipamento *GAS DATA*, que permite medir a concentração de H₂S em partes por milhão (ppm), sendo esta convertida para $\mu\text{g H}_2\text{S}/\text{g}$ biossólido.

5.6.1. Avaliação do efeito da temperatura na libertação de H₂S

De forma a avaliar a influência da temperatura na libertação de H₂S estudaram-se 3 temperaturas de operação (70, 100 e 120°C) para a amostra AD2. A libertação de H₂S na amostra UM2 foi apenas avaliada a 100 °C. O estudo da libertação de H₂S a 120 °C (e não a 130 °C como nas seções anteriores), resulta de limitações da instalação laboratorial.

Na Figura 5.5 (a)-(b) apresenta-se a libertação de H₂S ao longo do tempo para a amostra AD2 para os vários ensaios realizados a diferentes temperaturas, sendo que a 70°C, não foi detetada qualquer emissão de H₂S (Tabela III.1 do Anexo III). Contudo, Weng et al. (2015) avaliaram a emissão de H₂S em 50 g de bio-sólidos municipais com uma temperatura inferior (50 °C) durante 10 h e reportaram a emissão total de 40,35 µg H₂S/g bio-sólido. Deste modo, a secagem a 70 °C deve ainda ser investigada no futuro.

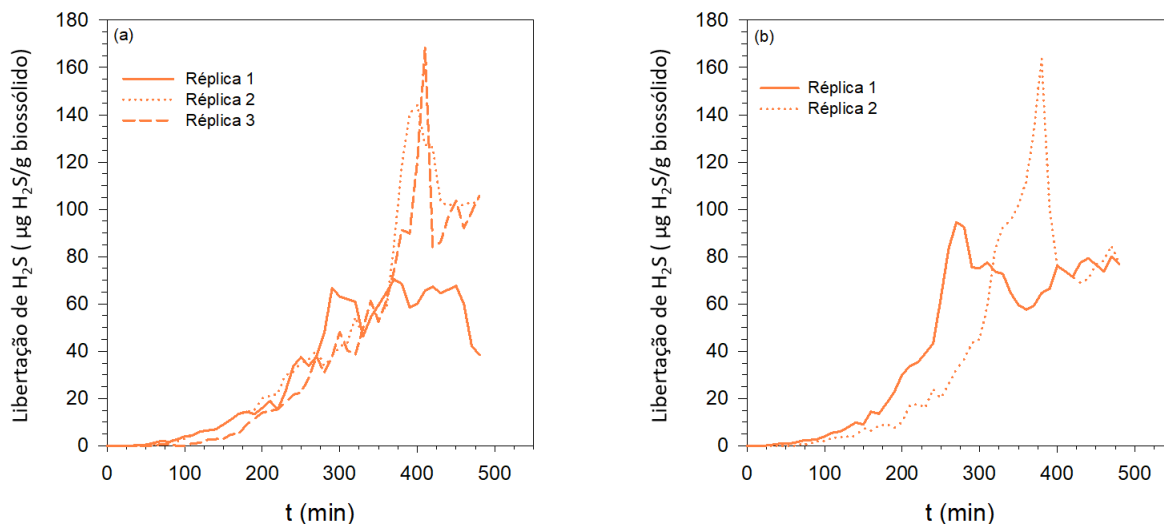


Figura 5.5 - Libertação de H₂S ao longo do tempo durante a secagem para a amostra AD2 a : (a) 100 °C e (b) 120 °C.

A Figura 5.5 (a) (e Tabela III.1 do Anexo III) mostra a emissão de H₂S a 100 °C, onde se pode verificar que a libertação máxima, para um dos ensaios realizados (réplica 3), foi de 168,27 µg H₂S/g AD2), ou seja, foi detetada uma concentração de 41 ppm, após 410 min desde o início da secagem. Contrariamente, Weng et al. (2015) reportaram uma libertação máxima de 1,50 µg H₂S/g bio-sólido entre os 90 e 120 min de ensaio, para a mesma temperatura. No entanto, estes autores apenas apresentam resultados até 120 min de secagem.

A 120 °C, Figura 5.5 (b) e Tabela III.1 do Anexo III, a libertação máxima ocorreu após 380 min do início da secagem com uma emissão de 163,56 µg H₂S/g AD2 (réplica 2). Wu et al. (2018) indicam uma libertação máxima de 4,64 µg H₂S/g de bio-sólido a 120 °C entre 120 e

150 min. Comparando os ensaios realizados a 100 e 120 °C verifica-se que a libertação de H₂S se iniciou em tempos semelhantes, entre os 40 e 70 min, e a emissão foi evoluindo ao longo do tempo até ser atingido o pico máximo (Figura 5.5 (a)-(b)). Seguidamente, ocorreu uma redução na emissão de H₂S. Este comportamento foi também verificado por Weng et al. (2015) a 200 e 300 °C. Como já referido a emissão máxima ocorreu para a réplica 3 a 100° C (168,27 µg H₂S/g AD2). Contudo, em geral a emissão total de H₂S a 120° C é superior a 100°C, com a exceção de um ensaio (réplica 2) , Tabela III.1 do Anexo III. O observado está de acordo com as conclusões de Weng et al. (2015) e Wu et al. (2018) que indicam que o aumento da temperatura conduz a maior libertação de H₂S. Verificando-se, ainda, que os ensaios realizados a 100 °C apresentam maior variabilidade entre si do que os ensaios realizados a 120 °C. No entanto, a diferença verificada entre os dois ensaios é mínima, como se pode ver na Figura 5.5 e Tabela III.1 do Anexo III, possivelmente porque o intervalo de temperatura (ΔT) é de apenas 20 °C, pelo que os ensaios seguintes com adição de adjuvantes serão realizados a 100 °C.

5.6.2. Avaliação do efeito da adição de adjuvantes na libertação de H₂S

Para avaliar o efeito da adição de lamas de cal (LM) e lama de cal calcinada (CLM) na libertação de H₂S incorporou-se a FAdj de 0,15 nas amostras AD2 e AD4. Na Figura 5.6 pode ver-se a libertação de H₂S registada ao longo do tempo para as amostras secas a 100°C, sem e com a incorporação de adjuvante. Apesar de se concluir no subcapítulo 5.3. que a eficiência de secagem de bio-sólidos AD2 era favorável com uma FAdj de 0,25, esta adição foi agora considerada demasiado elevada, tendo em vista a incorporação do produto final da secagem no solo. Para o estudo da libertação de H₂S introduziu-se a variante da calcinação de lamas de cal (constituídas maioritariamente por CaO) de modo a avaliar a influência do pH.

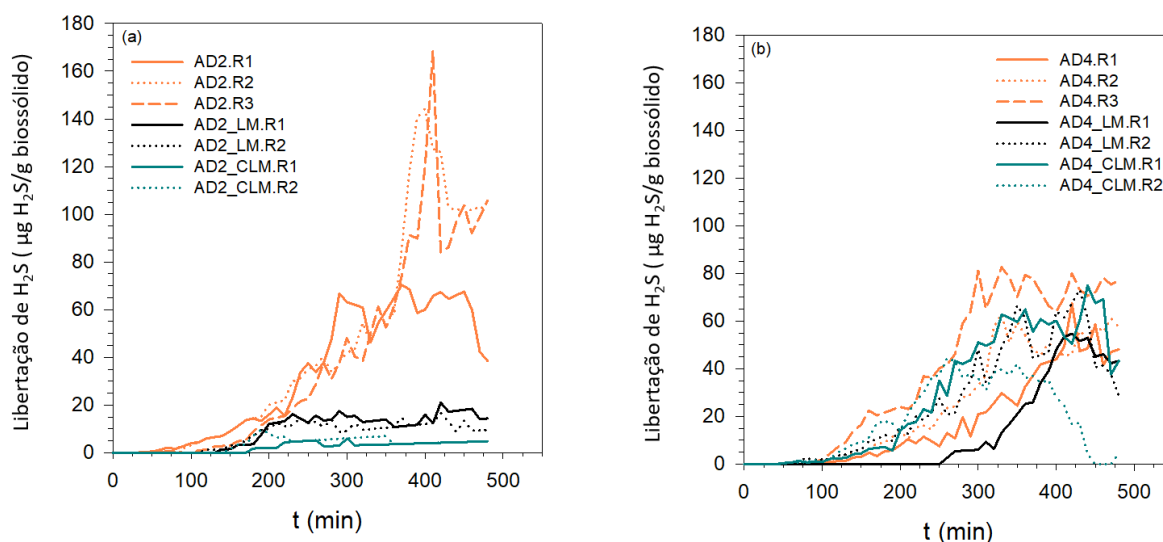


Figura 5.6 - Liberação de H_2S ao longo do tempo para as amostras secas a $100^\circ C$, sem e com a incorporação de LM e CLM. : (a) AD2 e (b) AD4 (b).

Como se pode ver na Figura 5.6 e nas Tabelas III.1 e III.2 do Anexo III, independentemente da variabilidade demonstrada entre réplicas, as amostras AD2 e AD4 apresentam perfis de liberação de H_2S diferentes, embora sejam provenientes da mesma ETAR. A amostra AD2 liberta maiores quantidades deste gás odorífico, tendo-se constatado uma liberação máxima de 168,27 $\mu g H_2S/g AD2$ aos 410 min (réplica 3 da amostra AD2 sem adjuvante). Por sua vez, na amostra AD4 a emissão máxima ocorreu aos 330 min, tendo-se libertado 82,58 $\mu g H_2S/g AD4$ (réplica 3 da amostra AD4 sem adjuvante), ou seja, foi detetada uma concentração de 25 ppm. De forma a avaliar a influência do pH e do teor de enxofre (%) na liberação de H_2S , procedeu-se à medição destas variáveis nas amostras analisadas, Tabela III.3 do Anexo III. Assim, pode verificar-se que a adição de LM conduz a um aumento pouco significativo do valor de pH, de 6,40 para 6,86 na amostra AD2 e de 6,11 para 6,78 para a AD4. No entanto, quando se adiciona CLM, o pH de ambas as amostras, que se encontrava próximo da região neutra, aumentou para um pH de cerca de 12. Contudo, enquanto que para a amostra AD2 se verifica que a adição de LM conduz a uma redução significativa de 79,03%, comparando os ensaios que apresentam maior liberação de H_2S (Tabelas III.1 e III.2 do Anexo III), quando se adicionada a mesma quantidade em AD4, o mesmo não se verifica. Uma vez que o aumento de pH é pouco significativo, tanto para a amostra AD2 como para AD4, encontrando-se ambas as amostras com pH próximo da zona neutra, era de esperar que não houvesse nenhuma diminuição significativa na emissão de H_2S . Por sua vez, a adição de CLM conduz a um aumento significativo do pH, o que desencadeou uma redução da emissão de H_2S de 91,61%, por parte da amostra AD2, comparando os ensaios que apresentam maior liberação de H_2S (Tabelas III.1

e III.2 do Anexo III). De acordo com os estudos de Wu et al. (2018), Veja et al. (2015) e Yan et al. (2018) era expectável isto se verificasse. Segundo Wu et al. (2018), a adição de CaO cria um ambiente alcalino que é desfavorável não só para bactérias SBR como também para a formação de H₂S a partir dos compostos de enxofre. Sendo que as CLM usadas são constituídas maioritariamente por CaO, era expectável que algo semelhante ocorresse. Contudo, para a amostra AD4 isto não se verificou, por isso sugere-se que se realizem ensaios adicionais, em que se faça a incorporação de CLM e se deixe a mistura em repouso durante um tempo predeterminado até à secagem. Face aos resultados, estes estudos devem ser aprofundados para se determinar os mecanismos reacionais, e deste modo minimizar a libertação de H₂S.

5.7. Contaminação microbiológica

Para os estudos da contaminação microbiológica foram usados apenas biossólidos de digestão (amostra AD2, AD4 e AD5). De forma avaliar se existe variabilidade na quantificação de *E. coli* durante o armazenamento, as amostras AD4 e AD5 foram analisadas no dia 0, correspondente à 1^a análise, (AD4_0d e AD5_0d) e posteriormente passados 15 dias, 2^a análise, (AD4_15d e AD5_15d). A amostra AD2 apenas foi analisada uma vez, dia 0 (AD2_0d). As amostras estudadas foram armazenadas a 4°C até ao momento da sua análise. Das amostras em estudo, avaliou-se a presença/ausência de *Salmonella* spp. nas amostras AD2_0d e AD4_0d, não tendo sido detetada a presença deste microrganismo. A contaminação de *E. coli* nas diversas amostras é apresentada na Figura 5.7, onde as letras se referem aos resultados do teste de Tukey (letras iguais corresponde a resultados estatisticamente iguais). Na Tabela IV.1 no Anexo IV encontram-se registado o pH e a contaminação por *E. coli* das amostras apresentadas. Das amostras consideradas apenas a AD2_0d, apresenta níveis de contaminação de *E. coli* inferiores ao limite legal indicado no Decreto-Lei n.º 276/2009 (Figura 5.7 e Tabela IV.1 do Anexo IV). As restantes amostras apresentam valores superiores a log 3 CFU/g, sendo que AD5_0d e AD5_15d apresentam uma elevada quantificação de *E. coli*, cerca de 7,20 e 6,84 log CFU/g, respetivamente.

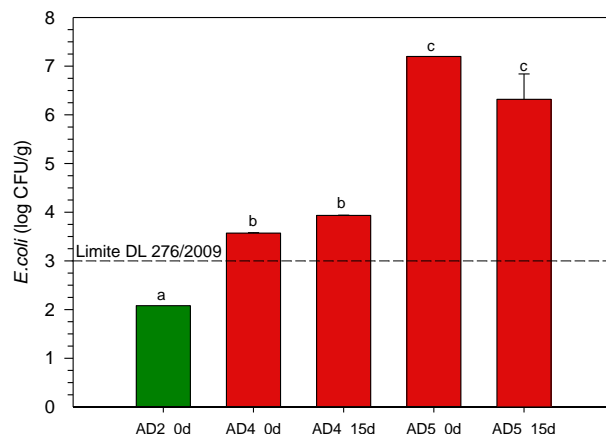


Figura 5.7- Quantificação de *E. coli* nas amostras analisadas.

Apesar das amostras serem provenientes da mesma ETAR, apresentam níveis de contaminação distintos. Relativamente à variação da contaminação das amostras com o tempo (comparando AD4_0d com AD4_15d e AD5_0d com AD5_15d), verifica-se que as diferenças observadas não são estatisticamente significativas. Deve notar-se que a amostra AD2_0d estava armazenada no laboratório há cerca de 270 dias, o que pode ter influência na sua baixa contaminação em termos de *E. coli*. Os valores obtidos encontram-se dentro da gama reportada por Santos et al. (2020), Estrada et al. (2004) e Pilnáček et al. (2019) para bio sólidos sujeitos a digestão anaeróbia (AD). A contaminação determinada permite concluir que a utilização deste material diretamente no solo não é uma prática recomendável.

5.7.1. Higienização através da adição de adjuvantes

De modo a avaliar o impacto da adição de adjuvantes na atividade microbiana foram estudados dois aditivos: lama de cal (LM) e a lama de cal calcinada (CLM). As incorporações analisadas foram de 0,15 g LM/g_{wb} e 0,15, 0,10, 0,05 e 0,02 g CLM/g_{wb}. As misturas foram preparadas 24 h antes da preparação das amostras para quantificação de *E. coli* e armazenadas a 4 °C. Na Tabela 5.10 apresenta-se o pH medido numa suspensão obtida na razão sólido: líquido de 1:10 das misturas dos bio sólidos com as respetivas quantidades dos adjuvantes.

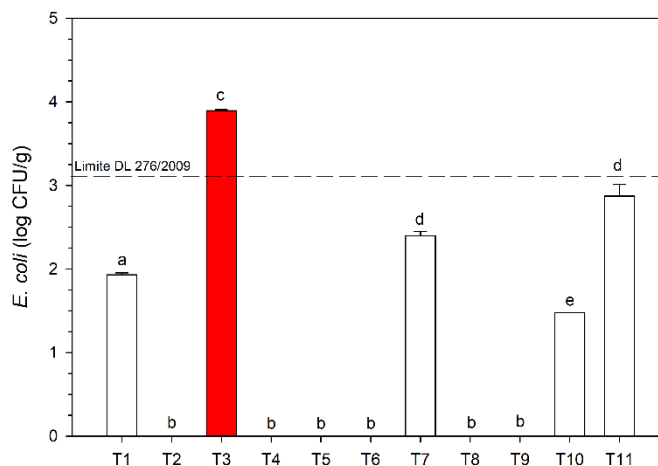
Tabela 5.10 – Tratamentos de higienização com adjuvantes e respetivos pH das misturas.

Tratamento	Amostra	Adj.	FAdj	pH da mistura
T1	AD2_0d	LM	0,15	6,86
T2	AD2_0d	CLM	0,15	12,12
T3	AD4_0d	LM	0,15	6,78
T4	AD4_0d	CLM	0,15	12,14
T5	AD4_15d	CLM	0,10	12,04
T6	AD4_15d	CLM	0,05	12,01
T7	AD4_15d	CLM	0,02	9,55
T8	AD5_15d	CLM	0,15	12,09
T9	AD5_15d	CLM	0,10	12,06
T10	AD5_15d	CLM	0,05	11,94
T11	AD5_15d	CLM	0,02	9,69

FAdj em g adj./g_{wb}

Analisando o pH das misturas e tendo em conta que a *E. coli* suporta um pH na gama entre os 4,4 e 10, conclui-se que o tratamento T2, T4, T5, T6, T8 e T9 permitem a eliminação da *E. coli*, facto que pode ser confirmado através da Figura 5.8.

De notar que a incorporação de 0,05 g CLM/g_{wb} na amostra AD5_15d (T10) conduz a pH 11,94 (Tabela 5.10), que apesar destas condições não permitirem a eliminação completa de *E. coli*, conduzem a uma redução na sua quantificação para um valor permitido por lei para aplicação de biossólidos em solo agrícola. Na Tabela IV.2 do Anexo IV, apresentam-se os valores de quantificação de *E. coli* para os tratamentos reportados na Tabela 5.10.

**Figura 5.8** – Quantificação de *E. coli* em biossólidos sujeitos a tratamento por adição de adjuvantes.

Os resultados tornam evidente que a adição de LM como adjuvante conduz a um aumento pouco significativo no pH da mistura comparativamente aos biossólidos sem qualquer adição (7,19 e 10,97% para biossólidos AD2 e AD4 respetivamente), Tabela 5.10 e IV.1 do Anexo IV.

5.Resultados e discussão

Assim, após a adição de LM às amostras AD2_0d e AD4_0d, verificou-se que não existiu redução relevante da contaminação inicial da amostra. O mesmo nível de incorporação não foi realizado na amostra AD5, uma vez que esta apresentava uma contaminação inicial ainda mais elevada, o que não conduziria a uma redução de *E. coli*. Santos et al. (2020) incorporaram 0,15 LM/g biossólido e verificaram que este adjuvante não provocava nenhuma alteração na quantificação de *E. coli*. Estes autores concluíram ainda que adição de adjuvantes que possibilitam o aumento do pH para a proximidade de 10 conduzem a uma redução na quantificação de *E. coli*, enquanto valores de pH mais elevados (≈ 12) permitem a eliminação total deste microrganismo. Estas conclusões são corroboradas pelos resultados obtidos neste estudo. Gantzer et al. (2001) estudaram a adição de adjuvantes cujas misturas apresentavam pH entre 11,5 e 12,4 que permitiram uma redução de <1 log na quantificação de *E. coli*.

5.7.2. Higienização através de tratamento térmico

De modo a avaliar o efeito da temperatura na quantificação de *E. coli*, as amostras AD4_15d e AD5_15d foram também sujeitas a tratamento térmico a várias temperaturas de operação (70, 100 e 130 °C), uma vez que apresentavam limites deste microrganismo superiores ao limite legal. Iniciaram-se os ensaios com a amostra AD4_15d, onde o tratamento térmico a 70 °C, como era expectável que não fosse tão eficaz como com as restantes temperaturas, foi avaliado até humidades finais de 30 e 50%. As secagens térmicas para as restantes temperaturas (100 e 130 °C) apenas foram realizadas até uma humidade final de 50%. Na amostra AD5_15d, apenas foi aplicado o tratamento térmico até uma humidade final de 50%, devido a logística laboratorial. Na Figura 5.9 apresenta-se a variação da quantificação deste microrganismo para os vários ensaios realizados. A linha horizontal a tracejado, representa o valor limite de *E. coli* para a valorização agronómica dos biossólidos. Na Tabela IV.3 do Anexo IV apresentam-se os valores absolutos de *E. coli* para os ensaios realizados.

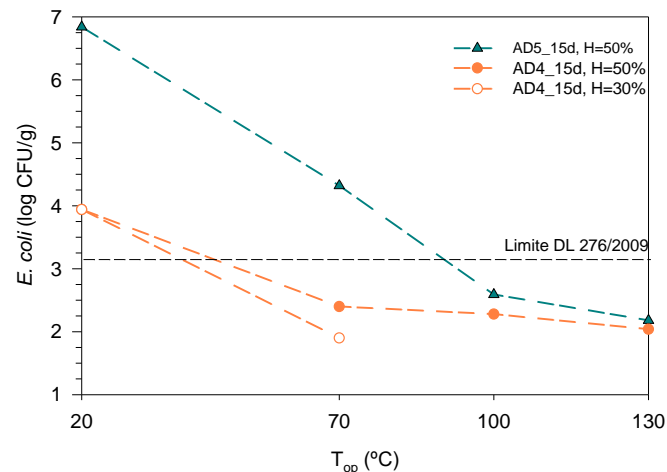


Figura 5.9 – Efeito do tratamento térmico na quantificação de *E. coli* para as amostras AD4_15d e AD5_15d.

A secagem das amostras a 70 °C até uma H=50%, evidencia que é possível reduzir a quantificação de *E. coli* até ao limite permitido por lei para valorização agrícola para a amostra AD4_15d. Resultado análogo foi também obtido por autores Santos et al. (2020) e Kjerstadius et al. (2013). Contrariamente, para a amostra AD5_15d, que apresentava uma quantificação inicial muito superior, já não foi possível cumprir o mesmo limite. Contudo, a amostra apenas foi sujeita ao processo de secagem durante 90 min, se o processo se prolongasse até uma humidade da amostra de 30%, poderia eventualmente, haver uma redução de *E. coli* para valores inferiores ao estipulado por lei. Para a amostra AD5_15d a secagem térmica a 100 e a 130°C já permitem que a quantificação de *E. coli* se encontre dentro do limite definido pelo Decreto-Lei n.º 276/2009, sendo apenas necessários cerca de 45 e 25 min, respetivamente. Santos et al. (2020) indicaram ser necessário efetuar um tratamento a 130 °C até H= 50% para atingir uma quantificação de *E. coli* < 3 log, mesmo para biossólidos com uma quantificação inicial deste microrganismo inferior à da amostra AD5_15d. Deve notar-se que o tratamento térmico não permitiu a redução total de *E. coli* a nenhuma temperatura testada. Contrariamente, Santos et al. (2020) partiram de uma quantificação inicial de *E. coli* superior aos biossólidos AD4_15d (4,00 log) e através do tratamento térmico a 70 °C até H=30%, eliminaram a *E. coli*, o que não se verificou para a amostra AD4_15d (Figura 5.9). Estes resultados demonstram que a higienização de biossólidos pode ser difícil de garantir por via térmica, devido à complexidade destas matrizes e à variabilidade da contaminação microbiológica inicial.

5.7.3. Higienização através da combinação de tratamento térmico e químico

A incorporação de 0,05 CLM/g_{wb} permitiu a eliminação total de *E. coli* na amostra AD4_15d (Figura 5.8 e Tabela IV.2 do Anexo IV). Neste caso, o tratamento térmico a 70 °C também se mostrou eficaz tanto para uma humidade de 30 como de 50% (Figura 5.9) no que diz respeito à redução de *E. coli* (< 3 log). No entanto, quando incorporada a mesma quantidade de CLM nos biossólidos AD5_15d, T10, a redução total de *E. coli* não se verificou. Sendo também para esta amostra ineficaz a secagem térmica a 70 °C até H=50%, T12. Assim, avaliou-se qual o efeito da temperatura (70 °C até H=50%) em simultâneo com a adição de CLM (0,05 CLM/g_{wb}) na quantificação de *E. coli*, T13. Na Figura 5.10 encontram-se resumidos os resultados obtidos para os diferentes tratamentos realizados à amostra AD5_15d. Desta forma, verifica-se que a adição de CLM (T10) é, para estes biossólidos, mais eficaz que o tratamento térmico a 70 °C até H=50% (T12). Pode concluir-se ainda que a junção de ambos os tratamentos, T13, (térmico e químico) permitiu a redução eficaz de *E. coli* (0 log).

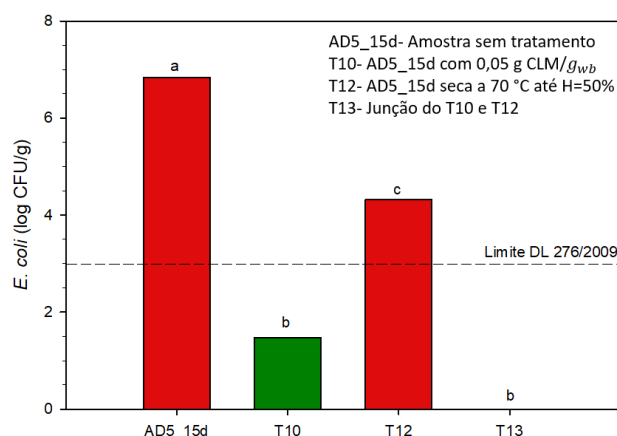


Figura 5.10 – Tratamentos de higienização através da incorporação de CLM (0,05 CLM/g_{wb}) e secagem térmica a 70° C (até H=50%) para a amostra AD5_15d.

Capítulo 6 - Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

6.1. Conclusões

O presente trabalho enquadra-se no âmbito do projeto de investigação *Dry2Value- Estudo e desenvolvimento de um sistema de secagem para valorização de lamas*, e teve como foco principal a avaliação da cinética de secagem de biossólidos com a incorporação de um resíduo industrial, lamas de cal (LM). O efeito de LM foi também avaliado na libertação de H₂S durante o processo de secagem, bem como na higienização de biossólidos, tendo em vista a sua valorização para fins agrícolas.

De acordo com as caracterizações físicas e químicas de biossólidos sem e com processamento através de digestão anaeróbia (UM e AD, respetivamente), verificou-se que a quantidade de matéria orgânica, azoto e fósforo tem interesse para aplicação agrícola. As LM, sendo um resíduo inorgânico fortemente alcalino e sem contaminação com metais pesados, foi testado para condicionar os biossólidos e atingir diversos objetivos neste estudo.

Relativamente aos ensaios de secagem, verificou-se que a humidade de partida e o tempo de recolha não exercem influência significativa nos parâmetros cinéticos. Contudo, a incorporação de LM (0.05-0.25 g LM/g_{wb}) conduz a melhorias na eficiência de secagem, relativamente ao processo sem qualquer adição de adjuvante. No entanto, observou-se que o valor máximo de taxa de secagem média (\overline{DR}) para as amostras AD e UM foi verificado para as incorporações de 0,25 e 0,15 g LM/g_{wb} respetivamente. A 2ª Lei de Fick e o modelo da camada fina de Henderson & Pabis demonstraram ser adequados para descrever matematicamente os períodos I e II das curvas de secagem ($R^2 > 0,994$ e $RMSE < 0,02$).

Procedeu-se ainda à otimização das condições de secagem, maximização da taxa de secagem (\overline{DR}) e minimização do tempo de secagem até uma humidade de 30% (t_s), com a um desenho de experiências (método de Taguchi). Através do tratamento de resultados com o *software JMP*, concluiu-se que apenas a temperatura de operação (T_{op}) e espessura da camada de biossólido exposta ao processo de secagem (L) apresentam relevância significativa para o sistema em estudo. Verificou-se ainda que os parâmetros cinéticos, \overline{DR} e D_{eff} , aumentam com a temperatura de operação (T_{op}) e, com a diminuição de L. Por sua vez, t_s , diminui com o aumento da T_{op} e, para uma mesma temperatura, aumenta com o aumento de L. As condições de secagem que permitem maximizar a \overline{DR} e minimizar o t_s são: $T_{op}=130$ °C, $L=2,5$ mm e 0,15 g LM/g_{wb}.

Através dos estudos de emissão de gases, verificou-se que na secagem a 100 °C, não foi emitido H₂S por parte da amostra UM. O mesmo também se verificou para a amostra AD, seca,

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

a 70 °C. Contrariamente, para os bio sólidos AD, concluiu-se que a libertação máxima de H₂S medida foi superior para 100 °C comparativamente com 120 °C. A libertação máxima obtida a 100°C para uma das amostras analisadas, foi de 168,27 µg H₂S/, ou seja, foi detetada uma concentração de 41 ppm aos 410 min. Em relação ao efeito da adição de adjuvantes LM e CLM na emissão de H₂S, os resultados mostraram-se inconclusivos.

A análise da contaminação microbiológica mostrou que apenas uma das amostras AD analisadas cumpria o limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 para *E. coli*. No entanto, não foi detetada a presença de *Salmonella* spp. em nenhuma das amostras analisadas. A higienização através de adjuvantes demonstrou que a adição de LM não conduz a uma redução efetiva de *E. coli*. Por sua vez, a adição de CLM (0,05, 0,15, 0,10 g CLM/g_{wb}) permitiu a eliminação de *E. coli*. Em particular, a incorporação de 0,05 g CLM/g_{wb} apenas se mostrou eficaz na redução efetiva de *E. coli* para uma das amostras. Em relação à aplicação de tratamento térmico, concluiu-se que, para a amostra com menor quantificação de *E. coli* (3,94 log CFU/g), foi possível a sua higienização a qualquer temperatura estudada (70, 100 e 130 °C) para valores inferiores ao estipulado pela legislação para aplicação em solo agrícola (<3 log CFU/g). Contrariamente, para a amostra mais contaminada (6,84 log CFU/g) foi necessário realizar uma secagem a 100 °C para que o mesmo objetivo fosse cumprido.

Perspetivas de trabalho futuro

Tendo em conta o interesse da valorização de bio sólidos em solo agrícola, nomeadamente por parte dos países da EU, importa complementar este estudo com trabalho futuro, designadamente de modo a:

- Estabelecer uma metodologia de forma a conhecer a duração dos períodos de secagem, em especial do período I, para uma correta aplicação dos modelos matemáticos;
- Avaliar a influência da incorporação de CLM na cinética de secagem de bio sólidos, uma vez que este adjuvante se revelou eficaz na etapa de higienização;
- Aprofundar os estudos relativos à análise da libertação de H₂S ao longo do tempo, para estabelecer relações de causa-efeito e mecanismos de libertação;
- Testar a influência de temperaturas mais elevadas na libertação de H₂S, necessitando para isso de alterar o esquema experimental utilizado neste estudo;
- Aprofundar os estudos de higienização para bio sólidos UM, bem como em amostras contaminadas com *Salmonella* spp., de forma a avaliar a eficácia de remoção deste microrganismo;
- Caracterizar microbiologicamente amostras aplicando as condições favoráveis de secagem (T_{op}=130°C e 0,15 g LM/g_{wb}).

Referências bibliográficas

- Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W., Tchobanoglous, G., Burton, F., Tsuchihashi, R. and Stensel, H., 2014. *Wastewater Engineering*, 5th ed., McGraw-Hill Education, New York
- Alvarenga, P., Farto, M., Mourinha, C., Palma, P., 2016. Beneficial use of dewatered and composted sewage sludge as soil amendments: behaviour of metals in soils and their uptake by plants. *Waste and Biomass Valorization*, 7, 1189–1201.
- Alvarenga, P., Mourinha, C., Farto, M., Santos, T., Palma, P., Sengo, J., Morais, M.C., Cunha-Queda, C., 2015. Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors, *Waste Management*, 40, 44–52.
- Alvarenga, P., Palma, P., Mourinha, C., Farto, M., Dôres, J., Patanita, M., Cunha-Queda, C., Natal-da-Luz, T., Renaud, M., Sousa, J.P., 2017. Recycling organic wastes to agricultural land as a way to improve its quality: A field study to evaluate benefits and risks, *Waste Management*, 61, 582-592
- Angelopoulos, P. M., Balomenos, E., Taxiarchou, M., 2016. Thin-Layer Modeling and Determination of Effective Moisture Diffusivity and Activation Energy for Drying of Red Mud from Filter Presses, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2, 344–352.
- APA, 2019. Relatório do Estado do Ambiente Portugal: Agencia Portuguesa do Ambiente.
- APA, 2013. Gestão de Lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas (2010-2013), Agência Portuguesa do Ambiente.
- Astals, S., Venegas, C., Peces, M., Jofre, J., Lucena, F., Mata-Alvarez, J., 2012. Balancing hygienization and anaerobic digestion of raw sewage sludge, *Water Research*, 46, 6218-6227.
- Azevedo, E. G. D., Alves, A. M., 2009. Engenharia de processos de separação, 1st ed., IST Press, Lisboa.
- Brands, D. and Alcamo, I., 2006. *Salmonella*, 1st ed., Chelsea House Publishers, Philadelphia, pp.13-16.
- Cai, Z. L., Ma, X. Q., Qing, X., Yu, Z. S., 2015. Drying kinetics and characteristics of sewage sludge/rice straw mixture, *Drying technology*, 33, 1500-1509.
- Canziani, R. e Spinosa, L., 2019. Sludge from wastewater treatment plants. Em: M. Prasad, P. Favas, M. Vithanage and S. Mohan, (Eds.), *Industrial and Municipal Sludge: Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery*, 1st ed., Elsevier Inc, pp.4.
- CDC, 2018. *CDC Yellow Book 2018: health information for international travel*. Oxford University Press.
- CELPA, 2018. Boletim estatístico: Indústria Papeleira Portuguesa, CELPA Associação da Indústria

Referências bibliográficas

Papeleira, 2018.

Chen, G., Lock Yue, P., Mujumdar, A. S., 2002. Sludge dewatering and drying, *Drying Technology*, 20, 883-916.

Cheremisinoff, N., Rosenfeld, P., 2010. Sources of air emissions from pulp and paper mills, Em: N. Cheremisinoff and P. Rosenfeld (Eds.), *Handbook of pollution prevention and cleaner production*, 1st ed., Elsevier Inc, pp.183-184.

Christodoulou, A., Stamatelatos, K., 2016. Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide, *Water Science and Technology*, 73, 453-462.

Ciešlik, B. M., Namieśnik, J., Konieczka, P., 2015. Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods, *Journal of Cleaner Production*, 90, 1–15.

Comissão Europeia, 2014. Decisão da Comissão de 18 de dezembro de 2014. Jornal Oficial da União Europeia, Volume 370, pp. 44-86.

Danish, M., Jing, H., Pin, Z., Ziyang, L., Pansheng, Q., 2016. A new drying kinetic model for sewage sludge drying in presence of CaO and NaClO, *Applied Thermal Engineering*, 106, 141-152.

Decreto-Lei n.º 276/2009, 2009. *Diário da República n.º 192/2009, Série I de 2009-10-02*, Lisboa: Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Deng, W. Y., Yan, J. H., Li, X. D., Wang, F., Zhu, X. W., Lu, S. Y., Cen, K. F., 2009. Emission characteristics of volatile compounds during sludges drying process, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 186–192.

Desmarchelier, P., Fegan, N., 2016. Pathogens in Milk: Escherichia coli. Em : *Reference Module in Food Science*. Elsevier

Estrada, I. B., Aller, A., Aller, F., Gómez, X., Morán, A., 2004. The survival of Escherichia coli, faecal coliforms and enterobacteriaceae in general in soil treated with sludge from wastewater treatment plants, *Bioresource technology*, 93, 191-198.

Estrada, I. B., Gomez, E., Aller, A., Moran, A., 2006. Microbial monitoring of the influence of the stabilization degree of sludge when applied to soil, *Bioresource technology*, 97, 1308-1315.

Favero, C., Pinheiro, O. S., da Costa, A. O. S., da Costa Junior, E. F., 2014. Aspectos gerais do processo de pré-branqueamento de celulose, *Enciclopédia Biosfera*, 10, 3696-3711.

Fernandes, R., Sempiterno, C., Branco, A. C., Lagartinho, A., 2014. Monitorização da aplicação de lamas de ETAR em solos delgados, *Revista de Ciências Agrárias*, 37, 221-231.

Figueiredo, R., Costa, J., Raimundo, A., 2015. Transmissão de calor: fundamentos e aplicações, 1st ed.,

Lidel, Lisboa.

Fytili, D., Zabaniotou, A., 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 12, 116-140.

Gantzer, C., Gaspard, P., Galvez, L., Huyard, A., Dumouthier, N., Schwartzbrod, J., 2001. Monitoring of bacterial and parasitological contamination during various treatment of sludge, *Water research*, 35, 3763-3770.

Geankoplis, C., 2003. *Transport Processes And Unit Operations*, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, pp.536-539.

Ghani, J. A., Choudhury, I. A., Hassan, H. H., 2004. Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters, *Journal of materials processing technology*, 145, 84-92.

Gherghel, A., Teodosiu, C., De Gisi, S., 2019. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy, *Journal of cleaner production*, 228, 244–263.

Gomes, L. A., Santos, A. F., Góis, J. C., Quina, M. J., 2020. Thermal dehydration of urban biosolids with green liquor dregs from pulp and paper mill, *Journal of Environmental Management*, 261, 109944.

Gomes, L. A., Santos, A. F., Lopes, R. J., Góis, J. C., Quina, M. J., 2019. Isothermal drying kinetics of sewage sludge using weathered coal fly ash as adjuvant for agronomic application, *Environmental Technology* (*in press*), doi.org/10.1080/09593330.2019.1700311

Graziani, C., Iosasso, C., Luzzi, I., Ricci, A., Scavia, G. and Pasquali, P., 2017. Salmonella. Em: C. Dood, T. Aldsworth, D. Cliver, H. Riemann and R. Stein (Eds.), *Foodborne Diseases*, 3rd ed., Academic Press, London, p.137.

Ismail, M. D., Ali, I., Hatt, S., Salzman, E. A., Cronenwett, A. W., Marrs, C. F., Rickard, A. H., Foxman, B., 2018. Association of Escherichia coli ST131 lineage with risk of urinary tract infection recurrence among young women. *Journal of global antimicrobial resistance*, 13, 81-84.

Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, Å., Singh, B. R., 2017. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development, *Environmental Research*, 156, 39–46.

Kelessidis, A., Stasinakis, A. S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries, *Waste management*, 32, 1186-1195.

Kemp, I. C., Fyhr, B. C., Laurent, S., Roques, M. A., Groenewold, C. E., Tsotsas, E., Sereno, A. A., Bonazzi, C. B., Bimbenet, J. J., e Kind, M., 2001. Methods for processing experimental drying kinetics data, *Drying Technology*, 19, 15–34.

Kjerstadius, H., la Cour Jansen, J., De Vrieze, J., Haghigatafshar, S., Davidsson, Å., 2013.

Referências bibliográficas

Hygienization of sludge through anaerobic digestion at 35, 55 and 60 °C, *Water science and technology*, 68, 2234-2239.

Kushkevych, I., Vítězová, M., Vítěz, T., & Bartoš, M., 2017. Production of biogas: relationship between methanogenic and sulfate-reducing microorganisms, *Open Life Sciences*, 12, 82-91.

Mowla, D., Tran, H. N., Allen, D. G., 2013. A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes, *Biomass and Bioenergy*, 58, 365-378.

Mtshali, J. S., Tiruneh, A. T., Fadiran, A. O., 2014. Characterization of sewage sludge generated from wastewater treatment plants in Swaziland in relation to agricultural uses. *Resources and Environment*, 4, 190-199.

Mujumdar, A. S., 2006. Handbook of Industrial Drying, 3rd ed., Tylor & Francis Group, LLC.

Oliveira, M., Serrano, I., Van Harten, S., Bessa, L. J., Bernardo, F., da Costa, P. M., 2016. Fecal contamination of wastewater treatment plants in Portugal, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14671–14675.

Pathak, A., Dastidar, M. G., Sreekrishnan, T. R., 2009. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: a review, *Journal of environmental management*, 90, 2343-2353.

Pilnáček, V., Innemanová, P., Šereš, M., Michalíková, K., Stránská, Š., Wimmerová, L., Cajthaml, T., 2019. Micropollutant biodegradation and the hygienization potential of biodrying as a pretreatment method prior to the application of sewage sludge in agriculture *Ecological engineering*, 127, 212-219.

Pires, J., 2013. *Modelação Semi-Empírica Da Secagem De Bacalhau Salgado Verde*. Mestre. Universidade de Aveiro.

PLoS Biology, 2005. A Novel Data-Mining Approach Systematically Links Genes to Traits., 2005. *PLoS Biology*, 3, e166.

Pourcher, A. M., Françoise, P. B., Virginie, F., Agnieszka, G., Vasilica, S., Gérard, M., 2007. Survival of faecal indicators and enteroviruses in soil after land-spreading of municipal sewage sludge, *Applied Soil Ecology*, 35, 473-479.

Qin, J., Cui, C., Cui, X., Hussain, A., Yang, C., Yang, S., 2015. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature, *Ceramics International*, 41, 5648–5655.

Quina, M. J., Pinheiro, C. T. 2020. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications, *Applied Sciences*, 10, 2317.

Reiffenstein, R. J., Hulbert, W. C., Roth, S. H., 1992. Toxicology of hydrogen sulfide, *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 32, 109–134.

- Romdhana, M. H., Lecomte, D., Ladevie, B., Sablayrolles, C., 2009. Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge, *Process Safety and Environmental Protection*, 87, 377-386.
- Santos, A., P Santos, C., M Matos, A., Cardoso, O., J Quina, M., 2020. Effect of Thermal Drying and Chemical Treatments with Wastes on Microbiological Contamination Indicators in Sewage Sludge, *Microorganisms*, 8, 376.
- Sharma, B., Sarkar, A., Singh, P., Singh, R. P., 2017. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown, *Waste Management*, 64, 117-132.
- Simões, C., Rosmaninho, I., Henriques, A. G., 2008. Guia para a Avaliação de Impacte Ambiental de Estações de Tratamento de Águas Residuais, *Agência Portuguesa do Ambiente, Instituto regulador de Águas e Resíduos. Lisboa.*
- Soares, M., 2015. Eggshell valorisation by co-composting process for environmental applications. Doutor. Universidade de Coimbra
- Srikiatden, J., Roberts, J. S., 2007. Moisture transfer in solid food materials: A review of mechanisms, models, and measurements, *International Journal of Food Properties*, 10, 739–777.
- Sun, R., Li, Y., Liu, C., Xie, X., Lu, C., 2013. Utilization of lime mud from paper mill as CO₂ sorbent in calcium looping process, *Chemical engineering journal*, 221, 124-132.
- Sussman, M., 1997. *Escherichia coli: mechanisms of virulence*. Cambridge University Press, pp.4
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H., 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th Ed., McGraw-Hill companies, Inc.
- The Navigator Company, 2019. Relatório dos primeiros 9 meses, 2019: The Navigator Company.
- Torri, S. I., Correa, R. S., Renella, G., 2017. Biosolid application to agricultural land—A contribution to global phosphorus recycle: A review. *Pedosphere*, 27, 1-16.
- Tran, H., Vakkilainen, E. K., 2008. The kraft chemical recovery process, *Tappi Kraft Pulping Short Course*, 1-8.
- US EPA, 2003. Environmental Regulations and Technology: control of pathogens and vector attraction in sewage sludge, Cincinnati OH: United States Environmental Protection Agency.
- Vaxelaire, J., Cézac, P., 2004. Moisture distribution in activated sludges: A review, *Water Research*, 38, 2215–2230.
- Vega, E., Monclús, H., Gonzalez-Olmos, R., Martin, M. J., 2015. Optimizing chemical conditioning for odour removal of undigested sewage sludge in drying processes, *Journal of environmental*

Referências bibliográficas

management, 150, 111-119.

Weng, H., Dai, Z., Ji, Z., Gao, C., Liu, C., 2015. Release and control of hydrogen sulfide during sludge thermal drying, *Journal of Hazardous Materials*, 296, 61–67.

Wu, M., Wang, Z., Zhou, J., Niu, M., Jiang, X., Lv, Y., Xiao, Q., Li, G., Wang, Y., 2018. Release characteristics and control of hydrogen sulfide during thermal drying of municipal wastewater sludge, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, 946–954.

Yan, L., Ye, J., Zhang, P., Xu, D., Wu, Y., Liu, J., Zhang, H., Fang, W., Wang, B., Zeng, G., 2018. Hydrogen sulfide formation control and microbial competition in batch anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater sludge: Effect of initial sludge pH, *Bioresource Technology*, 259, 67–74.

Zhang, J., Zheng, P., Wang, Q., 2015. Lime mud from papermaking process as a potential ameliorant for pollutants at ambient conditions: A review, *Journal of Cleaner Production*, 103, 828–836.

Zhang, L., De Schryver, P., De Gussemé, B., De Muynck, W., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review, *Water Research*, 42, 1-12.

Zhang, Xiaochun, Kang, H., Zhang, Q., Hao, X., Han, X., Zhang, W., Jiao, T., 2019. The porous structure effects of skeleton builders in sustainable sludge dewatering process, *Journal of Environmental Management*, 230, 14–20.

Zhang, X., Chen, M., Huang, Y., 2017. Isothermal drying kinetics of municipal sewage sludge coupled with additives and freeze–thaw pretreatment, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128, 1195-1205.

Zhang, X. Y., Chen, M. Q., Huang, Y. W., Xue, F., 2016. Isothermal hot air-drying behavior of municipal sewage sludge briquettes coupled with lignite additive, *Fuel*, 171, 108-115.

Zhou, J., Zhang, R., Wang, X., Chen, S., Luo, A., Niu, D., Chai, X., Zhao, Y., 2017. NaHCO₃-enhanced sewage sludge thin-layer drying drying characteristics and kinetics, *Drying Technology*, 35, 1276-1287.

Anexos

Anexo I. Materiais e métodos para a quantificação de *Escherichia coli* e identificação de *Salmonella*. Spp

I.1. Quantificação de *Escherichia coli*

Inicialmente, foi preparado o meio de cultura TBX diluindo 36,6 g de meio desidratado em 1 L de água e transferindo cerca de 15 mL por diferentes tubos de ensaio. Os tubos, contendo o meio, foram esterilizados em autoclave a 121 °C e 1 atm durante cerca de 15 min. Seguidamente, os tubos foram colocados num banho (*GFL 1083*) a 54 °C até à sua utilização. Para preparar a solução de tripton-sal, adicionou-se 15 g do respetivo meio desidratado em 1 L de água destilada. De seguida, pipetou-se para cada amostra 90 mL da solução para um *Erlenmeyer* e 9 mL para cada tubo de ensaio (o número de tubos variou de acordo com as diluições efetuadas). Os *Erlenmeyers* e os tubos de ensaio foram esterilizados a 121 °C na autoclave durante 15 min. As amostras de biossólidos foram analisadas em diluições diferentes: suspensão-mãe (10^{-1}) e diluições de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} . Para cada amostra, preparou-se a suspensão-mãe pesando-se 10 g (balança *PioneerTM OHAUS*) de biossólidos em sacos *Stomacher* estéreis (Figura I.1 (a)). Posteriormente, adicionou-se 90 mL da solução de tripton-sal do *Erlenmeyer* e agitou-se a mistura no *Stomacher Lab Blender 400* durante 30 s (Figura I.1 (b)). De seguida a mistura foi reintroduzida no *Erlenmeyer* (Figura I.1 (c)).

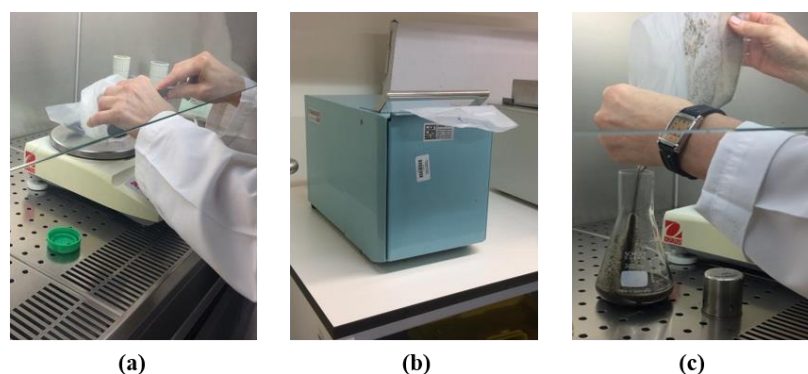


Figura I.1 - Preparação da suspensão-mãe para quantificação da *Escherichia coli*: (a) pesagem; (b) homogeneização; (c) transferência da mistura para o Erlenmeyer.

As diluições decimais sucessivas (10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5}) para cada amostra foram obtidos através da suspensão-mãe (10^{-1}) (Figura I.2).

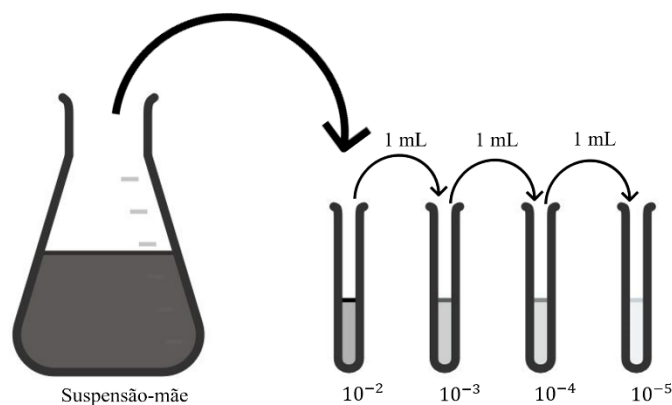


Figura I.2 - Esquema das diluições decimais.

Por fim, a suspensão-mãe e as diluições decimais foram inoculadas no meio de cultura TBX. A inoculação é realizada por incorporação em placas de Petri estéreis. De forma a homogeneizar as diluições decimais e o meio de cultura foram realizados sobre a superfície da bancada movimentos em forma de oito, oito vezes. Foram realizados duplicados das amostras para todas as diluições. As placas de Petri permaneceram 24 h numa estufa a 44°C. O procedimento descrito realizou-se numa câmara de fluxo laminar de modo a garantir condições assépticas. Após 24 h as placas de Petri foram retiradas da estufa e procedeu-se à contagem das colónias. Na contagem de colónias apenas as placas de Petri que apresentem 30-300 colónias são consideradas válidas. A contagem de colónias é possível devido ao aparecimento de colónias azuis características da *E. coli*.

I.2. Presença/Ausência de *Salmonella* spp.

Como já referido no subcapítulo 4.5., as várias etapas de identificação de presença/ausência de *Salmonella* spp. necessita de diferentes reagentes/meios. Na Tabela I.1 apresenta-se o modo de preparação para cada reagente/meio usado ao longo deste estudo.

Tabela I.1 - Preparação dos meios para identificação da presença/ausência de *Salmonella* spp.

Reagentes/meios	Massa de meio desidratado ^a	Esterilização
Água peptonada tamponada	20	Autoclave a 121 °C durante 15 min
MKTTn	89,53	-
RSV	26,6	Autoclave a 115 °C durante 15 min
Hektoen	76	-
XLD	54	-

^a ((g/L de água destilada)

Numa primeira fase procede-se à preparação de água peptonada tamponada. Após a sua preparação, 450 mL do meio é transferido para *Erlenmeyers*, seguindo para a autoclave para serem esterilizados conforme descrito na Tabela I.1. Para cada amostra, pesam-se 50 g de biossólidos em sacos *Stomacher* estéreis. A água peptonada (450 mL) é adicionada aos biossólidos e homogeneizada no *Stomacher*. A mistura foi novamente transferida para o *Erlenmeyer* e incubada durante 24 h na estufa a 37 °C. De seguida, prepararam-se os caldos MKTTn e RSV. O caldo MKTTn consiste, numa primeira fase, em dissolver o meio desidratado em 1 L de água destilada. Posto isto, adiciona-se asepticamente 20 mL de uma solução de 20 g de iodo e 25 g de iodeto de potássio em 100 mL de água destilada, sendo transferidos 10 mL para cada *Erlenmeyer*. O caldo RSV, consiste em dissolver o meio desidratado em 1 L de água destilada, sendo distribuídos 10mL por cada *Erlenmeyer*, que são esterilizados conforme a Tabela I.1. Em condições asséticas, usando o bico de Bunsen, procedeu-se ao enriquecimento seletivo. De cada amostra pipetou-se 1 mL da cultura obtida na etapa anterior e adicionou-se ao *Erlenmeyer* contendo 10 mL de caldo MKTTn. Da mesma forma adicionou-se 0,1 mL de cultura obtida anteriormente ao *Erlenmeyer* contendo 10 mL de caldo RSV. As culturas em MKTTn e RSV foram incubadas numa estufa a 37 °C durante 24 h.

De seguida preparam-se os meios Hektoen, de tonalidade verde, e o meio XLD, de tonalidade alaranjada. O meio Hektoen consiste em dissolver 76 g em 1 L de água, e ferver até obter uma solução. De seguida, deixa-se arrefecer nas placas de Petri. O meio XLD consiste em dissolver 54 g em 1L de água destilada, ferver até se dissolver e deixar arrefecer nas placas de Petri. Após a incubação procedeu-se à repicagem das culturas obtidas nos dois caldos de enriquecimento para os meios sólidos, Hektoen e XLD. A inoculação foi realizada segundo a técnica de esgotamento do produto por extensão à superfície do meio sólido, com o objetivo de obter colónias isoladas (Figura I.3). Cada caldo foi inoculado nos dois meios sólidos, sendo estes incubados a 37 °C durante 24 h.

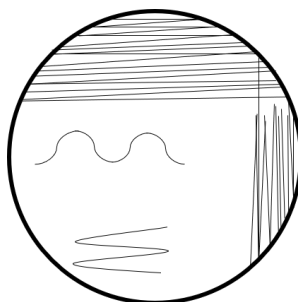


Figura I.3 - Esquematização da técnica de esgotamento do produto por extensão à superfície do meio sólido.

Terminado o período de incubação, as placas de Petri foram examinadas, de forma a identificar a selecionar as colónias típicas de *Salmonella* spp.. A identificação deste microrganismo é possível através da aparência das colónias. Em ambos os meios, a *Salmonella* spp. é considerada como presente quando a colónia apresenta uma aparência incolor e de centro negro. Nesta análise não foi possível identificar a presença de *Salmonella* spp. em nenhuma amostra, e como tal, o estudo deste microrganismo não prosseguiu para a etapa de confirmação bioquímica que permitiria a identificação das culturas puras.

Anexo II. Estudos da cinética de secagem e da retração da amostra

Na Figura II.1 apresentam-se os perfis de humidade (H) ao longo do tempo para as amostras AD e UM.

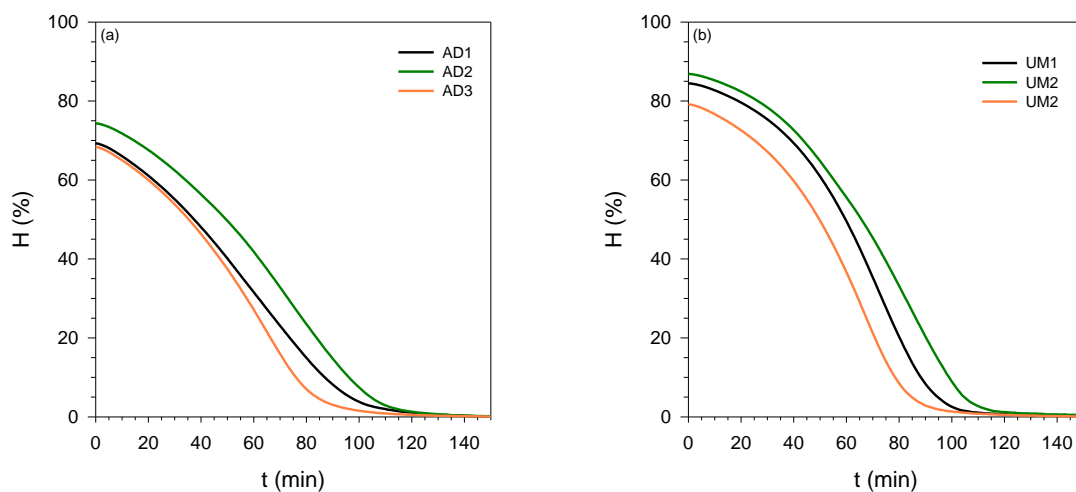


Figura II.1- Perfis de humidade (H) ao longo do tempo, a 100 °C, para as amostras: (a) AD e (b) UM.

Na Figura II.2 apresentam-se os perfis de humidade (H) para as diferentes frações de incorporação de LM (FAdj) estudadas em biossólidos AD2 e UM3, sendo que a FAdj se encontra em $\text{g adj.}/\text{g}_{\text{wb}}$.

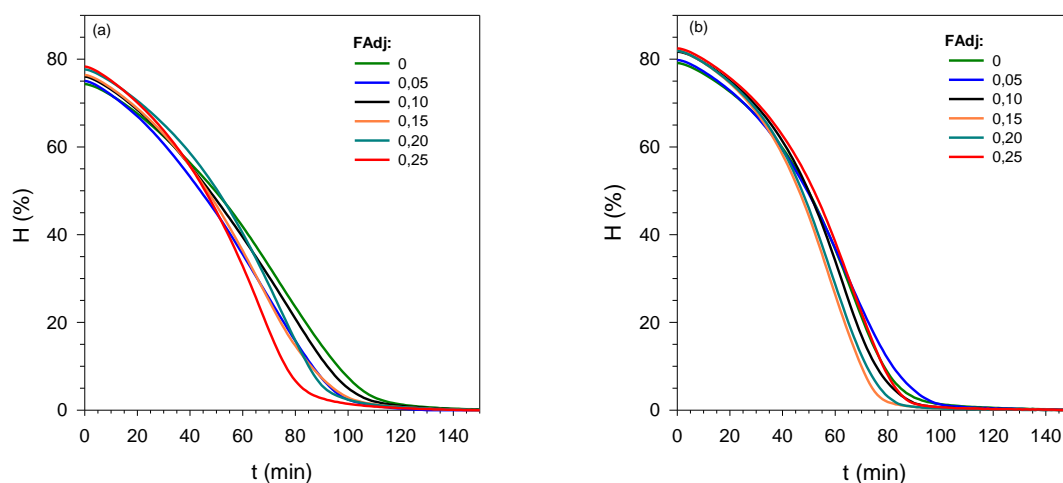


Figura II.2- Perfis de humidade (H) ao longo do tempo, a 100 °C, para as diferentes incorporações de LM: (a) AD2 e (b) UM3.

Na Tabela II.1, apresentam-se os parâmetros obtidos para o período II através do modelo da camada fina de Henderson & Pabis (Equação 2.15).

Tabela II.1- Parâmetros obtidos para o modelo da camada fina de Henderson & Pabis para o período II da curva de secagem.

FAdj	AD2				UM3			
	k (min ⁻¹)	a	R ²	RMSE	k (min ⁻¹)	a	R ²	RMSE
0	4,76·10 ⁻²	4,36	0,995	0,01	6,75·10 ⁻²	7,92	0,995	0,01
0,05	5,11·10 ⁻²	3,68	0,994	0,01	6,02·10 ⁻²	5,02	0,996	0,01
0,10	4,63·10 ⁻²	3,14	0,994	0,01	7,19·10 ⁻²	7,89	0,996	0,01
0,15	5,40·10 ⁻²	4,20	0,996	0,01	7,59·10 ⁻²	7,14	0,995	0,01
0,20	5,70·10 ⁻²	5,54	0,994	0,01	7,45·10 ⁻²	7,29	0,996	0,01
0,25	6,36·10 ⁻²	5,47	0,994	0,01	6,62·10 ⁻²	6,28	0,994	0,01

FAdj em g LM/g_{wb}.

Na Tabela II.2 apresentam-se os valores médios para o comprimento (L) e diâmetro (D) de 4 cilindros submetidos ao processo secagem, bem como o respectivo desvio padrão (SD). As dimensões do D após a secagem foram obtidas através de três medições em cada cilindro (extremidades e centro da amostra). Para avaliar o processo de retração utilizaram-se amostras com L_{inicial} de 60 mm e D_{inicial} de 8 mm, sem e com a incorporação do adjuvante lamas de cal (LM).

Tabela II.2- Valores médios para o comprimento (L) e diâmetro (D) dos cilindros após o processo de secagem e respectivo desvio padrão (SD).

FAdj	AD2				UM3			
	L _{médio} (mm)	SD _L	D _{médio} (mm)	SD _D	L _{médio} (mm)	SD _L	D _{médio} (mm)	SD _D
0	47,0	0,71	5,7	0,46	44,5	1,12	5	0
0,25	51,0	1,22	6,4	0,41	48,3	2,17	6,4	0,52

FAdj em g LM/g_{wb}; SD- *Standard deviation* (desvio padrão).

Na Figura II.3 apresentam-se os perfis de temperatura no interior da amostra utilizados para o desenho de 9 experiências previstas no DoE. Para cada ensaio foram utilizados 5 sensores (n=5). A linha vermelha a tracejado indica o início e o fim do período I. A seleção do tempo de duração deste período realizou-se por análise visual dos gráficos e cálculo da derivada da temperatura em ordem ao tempo.

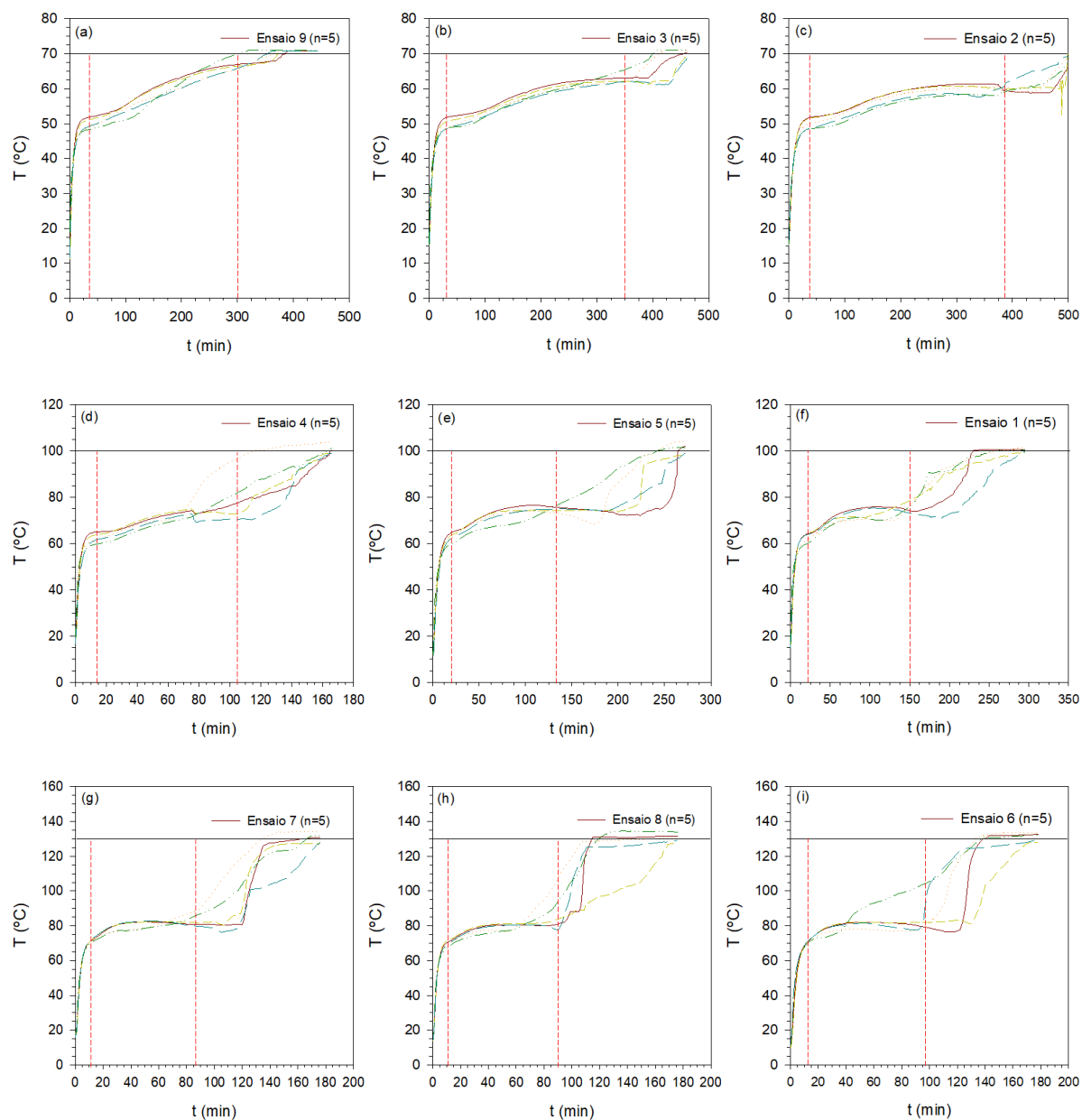


Figura II.3- Perfis de temperatura no interior da amostra para os 9 ensaios realizados nas seguintes condições: (a) $T_{op}= 70$, $L=2,5$ mm e $FAdj=0$; (b) $T_{op}= 70$, $L=5$ mm e $FAdj=0,075$; (c) $T_{op}= 70$, $L=7,5$ mm e $FAdj=0,15$; (d) $T_{op}= 100$, $L=2,5$ mm e $FAdj=0,15$; (e) $T_{op}= 100$, $L=5$ mm e $FAdj=0$; (f) $T_{op}= 100$, $L=7,5$ mm e $FAdj=0,075$; (g) $T_{op}= 130$, $L=2,5$ mm e $FAdj=0,075$; (h) $T_{op}= 130$, $L=5$ mm e $FAdj=0,15$; (i) $T_{op}= 130$, $L=7,5$ mm e $FAdj=0$;

Através dos perfis de temperatura foi possível conhecer o tempo de duração do período I (t_I) para os 9 ensaios realizados.

Tabela II.3- Duração do período I (t_i) para os vários ensaios previstos no DoE.

Ensaio	T_{op} (°C)	L (mm)	FAdj	t_i (min)	t_f (min)	t_i (min)
E1	100	7,5	0,075	21	150	129
E2	70	7,5	0,15	39	380	341
E3	70	5,0	0,075	34	350	316
E4	100	2,5	0,15	14	105	91
E5	100	5,0	0,0	19	135	116
E6	130	7,5	0,0	13	97	84
E7	130	2,5	7,5	11	88	77
E8	130	5,0	0,15	12	91	79
E9	70	2,5	0,0	30	300	270

FAdj em g LM/g_{wb}; t_f - tempo de duração do período I.

Na Tabela II.4 indicam-se os parâmetros obtidos através do ajuste do modelo da 2ª Lei de Fick aos dados experimentais para o período I.

Tabela II.4- Parâmetros obtidos com a 2ª Lei de Fick para o período I da curva de secagem.

Ensaio	D_{eff} (m ² /min)	R ²	RMSE
E1	$9,02 \cdot 10^{-8}$	0,999	0,01
E2	$4,57 \cdot 10^{-8}$	0,997	0,02
E3	$5,36 \cdot 10^{-8}$	0,998	0,01
E4	$1,71 \cdot 10^{-7}$	0,994	0,02
E5	$1,20 \cdot 10^{-7}$	0,997	0,02
E6	$1,80 \cdot 10^{-7}$	0,996	0,02
E7	$4,94 \cdot 10^{-7}$	0,985	0,04
E8	$1,81 \cdot 10^{-7}$	0,995	0,02
E9	$6,40 \cdot 10^{-8}$	0,998	0,02

Na Figura II.4 apresentam-se os perfis de temperatura no interior da amostra para o ensaio realizado nas condições favoráveis de secagem ($T_{op}=130^{\circ}\text{C}$, $L=2,5$ mm e $FAdj=0,15$). Neste ensaio, apenas foram usados 3 sensores ($n=3$) devido a falhas no registo de 2 termopares. A seleção do período I foi realizada usando a mesma metodologia aplicada aos perfis apresentados na Figura II.3. Neste caso, o período I iniciou-se aos 10 min e terminou ao fim de 75 minutos ($t_f=85$ min).

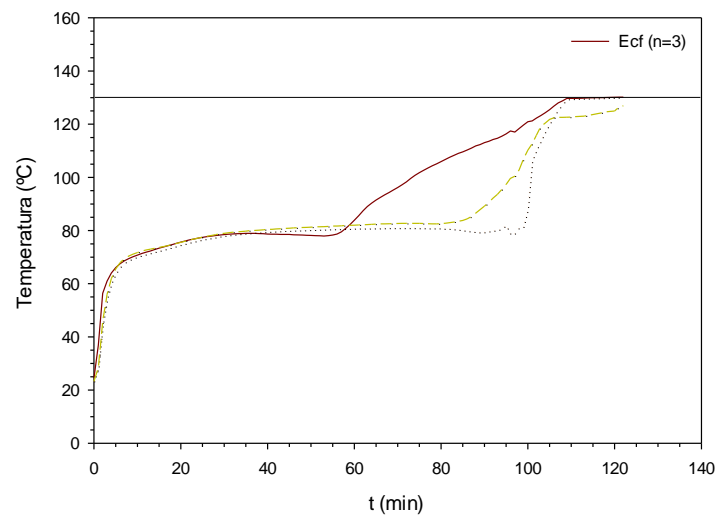


Figura II.4- Perfis de temperatura no interior da amostra, seca mediante as condições favoráveis de secagem ($T_{op}=130^{\circ}\text{C}$, $L=2,5$ mm e $FAdj=0,15$).

Anexo III. Estudos da libertação de H₂S durante o processo de secagem

Na Tabela III.1 apresentam-se os valores obtidos para a libertação de H₂S para a amostra AD2, seca a diferentes temperaturas (70, 100 e 120 °C). A amostra UM2 apenas foi seca a 100°C. A quantidade total de H₂S libertada foi calculada através da regra dos trapézios, com base nos resultados da Figura 5.5.

Tabela III.1- Libertação de H₂S para a amostra AD2, seca a várias T_{op} (70, 100 e 120 °C) e UM2 seca a 100°C.

Amostra	nº de ensaios	T _{op} (°C)	Nº da réplica	Libertação total de H ₂ S (µg H ₂ S/g bio sólido)	SD (µg H ₂ S/g bio sólido)	Libertação máx. (µg H ₂ S/g bio sólido)	t _e (min)
AD2	1	70	-	0	-	-	-
	3	100	1	15497	-	70,37	370
			2	20665	2111	144,1	400
			3	17937	-	168,3	410
	2	120	1	20292	507	94,59	270
			2	19279	-	163,6	380
UM2	2	100	1	0	-	-	-
			2	0	-	-	-

t_e- Período de emissão máxima de H₂S; SD- *Standard deviation* (desvio padrão).

Na Tabela III.2 apresentam-se os valores obtidos para a libertação de H₂S nas amostras AD2 e AD4 com a incorporação de lamas de cal (LM) e lama calcinada (CLM). Os valores obtidos para a amostra AD2 sem incorporação de adjuvante indicam-se na Tabela III.1.

Tabela III.2- Libertação de H₂S, a 100°C, das amostras AD2 e AD4 com a incorporação de lamas de cal (LM) e lama de cal calcinada (CLM).

Amostra	Adj.	FAdj	nº de ensaios	Nº da réplica	Libertação total de H ₂ S (µg H ₂ S/g bio sólido)	SD (µg H ₂ S/g bio sólido)	Libertação máx. (µg H ₂ S/g bio sólido)	t _e (min)
AD2	LM	0,15	2	1	4333,3	513,17	21,02	420
				2	3607,6	-	16,82	420
	CLM	0,15	2	1	1150,2	292,29	6,00	300
				2	1734,7	-	7,21	180
AD4	-	-	3	1	8722,7	4313,36	67,27	420
				2	12009,0	-	62,76	330
				3	19062,0	-	82,58	330
	LM	0,15	2	1	6324,3	3071,57	54,65	420
				2	12467,5	-	73,17	430
	CLM	0,15	2	1	14031,0	2583,58	74,87	440
				2	8863,9	-	44,24	260

FAdj em g adj./g_{wb}; SD - *Standard deviation* (desvio padrão); t_e- Período de emissão máxima de H₂S.

Na Tabela III.3 apresentam-se os valores de pH e do teor de enxofre (%) para as amostras AD2 e AD4 e para as misturas destes bio sólidos com as respectivas quantidades de adjuvante (LM e CLM).

Tabela III.3- Valores de pH e S (%) para as amostras de bio sólidos e misturas com adjuvante (LM e CLM).

Amostra	Adj.	FAdj	pH	S(%)
AD2	-	-	6,40	1,50
	LM	0,15	6,86	0,91
	CLM	0,15	12,12	0,89
AD4	-	-	6,11	2,85
	LM	0,15	6,78	1,34
	CLM	0,15	12,14	1,16

FAdj em g adj./g_{wb}.

Anexo IV. Caracterização microbiológica e higienização de biossólidos

Na Tabela IV.1 apresentam-se algumas características relevantes para as amostras em estudo (AD2, AD4 e AD5) e respetiva quantificação de *E. coli*.

Tabela IV.1- Características e quantificação de *E. coli* das amostras em estudo.

Amostra	$\Delta t_{r,A}(d)$	pH	<i>E. coli</i> (log CFU/g)
AD2_0d	≈ 270	6,40	2,08
AD4_0d	15	6,11	3,56
AD4_15d	30	6,11	3,94
AD5_0d	1	6,24	7,20
AD5_15d	15	6,24	6,84

$\Delta t_{r,A}$ - Intervalo de tempo entre a recolha da amostra e a sua análise.

Na Tabela IV.2 apresenta-se a quantificação de *E. coli* para as diferentes misturas de biossólidos com incorporação de diferentes quantidades de lama de cal (LM) e lama de cal calcinada (CLM) nas amostras AD2, AD4 e AD5.

Tabela IV.2- Quantificação de *E. coli* para as diferentes misturas de biossólido com diferentes quantidades de LM e CLM.

Tratamento	Amostra	Adj.	FAdj	<i>E. coli</i> (log CFU/g)
T1	AD2_0d	LM	0,15	1,93
T2	AD2_0d	CLM	0,15	0
T3	AD4_0d	LM	0,15	3,89
T4	AD4_0d	CLM	0,15	0
T5	AD4_15d	CLM	0,10	0
T6	AD4_15d	CLM	0,05	0
T7	AD4_15d	CLM	0,02	2,40
T8	AD5_15d	CLM	0,15	0
T9	AD5_15d	CLM	0,10	0
T10	AD5_15d	CLM	0,05	1,48
T11	AD5_15d	CLM	0,02	2,89

FAdj em g adj./g_{wb}.

Na Tabela IV.3 indicam-se os valores para a quantificação de *E. coli* após aplicação de tratamento térmico (70, 100 e 130 °C) para as amostras AD4_15d e AD5_15d.

Tabela IV.3- Quantificação de *E. coli* para os ensaios realizados com tratamento térmico (70,100 e 130 °C).

Amostra	H (%)	T_{op}(°C)	<i>E. coli</i> (log CFU/g)
AD4_15d	30	70	1,90
		50	2,40
		100	2,27
		130	2,04
AD5_15d	30	70	4,32
		100	2,59
		130	2,18