



**Diana Pinho  
de Oliveira**

**Valorização de resíduos provenientes da atividade  
no setor avícola: aplicação do processo de  
compostagem**





**Diana Pinho  
de Oliveira**

**Valorização de resíduos provenientes da atividade  
no setor avícola: aplicação do processo de  
compostagem**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro



## **o júri**

presidente

**Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela**  
Professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

**Professora Doutora Etelvina Maria de Almeida Paula Figueira**  
Professora auxiliar do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro  
(Arguente)

**Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes**  
Professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro  
(Orientadora)



## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, um enorme agradecimento à minha orientadora, Prof. Doutora Ana Paula Gomes, por toda a orientação, apoio, simpatia e palavras encorajadoras nos momentos em que nada parece correr bem.

À empresa do setor avícola e ao Jorge Assis pela disponibilização dos materiais e de informações essenciais à realização deste trabalho.

Não podendo ainda esquecer a ajuda da Eng.<sup>a</sup> Manuela Marques e da D. Isabel de Paula, bem como os esclarecimentos a nível técnico da Dra. Diana Patoilo. Deixo ainda uma palavra de agradecimento ao João Peres por toda a ajuda e partilha de conhecimentos.

A todos os amigos que de alguma forma estiveram presentes e que fazem perceber a importância da amizade nos diferentes momentos da vida. Um obrigada especial à Inês, por mesmo longe conseguir estar sempre por perto; à Nadine, pelo apoio emocional imprescindível que fez com que esta dissertação fosse possível; à Mélody por todo o carinho demonstrado; à Elsa por ser a companheira de laboratório sempre alegre e com uma enorme vontade de ajudar.

Ao Gonçalo pela paciência, pela compreensão, pelos sorrisos, pela amizade e pelo toque de felicidade na minha vida.

Por fim, mas nunca menos importante, Aos meus pais, por todo o sacrifício para me fazerem chegar aqui, com um agradecimento tão especial que não cabe nesta página, à minha mãe, pelo apoio e amor incondicional que sempre demonstrou.

A todos, um grande... Obrigada!





## palavras-chave

Resíduos avícolas, valorização orgânica, compostagem.

## resumo

O setor avícola, como setor em constante crescimento está associado à produção de elevadas quantidades de resíduos sólidos orgânicos. A crescente taxa de produção de resíduos avícolas leva à necessidade de lhes dar um destino adequado podendo a valorização orgânica, nomeadamente a compostagem, ser uma opção.

O presente estudo pretende dar um contributo para o projeto de uma unidade de compostagem numa empresa portuguesa do setor, com valorização dos resíduos produzidos pela mesma, avaliando o potencial de aplicação desta operação de tratamento de resíduos e a qualidade do produto final.

Como primeiro passo foi realizada uma caracterização dos resíduos a utilizar de forma a perceber a sua possível influência no processo de degradação. Os ensaios de compostagem foram realizados à escala laboratorial, numa gama de temperatura de 50 a 55°C, utilizando como substrato base uma mistura dos resíduos avícolas, de acordo com os seus quantitativos de produção. Vários potenciais agentes estruturantes foram também testados, como adição ao substrato. A monitorização do processo foi feita com base em análises das fases gasosa (gases de exaustão), sólida (substrato em decomposição) e líquida (lixiviado). A avaliação do processo foi ainda complementada com a caracterização dos produtos finais obtidos, os quais foram ainda sujeitos a testes de fitotoxicidade.

Foram observados graus de conversão de matéria orgânica relativamente altos (40-50%), comprovando a aplicabilidade desta operação de tratamento de resíduos. Embora a diferença entre ensaios tenha sido pouco notória, a utilização de uma combinação de cama de aviário e mato destroçado e compostado aparenta ser ligeiramente mais eficiente, enquanto a utilização de casca de eucalipto produziu os piores resultados. Perdas de humidade e de azoto foram as duas situações mais críticas observadas para os vários ensaios, tendo influência tanto sobre o processo como sobre o produto final.

Os compostos obtidos revelam baixa qualidade, exibindo valores elevados de pH e condutividade elétrica e elevadas concentrações de metais pesados, tais como cobre e zinco. Supõe-se que as características adversas verificadas estejam associadas à aplicação de quantidades demasiado elevadas de cinza nos substratos, levando à necessidade de redução deste material; estudos adicionais seriam necessários a fim de avaliar as possibilidades de ajuste das quantidades a utilizar, dos diferentes materiais, com o intuito de produzir um produto final com qualidade, respeitando os requisitos legais.



**keywords**

Poultry waste, organic recovery, composting.

**abstract**

The poultry meat sector, as an ever growing sector, is associated with the production of high amounts of solid organic waste. The increasing poultry waste production rate supports the need for an appropriate disposal where organic recovery, namely composting, might be an option.

This study intends to contribute to a composting unit project aimed at the recovery of produced waste in a Portuguese company of the poultry sector, by evaluating the applicability of this waste treatment operation and the quality of the end product.

As a first step a characterization of the used materials was carried out as a way to understand their possible influence in the process. The composting tests were held in a laboratory-scale system, in a temperature range of 50 to 55°C, using as a substrate a mixture of the different poultry waste materials, according to their production rate. Several potential bulking agents were also tested, as an addition to the substrate. The monitoring of the composting experiments was performed through analysis of the gaseous phase (exhaust gases), solid phase (decomposing substrate) and liquid phase (leachate). The evaluation of the process was further complemented with a characterization of the obtained products which were also subject to phytotoxicity testing.

Relatively high decomposition rates were observed during the composting experiments (40-50%), attesting the applicability of this waste treatment operation. Although the differences between tests were not very noticeable, the use of a combination of poultry litter and composted and shattered forest biomass appears to be slightly more efficient, whereas the use of eucalyptus bark produced the worst results. Moisture and nitrogen losses were two of the most critical situations observed during the performed tests, influencing both the process and the final product.

The obtained composts show very low quality, having high pH and electrical conductivity values and high concentrations of heavy metals such as zinc and copper. These adverse features are assumed to be associated with the high amount of ash used in the substrates leading to the need of reducing the use of this waste; further studies would be necessary to assess the adjustment possibilities of the amounts of used waste, as a way of producing a good final product that meets the legal requirements.



# Índice

Índice de figuras.....	v
Índice de tabelas.....	vii
Nomenclatura.....	ix
Abreviaturas.....	x
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Motivações e objetivos.....	3
1.3. Estrutura da dissertação.....	3
Capítulo 2. Setor avícola.....	5
2.1. Atividades.....	6
2.2. Resíduos, não resíduos e subprodutos.....	7
2.2.1. Estrume e cama de aviário.....	8
2.2.2. Vísceras e aves mortas.....	9
2.2.3. Penas.....	11
2.2.4. Resíduo de incubação.....	12
2.3. Empresa do setor.....	12
Capítulo 3. Compostagem.....	15
3.1. Parâmetros de controlo do processo.....	16
3.1.1. Parâmetros químicos.....	16
3.1.2. Parâmetros físicos.....	17
3.2. O composto.....	21
3.2.1. Parâmetros de caracterização e avaliação.....	21
3.2.2. Documentação normativa e legislativa.....	25
3.3. O estado de arte da aplicação de compostagem a resíduos avícolas.....	26
Capítulo 4. Metodologia.....	29
4.1. Caracterização dos materiais e determinação de misturas.....	29
4.2. Ensaio de compostagem.....	32
4.2.1. Instalação laboratorial.....	33
4.2.2. Plano experimental.....	36
4.2.3. Monitorização.....	38

4.3. Caracterização e avaliação da qualidade do composto .....	39
4.4. Testes e métodos de análise .....	41
4.4.1. Determinação do teor de humidade.....	42
4.4.2. Determinação de pH .....	42
4.4.3. Determinação da condutividade elétrica.....	42
4.4.4. Determinação do teor de sólidos voláteis .....	42
4.4.5. Determinação da massa específica do sólido, densidade real.....	43
4.4.6. Determinação da densidade <i>bulk</i> (ou <i>a granel</i> ).....	44
4.4.7. Determinação do teor em azoto .....	44
4.4.8. Determinação do teor em proteína .....	45
4.4.9. Determinação do teor em lípidos .....	46
4.4.10. Determinação do teor de carbono orgânico e hidratos de carbono .....	46
4.4.11. Extração de elementos solúveis em água-régia.....	46
4.4.12. Determinação da concentração em fósforo .....	46
4.4.13. Determinação da concentração dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Zn, Cr, Cd, Ni e Pb .	47
4.4.14. Teste de fitotoxicidade - germinação em caixa de Petri.....	47
4.4.15. Teste de fitotoxicidade - crescimento em vaso .....	47
Capítulo 5. Apresentação e discussão de resultados .....	49
5.1. Caracterização de materiais e misturas .....	49
5.2. Evolução do processo.....	55
5.2.1. Humidade .....	56
5.2.2. pH .....	58
5.2.1. Massa e volume.....	60
5.2.2. Matéria orgânica .....	61
5.2.3. Azoto .....	63
5.2.4. Produção de CO <sub>2</sub> .....	68
5.2.5. Estequiometria .....	74
5.3. Caracterização do composto.....	77
5.4. Avaliação do composto .....	83
5.4.1. Testes de germinação .....	83
5.4.2. Testes de crescimento.....	84

5.5. Alternativa de misturas .....	88
Capítulo 6. Considerações finais .....	91
Referências bibliográficas .....	95
Bibliografia .....	95
Documentos legais .....	100
Normas analíticas e referências protocolares.....	100
Anexos.....	101
Anexo A: Dados complementares.....	102
Anexo B: Curvas de calibração para a determinação da concentração dos elementos nos materiais utilizados e compostos obtidos.....	105
Anexo C: Propagação de erros aleatórios.....	111





# Índice de figuras

Figura 1 - Estimativas anuais da produção bruta de aves e frango na União Europeia (Adaptado de: avec, 2014) .....	5
Figura 2 - Estimativas anuais do consumo per capita de aves em Portugal (adaptado de: avec, 2014) .....	6
Figura 3 - Esquema representativo do ciclo de produção de aves (adaptado de: International Finance Corporation, 2007) .....	6
Figura 4 - Esquema representativo da distinção entre resíduo e subproduto .....	7
Figura 5 - Diagrama das atividades da empresa, associadas à produção de frango, e respetivos outputs .....	13
Figura 6 - Esquema representativo das atividades a decorrer na UTS .....	14
Figura 7 - Amostra de lama residual proveniente do centro de abate .....	30
Figura 8 - Amostra de lama residual proveniente da unidade de transformação de subprodutos. 30	
Figura 9 - Amostra da mistura de cinza volante e de fundo .....	30
Figura 10 - Amostra de cascas de ovos provenientes do centro de incubação .....	30
Figura 11 - Amostra de resíduo de incubação.....	30
Figura 12 - Amostra de farinha de categoria 2.....	30
Figura 13 - Frações de cada material no substrato base.....	31
Figura 14 - Amostra de cama de aviário.....	32
Figura 15 - Amostra de mato destroçado e compostado após crivagem utilizando crivo de 2,8mm (recuperação da fração de maior granulometria).....	32
Figura 16 - Amostra de casca de eucalipto após redução de tamanho recorrendo a tesoura de poda .....	32
Figura 17 - Representação esquemática da instalação laboratorial (adaptado de: Gomes, 2001) .	33
Figura 18 - Vista frontal dos quatro reatores da instalação.....	33
Figura 19 – Exemplo de um dos banhos de aquecimento utilizados (à esquerda) e detalhes da unidade de controlo térmico da instalação (à direita).....	34
Figura 20 - Unidade de medida da fase gasosa da instalação e condensadores .....	35
Figura 21 - Unidade de controlo da instalação (à esquerda) e computador associado à instalação (à direita).....	36
Figura 22 - Representação esquemática da instalação laboratorial com adição de borbulhadores para captura de amoníaco .....	36
Figura 23 - Picnómetro de sólidos, utilizado na determinação da densidade real.....	43

Figura 24 - Produção de lixiviado contabilizada entre aberturas para amostragem .....	57
Figura 25- Evolução do pH da fase sólida (substrato) e da fase líquida (lixiviado) para os vários ensaios.....	59
Figura 26 - Evolução do teor em sólidos voláteis presentes no substrato, no decorrer do processo para os vários ensaios .....	61
Figura 27 - Graus de conversão de sólidos voláteis determinados para cada abertura e para os vários ensaios.....	62
Figura 28 - Variação do teor de azoto na fase sólida no decorrer do processo de compostagem para MR_CA_3 e MR_CA_MDC .....	64
Figura 29 - Presença de azoto no final do ensaio, nas várias fases (MR_CA_3) .....	65
Figura 30 - Presença de azoto no final do ensaio, nas várias fases (MR_CA_MDC) .....	65
Figura 31 - Variação da temperatura média e do teor de CO <sub>2</sub> no gás de exaustão (para um caudal de 500 cm <sup>3</sup> (PTN)/min) .....	69
Figura 32 - Evolução do volume de CO <sub>2</sub> acumulado para os vários ensaios (à esquerda); volume de CO <sub>2</sub> total acumulado para o mesmo tempo de operação, para os vários ensaios (à direita).....	71
Figura 33 - Representação em GraphPad Prism dos pontos experimentais de CO <sub>2</sub> acumulado, respetivo ajuste e limites de previsão (a 99%). Pontos representam os resultados experimentais, linhas a cheio representam os polinómios de ajuste aos resultados experimentais e linhas ponteadas indicam as bandas de previsão.....	73
Figura 34 - Representação gráfica da determinação dos coeficientes de respiração das reações a partir dos dados experimentais, para os vários ensaios .....	76
Figura 35 - Frações mássicas, de vários elementos, determinadas para as misturas iniciais e para os produtos obtidos.....	80
Figura 36 - Teste de crescimento para o composto MR_CA_MDC com 90 dias de maturação (7º dia do teste) .....	86
Figura 37 - Raízes observadas para uma réplica de cada dosagem no final do teste de crescimento para MR_CA_MC com 45 dias de maturação.....	87

# Índice de tabelas

Tabela 1 - Atividades económicas abrangidas pelo PERAGRI (fonte: Pinto et al., 2006).....	2
Tabela 2 - Limites definidos em documentação normativa e legislativa para corretivos orgânicos (adaptado de: Working document-Biological Treatment ond biowaste- 2nd Draft (DG Env. A.2., 2001); Proposta de norma técnica sobre qualidade e utilizações do composto (Gonçalves e Baptista, 2004); Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho do Ministério da Economia).....	26
Tabela 3 - Quantitativos aproximados de produção dos resíduos (informação fornecida pela empresa do setor) .....	31
Tabela 4 - Designação e composição das misturas em análise .....	37
Tabela 5 - Parâmetros analisados e monitorizados nas diferentes fases .....	39
Tabela 6 - Parâmetros analisados durante a fase de maturação.....	40
Tabela 7 - Testes laboratoriais realizados aos vários materiais e fases analisados ao longo do trabalho .....	41
Tabela 8 - Parâmetros de regressão para o cálculo da massa específica .....	44
Tabela 9 - Interpretação dos resultados da produção relativa, em ensaios de vaso.....	48
Tabela 10 - Valores médios apurados nas análises realizadas para caracterização dos materiais iniciais.....	52
Tabela 11 - Valores médios de elementos apurados nas análises para caracterização dos materiais .....	53
Tabela 12 - Valores estimados dos parâmetros para caracterização das misturas .....	54
Tabela 13 - Valores estimados dos elementos para caracterização das misturas.....	54
Tabela 14 - Teores de humidade determinados para controlo do processo e correções efetuadas .....	57
Tabela 15 – Redução total de massa seca para os vários ensaios e respetivos desvios padrão .....	60
Tabela 16 - Graus de conversão de sólidos voláteis determinados para o mesmo tempo de reação (cerca de 33 dias) e respetivos desvios padrão.....	63
Tabela 17 – Frações de azoto de Kjeldahl total e azoto amoniacal presentes no substrato antes e após o processo de compostagem.....	64
Tabela 18 - Resumo de resultados obtidos por outros autores.....	66
Tabela 19 - Razões C/N da primeira fase de ensaios .....	67
Tabela 20 - Evolução das razões C/N da segunda fase de ensaios .....	67
Tabela 21 - Caudais médios de entrada verificados entre momentos de abertura para os ensaios com cama de aviário .....	72

Tabela 22 - Fórmulas empíricas estimadas para os vários substratos iniciais e compostos obtidos .....	75
Tabela 23 - Equações das reações obtidas para cada um dos ensaios .....	75
Tabela 24 - Coeficientes de respiração estimados a partir dos componentes orgânicos.....	76
Tabela 25 - Coeficientes de respiração estimados a partir dos dados experimentais.....	77
Tabela 26 - Avaliação da evolução da relação C/N dos compostos ao longo da fase de maturação .....	78
Tabela 27 - Valores de pH e condutividade analisados ao longo da fase de maturação .....	79
Tabela 28 – Fração mássica de sódio nos vários produtos finais obtidos.....	81
Tabela 29 - Concentrações de metais pesados (corrigidos para um teor de matéria orgânica=30%) e respetivos limites legislados.....	82
Tabela 30 - Índice de germinação determinado para os compostos ao longo da fase de maturação .....	84
Tabela 31 - Índice de crescimento determinado para os compostos ao longo da fase de maturação .....	84
Tabela A 1 - Parâmetros de caracterização das misturas iniciais e produtos finais.....	102
Tabela A 2 - Abundância dos elementos presentes nas misturas iniciais e compostos .....	103
Tabela A 3 - Teores de azoto sob diferentes formas para os substratos MR_CA_3 e MR_CA_MDC .....	104
Tabela A 4 - Dados da regressão polinomial para os dados experimentais para MR_CA_1 e MR_CA_2 .....	104
Tabela B 1 - Curva de calibração referente às análises de potássio (K) .....	105
Tabela B 2 - Curva de calibração referente às análises de cálcio (Ca).....	106
Tabela B 3 - Curvas de calibração referentes às análises de magnésio (Mg).....	106
Tabela B 4 - Curvas de calibração referentes às análises de cobre (Cu) .....	107
Tabela B 5 - Curvas de calibração referentes às análises de zinco (Zn) .....	107
Tabela B 6 - Curvas de calibração referentes às análises de crómio (Cr).....	108
Tabela B 7 - Curvas de calibração referentes às análises de cádmio (Cd).....	108
Tabela B 8 - Curvas de calibração referentes às análises de níquel (Ni) .....	109
Tabela B 9 - Curvas de calibração referentes às análises de chumbo (Pb) .....	109
Tabela B 10 - Curva de calibração referente à análise de sódio (Na).....	110
Tabela B 11 - Curvas de calibração referentes às análises de fósforo (P) .....	110

# Nomenclatura

$O$	Índice relativo ao estado inicial do sistema	[h]
$\rho_{\text{água}}$	Massa específica da água	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_b$	Massa específica <i>bulk</i>	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_r$	Massa específica real	[kg/m <sup>3</sup> ]
$a$	Índice relativo a massa amostrada	-
$b$	Índice relativo a ensaio branco	-
$bs$	Base seca	
$btq$	Base tal e qual	
$Coef_{CO_2}$	Coefficiente estequiométrico de produção de CO <sub>2</sub> na reação de oxidação da matéria orgânica	[mol CO <sub>2</sub> /mol SV <sub>substrato</sub> ]
$d$	Índice relativo a diluição	-
$\varepsilon'$	Rendimento do processo de compostagem em base seca sem cinzas	[mol <sub>SVcomposto</sub> /mol <sub>SVsubstrato</sub> ]
$FAS$	“Free Air Space” – Porosidade livre	[m <sub>f</sub> <sup>3</sup> /m <sub>r</sub> <sup>3</sup> ]
$H$	Mistura de resíduos em base tal e qual	-
$i$	Índice relativo a componente	-
$IC$	Índice de crescimento	-
$IG$	Índice de germinação	[%]
$j$	Índice relativo a elemento ou parâmetro	-
$k$	Índice relativo ao momento de amostragem da fase sólida	-
$Kj$	“Kjeldahl”	-
$M$	Massa molar	[g/mol]
$m$	Massa	[g]
$m_s$	Massa seca	[g]
$n$	Índice relativo ao instante t	-
$N-NH_3$	Azoto amoniacal	[g N-NH <sub>3</sub> /g R]
$N_{org}$	Azoto orgânico	[g N <sub>org</sub> /g R]
$ns$	Número de sementes germinadas	-
$P$	Composto em base seca	-
$Q_e$	Caudal de entrada	[dm <sup>3</sup> (PTN)/h]
$R$	Mistura de resíduos em base seca	-
$SV$	Sólidos voláteis	[g]
$SV_{deg}$	Sólidos voláteis degradados	[g]
$t$	Variável independente tempo	[h]
$TKN$	“Total kjeldahl nitrogen” – Azoto de Kjeldahl total	
$V_{CO_2\ acum}$	Volume de CO <sub>2</sub> produzido acumulado	[dm <sup>3</sup> (PTN)]
$V_{molar}$	Volume molar para condições PTN	[dm <sup>3</sup> /mol]
$w_{iH}$	Fração mássica do componente i numa mistura H de m componentes	[kg i/kg H]
$w_{iR}$	Fração mássica do componente i numa mistura R de m componentes	[kg i/kg R]
$w_{ji}$	Fração mássica do elemento ou parâmetro j num componente i	[kg i/kg i]
$w_{jP}$	Fração mássica do elemento ou parâmetro j num composto P	[kg i/kg P]
$w_{jR}$	Fração mássica do elemento ou parâmetro j numa mistura R de m componentes	[kg j/kg R]

$w_{SV}$	Teor de sólidos voláteis	[kg SV/kg massa seca]
$w_{wH}$	Fração mássica da humidade de uma mistura H de m componentes em base tal e qual	[kg H <sub>2</sub> O/kg H]
$w_{wi}$	Fração mássica de humidade no componente i em base tal e qual	[kg H <sub>2</sub> O/kg i]
$X_m$	Grau de conversão de massa seca	[% (m/m)]
$X_{SV}$	Grau de conversão de sólidos voláteis	[% (m/m)]
$y_{CO_2}$	Fração molar de CO <sub>2</sub> no gás de exaustão	[mol CO <sub>2</sub> /mol gás seco]
$Y_{CO_2}$	Coefficiente do volume de CO <sub>2</sub> produzido por massa de sólidos voláteis degradados	[dm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /g <sub>SVdeg</sub> ]

## Abreviaturas

<b>avec</b>	Associação de Processadores de Aves e Comércio de Aves em Países da União Europeia
<b>CA</b>	Cama de aviário
<b>C.Ab.</b>	Centro de abate
<b>CAE</b>	Classificação das atividades económicas
<b>CE</b>	Casca de eucalipto
<b>DL</b>	Decreto-Lei
<b>ETARI</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
<b>LD</b>	Limite de deteção
<b>LQ</b>	Limite de quantificação
<b>MDC</b>	Mato destroçado e compostado
<b>MR</b>	Mistura de resíduos avícolas
<b>n/a</b>	do inglês <i>not applicable</i> ou <i>not available</i>
<b>ND</b>	Não detetado
<b>PERAGRI</b>	Plano Estratégico dos Resíduos Agrícolas
<b>PERH</b>	Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares
<b>PERSU</b>	Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos
<b>PESGRI</b>	Plano Estratégico de Resíduos Industriais
<b>PNGR</b>	Plano Nacional de Gestão de Resíduos
<b>UTS</b>	Unidade de Transformação de Subprodutos

# Capítulo 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

A evolução das sociedades ao longo dos tempos tem vindo a causar um aumento significativo dos desperdícios, resultado do aumento populacional. Este aumento descontrolado gera um nível de incompatibilidade entre o ritmo de descargas sobre o ambiente e a sua capacidade de regeneração, justificando a necessidade de uma gestão adequada dos resíduos.

De acordo com o Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de junho, documento legal fundamental no âmbito da gestão de resíduos em Portugal e que transpõe a Diretiva nº 2008/98/CE de 19 de novembro, resíduos são definidos como *“quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou que tem a intenção ou a obrigação de se desfazer”*.

A classificação dos resíduos pode ser feita de acordo com a sua origem, o seu estado físico, as suas propriedades físico-químicas, a definição legal aplicável, entre outros. O Decreto-Lei nº 178/2006, alterado pelo Decreto-Lei nº 73/2011, distingue quatro tipologias de resíduos, classificadas de acordo com a área de atividade a eles associada, e prevê a elaboração de planos específicos de gestão, para estes mesmos resíduos, que por sua vez concretizam um plano nacional de gestão de resíduos (PNGR).

O PNGR funciona como um instrumento de planeamento central da política de gestão de resíduos, estabelecendo orientações estratégicas, de âmbito nacional, e regras orientadoras que asseguram a coerência dos planos específicos de gestão de resíduos (Ferrão *et al.*, 2014). Estes planos específicos são assim o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU), o Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares (PERH), o Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais (PESGRI) e o Plano Estratégico dos Resíduos Agrícolas (PERAGRI), sendo que este último é o único que ainda não se encontra publicado.

Os documentos legais já referidos definem ainda resíduo agrícola, como sendo *“o resíduo proveniente de exploração agrícola e ou pecuária ou similar”* indo esta definição de encontro ao foco de aplicação do presente trabalho. Considerando que os resíduos do setor avícola se encontram incluídos na tipologia de resíduos agrícolas, encontram-se também inseridos no âmbito do PERAGRI.

Embora não havendo ainda uma versão definitiva que permita a sua publicação, o PERAGRI visa dar resposta aos resíduos provenientes das atividades tuteladas em território nacional continental pelo Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (tabela 1), que se referem na sua maioria a atividades agrícolas, florestais, agroindustriais e pecuárias (Pinto *et al.*, 2006).

Tabela 1 - Atividades económicas abrangidas pelo PERAGRI (fonte: Pinto et al., 2006)

CAE	Designação
01	Agricultura, produção animal, caça e atividades dos serviços relacionados
02	Silvicultura, exploração florestal e atividades dos serviços relacionados
05	Pesca, aquacultura e atividades dos serviços relacionados
15*	Indústrias alimentares e das bebidas
55**	Alojamento e restauração (restaurantes e similares)

\* Especificamente CAE 151, 152, 15310, 15331, 15411, 15412, 15510, 15893, 15930, 15940, 15950

\*\* Especificamente CAE 55520

Os resíduos associados aos setores de atividade incluídos na CAE 01, têm uma contribuição de cerca de 93% (dados de 2002) do total de resíduos agrícolas, que num ano correspondem a cerca de 27,7Mt de resíduos. Estes resíduos podem ter características muito diferenciadas, sendo distinguidos entre resíduos orgânicos, tais como resíduos vegetais ou animais, ou resíduos inorgânicos que podem incluir metais, plásticos, químicos, entre outros (Pinto *et al.*, 2006).

Uma caracterização e diagnóstico da situação atual em termos de produção e gestão de resíduos agrícolas foi levada a cabo no âmbito do PERAGRI, levando a perceber que praticamente 98% dos resíduos agrícolas considerados não perigosos podem ter como destino a valorização (Pinto *et al.*, 2006). As operações de valorização de resíduos representam soluções muito atrativas do ponto de vista de sustentabilidade, dado que permitem a reintrodução destes resíduos na economia como matérias-primas secundárias ou o seu aproveitamento sob a forma de energia (Ferrão *et al.*, 2014).

A compostagem enquanto operação de valorização, sendo adequada não só para resíduos verdes mas também para a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, resíduos orgânicos de origem agropecuária e agroindustrial assume, cada vez mais, uma posição de grande importância no panorama da gestão de resíduos. As vantagens associadas a este processo incluem a possibilidade de obter um material estável, livre de organismos patogénicos, de mais fácil manuseamento e geralmente rico em nutrientes, podendo ser utilizado como corretivo orgânico dos solos. Nas situações em que o composto produzido não apresenta a qualidade esperada para um corretivo, a sua deposição em aterro é ainda assim menos dispendiosa e mais segura após os resíduos passarem pelo processo de compostagem, dado que neste processo ocorre uma redução considerável de massa e volume e o seu grau de estabilização irá reduzir a formação de lixiviados capazes de contaminar águas superficiais e subterrâneas (Felicía, 2009; Silva, 2003).



## 1.2. Motivações e objetivos

Como exposto anteriormente, a compostagem como processo de valorização de resíduos representa muitas vezes uma solução vantajosa no tratamento e estabilização dos mesmos. A nível industrial e quando os resíduos são produzidos em grandes quantidades torna-se ainda mais relevante a utilização deste processo, pela redução de massa e volume conseguida e pela possibilidade de redução de custos económicos e ambientais que estão associados a outras soluções, como o envio para aterro.

O presente trabalho apresenta um estudo direcionado a resíduos provenientes da atividade agroindustrial, nomeadamente do setor avícola, de uma empresa portuguesa focada sobretudo na produção e abate de aves. A empresa em questão possui já um plano de gestão dos resíduos que produz em que o envio para compostagem, em centros externos à empresa, é uma solução apresentada para uma grande percentagem dos seus desperdícios. A construção de um centro de compostagem interno permitirá à empresa reduzir os custos acrescidos associados ao encaminhamento dos resíduos, ser mais autónoma na gestão dos seus próprios resíduos e ainda explorar uma possibilidade de comércio de corretivos orgânicos. Assim, este trabalho pretende dar um contributo para o projeto de uma unidade de compostagem que integre os resíduos que se encontram atualmente a ser enviados para tratamento.

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo o estudo da aplicação de compostagem, como processo de valorização, a resíduos provenientes da atividade no setor avícola. Através de vários ensaios de simulação à escala laboratorial e em sistema acelerado pretende-se:

- Avaliar o potencial da compostagem no processamento destes resíduos
- Avaliar a qualidade do produto final obtido

## 1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos.

O primeiro e presente capítulo é de carácter introdutório, procurando fazer um breve enquadramento da situação em Portugal no que diz respeito à gestão de resíduos mais propriamente os resíduos agrícolas, tipologia onde se encontram inseridos os resíduos provenientes da atividade no setor avícola.

No segundo capítulo é apresentada uma descrição generalista do setor avícola de forma a perceber as atividades inseridas neste setor e a tipologia dos resíduos de produção resultantes destas mesmas atividades. Igualmente neste capítulo são apresentados, para os principais resíduos, os destinos possíveis e mais usuais num panorama mundial. Para finalizar este capítulo é ainda apresentada uma breve descrição das atividades que estão na origem dos materiais a utilizar neste estudo.

No terceiro capítulo é abordada a temática da compostagem fazendo referência aos principais parâmetros de controlo ao longo do processo, bem como os parâmetros de caracterização e

avaliação do produto final. Ainda neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica focada na aplicação do processo de compostagem a resíduos do setor avícola.

No quarto capítulo é apresentada toda a metodologia aplicada assim como os procedimentos experimentais utilizados nas várias etapas do estudo.

No quinto capítulo são apresentados os vários resultados obtidos e acompanhados de comentários aos mesmos. De seguida são apresentadas as considerações finais, no sexto capítulo, que evidenciam os pontos essenciais da discussão de resultados.

Por fim é apresentada uma listagem de todas as referências bibliográficas consultadas ao longo da realização deste trabalho.

## Capítulo 2. Setor avícola

O setor avícola diz respeito às várias atividades que integram os processos de criação de aves para produção de alimento, essencialmente carne e ovos. De entre a produção destas aves destaca-se a produção de frango, apesar do setor incluir a produção de outras espécies, como peru ou pato, esta acontece em menor escala comparativamente à produção de frango. A razão para tal acontecer prende-se com as características do ciclo de produção de frango *broiler*, designado também de frango industrial, o qual dura cerca de 6 a 7 semanas permitindo várias repetições do mesmo ao longo de um ano (Cerina, 2012).

De acordo com os dados da Associação de Processadores de Aves e Comércio de Aves em Países da União Europeia (avec), a carne de aves tem um papel muito importante na UE (Figura 1) sendo a segunda variedade de carne mais produzida e consumida. Tendo ainda em conta os dados disponibilizados no relatório anual de 2014, é possível verificar que a produção de frango de facto representa uma grande fração da produção avícola, sendo que em 2013 esta revelou ser cerca de 81,4% da produção avícola total (avec, 2014).

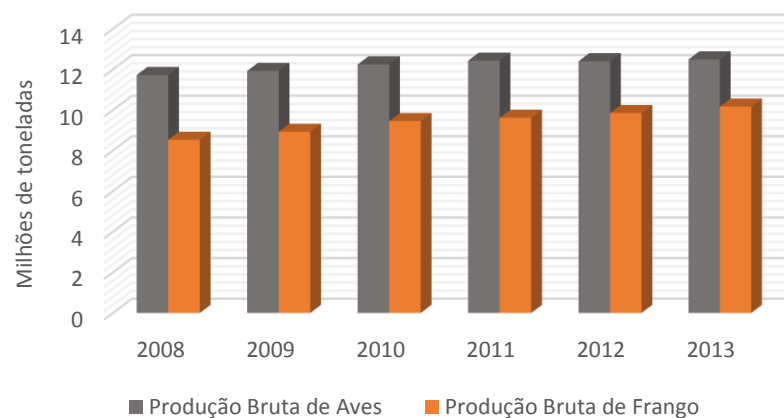


Figura 1 - Estimativas anuais da produção bruta de aves e frango na União Europeia (Adaptado de: avec, 2014)

Em Portugal, tal como no resto da UE, verifica-se uma tendência para o aumento da produção e também do consumo deste tipo de carne (figura 2). Portugal registou mesmo, em 2012, o maior consumo *per capita* dos 27 países pertencentes na altura à UE (avec, 2014), consumo este que tem vindo a aumentar ao longo dos últimos anos.

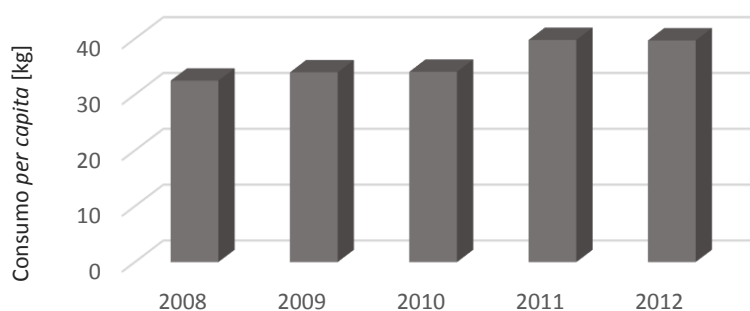


Figura 2 - Estimativas anuais do consumo per capita de aves em Portugal (adaptado de: *avec*, 2014)

Associada a uma elevada produção avícola está associada uma grande produção de resíduos, na sua maioria orgânicos, o que gera questões ligadas a uma gestão e um destino final apropriado de forma a minimizar possíveis impactos ambientais.

Torna-se assim necessário encontrar soluções para a deposição ou valorização destes *outputs* de um mercado crescente e cada vez com maior procura.

## 2.1. Atividades

A produção de aves a nível industrial é uma realidade consideravelmente diferente da produção de frango a nível local e caseiro, não só em termos dos processos e instalações utilizadas mas também no que diz respeito ao ciclo de vida dos próprios animais, já que este é geralmente mais curto no processo industrial.

O ciclo de produção na avicultura, de forma generalista, assenta essencialmente em quatro fases (Figura 3), as quais decorrem usualmente em unidades físicas distintas.

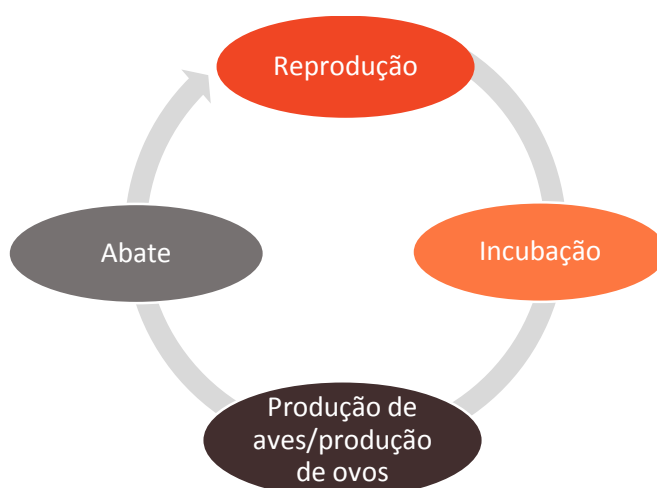


Figura 3 - Esquema representativo do ciclo de produção de aves (adaptado de: *International Finance Corporation*, 2007)

O principal produto das unidades de reprodução são ovos fecundados, os quais são posteriormente enviados para centros de incubação onde ocorre a eclosão dos mesmos. As crias são então encaminhadas para unidades de produção de carne ou para unidades de postura de

ovos, podendo estas ter como objetivo a produção de ovos para consumo ou para produção de novas aves i.e. centros de reprodução.

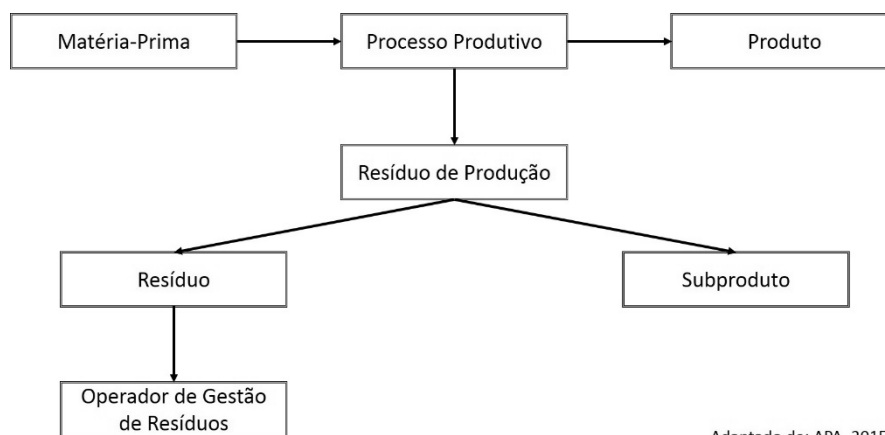
As aves uma vez adultas e com o tamanho ideal são então enviadas para abate. De forma semelhante, as fêmeas quando concluem o seu ciclo de postura são, regra geral, igualmente enviadas para abate.

Estas atividades, tal como referido anteriormente, ocorrem em unidades físicas distintas e geralmente diferentes empresas controlam as várias fases do ciclo de vida da ave, no entanto tem-se vindo a verificar uma tendência para a atuação de uma única empresa na gestão de toda a cadeia de valores (International Finance Corporation, 2007).

## 2.2. Resíduos, não resíduos e subprodutos

Qualquer processo produtivo, incluindo os processos integrantes das atividades no setor avícola, produzem mais do que apenas o produto final pretendido. A classificação atribuída a estes *outputs* depende no entanto do destino que lhes é dado.

Um resíduo de produção é todo o objeto ou substância que resulte de um qualquer processo produtivo, desde que a sua produção não seja o objetivo principal. No entanto, os resíduos de produção podem não ser sempre classificados de resíduo, podendo ser subproduto, desde que os mesmos possam ser utilizados diretamente como matéria-prima noutro processo produtivo, sem necessidade de processamento prévio (APA, 2015).



Adaptado de: APA, 2015

Figura 4 - Esquema representativo da distinção entre resíduo e subproduto

O conceito de subproduto é regulamentado com a publicação da Diretiva Quadro dos Resíduos, transporta para o direito nacional pelo Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho que vem estabelecer os requisitos para a consideração da condição de subproduto. Assim, como supracitado, um subproduto é qualquer objeto ou substância para o qual haja certeza de uma futura utilização, que seja parte integrante de um processo produtivo que não tenha tido como principal finalidade a sua produção e que possa ser utilizado diretamente noutro processo

produtivo industrial. O subproduto tem ainda que cumprir os requisitos relevantes como produto, em matéria ambiental e de proteção de saúde, não acarretando impactes globalmente adversos nestas mesmas matérias (*Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2011*).

Por outro lado, e de acordo com o mesmo documento legal, aos resíduos de produção que não cumpram os requisitos de classificação de subproduto pode aplicar-se o fim de estatuto de resíduo desde que estes tenham sido submetidos a uma operação de valorização. Igualmente nestas situações estão estabelecidos no direito nacional os requisitos inerentes a esta classificação.

Muitos dos outputs verificados para as atividades do setor avícola podem ser subprodutos, especificamente subprodutos animais, estando sujeitos a regulamentação específica. O Regulamento (CE) nº 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Outubro de 2009 define subproduto animal como sendo corpos inteiros ou partes de animais mortos, produtos de origem animal e outros produtos que provenham de animais que não se destinem a consumo humano. A utilização destes subprodutos animais está condicionada de acordo com as categorias estabelecidas pelo mesmo documento legal. As matérias de categoria 1, isto é animais ou partes de animais suspeitos ou com confirmação de estarem infetados com uma EET (Encefalopatia Espongiforme Transmissível) abatidos no âmbito de medidas de erradicação, matérias de risco especificadas, *etc*, são matérias cujo destino é, na maioria das situações, a eliminação. As matérias de categoria 2 incluem chorume e conteúdo do aparelho digestivo, subprodutos animais que contenham resíduos de substâncias autorizadas, animais ou partes de animais não abatidos para consumo humano, entre outros. A utilização de matérias de categoria 2 é mais abrangente, podendo estes subprodutos ser usados em processos de compostagem ou digestão anaeróbia. As matérias de categoria 3 incluem partes de animais que foram abatidos para consumo humano, sangue e tecido adiposo de animais que não revelem sinais de doença transmissível, entre muitos outros. A utilização destes subprodutos (categoria 3) é ainda mais abrangente e para além de incluir os métodos de eliminação e de valorização orgânica podem ainda ser utilizados em situações como a produção de alimento para animais ou o fabrico de fertilizantes orgânicos.

Os subprodutos e resíduos produzidos no âmbito das atividades do setor avícola podem ser agrupadas, de acordo com características e destinos mais comuns, em: estrume e cama de aviário, vísceras e aves mortas, penas e resíduo de incubação.

### 2.2.1. Estrume e cama de aviário

Cama de aviário é o nome atribuído ao material recolhido nas instalações de criação de aves e consiste essencialmente no material utilizado no piso das instalações e dejetos dos animais, podendo ainda haver presença de penas, água e resíduos da alimentação. O estrume, isto é os dejetos dos animais, apenas, pode ser recolhido sem necessidade de utilização de cama mas tal só acontece em instalações em que os animais se encontrem em jaulas, como é muitas vezes o caso das unidades de reprodução, onde os dejetos são recolhidos simplesmente por gravidade e encaminhados em correias transportadoras ou depositados em recipientes localizados por baixo das jaulas (*International Finance Corporation, 2007*).

Para a cama de aviário faz-se uso dos mais variados materiais absorventes, podendo ser usada palha cortada, serradura, casca de amendoim, casca de arroz, sabugo de milho picado, entre outros (International Finance Corporation, 2007; Sanches, 2007), a escolha está relacionada essencialmente com a disponibilidade do material na zona de produção.

O estrume ou cama é um dos resíduos produzidos em maior escala no setor avícola e como já foi mencionado a ocorrência de estrume ou cama, acontece de acordo com o tipo de infraestrutura, o tipo de produção e as técnicas utilizadas. Em qualquer uma das situações este é um material rico em carbono (C), azoto (N) e fósforo (P) (Kelleher *et al.*, 2002), pelo que é de grande interesse não perder estes nutrientes em destinos como a deposição em aterro.

A aplicação da cama de aviário diretamente no solo terá sido prática recorrente (Sanches, 2007) no entanto procedimentos como este poderão levar à contaminação de solos e meios aquáticos, em quantidades muito superiores à capacidade de depuração dos meios recetores.

Em alternativa é possível proceder a uma alteração controlada e correta deste material no sentido de produzir um produto final mais estável e ainda assim rico em nutrientes, isto é, pode optar-se pela compostagem (Sanches, 2007) ou ainda pela digestão anaeróbia.

Tal como na compostagem, na digestão anaeróbia é igualmente produzido um material degradado e estabilizado pelo que este é também um possível destino a dar à cama de aviário. De forma semelhante à compostagem na digestão anaeróbia ocorre uma degradação da matéria orgânica, no entanto nesta situação a degradação ocorre em condições anaeróbias, isto é na ausência de oxigénio. Nestas condições a atuação dos microrganismos anaeróbios leva à formação de metano (CH<sub>4</sub>) e outros produtos inorgânicos, incluindo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Thyagarajan *et al.*, 2013). O biogás gerado neste processo pode ser utilizado como alternativa à utilização de combustíveis fósseis (Lasekan *et al.*, 2013), pelo que torna esta solução bastante vantajosa em termos do seu aproveitamento como recurso energético.

A vermicompostagem é ainda outra possibilidade (Thyagarajan *et al.*, 2013) sendo um processo muito semelhante à compostagem simples, diferindo apenas na utilização da minhoca comum terrestre, no processo. De acordo com alguns estudos o composto resultante da vermicompostagem apresenta um maior conteúdo em nutrientes quando comparado com o composto conseguido com os métodos tradicionais de compostagem (Jayakumar *et al.*, 2011)

Por fim, uma outra possível utilização para a cama de aviário passa pela incineração deste material ou a sua combustão com aproveitamento de energia. As principais vantagens deste método são a elevada taxa de redução de volume que se consegue obter (cerca de 90%) e como referido a possibilidade de haver um aproveitamento de energia direto, dado que a cama tem um poder calorífico variável mas que pode chegar aos 13,5 MJ/kg (Sanches, 2007; Thyagarajan *et al.*, 2013).

### 2.2.2. Vísceras e aves mortas

O que muitas vezes é amplamente designado por vísceras diz respeito essencialmente aos desperdícios produzidos no processo de abate e inclui patas, cabeças, ossos, aparas, órgãos e sangue (Thyagarajan *et al.*, 2013). Para além das mortes por processo de abate, as aves estão

sujeitas a doenças, lesões, situações de *stress* ou até mesmo anormalidades genéticas as quais podem levar a uma morte precoce (College of Agriculture & Natural Resources, 2015). As características semelhantes das vísceras e aves mortas, nomeadamente elevadas percentagens de proteínas e lípidos, levam a que os destinos para ambos sejam na maioria das vezes os mesmos, focados no potencial de recuperação de material com interesse nutritivo. Apesar dos destinos serem semelhantes é importante denotar que são subprodutos animais que estão sujeitos a contaminação por desenvolvimento de organismos patogénicos, tendo em conta a sua natureza, pelo que o tratamento a serem sujeitos e a posterior utilização dos novos produtos deve ser realizada com algum cuidado. As aves podem acumular vários metais pesados, medicamentos e outros químicos adicionados à sua alimentação para efeitos nutricionais e farmacêuticos (Thyagarajan *et al.*, 2013) devendo-se ter também esse aspeto em conta.

Nestes casos a incineração é um possível destino uma vez que é um método eficaz para destruir potenciais agentes infecciosos, no entanto o valor energético associado é muito baixo ou mesmo nenhum, o que é comum em materiais com elevados teores de humidade (Thyagarajan *et al.*, 2013), pelo que será uma solução pouco vantajosa nesta situação.

Para além da incineração também a deposição não controlada ou a deposição controlada em aterro é uma prática verificada em diferentes partes do mundo (Lasekan *et al.*, 2013). Este tipo de atuação tem no entanto os já conhecidos efeitos adversos no ambiente, como a possível contaminação de massas de água e solos, para além de aumentar os custos, associados à deposição em aterro, causa ligada à aplicação de medidas nos aterros contra estes efeitos (Thyagarajan *et al.*, 2013).

Como mencionado anteriormente este é um subproduto animal muito rico em proteína e lípidos fazendo com que uma das utilizações mais populares seja o processo de *rendering*. *Rendering* é um conjunto de processos que transformam estes subprodutos animais em produtos de valor acrescentado. Esta transformação envolve a aplicação de calor, extração de humidade e a separação das gorduras, da proteína e do osso (Meeker *et al.*, 2006). Os produtos finais deste processo são gorduras, que podem ser usadas como matéria-prima na produção de sabões, detergentes ou cosméticos (Lasekan *et al.*, 2013), e farinha de elevado valor proteico. Esta farinha pode ser farinha de carne, farinha de osso ou farinha de sangue, de acordo com o material inicial que lhe deu origem e são geralmente utilizadas para alimentação animal na pecuária, na avicultura ou na alimentação de animais domésticos (Meeker *et al.*, 2006). No entanto é de denotar que a utilização destes novos produtos está sujeita a regulamentação e legislação do local de produção, como mencionado no subcapítulo 2.2, pelo que as farinhas resultantes do processamento de aves mortas (ou outros materiais de categoria 2 ou 1) não podem na União Europeia ser utilizadas para produção de alimento animal.

Alguns agricultores terão usado as carcaças animais e detritos semelhantes para melhorar a fertilidade dos solos aplicando-os diretamente, mas um aperfeiçoamento dos conhecimentos em agricultura ao longo do tempo têm demonstrado os problemas associados a esta prática (Lasekan *et al.*, 2013), tal como foi mencionado para a aplicação direta de cama de aviário havendo ainda a agravante destes potenciarem a contaminação por organismos patogénicos. Como tal, um outro tratamento possível para estes resíduos animais é a compostagem (Lasekan *et al.*, 2013; Thyagarajan *et al.*, 2013) que tal como mencionado anteriormente produz um material estável e



sem odor, havendo porém uma maior necessidade de garantir uma temperatura do processo capaz de pasteurizar o material. Associada a este processo existe ainda uma preocupação relacionada com a emissão de amoníaco (Lasekan *et al.*, 2013)

O teor em proteínas e lípidos tornam ainda estes resíduos possível matéria-prima na produção de biogás através da digestão anaeróbia. Porém tal como acontece na compostagem a decomposição destes materiais ricos em proteína levam à produção de amoníaco, que nesta situação é uma substância inibidora dos microrganismos metanogénicos (Lasekan *et al.*, 2013; Thyagarajan *et al.*, 2013).

### 2.2.3. Penas

As penas de frangos e outras aves são constituídas essencialmente por proteína, nomeadamente queratina, que constitui 91% deste subproduto (Thyagarajan *et al.*, 2013). A queratina possui características como resistência térmica, natureza hidrofóbica, estrutura cristalina e durabilidade (Lasekan *et al.*, 2013) que fazem com a utilização deste subproduto tenha um grande interesse.

Um dos métodos de gestão e valorização mais atrativos deste subproduto e um dos que melhor valoriza as características da queratina, é a sua utilização na produção de termoplásticos a partir do processo de polimerização. Estudos acerca da incorporação da fibra contida nas penas em PLA (um termoplástico biodegradável) permitiram verificar que esta melhora as propriedades mecânicas e termomecânicas do plástico (Lasekan *et al.*, 2013; Thyagarajan *et al.*, 2013).

As penas de aves também podem ser utilizadas na produção de têxteis técnicos, nomeadamente os “tecidos não tecidos”. Estes são tecidos obtidos a partir de fibras naturais ou não naturais, por processos mecânicos, térmicos ou químicos ao contrário dos tecidos utilizados na indústria têxtil tradicional que são obtidos geralmente por tecelagem, tricotagem, *etc* (Dias, 2009; Thyagarajan *et al.*, 2013).

A produção de materiais ricos em proteína, com incidência no mercado da alimentação animal e produção de rações, também é uma opção de gestão para este subproduto. Existem no entanto várias formas de transformar este subproduto em materiais de valor acrescentado, nomeadamente a partir de processos hidrotérmicos, hidrólise química e bioconversão. Os processos hidrotérmicos baseiam-se no tratamento com utilização de vapor a temperaturas e pressões altas, no entanto este método pode resultar na destruição de aminoácidos essenciais e consequentemente na produção de uma farinha de baixo valor proteico. Na hidrólise química as penas são sujeitas a um tratamento à base de hidróxido de sódio e temperaturas altas, o que permite que a queratina seja solubilizada resultando num produto final líquido passível de ser usado na alimentação animal. A bioconversão de penas é um método pouco explorado e atualmente ainda com limitações no que diz respeito à sua utilização a nível industrial. O método consiste na fermentação do material recorrendo à utilização da bactéria *Bacillus licheniformis* (Thyagarajan *et al.*, 2013).

#### 2.2.4. Resíduo de incubação

Os resíduos sólidos resultantes do processo de incubação para produção de crias de aves incluem cascas de ovos, ovos inférteis, embriões inviáveis e eclosões tardias. O manuseamento destes resíduos é variável podendo estes serem armazenados tal e qual são produzidos, outros centros de incubação fazem uma moagem prévia antes do armazenamento e ainda existem algumas unidades que fazem a separação da fração líquida da fração sólida antes do envio para tratamento (Glatz *et al.*, 2011).

Tal como para os outros materiais mencionados anteriormente também o resíduo de incubação pode ser transformado numa farinha para utilização em alimentação animal. O processo de *rendering* já referido é uma das opções, separando simultaneamente a gordura e a proteína resultando em dois materiais com valor. A autoclavagem com tratamento prévio à base de enzimas ou hidróxido de sódio é outra opção que tem como vantagem a produção de uma farinha mais facilmente digerida e com melhor disponibilidade de aminoácidos essenciais. Por fim, é também possível obter uma farinha a partir destes subprodutos sujeitando-os a fervuras sucessivas e posterior desidratação (Glatz *et al.*, 2011).

A valorização orgânica é outro método de gestão aplicável, nomeadamente a compostagem e a digestão anaeróbia. O elevado teor de humidade destes resíduos implica no entanto que sejam misturados com outros materiais de forma a reduzir a humidade total da mistura para que o processo consiga ocorrer. Alguns trabalhos já testaram a utilização de serradura, restos de jardim e até mesmo cama de aviário em conjunto com resíduos de incubação demonstrando que é possível obter um bom composto e uma boa eliminação de organismos patogénicos (Glatz *et al.*, 2011).

Segundo Glatz (2011) a digestão anaeróbia ainda não foi utilizada no tratamento de resíduos de incubação no entanto é muito comum no tratamento de outros resíduos pecuários. A alta eficiência deste processo e a produção de biogás são duas vantagens apontadas para este método como uma solução possível para estes resíduos.

### 2.3. Empresa do setor

Os materiais utilizados no presente trabalho decorrem da atividade de um grupo empresarial do setor avícola português, cuja atividade sempre se centrou na produção, abate, transformação e comercialização de aves e produtos alimentares, sobretudo frango. Desta forma, a empresa em questão compreende praticamente todas as fases inerentes à produção de frango para consumo, de acordo com o esquema da figura 5.

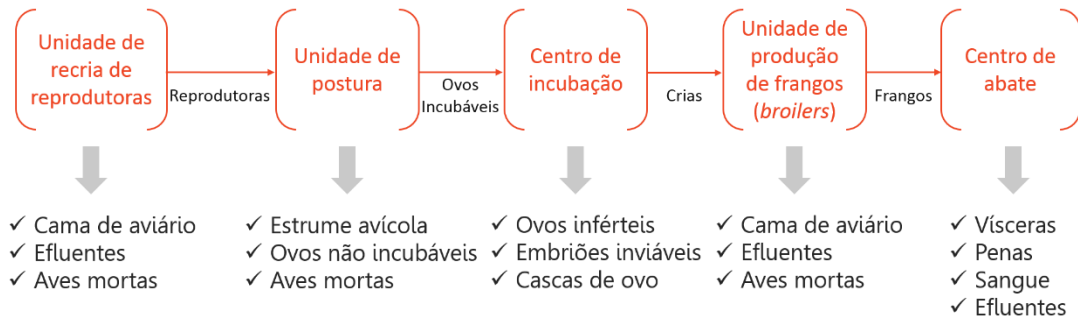


Figura 5 - Diagrama das atividades da empresa, associadas à produção de frango, e respectivos outputs

As várias explorações pertencentes ao grupo incluem, entre outras, unidades de recria de reprodutoras. A estas unidades chegam crias, produzidas externamente, que crescem nestas unidades até atingirem a idade de postura. Uma vez alcançada a idade adequada estas aves, as galinhas reprodutoras, são então enviadas para a unidade de postura onde são produzidos ovos, posteriormente enviados para o centro de incubação do grupo (figura 5). O centro de incubação é uma unidade equipada com incubadoras e ecloradoras que permitem a produção em massa de pintos, os quais são então transportados para as várias explorações avícolas de produção de frangos *broiler* onde crescem. Uma vez atingido o tamanho adequado para consumo estes são encaminhados para os centros de abate, estando estes equipados com linhas automáticas de abate, de desmancha e desossa que preparam as aves para comércio.

Tal como representado na figura 5, ao longo das várias fases do processo, já descritas, são muitos os resíduos de produção e outros *outputs*, muitos deles de elevada carga orgânica pelo que devem ser geridos com algum cuidado escolhendo sempre um destino apropriado. Dessa forma, a empresa em questão faz a gestão dos mesmos, tratando internamente ou enviando para locais adequados.

Nas várias unidades de exploração avícola (sobretudo nas unidades de recria de reprodutoras e nas unidades de produção de frangos) dada a quantidade de aves e o seu tempo de residência nestas mesmas unidades a limpeza das instalações é impreterível, o que gera efluentes de baixa carga orgânica mas que ainda assim devem receber tratamento pelo que são recolhidos e transportados por camião hidroaspirador para a ETARI localizada nas instalações do centro de abate. Na ETARI referida, estes efluentes e os efluentes produzidos no próprio centro de abate são então tratados, tratamento do qual resulta uma lama residual que é enviada para centros de compostagem externos. Também para estas instalações são enviados cadáveres de aves que não resultem do processo normal de abate, onde são transformados em farinha de categoria 2, a qual tem igualmente como destino a compostagem, em unidades externas.

Os resíduos designados largamente como resíduos de incubação, que incluem os ovos não incubáveis e inférteis, embriões inviáveis e cascas de ovos são enviados igualmente para centros de valorização orgânica externos ao grupo.

A cama de aviário<sup>1</sup> e estrume avícola decorrentes das várias unidades de produção assim como os desperdícios resultantes do processo de abate, isto é as vísceras (que compreendem patas, cabeças, peles, entre outros), sangue e penas, são enviadas para uma outra unidade do grupo dedicada à transformação de subprodutos. Na unidade de transformação de subprodutos (UTS) a cama de aviário é utilizada como combustível na produção de vapor, que por sua vez é aproveitado nos processos de transformação dos subprodutos animais que advém do centro de abate (figura 6).

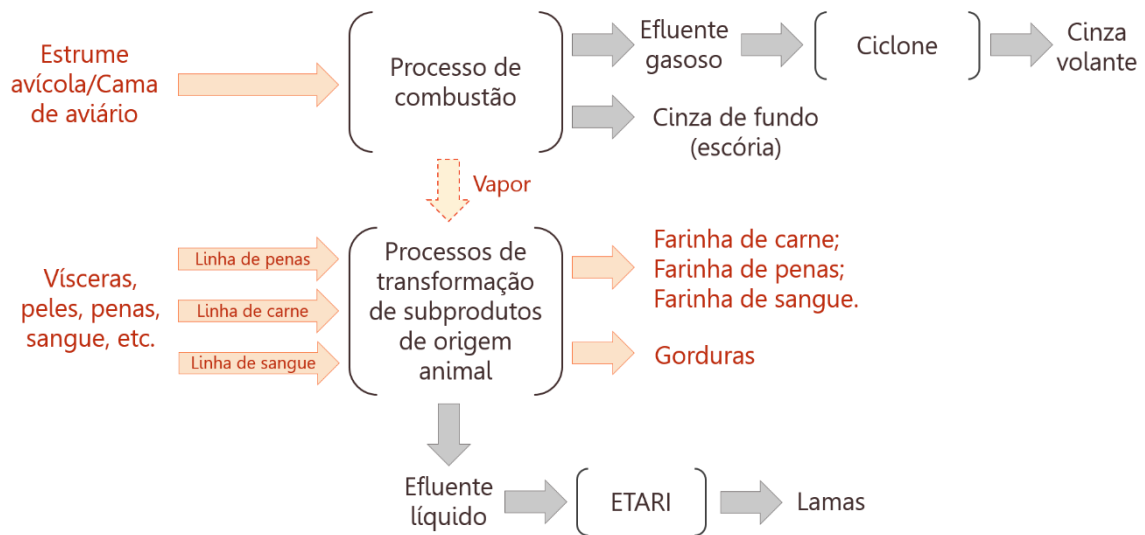


Figura 6 - Esquema representativo das atividades a decorrer na UTS

Neste processo de combustão é produzida uma cinza de fundo e um efluente gasoso que é tratado por um ciclone que efetua a remoção da cinza volante. À cinza de fundo, cuja recolha é feita por via húmida, é acrescentada a cinza volante removida do efluente e esta mistura é então encaminhada para centros de compostagem.

Também a serem enviadas para compostagem encontram-se as lamas produzidas na ETARI desta instalação que trata águas residuais industriais provenientes das linhas de transformação dos subprodutos animais. Destas linhas de tratamento distinguem-se três linhas das quais resultam farinha de penas, de carne e de sangue. Destes processos resulta ainda outra matéria-prima viável, gorduras, resultantes da extração que ocorre na linha de carne.

Os materiais que se encontram a ser enviados para valorização orgânica, aqui indicados, serão o foco do presente trabalho. Uma apresentação e uma caracterização detalhada dos mesmos será feita mais à frente nos capítulos 4 e 5 respetivamente.

<sup>1</sup> A cama de aviário, utilizada nas várias unidades da empresa é constituída por casca de arroz

## Capítulo 3. Compostagem

Compostagem é, de forma simplista, uma forma de estabilização de resíduos que requer condições especiais de humidade e arejamento (Haug, 1993). Ao processo de compostagem está inerente a degradação da matéria orgânica por parte de microrganismos, a qual acontece espontaneamente na natureza. A intervenção do Homem no processo ao nível da seleção dos materiais e parâmetros de funcionamento permite acelerar e controlar melhor o processo, de forma a cumprir requisitos técnicos, ambientais e económicos (Brito, 2007; Felícia, 2009).

O processo de degradação envolve uma grande variedade de populações de microrganismos que competem entre si e vão dominando sequencialmente as diferentes fases do processo, consoante as características nutricionais do substrato e as condições do ambiente envolvente (Gomes, 2014).

Desta forma, no processo de compostagem pode-se distinguir quatro fases distintas e sequenciais que se diferenciam, essencialmente pela temperatura a que decorrem, e pelo tipo de organismos ativos. A fase hidrolítica ou mesófila é a primeira etapa do processo. Nesta fase assiste-se a um aumento da atividade e crescimento das bactérias mesófilas, já existentes normalmente nos resíduos, que promovem a decomposição dos compostos do substrato mais facilmente biodegradáveis. A ação destas bactérias centra-se na transformação de moléculas de estrutura mais longa e complexa, como proteínas e lípidos, em compostos de estrutura mais simples. Como resultado desta atividade microbiológica intensa verifica-se a formação de água, de dióxido de carbono e amoníaco assim como um aumento da temperatura do substrato até cerca de 40 °C (Biscaia, 2010; Gomes, 2014).

O constante incremento da temperatura leva à morte da população mesófila, dando lugar a bactérias termófilas, fungos e actinomicetos, os quais são ativos até cerca de 70 °C e atuam em meio alcalino. Na fase termófila ocorrem fenómenos muito intensos de crescimento e metabolismo dos microrganismos que levam ao desenrolar das maiores mudanças na composição do substrato, associadas à decomposição da proteína e metabolização de ácidos orgânicos formados na fase mesófila.

Com a escassez de substrato facilmente biodegradável verifica-se uma diminuição da atividade microbiológica e da temperatura, inicia-se a fase de arrefecimento, caracterizada pela sequência inversa ao verificado nas fases anteriores, no que diz respeito à população microbiológica ativa. Finalmente ocorre a fase de maturação, na qual são completamente oxidados os produtos do processo, dando origem à formação de compostos húmicos e a um composto sem efeitos tóxicos (Gomes, 2014).

### 3.1. Parâmetros de controlo do processo

São vários os parâmetros, físicos e químicos, que podem ser controlados durante o processo no sentido de o tornar o mais eficiente possível.

#### 3.1.1. Parâmetros químicos

##### *pH*

Praticamente todos os substratos podem ser compostados, visto que o processo de compostagem é consideravelmente pouco sensível ao pH das matérias-primas funcionando para uma gama de 3 a 11 devido ao largo espectro de microrganismos envolvidos no processo (Nogueira, 2013). Ainda assim o processo decorre de forma mais eficaz numa determinada gama situada entre 5,5 e 8 (Williams, 2005).

Embora seja possível o processo ocorrer numa larga gama de pH este é um parâmetro seletivo em relação à população microbiológica presente e à sua atividade. Para valores de pH a rondar os 10 verifica-se um período de latência que pode durar até vários dias, por outro lado para valores de pH ácido (cerca de 5,5) verifica-se que apesar do processo arrancar a evolução ocorre mais lentamente havendo um menor aumento da temperatura, o que de certa forma inibe a atuação dos microrganismos (Gomes, 2001; Marques, 2008). No que diz respeito ao tipo de microrganismos presentes, as bactérias desenvolvem-se melhor em ambientes com pH neutro (6 a 7,5) enquanto os fungos se desenvolvem mais facilmente em ambientes levemente ácidos, conseguindo ainda assim proliferar numa gama muito mais ampla do que as bactérias (Haug, 1993).

O valor de pH da mistura inicial pode ainda assim ser crítico para que se consiga arrancar o processo de forma eficaz, no entanto este também é um parâmetro que varia ao longo da compostagem o que vai condicionando o tipo de organismos presentes. No início, durante a fase mesófila, existe uma tendência para uma diminuição do valor de pH, atingindo valores inferiores a 5, resultado da atividade de bactérias formadoras de ácidos e da dissolução do dióxido de carbono produzido pelo próprio metabolismo microbiano. Na fase seguinte, fase termófila, a tendência é de uma subida do pH para valores neutros a ligeiramente alcalinos (entre 7,5 e 8), podendo mesmo chegar a 9, resultado da metabolização dos ácidos orgânicos formados na fase mesófila e decomposição da proteína. Por fim na fase de arrefecimento ou maturação a tendência é para uma diminuição deste valor até valores neutros (Felícia, 2009; Matos *et al.*, 2008).

Este parâmetro tem também efeito ao nível da perda de azoto dado que para valores de pH acima de 7 verifica-se a libertação de  $\text{NH}_3$  (Matos *et al.*, 2008).

O pH é portanto um parâmetro que muito dificilmente inibirá o decorrer do processo, no entanto valores de pH baixos poderão ser causa de alguns problemas a nível de instalações como a corrosão e a nível da qualidade do composto fazendo com que a decomposição ocorra mais lentamente, sejam emitidos maus odores e seja mais difícil atingir temperaturas altas o suficiente para garantir a pasteurização do substrato e um composto com qualidade (Sundberg *et al.*, 2008).

### *Nutrientes*

A degradação do substrato está ligada à atividade microbológica que por sua vez está altamente dependente da presença de nutrientes. De forma a garantir a reprodução e as funções metabólicas dos organismos é necessária a presença dos elementos constituintes da sua matéria celular e que funcionam como fonte energética – macronutrientes e micronutrientes (Gomes, 2001).

Um dos balanços mais importantes a fazer na compostagem é então a razão carbono-azoto uma vez que o carbono (C) é essencial nas funções vitais dos microrganismos e o azoto (N) é indispensável à formação de novas células, estes dois nutrientes afetam assim a velocidade de crescimento dos microrganismos (Gomes, 2001; Haug, 1993).

O valor indicado como ideal para a razão C/N varia ligeiramente de acordo com diferentes autores, Gomes (2001) citando Golueke (1977) refere uma razão C/N de 25 como sendo o ideal, outros autores indicam uma razão de 30 ou menos (Sanchez, 2007) ou apresentam ainda uma gama de 25 a 35 (Nogueira, 2013).

É necessário compreender que, quando a razão C/N é muito baixa, isto é quando o conteúdo em azoto é maior que o conteúdo em carbono, existe uma maior possibilidade de se verificarem perdas de azoto sobretudo para a atmosfera sob a forma de  $\text{NH}_3$  (Matos *et al.*, 2008). De denotar no entanto que a perda de azoto ao longo da compostagem acontece em termos de valor absoluto, em termos de fração geralmente verifica-se um aumento pois paralelamente ocorre a decomposição da matéria orgânica e conseqüentemente libertação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Quando inicialmente a razão C/N é bastante alta os microrganismos vão passando por diferentes ciclos de vida, oxidando o excesso de carbono até que se atinga uma razão favorável ao seu metabolismo; tal faz com que haja um período de latência em relação à proliferação dos microrganismos tornando todo o processo mais lento (Gomes, 2001).

### 3.1.2. Parâmetros físicos

#### *Temperatura*

No decorrer do processo da compostagem encontra-se ativa uma grande comunidade de microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica, como causa deste metabolismo aeróbio é libertado calor (Gomes, 2001) que conseqüentemente vai provocar alterações à temperatura do sistema. Esta produção de calor depende então da velocidade de decomposição do substrato que por sua vez está dependente da capacidade de adaptação dos microrganismos, adaptação esta que está interligada com outros fatores como o teor de humidade, a presença de oxigénio ou o teor em nutrientes (Félicia, 2009).

Como mencionado anteriormente, o processo de degradação na compostagem pode ser dividido em fases definidas essencialmente tendo como base a temperatura de operação. A fase mesófila não é crítica no que diz respeito a este parâmetro porque naturalmente os

microrganismos ativos nesta fase serão sucedidos por outros com o incremento da temperatura, atingindo-se assim a fase termófila.

A fase termófila é uma fase muito importante do ponto de vista do processo uma vez que as temperaturas alcançadas atuam como forte agente de pasteurização, eliminando organismos patogénicos possivelmente presentes no substrato como bactérias, fungos, esporos larvas ou ovos de insetos (Gomes, 2001; Matos *et al.*, 2008). De acordo com os requisitos estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - *Environmental Protection Agency*) para que em qualquer sistema haja uma redução dos organismos patogénicos é necessário que o material, se mantido a 40 °C, assim permaneça durante pelo menos 5 dias ou se a operação se processa a 55 °C deverá manter-se durante um período de 4 horas. Para se conseguir uma redução adicional é sugerido que a o período a 55 °C seja estendido a 3 dias, em sistemas com arejamento forçado, e 15 dias no caso da compostagem em pilha (Matos *et al.*, 2008).

Porém nesta fase, e tendo em conta a constante libertação de calor derivada da atuação dos microrganismos há a possibilidade de ocorrer um excesso de produção de calor que eleve as temperaturas da mistura acima dos 60 °C causando uma auto inibição (Gomes, 2001).

O controlo da temperatura pode ser conseguido ajustando o caudal de ar, no caso de haver um arejamento forçado, onde o arrefecimento é conseguido por convecção ou por evaporação da humidade do resíduo (Sanches, 2007). O revolvimento da massa em compostagem ajuda igualmente a controlar a excessiva produção de calor ao promover a uniformização da temperatura do substrato.

Assim sendo, a temperatura é um indicativo do equilíbrio biológico o que permite controlar a eficiência do processo de compostagem. Um valor de temperatura ideal para este processo não existe, uma vez que diferentes materiais apresentam diferentes suscetibilidades ao ataque biológico e assim cada substrato tem uma gama ideal, abaixo da qual a reação é mais lenta e acima da qual começa a haver inibição (Gomes, 2001; Matos *et al.*, 2008). Contudo, considera-se que essa temperatura ótima se situa na gama dos 45 aos 60 °C.

#### *Humidade*

O crescimento biológico pressupõe a assimilação de nutrientes por parte dos microrganismos através das suas paredes celulares o que implica que estes mesmos nutrientes se encontrem na forma dissolvida. A presença de água para além de promover o transporte de nutrientes serve ainda de meio de mobilização dos próprios microrganismos pelo que é importante que o material se encontre sempre coberto por um filme de água (Gomes, 2001; Sanches, 2007).

Tendo em conta a necessidade da presença de água para o metabolismo biológico em teoria seria desejável realizar o processo com um teor de humidade da mistura a tender para 100%, no entanto na prática tal não é possível. Para além da necessidade de água o processo aeróbio exige a presença de oxigénio como o próprio nome implica, o qual chega aos microrganismos pela circulação de ar nos espaços existentes entre as partículas da mistura. Teores de humidade muito altos, superiores a 60%, resultam na colmatação destes espaços por água líquida dificultando a



passagem de ar (Matos *et al.*, 2008), podendo dar lugar ao aparecimento de organismos anaeróbios.

De acordo com Golueke (1977), citado por Gomes (2001), o teor ótimo de humidade num material a compostar encontra-se geralmente na gama dos 50 a 60%, dependendo este ótimo do estado físico dos materiais e do tamanho das partículas. Quando o teor de humidade desce abaixo dos 50% este começa a tornar-se um parâmetro limitante do processo.

Para além de ser importante controlar a humidade inicial da mistura para que se possa dar início à degradação do material é necessário controlar este parâmetro ao longo do processo. No decorrer da compostagem são geralmente produzidas quantidades consideráveis de água que podem contribuir para humedecer o material (Matos *et al.*, 2008); a produção de calor que decorre paralelamente pode ou não ser suficiente para fazer evaporar este excesso, que quando não é evaporado origina um lixiviado com alguma carga orgânica (Gomes, 2001).

A carência de humidade é facilmente corrigida pela irrigação da mistura com água, podendo em alternativa optar-se pela adição de outro resíduo com elevado teor de humidade. O excesso de água por outro lado pode ser corrigido adicionando um material já compostado e seco, ou adicionando um agente estruturante ou agente *bulking*,<sup>2</sup> que para além de possivelmente alterar o teor de humidade da mistura oferece estrutura e porosidade favorecendo a passagem de ar (Marques, 2008).

Se o excesso de humidade é um problema detetado antes de se dar início ao processo a correção pode ainda passar simplesmente por secagem do material ao ar ou em estufa.

### *Arejamento*

Como referido anteriormente a compostagem é um processo aeróbio no qual a presença de oxigénio é absolutamente necessária para que a atividade microbiana ocorra. O oxigénio presente é resultado do arejamento da mistura a compostar, fornecimento este que pode ser feito utilizando duas práticas distintas: fazendo as partículas do substrato moverem-se através de uma massa ar, isto é realizando revolvimentos mecânicos ou forçando ar a passar entre elas, isto é através de ventilação (Felícia, 2009; Gomes, 2001). A ventilação forçada é geralmente contínua e pode ser feita por sucção ou por insuflação; de acordo com Bertoldi (1983) a ventilação por insuflação é mais eficaz que por sucção. O revolvimento mecânico geralmente é periódico pois a possibilidade de revolvimento contínuo acarreta grandes custos sobretudo a nível industrial e impede o crescimento de determinados microrganismos (Gomes, 2001; Matos *et al.*, 2008), no entanto é de denotar que o revolvimento periódico por si só pode não ser suficiente para manter o nível de oxigénio residual desejado para um processo eficaz com taxas de degradação elevadas.

---

<sup>2</sup> Um agente *bulking*, reagente *bulking*, agente estruturante ou agente de porosidade é um material orgânico ou inorgânico com tamanho suficiente para fornecer suporte estrutural e manter espaços livres na matriz do material em compostagem (Haug, 1993)

Independentemente das técnicas utilizadas é muito importante fornecer à massa a compostar um excesso de ar relativamente às necessidades estequiométricas de forma a assegurar que o processo se encontra sempre em condições totalmente aeróbias (Gomes, 2001). A falha no fornecimento de oxigénio compromete o processo aeróbio e promove os processos de fermentação e respiração anaeróbia, os quais resultam na acumulação de compostos de elevada fitotoxicidade como os ácidos orgânicos voláteis e sulfuretos (Matos *et al.*, 2008).

Assim, a concentração de oxigénio no ar interior da massa a compostar deve manter-se acima dos 5% para evitar a ocorrência de situações de anaerobiose, não ultrapassando no entanto os 15% uma vez que pode resultar em perdas de calor (Matos *et al.*, 2008). Contudo, o volume de ar a fornecer ao processo depende sempre da natureza e das condições a que se encontra o substrato (Biscaia, 2010).

A perda de calor assim como a perda de humidade são outros dois efeitos do arejamento, para além da oxigenação, os quais podem ser benéficos ou prejudiciais dependendo das condições a que se encontre a mistura.

#### *Porosidade livre*

Um arejamento eficaz está também dependente de uma eficaz difusão do ar através do substrato a ser compostado. A difusão do ar por sua vez está relacionada com a aglomeração de partículas sólidas na mistura e essencialmente com os interstícios criados entre as partículas de diferentes dimensões e a água ou ar que estes contenham (Felícia, 2009). Como já referido, a humidade em excesso e portanto ocupação dos interstícios por água é uma das principais razões para uma má difusão do ar. Esta ineficácia está relacionada também com o tamanho das partículas e a estrutura física do substrato (Matos *et al.*, 2008).

O conceito de porosidade livre ou fração de vazios (FAS – *Free Air Space*) relaciona a densidade específica, a massa total e a massa seca do substrato com o volume livre ou de vazios. Este parâmetro pode no entanto ser determinado recorrendo apenas às densidades *bulk*<sup>3</sup> e *real*<sup>4</sup> assim como ao teor de humidade e a sua importância está relacionada com a capacidade de determinação da quantidade e movimento de ar, passível de atravessar a mistura (Gomes, 2001).

Para a maioria dos substratos a porosidade livre deve manter-se nos 30% de forma a garantir a passagem de ar através da massa em compostagem, abaixo deste valor há uma circulação deficiente de ar provocada pelo excesso de humidade e compactação (Gomes, 2001). Para valores baixos de porosidade a solução passa pela adição de um agente estruturante, tal como supracitado, para oferecer melhor estrutura e porosidade à mistura de forma a promover uma melhor circulação de ar.

Porém, a adição de um agente estruturante deve ser feita com alguma precaução dado que para valores de porosidade livre acima dos 35% começa a haver uma secagem excessiva do

---

<sup>3</sup> A massa específica *bulk*, ou do substrato ( $\rho_b$ ), é referente à massa volúmica do substrato como um todo e pode ser determinada recorrendo a um recipiente com uma razão altura/diâmetro igual à do sistema reacional (Gomes, 2001)

<sup>4</sup> A massa específica real, ou do sólido ( $\rho_r$ ), é referente à massa volúmica da matriz sólida apenas e o procedimento de determinação exige que o fluido de deslocamento penetre os poros, o que é conseguido por degaseificação através de vácuo, ebulição ou ultra-sons (Gomes, 2001)

material (Gomes, 2001). Tal como acontece para outros parâmetros de controlo do processo as condições devem ser analisadas caso a caso e só assim tomar uma decisão de modo a otimizar a eficiência do mesmo.

Como se pode averiguar os parâmetros físicos inerentes ao processo de compostagem apresentam uma interligação que deve ser tida em conta no controlo da operação, pelo que não devem ser analisados isoladamente.

## 3.2. O composto

De acordo com Haug (1993), o produto final da compostagem é um produto estável, livre de patogénicos e cuja aplicação no solo é benéfica. A obtenção de um composto de qualidade implica no entanto determinados pressupostos tais como a correta seleção dos materiais, e a atenção dada aos fatores que influenciam o processo de compostagem em si (Cunha-Queda, 2006), como explicado anteriormente.

A utilização do composto não incide apenas na agricultura, enquanto matéria fertilizante, podendo ser utilizado na florestação, na horticultura, no combate à erosão ou recuperação de solos degradados (Santos, 2007). A aplicação no solo de um composto de qualidade e devidamente estabilizado e maturado introduz uma série de mudanças nas características físicas, químicas e biológicas do solo, favoráveis ao crescimento das plantas.

Brito (2007) distingue três tipos de compostos que poderão ser produzidos em unidades de compostagem, tendo por base indicadores de qualidade. O composto corrente, utilizado em agricultura, florestação ou recuperação de áreas degradadas, deve ter uma qualidade mínima de forma a garantir o cumprimento dos valores especificados na legislação portuguesa e comunitária. O composto ecológico é um produto que de acordo com a Decisão da Comissão 2014/336/CE, de 5 de Junho de 2014 cumpre os requisitos necessários para atribuição do rótulo ecológico da união europeia. Por fim, o composto biológico diz respeito aos compostos aprovados pelos organismos de controlo como sendo adequados à produção biológica em Portugal, tendo por base os princípios estabelecidos no Regulamento (CEE) nº 2092/91 do Conselho de 24 de Junho.

### 3.2.1. Parâmetros de caracterização e avaliação

Tal como acontece para o processo de compostagem, para se avaliar a evolução do processo de maturação é necessária a realização de análises de forma a acompanhar as transformações que vão ocorrendo e avaliar a qualidade do composto para posterior utilização.

#### 3.2.1.1. Parâmetros físicos e químicos

##### *Humidade*

A humidade é um parâmetro fundamental também no processo de maturação, dado que continua a ser necessária à atuação de microrganismos. Um composto que apresente uma humidade baixa poderá ter sido armazenado durante um tempo excessivo, no entanto teores de humidade abaixo dos 35% poderão também ser uma indicação de que o material não está

totalmente estabilizado. Um composto com um teor de humidade demasiado baixo tem ainda tendência a pulverizar tornando o seu manuseamento menos agradável (Felícia, 2009; Santos, 2007).

#### *pH*

O valor de pH de um composto está altamente associado aos materiais que lhe deram origem e até mesmo ao processo de compostagem utilizado e a sua evolução (Sullivan *et al.*, 2001). O pH dos compostos geralmente varia entre 6,0 e 8,0, sendo que valores mais extremos de acidez ou alcalinidade podem prejudicar ou mesmo inibir o crescimento das raízes das plantas (Santos, 2007).

#### *Condutividade elétrica*

A condutividade elétrica de um composto dá indicação da salinidade do mesmo, embora não forneça informação acerca do tipo de sais que realmente estão presentes (Sullivan *et al.*, 2001). A salinidade é um parâmetro muito importante a avaliar num composto uma vez que um excesso de sais pode ter efeitos severos na germinação e crescimento das plantas. Embora determinadas espécies possam ser menos afetadas pela presença de sais, a salinidade do solo afeta todo o processo de desenvolvimento da planta reduzindo a capacidade de captação de água e nutrientes (Shrivastava *et al.*, 2015).

#### *Azoto e razão C/N*

O azoto é o nutriente com maior influência nas produções agrícolas e hortícolas, razão pela qual lhe é dada uma grande importância, mesmo entre os macronutrientes principais. De entre as várias formas de azoto podem distinguir-se o azoto orgânico e o azoto inorgânico, o qual se encontra subdividido nas formas amoniacal, nítrica e nitrosa. A sua utilização em excesso pode no entanto causar impactos ambientais resultado da mobilização de nitratos através de lixiviados, sujeitando assim solos e águas subterrâneas a contaminação (Santos, 2007). Da mesma forma que é importante determinar o teor em azoto é igualmente importante relacioná-lo com o teor em carbono, porém é importante perceber que esta relação não pode ser considerada um indicador absoluto do estado de maturação do composto. Enquanto para muitas situações de aplicação do processo de compostagem a razão inicial rondará os 35-40, passando após o processo para uma gama de 18-20, quando se inicia o processo com materiais ricos em azoto começa-se geralmente com relações C/N bastante baixas e que apresentam uma tendência crescente relacionada com a perda de azoto (Brito, 2007).

O valor mais indicado a encontrar num composto é uma razão ponderal da ordem dos 12 a 20, dado que valores superiores podem resultar no sequestro de azoto presente no solo (Felícia, 2009).

#### *Matéria orgânica*

Quando se fala da matéria orgânica, enquanto parâmetro de caracterização de compostos, pode ser o total de matéria orgânica presente ou podemos analisar a matéria orgânica de maior interesse para o solo enquanto suporte de culturas. A concentração total de **carbono orgânico** dá uma indicação do teor de matéria orgânica total do que se está a analisar. As **substâncias húmicas** representam a forma mais evoluída e estável da matéria orgânica, são o principal constituinte

orgânico do solo (Santos, 2007) e desempenham um papel importante nas propriedades físico-químicas do solo (Gomes, 2001).

Embora conhecidas as vantagens da presença das substâncias húmicas no solo o processo bioquímico que dá origem a estas substâncias é bastante complexo não estado perfeitamente entendidos os mecanismos envolvidos ou a fórmula estequiométrica da molécula dos ácidos húmicos (Smidt *et al.*, 2008).

Durante as várias fases de biodegradação microbiana da compostagem, atuam uma série de microrganismos que degradam os vários compostos orgânicos, começando por açúcares, aminoácidos e proteínas até à decomposição gradual de compostos mais resistentes no final do processo. De todas estas transformações resultam substâncias que podem ser divididas em dois grandes grupos: substâncias não húmicas e substâncias húmicas. As substâncias não húmicas representam proteínas, aminoácidos, ácidos gordos e outros compostos orgânicos de características bem definidas. As substâncias húmicas são originadas a partir da oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica (Messias, 2004).

As substâncias húmicas podem ainda ser classificadas em três frações distintas. Os ácidos húmicos (AH) dizem respeito à fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em soluções de pH inferior a 2, têm um elevado peso molecular e representam a forma mais evoluída do húmus. Os ácidos fúlvicos (AF) são solúveis em meio ácido e podem ser considerados como produtos intermédios da síntese dos ácidos húmicos. A humina é a fração que é insolúvel em qualquer condição de pH (Gomes, 2001; Messias, 2004).

A maturação de um composto está associada a uma adiantada fase de humificação (Santos, 2007). Em condições ótimas do processo a relação entre AH e AF altera-se a favor dos ácidos húmicos (Gomes, 2001).

#### *Elementos minerais*

As plantas sintetizam todas as moléculas orgânicas que necessitam a partir da água, do dióxido de carbono e dos elementos minerais que existem no solo. As necessidades destes elementos minerais no entanto variam; elementos como o azoto, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, os macronutrientes, são necessários em quantidades mais elevadas. Elementos como o ferro, zinco, cobre, boro, molibdénio e cloro, os micronutrientes, são necessários em quantidades mais diminutas (Varenes, 2003).

O conhecimento dos teores destes elementos no composto é muito importante, sobretudo na utilização enquanto corretivo, de forma a suprir as necessidades de nutrientes do solo.

#### *Metais pesados*

A importância da determinação dos metais pesados no composto está associada ao poder acumulativo do solo em relação a estes contaminantes. Os metais pesados podem causar alterações na geoquímica do solo, contaminação dos ecossistemas e da cadeia alimentar, afetando microrganismos presentes no solo, animais e até mesmo a saúde humana (Santos, 2007).

Elementos como o zinco e o cobre, quando em concentrações vestigiais, são benéficos para o crescimento das plantas; no entanto, quando se encontram em concentrações mais elevadas são inibidores do crescimento das mesmas. A presença no solo de outros elementos como o cádmio, chumbo, mercúrio e crómio são perigosos para a biodiversidade e para o Homem (Santos, 2007).

#### 3.2.1.2. Estabilidade e maturação

Os termos estabilidade e maturação têm definições bem distintas apesar de muitas vezes serem utilizados como tendo o mesmo significado. Embora não exista uma definição universal para estabilidade de um composto, nas definições sugeridas por vários autores há sempre uma clara associação deste parâmetro com o nível de atividade microbiológica. Uma elevada atividade microbiológica dá indicação da existência de um grande teor de matéria orgânica facilmente degradável e conseqüentemente de um composto pouco estável (ADAS, 2005; Felícia, 2009; Gomes, 2001).

O termo maturação, mesmo noutros contextos, implica uma melhoria das qualidades do produto com o passar do tempo. A maturidade do composto é uma medição da sua aptidão para ser usado, tendo em atenção que um composto maturado pode ainda assim não ser apropriado para todas as utilizações (ADAS, 2005).

Da utilização de compostos instáveis ou não maturados no solo advêm diversas conseqüências como a diminuição das concentrações de oxigénio no solo, acumulação excessiva de determinados nutrientes ou a libertação de fitotoxinas (Felícia, 2009; Gomes, 2001), por este motivo torna-se bastante importante fazer uma avaliação da qualidade de composto em termos de estabilidade e maturação antes da utilização ou colocação no mercado.

A avaliação do grau de estabilidade é geralmente feita a partir de testes de respirometria e testes de auto-aquecimento (Cunha-Queda, 2006). Os testes de respirometria baseiam-se no facto de que a presença de atividade microbiológica resulta num consumo de oxigénio e conseqüente produção de dióxido de carbono, pelo que o método consiste na análise da evolução destes dois gases de forma a avaliar a estabilidade (ADAS, 2005). Nos testes de auto-aquecimento é feita uma avaliação do calor produzido como resultado da atividade microbiológica, sendo que uma diminuição da temperatura ao longo do tempo indica uma maior estabilidade do composto (Santos, 2007). As diferentes metodologias associadas a estes testes não serão aqui abordadas uma vez que não foram realizados testes de avaliação de estabilidade.

A maturação do composto estando associada ao seu efeito no crescimento das plantas é geralmente avaliada recorrendo a testes de avaliação de fitotoxicidade, nomeadamente testes de germinação e testes de crescimento (Cunha-Queda, 2006; Felícia, 2009). Os testes de germinação são de duração mais curta, utilizam extratos aquosos do composto com diferentes diluições e avaliam diretamente os efeitos sobre a capacidade de germinação. Os testes de crescimento utilizam amostras do composto tal e qual misturado com turfa em diferentes proporções e avalia o efeito do composto em todo o processo evolutivo da planta (Felícia, 2009). As metodologias de realização destes testes variam bastante de acordo com o autor do estudo, não havendo uma metodologia universal. Neste trabalho foram realizados testes de maturação cuja metodologia adotada será explorada mais à frente no capítulo 4.

### 3.2.2. Documentação normativa e legislativa

A nível europeu não existe uma norma de qualidade comum para compostos. Embora alguns países apresentem padrões de qualidade internos, verificam-se diferenças entre os parâmetros usados para avaliação assim como os níveis impostos para cada parâmetro (Cunha-Queda, 2006). O *Working Document - Biological Treatment of Biowaste – 2<sup>nd</sup> Draft* da Comissão Europeia, surge no seguimento de uma iniciativa da União Europeia para tentar melhorar a situação da gestão dos resíduos biodegradáveis e com o objetivo de atingir as metas impostas pela diretiva aterros. Este documento vem estabelecer valores limite para uma série de parâmetros, classificando dessa forma os compostos em três classes de qualidade distintas (Cunha-Queda, 2006; EC, 2001). Para além da indicação destes valores limite, neste documento são ainda particularizadas outras informações importantes tais como uma lista de resíduos biodegradáveis passíveis de serem usados no tratamento biológico ou os métodos de análise mais adequados à avaliação do composto.

Em Portugal, Gonçalves e Baptista apresentaram em 2004 a “Proposta de Norma Técnica sobre Qualidade e Utilizações do Composto” baseada no *Working document* já mencionado (Santos, 2007). Esta norma para além de definir classes de qualidade do composto, em função dos principais parâmetros a avaliar, fixa critérios de utilização de acordo com a classificação estabelecida.

Estes dois documentos estabelecem níveis de exigência para corretivos orgânicos, de forma a estabelecer uma qualidade mínima admissível para uma utilização vantajosa e sem impactes sobre os ecossistemas e por isso devem servir de referência.

Recentemente a publicação do *Decreto-Lei nº 103/2015* vem introduzir nova regulamentação em Portugal no que diz respeito à colocação no mercado de matérias fertilizantes. Este documento legal para além de contribuir para a consolidação legislativa neste domínio, introduz classificações e requisitos específicos para diversas matérias fertilizantes que não constam do Regulamento (CE) nº 2003/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de outubro de 2003, tais como adubos e corretivos de origem vegetal ou animal.

No que concerne aos corretivos orgânicos, para além dos requisitos específicos de cada uma das classificações apresentadas, são ainda introduzidos limites mínimos e máximos gerais para os corretivos. Destes limites resulta uma classificação que distingue quatro classes de matéria fertilizante, as quais condicionam a sua posterior utilização.

A título comparativo, na tabela 2 são apresentados os limites para os corretivos, dos principais parâmetros físicos, químicos e biológicos definidos nos documentos supracitados.

Tabela 2 - Limites definidos em documentação normativa e legislativa para corretivos orgânicos (adaptado de: Working document-Biological Treatment of biowaste- 2nd Draft (DG Env. A.2., 2001); Proposta de norma técnica sobre qualidade e utilizações do composto (Gonçalves e Baptista, 2004); Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho do Ministério da Economia)

Parâmetros	Propostas de norma de qualidade						DL nº 103/2015 de 15 de junho			
	<i>Biological Treatment of Biowaste - 2<sup>nd</sup> Draft</i>			Proposta de norma técnica sobre qualidade e utilizações do composto						
	Classe 1	Classe 2	Resíduo biodegradável estabilizado	Classe I	Classe II	Classe III	Classe I	Classe II	Classe II A	Classe III
Matéria orgânica [%]	-	-	-	> 30			> 30			
Humidade [%]	-	-	-	< 40			< 40			
pH	-	-	-	5,5 a 8,5			5,5 a 9,0			
Granulometria	-	-	-	99% deve ser > 25mm			99% deve ser > 25mm			
Cd [mg/kg]	0,7	1,5	5	0,7	1,5	5	0,7	1,5	3	5
Cr [mg/kg]	100	150	600	100	150	600	100	150	300	400
Cu [mg/kg]	100	150	600	100	200	600	100	200	400	600
Hg [mg/kg]	0,5	1	5	0,7	1,5	5	0,7	1,5	3	5
Ni [mg/kg]	50	75	150	50	100	200	50	100	200	200
Pb [mg/kg]	100	150	500	100	150	500	100	150	300	500
Zn [mg/kg]	200	400	1500	200	500	1500	200	500	1000	1500
<i>Salmonella spp</i>	Ausente em 50g			Ausente em 25g			Ausente em 25g			
<i>Escherichia coli</i> [células/g]	-	-	-	1000			1000			

Notas: Os teores “totais” dos metais, para os vários documentos, correspondem à fração solúvel em água-régia; o documento *Biological Treatment of Biowaste* refere especificamente que os limites aplicam-se ao composto logo após a fase de compostagem e antes de qualquer mistura com outros materiais; a comparação de teores de metais com estes limites implica uma normalização dos valores para teores de matéria orgânica específicos

### 3.3. O estado de arte da aplicação de compostagem a resíduos avícolas

A aplicação do processo de compostagem a resíduos avícolas não é uma noção ou uma prática completamente nova pelo que alguns estudos e trabalhos foram já desenvolvidos no sentido de avaliar a aplicabilidade deste método ao tratamento de resíduos avícolas ou estudar as vantagens do uso destes mesmos resíduos em situações de co-compostagem<sup>5</sup>.

Com o objetivo de avaliar a eficiência da compostagem enquanto método de tratamento deste tipo de resíduos Júnior *et al.* (2010) conduziram um estudo que incorporou cama de aviário e carcaças de aves. Aqui a ser analisado paralelamente, dadas as semelhanças entre ambos os

<sup>5</sup> Co-compostagem é definida como a compostagem de uma mistura de dois ou mais tipos de resíduos, por exemplo, estrume e resíduos de jardim (Ministry of Agriculture and Food - British Columbia, 1996)



estudos, o trabalho conduzido por Sunada *et al.* (2015) utiliza resíduo proveniente de centros de abate tais como vísceras, tecido muscular, adiposo e ósseo, sangue e penas combinados com casca de arroz como fonte de carbono. Ambos os trabalhos de compostagem são realizados em pilha revirada ou *windrow*, sistema onde se realizam revolvimentos mecânicos periódicos, no entanto nos dois trabalhos foi realizada uma primeira fase designada de pré-compostagem concretizada em compostor de alvenaria e betão, sem qualquer revolvimento. As razões apontadas para este procedimento são a necessidade de uma decomposição prévia, as características físicas do próprio material que dificultam o manuseamento e a elevada presença de microrganismos patogénicos (Sunada *et al.*, 2015). Na segunda fase, a compostagem propriamente dita foi então realizada em pilha, com revolvimentos semanais. Uma das conclusões mais importantes retiradas destes trabalhos é a grande capacidade destes resíduos sofrerem um auto-aquecimento e conseguirem atingir temperaturas relativamente altas, o que proporciona boas condições de higienização do material. Tal é comprovado pela total eliminação de organismos patogénicos conseguida nestes estudos resultado das temperaturas elevadas que foram registadas, sobretudo na fase de pré-compostagem, e que se mantiveram altas durante um considerável período de tempo. Mais semelhanças destes dois estudos residem na grande redução de sólidos totais conseguida e no aumento da concentração de nutrientes, sendo a última justificada, em ambos os casos, pela redução de massa e consequente concentração destes elementos e não necessariamente um ganho do processo. Apesar de se concluir que o processo de compostagem é um método eficaz na estabilização, redução de volume e higienização de resíduos avícolas, os dois trabalhos demonstraram também que se verificam perdas acentuadas de azoto ao longo do processo.

Não são só os resíduos mais comuns como a cama de aviário ou os desperdícios do abate das aves que podem ser sujeitos a compostagem. Um resíduo que pode ser visto como não sendo um resíduo direto das atividades avícolas é a lama residual industrial que é produzida no tratamento dos efluentes gerados no processo de abate e também esta pode ser utilizada no processo de compostagem junto com outros resíduos do mesmo setor.

Marcinkowki (2010) conduziu um estudo sobre compostagem que incluiu excrementos de frango e ganso, desperdícios de vísceras de ganso resultante do abate, penas e lama residual resultante do tratamento de águas de centros de abate e unidades de processamento de aves. No estudo em questão o processo decorreu em pilha, no entanto em pilha estática, havendo apenas dois momentos de revolvimento ao longo de todo o tempo de operação. De forma análoga ao que se verificou para os trabalhos já referidos, verificam-se perdas apreciáveis de azoto e os substratos conseguem atingir temperaturas consideráveis garantindo assim a eliminação de organismos patogénicos.

Embora se constate, pelos trabalhos analisados, que a compostagem de misturas compostas apenas por resíduos produzidos no setor avícola funciona em termos de estabilização dos mesmos, as características de alguns destes resíduos fazem com que haja também um interesse na sua utilização em situações de co-compostagem. Materiais como a cama de aviário, que são uma fonte de azoto e existem geralmente em abundância, são muitas vezes escolhidos para processos de compostagem com outro tipo de resíduos.

O estudo realizado por Lhadi *et al.* (2006) fez utilização de estrume avícola e da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos em contexto de co-compostagem. Ao contrário dos estudos já

mencionados, este decorreu em reator à escala laboratorial com arejamento forçado mas sem imposição de temperatura. As misturas utilizadas variaram em termos de fração de cada um dos resíduos e granulometria, isto é, foram efetuadas misturas com as mesmas frações de ambos os resíduos mas que previamente ao processo de compostagem sofreram moagem. Em ambas as situações, com e sem moagem, os vários substratos atingiram temperaturas consideráveis sendo que os picos registados foram superiores (cerca de 60°C) para os substratos que sofreram moagem prévia. Esta situação permite perceber que uma granulometria da mistura mais baixa pode ser benéfica para uma degradação mais eficaz.

Igualmente em contexto de co-compostagem Thomas *et al.* (2013) estudaram a viabilidade da utilização de uma mistura de estrume avícola com turfa de côco, isto é os desperdícios resultantes da extração da fibra de côco, com o processo compostagem a decorrer em pilha. De forma análoga aos estudos supracitados verifica-se um incremento considerável da temperatura. Especificamente no estudo realizado por Thomas *et al.* (2013), foi verificado que a adição de cama resulta em picos maiores de temperatura o que vem comprovar a capacidade de auto-aquecimento encontrada regularmente para os substratos constituídos por este tipo de resíduos. Porém são constatadas novamente perdas consideráveis de azoto sendo uma situação preocupante dado que representa a perda de um nutriente importante para a produção agrícola. Ainda os mesmos autores concluíram que a utilização de estrume, assim como a adição de cal, produzem nesta situação compostos de melhor qualidade, avaliada em termos de parâmetros de crescimento.

A revisão bibliográfica referente à utilização de resíduos produzidos pelo setor avícola em processos de compostagem permite ainda verificar que os substratos, de uma forma global, degradam de forma eficaz conseguindo-se atingir temperaturas elevadas de operação e que são numa grande parte das situações adequadas à pasteurização do material e eliminação de microrganismos patogénicos. As perdas de azoto podem ser uma situação problemática difícil de contornar uma vez que o substrato atinge naturalmente temperaturas elevadas mas que são necessárias à correta estabilização dos materiais, podendo ainda assim haver outros fatores influenciadores destas perdas. Com base nos estudos analisados constata-se ainda que o tempo necessário à estabilização destes resíduos, sobretudo quando sujeitos a condições ambientais naturais, pode ser bastante longo rondando os quatro meses.

## Capítulo 4. Metodologia

De modo a cumprir os objetivos estabelecidos no subcapítulo 1.3. foi necessário fazer, numa etapa inicial, uma caracterização imediata dos materiais a utilizar no processo de compostagem. Desta forma consegue-se conhecer as características dos diferentes materiais que podem eventualmente influenciar o processo de degradação e assim determinar misturas adequadas ao processo.

Com estas informações estavam então reunidas as condições para dar início aos ensaios de compostagem. Uma primeira fase com quatro ensaios serviu para compreender as necessidades de fornecimento de estrutura à mistura e os agentes *bulking*, ou agentes estruturantes, mais adequados de forma a otimizar o processo. Após realizados os quatro ensaios e tendo em conta os resultados obtidos em cada um deles foi realizada uma segunda fase de ensaios com o objetivo de avaliar a perda de azoto durante o processo. Posteriormente e dada a necessidade de conhecer a qualidade do produto final, procedeu-se a uma caracterização dos vários compostos obtidos.

Nos subcapítulos seguintes será apresentada a metodologia aplicada nas várias fases deste trabalho.

### 4.1. Caracterização dos materiais e determinação de misturas

Como referido anteriormente o trabalho laboratorial inicia-se com a familiarização e a caracterização física e química dos materiais a utilizar nos ensaios de compostagem, cuja receção ocorreu em dois momentos distintos do ano de 2015. Em fevereiro foram recebidas amostras destinadas estritamente à caracterização e em abril, após determinação das quantidades necessárias ao estudo, foram recebidas amostras dos materiais destinados aos ensaios de compostagem. De denotar, no entanto, que a análise de alguns parâmetros foi repetida, neste momento do estudo, dado que algumas características estão sujeitas a variações, como é o caso dos teores de humidade e matéria orgânica.

Os vários parâmetros analisados nesta etapa encontram-se especificados no ponto 4 deste mesmo capítulo.

Os materiais em análise para aplicação do método de compostagem são assim: lamas resultantes do tratamento de águas residuais do centro de abate (C. Ab.), lamas resultantes do tratamento de águas residuais da unidade de transformação de subprodutos (UTS), mistura de cinza (volante e escória) proveniente do processo de combustão, cascas de ovos e resíduo de incubação (ovos não incubáveis, inférteis ou embriões inviáveis) ambos provenientes das atividades de produção de crias e ainda farinha de categoria 2 decorrente do tratamento de aves mortas. Todos estes materiais são apresentados nas figuras 7 a 12.



*Figura 7 - Amostra de lama residual proveniente do centro de abate*



*Figura 8 - Amostra de lama residual proveniente da unidade de transformação de subprodutos*



*Figura 9 - Amostra da mistura de cinza volante e de fundo*



*Figura 10 - Amostra de cascas de ovos provenientes do centro de incubação*



*Figura 11 - Amostra de resíduo de incubação*



*Figura 12 - Amostra de farinha de categoria 2*

Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é gerar informação e contribuir para a o eventual projeto de uma unidade de compostagem, que permita tratar estes resíduos, sob o ponto de vista de valorização, é importante considerar a sua incorporação na totalidade e de acordo com a sua taxa de produção. Na tabela 3 são apresentados os quantitativos gerados mensalmente de cada um dos resíduos e a figura 13 ilustra a sua abundância relativa.

Tabela 3 - Quantitativos aproximados de produção dos resíduos (informação fornecida pela empresa do setor)

Material	Lama (C.Ab.)	Lama (UTS)	Resíduo de incubação	Mistura de cinza	Farinha (categ. 2)	Cascas de ovos
<b>Produção [ton/mês]</b>	450	50	125	300	10	10

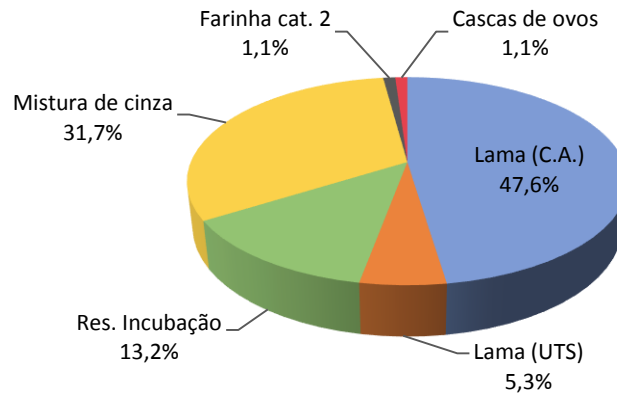


Figura 13 - Frações de cada material no substrato base (em base tal e qual)

A análise imediata dos materiais teve em conta os seguintes parâmetros: teor de humidade, fração orgânica e pH. A estimativa do teor de humidade de uma mistura composta por estes resíduos demonstrou estar ligeiramente acima<sup>6</sup> do teor recomendado para um processo eficaz. Uma vez que o cálculo por ponderação não permite a determinação de todos os parâmetros foi preparada uma mistura sintética com as frações apresentadas na figura 13 a partir da qual se determinou o pH para a mistura. A execução desta mistura, a qual ocorreu numa fase muito inicial do trabalho antes da determinação da maior parte dos parâmetros de caracterização, permitiu ainda perceber a clara necessidade de incorporação de um agente estruturante. A utilização de um agente estruturante ou combinações dos mesmos, para além de fornecer estrutura e porosidade a uma mistura permite efetuar uma correção em termos de humidade.

A escolha de agentes estruturantes foi feita tendo em conta a aplicabilidade a nível industrial, a disponibilidade de materiais do grupo empresarial em questão e a facilidade de acesso a outros materiais. Assim, foram testados três possíveis agentes estruturantes (figuras 14, 15 e 16): cama de aviário, mato compostado e destroçado e casca de eucalipto. A cama de aviário é um resíduo produzido em grande quantidade pelo próprio grupo empresarial o que faz com que seja muito acessível. O mato compostado e destroçado diz respeito a resíduos florestais que sofreram processo de compostagem e são resultado de um trabalho realizado por Dina Martins, em 2011, no âmbito da dissertação “Avaliação da degradação da biomassa de arbustos da floresta”; numa perspetiva industrial este agente estruturante poderia ser substituído por resíduo florestal verde que após compostagem seria retirado por crivagem para reutilização no processo. A casca de

<sup>6</sup> De acordo com os teores de humidade determinados a partir da primeira receção de materiais

eucalipto, como resíduo verde tem potencial estruturante e existe em abundância em Portugal, pelo que foi outra possibilidade estudada.



*Figura 14 - Amostra de cama de aviário*



*Figura 15 - Amostra de mato destruído e compostado após crivagem utilizando crivo de 2,8mm (recuperação da fração de maior granulometria)*



*Figura 16 - Amostra de casca de eucalipto após redução de tamanho recorrendo a tesoura de poda*

Todas as misturas utilizadas neste trabalho são constituídas por um substrato base, que consiste na mistura definida pelos quantitativos de produção de cada um dos resíduos (figura 13), diferindo no entanto na adição do(s) agente(s) estruturante(s).

A utilização de cada um destes agentes estruturantes foi sendo definida ao longo do trabalho e de acordo os resultados obtidos em cada etapa, como tal a sua utilização e as frações presentes em cada mistura estudada encontra-se descrita no ponto 4.2.2 deste capítulo.

## 4.2. Ensaios de compostagem

Como já referido, neste trabalho submeteram-se várias misturas ao processo de degradação microbológica por compostagem. Estes ensaios tiveram lugar numa instalação pré-existente, que será descrita no ponto 4.2.1. Todos os procedimentos inerentes a este estudo serão descritos nos subcapítulos 4.2.2 e 4.2.3.

### 4.2.1. Instalação laboratorial

A instalação utilizada na realização dos ensaios laboratoriais é composta por cinco unidades fundamentais interligadas entre si, como representado na figura 17, e que funcionam em simultâneo de forma a assegurar o controlo da temperatura e arejamento e possibilitando a monitorização relativamente aos caudais de ar de entrada e saída, assim como libertação de CO<sub>2</sub>.

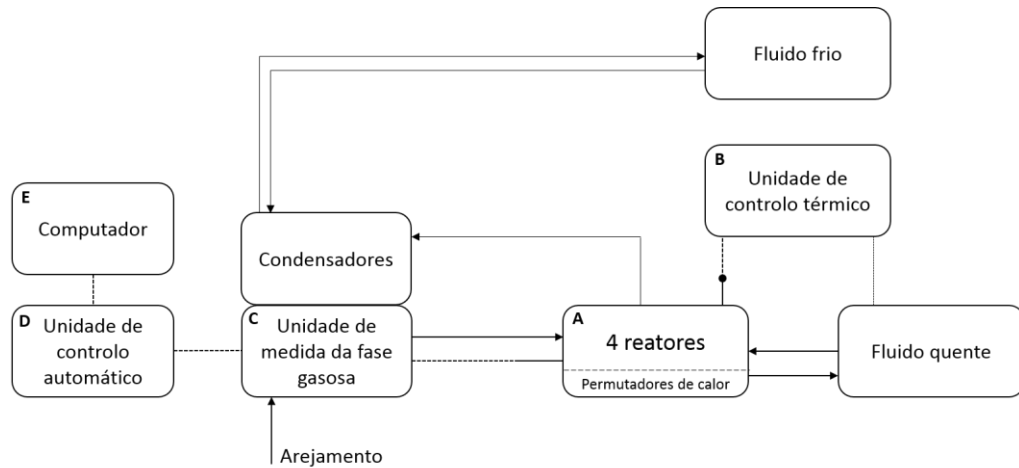


Figura 17 - Representação esquemática da instalação laboratorial (adaptado de: Gomes, 2001)

O centro desta instalação é um sistema composto por quatro reatores (representado na figura 18 e na figura 17 por A) que operam em paralelo, sendo assim independentes uns dos outros do ponto de vista operacional. Os reatores são cilíndricos, com um volume vazio de 300mm de altura por 140mm de diâmetro, e apresentam uma parede dupla em aço inox que forma uma bainha de 3mm que permite a circulação de um fluido quente, funcionando como permutador de calor. Possuem ainda tampas amovíveis, em vidro acrílico de 30mm de espessura, munidas de estruturas destinadas à acoplação de sondas de temperatura e tubagens para a entrada e saída da ventilação. A retirada de lixiviados é assegurada por um orifício com válvula existente na base dos reatores.



Figura 18 - Vista frontal dos quatro reatores da instalação

No interior de cada reator existe um tubo vertical perfurado, que permite melhorar o contacto do substrato com o ar, assim como um cesto amovível em malha metálica que serve de suporte ao substrato e possibilita a sua total remoção nos momentos de amostragem e revolvimento. O volume efetivo de cada reator ( $3,53 \text{ dm}^3$ ) corresponde assim ao volume dos cestos metálicos (Gomes, 2001).

A unidade de controlo térmico (ilustrada na figura 19 e na figura 17 como B), associada ao sistema de quatro reatores, é constituída por quatro sondas Pt 100, quatro controladores digitais e dois banhos de aquecimento. As sondas, inseridas nos reatores até meia altura, permitem o controlo da temperatura da massa em degradação uma vez que se encontram ligadas a um controlador que permite a pré definição da temperatura operacional interna desejada. Este mecanismo permitiu controlar a temperatura, no presente estudo, que foi mantida igual ou superior a um valor pré-definido, através da admissão de água quente proveniente dos banhos de aquecimento (figura 19), nos quais também é possível fazer o controlo de temperatura.



*Figura 19 – Exemplo de um dos banhos de aquecimento utilizados (à esquerda) e detalhes da unidade de controlo térmico da instalação (à direita)*

Ainda associada a estes reatores existe uma unidade de medida da fase gasosa (figura 20) constituída por quatro rotâmetros munidos de quatro válvulas de agulha, um analisador de  $\text{CO}_2$  (Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide Module GMM111), um medidor de fluxo mássico (AALBORG,  $0\text{-}2000 \text{ cm}^3/\text{mm}$ ) e 17 válvulas eletromagnéticas de três vias, que permitem a amostragem de ar de entrada e exaustão de cada reator, bem como o controlo do sentido do arejamento fornecido ao sistema.





Figura 20 - Unidade de medida da fase gasosa da instalação e condensadores

Todo o processo pode ser controlado de forma manual ou automática, sendo que o controlo automático é realizado pela unidade de controlo (representado na figura 21 e ainda na figura 17 por D) . Esta é uma peça fundamental do automatismo da instalação e é constituída por:

- Interface de multiplexagem, específica de aplicação;
- Duas placas PCLD 786 de SSR's e relay's para comando das electroválvulas;
- Uma placa PCLD 889 com circulação de junção fria para ligação a termopares;
- Uma ramificação para o analisador de CO<sub>2</sub> (*Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide Module GMM111*);
- Uma ramificação para o medidor de fluxo mássico (*AALBORG, 0-2000 cm<sup>3</sup>/mm*)
- Ramificação para o computador, através de uma placa de aquisição, neste instalada, PCL 818, que converte os sinais analógicos em digitais (Gomes, 2001).

A gestão da unidade de controlo, assim como o registo e armazenamento cronológico dos resultados devolvidos pelo medidor de fluxo mássico, pelo analisador de CO<sub>2</sub> e pelos termopares é executado pelo computador associado à instalação (figura 21). A aquisição de dados é possível com o auxílio de um programa concebido especificamente para o efeito, com o qual se pode interagir através de comandos simples num editor de texto (Gomes, 2001).

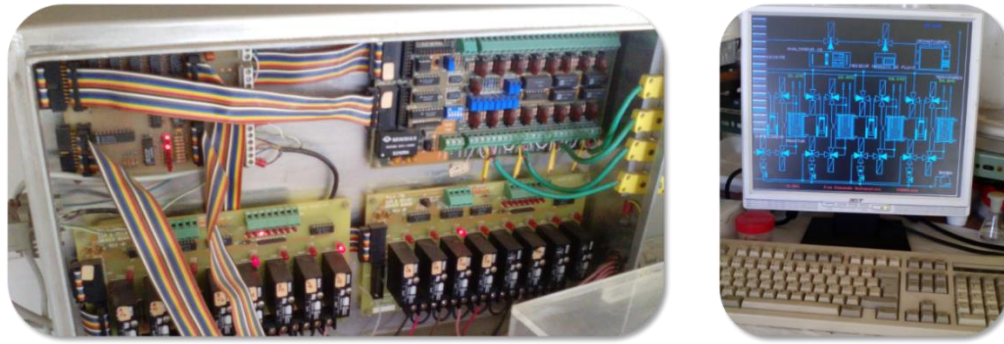


Figura 21 - Unidade de controlo da instalação (à esquerda) e computador associado à instalação (à direita)

Numa determinada etapa do trabalho realizado, que será abordada nos subcapítulos 4.2.2 e 4.2.3, verificou-se a necessidade de proceder à captura do amoníaco presente na corrente gasosa de exaustão. Neste sentido foi acrescentado à instalação já apresentada um conjunto de borbulhadores, contendo uma solução de ácido sulfúrico, colocados imediatamente após a saída dos gases dos reatores (figura 22). Por cada reator analisado foram instalados dois borbulhadores sequenciais, de modo a conseguir uma captura eficaz. Após os borbulhadores os gases de exaustão são arrefecidos numa coluna de condensação e enviados alternadamente para o medidor de fluxo mássico e para o analisador de CO<sub>2</sub>, pertencentes à unidade de medida da instalação, sendo feita a sua análise de modo análogo ao que foi anteriormente exposto, figura 22.

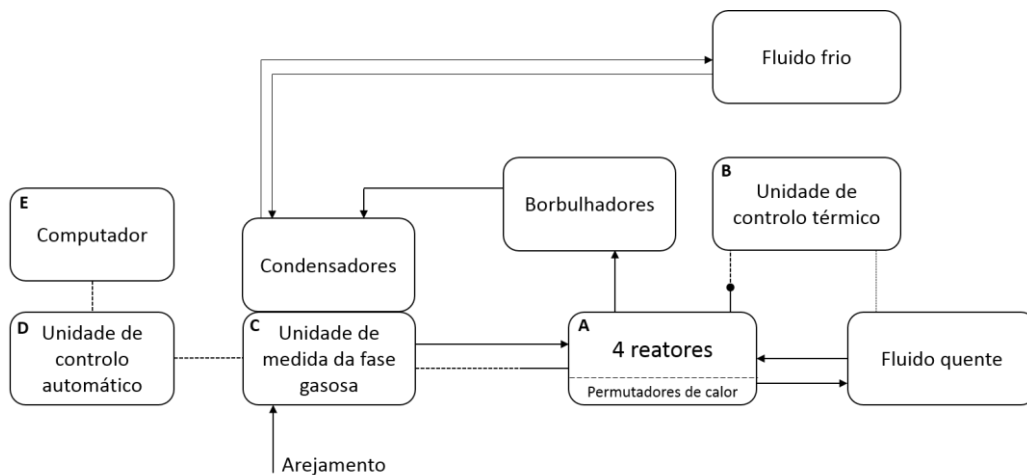


Figura 22 - Representação esquemática da instalação laboratorial com adição de borbulhadores para captura de amoníaco

#### 4.2.2. Plano experimental

Os ensaios de compostagem foram realizados em sistema acelerado, isto é, houve a imposição de uma determinada gama de temperatura de forma a conseguir um processo de degradação eficaz, num tempo de processo inferior ao verificado noutros sistemas como a compostagem em túnel ou em pilha. Neste sentido os reatores foram mantidos numa gama de 50 a 55°C, correspondente a uma temperatura ótima situada na gama termófila (Williams, 2005). A natureza

de alguns dos materiais utilizados, isto é o seu odor e a suscetibilidade ao desenvolvimento de organismos patogénicos, levou a que se definisse esta temperatura operacional dado que é necessário atingir temperaturas elevadas, sem no entanto inibir o processo, para garantir uma pasteurização eficaz. Uma degradação inicial rápida é também de grande interesse pois limita a emissão de odores no decorrer do processo.

A 22 de abril e após o estudo prévio dos materiais, foi dado início aos ensaios de compostagem. A indisponibilidade de utilização de dois dos reatores do sistema, devido a um outro trabalho a decorrer em paralelo nesta instalação, levou a que se iniciasse o estudo com apenas dois ensaios. Começou-se pela análise do potencial da cama de aviário enquanto agente *bulking*, realizando-se duas réplicas da mesma mistura contendo cerca de 10% (bs) de cama de aviário. Após duas semanas do início destes, foram iniciados outros dois novos ensaios, utilizando mato destroçado compostado e casca de eucalipto<sup>7</sup> respetivamente. A não realização de réplicas justifica-se pela evolução verificada para os dois ensaios contendo cama de aviário que se mostrou análoga para ambos; os cálculos estatísticos que suportam esta decisão encontram-se expostos no subcapítulo 5.2.4.

Uma vez terminada esta primeira fase e analisando os resultados obtidos foi planeada uma nova fase de ensaios, tendo em consideração os resultados até então obtidos, com o intuito de contabilizar as perdas de azoto. Nesta segunda fase os agentes estruturantes foram escolhidos tendo por base a evolução analisada nos ensaios anteriores, sobretudo em termos de produção de CO<sub>2</sub>, sendo utilizados os que melhor potenciam a extensão de degradação dos substratos, num mesmo intervalo de tempo.

Na tabela seguinte são apresentadas as designações adotadas e as composições das várias misturas estudadas.

Tabela 4 - Designação e composição das misturas em análise

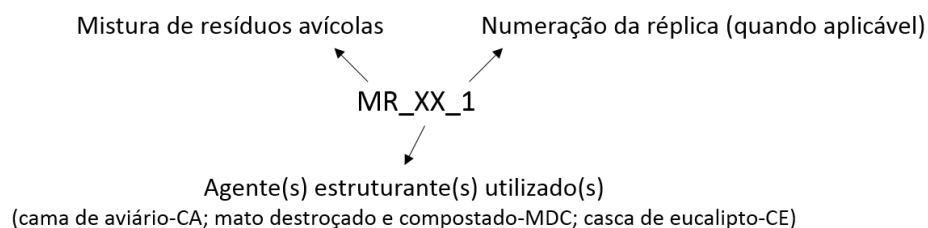
<b>Misturas em estudo na primeira fase de ensaios</b>				
<b>Designação</b>	<b>Substrato base (resíduos avícolas) [% bs]</b>	<b>Cama de aviário [% bs]</b>	<b>Mato destroçado e compostado [% bs]</b>	<b>Casca de eucalipto [% bs]</b>
MR_CA_1	89,18	10,82	-	-
MR_CA_2	89,18	10,82	-	-
MR_MDC	90,57	-	9,43	-
MR_CE	91,56	-	-	8,44

<b>Misturas em estudo na segunda fase de ensaios</b>				
<b>Designação</b>	<b>Substrato base (resíduos avícolas) [% bs]</b>	<b>Cama de aviário [% bs]</b>	<b>Mato destroçado e compostado [% bs]</b>	<b>Casca de eucalipto [% bs]</b>
MR_CA_3	88,97	11,03	-	-
MR_CA_MDC	82,03	10,01	7,96	-

<sup>7</sup> O critério de decisão da fração utilizada para estes dois materiais, foi a aplicação de um volume idêntico ao volume de cama de aviário utilizado (nomeadamente 600mL)

Nomenclatura associada à tabela 4 e à designação dos vários ensaios:



Após estes ensaios procedeu-se à caracterização e avaliação dos produtos finais, assunto que será abordado posteriormente, neste mesmo capítulo.

### 4.2.3. Monitorização

O processo foi monitorizado com base em análises nas fases, gasosa, sólida e líquida, conforme se resume na tabela 5.

A monitorização da fase gasosa consistiu na medição dos caudais de alimentação e exaustão, na concentração de CO<sub>2</sub> nessas correntes gasosas e na contabilização (2ª fase) do amoníaco libertado.

Para a captura e análise do amoníaco foi utilizada uma montagem de dois borbulhadores sequenciais contendo 750mL e 500mL, respetivamente, de uma solução de ácido sulfúrico 0,5M no primeiro borbulhador e 0,25M no segundo (Komilis *et al.*, 2006). A adição de um segundo borbulhador permitiu garantir que a captura seria eficaz, não havendo risco de perdas associadas à saturação do meio reacional do primeiro borbulhador. A renovação dos borbulhadores foi realizada semanalmente, durante as primeiras duas semanas de operação, e posteriormente no final dos ensaios. A renovação destes implicou a quantificação do azoto amoniacal presente em solução.

A monitorização da fase líquida diz respeito aos lixiviados, produzidos durante o processo de compostagem, para os quais foram monitorizados os parâmetros volume do lixiviado e pH. O controlo desta fase foi efetuado periodicamente por operações de recolha do lixiviado (purga), a partir da estrutura existente na base dos reatores ou com o auxílio de pipetas, nos momentos de abertura, para recolha dos lixiviados que ficam cativos no fundo dos reatores. O lixiviado recolhido foi ainda preservado em meio ácido (ácido sulfúrico; pH <2) e armazenado num frigorífico, para posterior análise de azoto de Kjeldahl (apenas na 2ª fase).

A monitorização da temperatura da fase sólida foi efetuada com recurso aos termopares colocados em cada reator, como descrito no subcapítulo 4.2.1. Outros parâmetros foram determinados para a fase sólida, aquando dos momentos de abertura dos reatores para revolvimento e amostragem, realizados periodicamente.

O procedimento que antecedeu a abertura efetiva dos reatores caracterizou-se pela diminuição progressiva das temperaturas operacionais, para evitar perdas de humidade por evaporação. Nas ocasiões de abertura dos reatores foram registados dados como a massa da mistura em

degradação e a altura que a mesma ocupa no cesto metálico, foram efetuados revolvimentos, com auxílio de tabuleiros e espátulas, e foram retiradas amostras para determinação de parâmetros importantes ao controlo e avaliação da evolução do processo de degradação. Nos momentos de revolvimento foram corrigidos os teores de humidade das misturas. Por último foi efetuada a pesagem da massa recolocada no reator.

Na tabela 5 são apresentados, de forma sintetizada, os vários parâmetros físico-químicos analisados na monitorização de todo o processo de degradação das misturas em estudo.

Tabela 5 - Parâmetros analisados e monitorizados nas diferentes fases

Parâmetro	Ensaio 1ª fase			Ensaio 2ª fase				
	Fase sólida	Fase líquida Lixiviado	Fase líquida Condensado	Fase gasosa	Fase sólida	Fase líquida Lixiviado	Fase líquida Condensado	Fase gasosa
Humidade	✓	-	-	-	✓	-	-	-
Sólidos voláteis	✓	-	-	-	✓	-	-	-
pH	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-
Azoto de Kjeldahl	no final de cada ensaio	-	-	-	✓	no final de cada ensaio	-	-
Azoto amoniacal	no final de cada ensaio	-	-	-	✓	-	-	em 3 momentos do processo

### 4.3. Caracterização e avaliação da qualidade do composto

Após os ensaios de compostagem foi necessário compreender que produto final foi obtido. Desta forma, logo após a fase de degradação foram recolhidas amostras dos vários compostos de forma a analisar diversos parâmetros, importantes não só para a sua caracterização mas também para avaliação da degradação no processo de compostagem.

Embora o processo em reator, a que as misturas foram sujeitas, permita que se atinga um nível considerável de degradação, é geralmente necessário um intervalo de tempo superior, com condições adequadas, para que o composto atinga um grau mais adequado de estabilização e maturação. Neste trabalho, os compostos obtidos no final dos vários ensaios foram transferidos para recipientes abertos, proporcionando a sua exposição ao ar, iniciando-se a maturação.

O período de maturação inicial foi de cerca de 45 dias, acompanhado de revolvimentos semanais e correções do teor de humidade, mantendo as condições favoráveis à atividade microbológica residual. Terminado este período os compostos foram moídos, com recurso a um moinho de martelos *Retsch*®, de modo a facilitar o seu manuseamento e promovendo a homogeneização do material para posterior avaliação. Por motivos que se prendem com o tempo

disponível para a realização deste trabalho, esta avaliação foi efetuada apenas para alguns dos compostos<sup>8</sup>.

Após o primeiro momento de avaliação dos produtos finais prolongou-se o processo de maturação, durante mais 45 dias, altura em que se repetiram os testes de avaliação dos compostos.

Na tabela 6 são apresentados os parâmetros determinados em cada momento, da fase de maturação.

*Tabela 6 - Parâmetros analisados durante a fase de maturação*

Parâmetro	Momento de amostragem		
	Ponto zero <sup>9</sup>	45 dias de maturação	90 dias de maturação
Humidade	✓	✓	✓
pH	✓	✓	✓
Condutividade	✓	✓	✓
Sólidos Voláteis	✓	✓	✓
Azoto de Kjeldahl Total (TKN)	✓	✓	-
Azoto amoniacal	✓	✓	-
Teor em lípidos	✓	-	-
Carbono orgânico	✓	✓	✓
Elementos dissolvidos (P,K, Ca, Mg, Cu, Zn, Cr, Cd, Ni, Pb, Na)	✓	-	-
Índice de germinação	-	✓	✓
Índice de crescimento	-	✓	✓

<sup>8</sup> O critério de escolha dos compostos submetidos a avaliação foi a eficácia verificada para o processo de compostagem, que lhes deu origem

<sup>9</sup> Por uma questão de simplificação será utilizado o termo “ponto zero”, na abordagem à avaliação dos compostos, para referenciar o momento que finaliza o processo de degradação e se inicia a fase de maturação

## 4.4. Testes e métodos de análise

Os testes laboratoriais efetuados e as normas analíticas e referências protocolares consultadas, quando aplicável, encontram-se resumidos na tabela 7. Neste capítulo é feita uma breve descrição dos procedimentos e métodos adotados.

Tabela 7 - Testes laboratoriais realizados aos vários materiais e fases analisados ao longo do trabalho

Parâmetro	Materiais iniciais e misturas	Monitorização e Controlo * <sup>2</sup>	Composto * <sup>3</sup>	Método/Protocolo
Humidade	✓	✓	✓	Secagem em estufa (CEN/TS 14774-3:2004)
pH	✓	✓	✓	Suspensão de sólido em água destilada (ISO 10390:2005)
Condutividade	✓	-	✓	Suspensão de sólido em água destilada (ISO 11265:1994)
Sólidos Voláteis	✓	✓	✓	Ignição de amostra seca (ASTM D1102-84 Standard Test Method for Ash in Wood)
Densidade real	✓ * <sup>1</sup>	-	-	
Densidade <i>bulk</i>	✓ * <sup>1</sup>	-	-	
Azoto de Kjeldahl Total (TKN)	✓ * <sup>1</sup>	✓	✓	Digestão ácida e destilação em meio alcalino (Foss Application Note 300/2009)
Azoto amoniacal	✓ * <sup>1</sup>	✓	✓	Destilação em meio alcalino (Peixoto, 2007)
Azoto orgânico	✓ * <sup>1</sup>	-	✓	
Teor em proteínas	✓ * <sup>1</sup>	-	-	
Teor em lípidos	✓ * <sup>1</sup>	-	✓	Extração por éter (Tecator Application Note 23/80)
Carbono orgânico	✓ * <sup>1</sup>	-	✓	
Elementos dissolvidos (P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Cr, Cd, Ni, Pb, Na)	✓ * <sup>1</sup>	-	✓	Extração em água régia (EN 13657:2002); Análise colorimétrica – método do ácido ascórbico (Greenberg <i>et al.</i> , 1992); Espectrometria de absorção ou emissão (Greenberg <i>et al.</i> , 1992)
Índice de germinação	-	-	✓	Teste germinação em caixa de Petri com <i>Lepidium sativum</i> (Zucconi <i>et al.</i> , 1981)
Índice de crescimento	-	-	✓	Teste de crescimento em vaso com <i>Lolium perenne</i> (ADAS, 2005)

\*<sup>1</sup> a maioria dos parâmetros das misturas iniciais foram determinados por cálculo ponderado a partir dos valores determinados experimentalmente para os materiais, individualmente

\*<sup>2</sup> informação mais detalhada em relação às fases analisadas no ponto 4.2.3.

\*<sup>3</sup> informação mais detalhada em relação aos momentos de análise no ponto 4.3

#### 4.4.1. Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi efetuada com base no procedimento descrito pela norma CEN/TS 14774-3:2004.

Três réplicas de cada amostra húmida, com massas numa gama de 3 a 5g, foram colocadas numa estufa a  $105 \text{ °C} \pm 5\text{°C}$ , durante aproximadamente  $12\text{h}^{10}$ . As amostras retiradas das estufas foram colocadas num exsiccador e pesadas após atingirem a temperatura ambiente.

O teor de humidade determina-se pela perda massa após o processo de secagem.

#### 4.4.2. Determinação de pH

A determinação de pH foi efetuada, sobre  $5 \text{ cm}^3$  de amostra, de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 10390:2005. O procedimento consiste em realizar uma suspensão de amostra sólida em água destilada numa proporção 1:5 v/v, seguida da promoção de uma agitação vigorosa durante  $1\text{h} \pm 10\text{min}$ . Após um período de repouso de 1 a 3h, é medido o pH do sobrenadante formado, com um eletrodo de vidro acoplado ao medidor *Denver® Instrument Model 25*.

A medição de pH de amostras líquidas (tais como lixiviados e condensados) é direta, não havendo necessidade de qualquer procedimento prévio à leitura.

#### 4.4.3. Determinação da condutividade elétrica

A determinação da condutividade elétrica foi efetuada, sobre 5 g de amostra, com base no procedimento descrito na norma ISO 11265:1994. O procedimento em questão consiste fundamentalmente na agitação de uma suspensão amostra sólida: líquido, numa proporção 1:5 m/v, durante meia hora. Após centrifugação<sup>11</sup> da mistura, a condutividade elétrica foi medida no sobrenadante extraído, com recurso a uma célula condutivimétrica acoplada a um medidor *Consort® C861 multi-parameter analyser*.

#### 4.4.4. Determinação do teor de sólidos voláteis

A determinação do teor de sólidos voláteis foi efetuada de acordo com o procedimento descrito no protocolo ASTM – D1102-84. O método foi aplicado a amostras entre 2 e 4g, previamente secas em estufa (ver ponto 4.4.1), e consistiu em levar as amostras a uma mufla onde estas são sujeitas a um processo de aquecimento progressivo até um patamar final de  $600\text{°C}$ , permanecendo a esta temperatura durante cerca de 2h. Após este período as amostras foram parcialmente arrefecidas na mufla e depois retiradas, colocadas num exsiccador e pesadas após atingirem a temperatura ambiente.

---

<sup>10</sup> Alteração realizada ao procedimento proposto pela norma mencionada

<sup>11</sup> Alteração realizada ao procedimento proposto pela norma mencionada



O teor de sólidos voláteis é determinado pela perda massa após o processo de calcinação.

#### 4.4.5. Determinação da massa específica do sólido, densidade real

A densidade real, determinada por picnometria, é a relação entre a massa efetiva do sólido, excluindo a sua porosidade e o seu volume. Este método requer o uso de um picnómetro, o qual indica a razão entre a massa volúmica de um material sólido e a massa volúmica de um padrão, a água. Um picnómetro de sólidos (figura 23) é um balão de vidro cuja boca é larga, de forma a se conseguir introduzir as amostras, com uma chaminé calibrada para acertar o volume do líquido padrão.



Figura 23 - Picnómetro de sólidos, utilizado na determinação da densidade real

Para determinar a densidade real foi necessário determinar a massa da amostra sólida ( $m_{\text{amostra}}$ ), a massa do picnómetro vazio, lavado e bem seco ( $m_{\text{pic}}$ ), a massa do conjunto picnómetro e amostra ( $m_{\text{pic+amostra}}$ ), a massa do conjunto picnómetro com água ( $m_{\text{pic+água}}$ ) e ainda a massa do conjunto picnómetro, amostra e água ( $m_{\text{pic+água+amostra}}$ ), após um processo de libertação de todo o ar presente nos vazios do sólido. Este processo pode ser realizado de várias formas, sendo que o procedimento adotado neste trabalho foi a desgaseificação por ultrassons. A equação 1 indica a fórmula para calcular a massa específica do sólido, ou densidade real,  $\rho_r$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] com recurso a um picnómetro, no presente caso de volume igual a  $50 \text{ cm}^3$ .

$$\rho_r = \frac{m_{\text{amostra}}}{\frac{m_{\text{pic+água}} - m_{\text{pic}}}{\rho_{\text{água}}} - \frac{m_{\text{pic+água+amostra}} - m_{\text{pic+amostra}}}{\rho_{\text{água}}}} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo  $\rho_{\text{água}}$ , a massa específica da água [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], determinada em função da temperatura (T) pelo polinómio presente na equação 2. A tabela 8 indica os parâmetros da equação 2.

$$\rho_{\text{água}} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad [^\circ\text{C}] \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 8 - Parâmetros de regressão para o cálculo da massa específica da água em função da temperatura

<b>a<sub>0</sub></b>	9,998413E-01
<b>a<sub>1</sub></b>	6,730686E-05
<b>a<sub>2</sub></b>	-8,95271E-06
<b>a<sub>3</sub></b>	8,741329E-08
<b>a<sub>4</sub></b>	-6,401297E-10

#### 4.4.6. Determinação da densidade *bulk* (ou a *granel*)

A densidade *bulk*, ou a *granel*, corresponde ao volume ocupado por uma determinada massa de sólido, incluindo a sua porosidade, isto é o volume de vazios interpartículas e intrapartículas. A determinação desta densidade foi efetuada com recurso a um recipiente, com uma razão altura/diâmetro análoga à do sistema reacional, de volume conhecido ou determinável. O cálculo da densidade a *granel* implica a determinação da massa de amostra ( $m_{\text{amostra}}$ ) e do volume que essa mesma massa ocupa ( $V_{\text{amostra}}$ ), de acordo com a equação 3.

$$\rho_b = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{amostra}}} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad \text{Equação 3}$$

#### 4.4.7. Determinação do teor em azoto

##### *Azoto de Kjeldahl*

A determinação do teor em azoto de Kjeldahl foi efetuada de acordo com o procedimento descrito no protocolo da Application Note 300 da Foss® (marca do equipamento para determinação do azoto de Kjeldahl). Segundo o que é descrito neste documento, as amostras de cerca de 1g (bs) devem ser colocadas a digerir por aquecimento (420 °C) após a adição de um catalisador e ácido sulfúrico concentrado, o que leva à conversão de todo o azoto orgânico em  $\text{NH}_4^+$ . A solução digerida foi posteriormente destilada, recuperando o azoto na forma de  $\text{NH}_3$  numa solução de ácido bórico, a partir da qual se determina a quantidade de  $\text{NH}_3$  presente por titulação, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  padronizado.

No entanto é de denotar que a aplicação da amostra tal e qual ou após pré-tratamento, nomeadamente após secagem, fornece resultados distintos. Se a amostra for aplicada tal e qual o valor do resultado final, expressa a conjugação da concentração em termos de azoto orgânico e

azoto amoniacal<sup>12</sup>. Se a amostra for previamente seca em estufa uma grande percentagem do azoto amoniacal será perdido por volatilização, pelo que o resultado expressa o teor de azoto orgânico e algum azoto amoniacal excedente que possa não ter sido removido.

Neste trabalho era desejada a determinação do teor de azoto de Kjeldahl total (TKN-*Total Kjeldahl Nitrogen*) pelo que foram utilizadas amostras tal e qual.

Para determinação do teor de azoto de Kjeldahl em amostras líquidas, tais como lixiviados, procedeu-se de forma semelhante utilizando amostras de 10mL, diminuindo o tempo de digestão e recorrendo a dois estágios de temperatura de forma a numa primeira fase fazer evaporação da água da amostra<sup>13</sup> e só depois aumentar a temperatura de forma proceder à digestão propriamente dita.

#### *Azoto amoniacal*

O procedimento associado à determinação do azoto amoniacal consiste no mesmo procedimento utilizado para determinação do azoto de Kjeldahl, omitindo no entanto a etapa de digestão. Às amostras húmidas foram adicionados 50 mL de água destilada e NaOH, procedendo-se à sua destilação e recolha de amoníaco em ácido bórico. A titulação, para quantificação do NH<sub>3</sub> presente em solução, foi efetuada igualmente com ácido sulfúrico padronizado (geralmente em concentrações inferiores, às usadas para determinação do TKN).

#### *Azoto orgânico*

A determinação do azoto orgânico foi efetuada por cálculo matemático, a partir da diferença entre o azoto de Kjeldahl total (TKN) e o azoto amoniacal, determinados pelos procedimentos anteriormente descritos.

### 4.4.8. Determinação do teor em proteína

O teor em proteína não foi determinado experimentalmente, no entanto foi estimado a partir de um cálculo matemático. Para determinar o teor em proteína é necessário saber o teor em azoto orgânico, o qual é posteriormente multiplicado por um coeficiente empírico de 6,25<sup>14</sup> (James, 2013), utilizado na generalidade dos casos.

---

<sup>12</sup> Uma fração do azoto amoniacal pode também ser perdido se não houver cuidado com a preservação da amostra, nomeadamente evitar o contacto com o ar

<sup>13</sup> Mantendo uma temperatura de 100 °C ou superior sem no entanto ultrapassar a temperatura de ebulição do ácido (337 °C)

<sup>14</sup> Para a determinação do teor de proteína no resíduo de incubação foi utilizado um valor de coeficiente de 6,68 e 6,25 para os restantes materiais

#### 4.4.9. Determinação do teor em lípidos

O teor em lípidos foi determinado de acordo com o procedimento descrito no protocolo da Application Note 23/80 da *Tecator*<sup>®</sup> (marca do equipamento para extração de lípidos). Este método é baseado no método clássico de *Soxhlet* onde a extração de lípidos é feita recorrendo a éter dietílico (a 90°C). O procedimento foi realizado na unidade *Soxtec* da *Tecator*<sup>®</sup>, sobre cerca de 2 a 3g de amostra seca e moída. O teor de lípidos é determinado a partir da massa de amostra seca utilizada e a massa de lípidos extraída.

#### 4.4.10. Determinação do teor de carbono orgânico e hidratos de carbono

De forma semelhante ao teor em proteína, o teor em termos de carbono orgânico e teor de hidratos de carbono foram ambos estimados por cálculo matemático.

O carbono orgânico total foi estimado a partir do teor de sólidos voláteis (ver ponto 4.4.4.) dividindo-o por um fator de 1,8 (Haug, 1993). O teor de hidratos de carbono foi estimado subtraindo ao teor de sólidos voláteis o teor em proteínas e o teor em lípidos.

#### 4.4.11. Extração de elementos solúveis em água-régia

A determinação de elementos (fósforo, potássio, cálcio, magnésio, cobre, zinco, crómio, cádmio, níquel, chumbo e sódio) numa amostra sólida pressupõe a sua prévia solubilização. Um dos métodos indicados para efetuar esta solubilização e utilizado no decorrer deste trabalho, é a extração com água-régia descrita na norma EN 13657:2002, que embora não permita a obtenção de valores totais destes mesmos elementos a sua utilização é a indicada para a caracterização de resíduos. O processo de extração com água-régia é um processo de digestão ácida da amostra sólida (entre 1 a 10g) numa mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (água-régia) numa proporção de 1:3, durante duas horas. A solução obtida pode posteriormente ser analisada recorrendo a vários métodos, incluindo espectrofotometria e espectrometria de absorção e emissão atómica.

#### 4.4.12. Determinação da concentração em fósforo

A determinação do teor em fósforo foi realizada, sobre o produto da solubilização em água-régia (ver 4.4.11) seguindo o procedimento de determinação por colorimetria pelo método do ácido ascórbico (Protocolo 4500-PE - Greenberg *et al.*, 1992), utilizando um espectrofotómetro UV/visível da *Camspec*<sup>®</sup> m501.

Este método tem como princípio a reação em meio ácido ( $H_2SO_4$ ), de molibdato de amónio e tartarato antimonil de potássio com o ortofosfato presente em solução, a qual leva à formação de uma espécie química que ao reagir com ácido ascórbico desenvolve uma cor azul. Após o desenvolvimento de cor as amostras foram analisadas num espectrofotómetro, a 880 nm, de forma a determinar a absorvância das mesmas. A partir da interpolação do valor obtido numa reta de calibração conseguida recorrendo a padrões de fósforo de concentrações conhecidas, foi possível determinar a concentração de fósforo nas amostras testadas.

#### 4.4.13. Determinação da concentração dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Zn, Cr, Cd, Ni e Pb

A determinação do teor de nutrientes e metais foi realizada, sobre o produto da solubilização em água-régia (ver 4.4.11) por espectrometria de absorção e emissão atômica (Greenberg *et al.*, 1992), conforme os elementos, e utilizando o espectrómetro de absorção atômica da *Perkin Elmer*® AAnalyst 200.

Partindo da leitura de absorvância do aparelho e das retas de calibração determinadas a partir de padrões de concentrações conhecidas, foi possível fazer a determinação das concentrações dos elementos em solução.

#### 4.4.14. Teste de fitotoxicidade - germinação em caixa de Petri

O teste de germinação aplicado aos diferentes compostos foi realizado em caixas de Petri, onde foi colocado um meio de germinação, papel de filtro, devidamente humedecido com extrato aquoso diluído. Os extratos aquosos utilizados resultaram da diluição de um extrato aquoso obtido diretamente do composto, humedecendo-o a 90%, e deixado em contacto com a água durante 3 horas.

Foram realizadas três réplicas para cada concentração do extrato, nomeadamente 25%, 50% (v/v) e branco, utilizando também em cada réplica 40 sementes de *Lepidium sativum* (agrião de jardim). Após a preparação das caixas de Petri estas foram colocadas numa estufa de incubação durante 24h a 28°C. Uma vez concluído o período de incubação foram contabilizadas as sementes germinadas, permitindo assim a determinação do índice de germinação (IG) pela equação 4.

$$IG = \frac{ns_d}{ns_b} \quad [\%] \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

IG: índice de germinação

$ns_i$ : número de sementes germinadas após incubação numa diluição  $i$

$ns_b$ : número de sementes germinadas após incubação no branco

$d$  : índice referente a diluição

Um composto é considerado como sendo não fitotóxico se apresentar um IG superior a 60% para a diluição a 25% (v/v) (Santos, 2007).

#### 4.4.15. Teste de fitotoxicidade - crescimento em vaso

O teste de crescimento em vaso foi aplicado aos diferentes compostos, misturados com turfa. Numa fase inicial as amostras de composto foram homogeneizadas com a turfa em proporções de 25:75 e 50:50 (v:v), de acordo com o procedimento laboratorial seguido. Os primeiros resultados

obtidos, que serão explicados no capítulo seguinte, levaram a uma alteração do procedimento passando-se a utilizar proporções de 10:90 e 20:80.

O teste consistiu na sementeira de uma massa igual de sementes (cerca de 0,200 g<sup>15</sup>) de *Lolium perenne* (azevém), em vasos de 0,15 L, numa mistura homogênea de um meio de crescimento rico em nutrientes (turfa) e composto. Para este teste foram realizadas três réplicas de cada mistura composto:turfa e de brancos, nos quais é utilizada apenas turfa.

O teste teve uma duração de 15 dias, em condições de luz e humidade favoráveis, ao fim dos quais a biomassa verde foi cortada e seca em estufa a 105°C durante 24h. As pesagens da biomassa seca permitiram determinar o índice de crescimento (IC) a partir da equação 5.

$$IC = \frac{m_{b_i}}{m_{b_b}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

IC: índice de crescimento

$m_{b_i}$ : massa de biomassa numa amostra i [g]

$m_{b_b}$ : massa de biomassa no branco [g]

A “Proposta de Norma Técnica sobre Qualidade e Utilização do Composto” propõe que a interpretação de resultados seja realizada de acordo com a tabela 9, de denotar no entanto que esta interpretação aplica-se a doses de aplicação de composto de 25 e 50% (Gonçalves *et al.*, 2001 apud DRAEDM, 2004).

Tabela 9 - Interpretação dos resultados da produção relativa, em ensaios de vaso

Situação	IC		Interpretação
	25% composto	50% composto	
A	> 0,90	> 0,90	O composto apresenta ótima qualidade e pode ser usado como substrato de suporte de culturas
B	> 0,90	≤ 0,90	O composto está suficientemente maturado para ser usado como corretivo orgânico do solo mas não pode ser usado como constituinte de suportes de culturas
C	≤ 0,90	≤ 0,90	O composto não apresenta qualidade para ser usado como corretivo orgânico e a sua utilização é restrita

<sup>15</sup> A massa a pesar foi determinada com base na informação comercial das sementes (20 a 25 g/m<sup>2</sup>) adaptada à área dos vasos utilizados multiplicada por um fator de 2

## Capítulo 5. Apresentação e discussão de resultados

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos nas várias etapas deste trabalho, nomeadamente a caracterização dos materiais utilizados na preparação dos substratos, os dados de monitorização dos ensaios de compostagem e ainda uma avaliação realizada aos produtos finais.

### 5.1. Caracterização de materiais e misturas

Tendo em conta a variedade de materiais utilizados, a caracterização de cada um deles é uma etapa muito importante no processo de estudo, permitindo perceber a possível influência destes numa mistura. Desta forma, foram analisados os diversos parâmetros descritos na metodologia. A caracterização dos materiais, individualmente, será importante para a interpretação dos resultados finais, mas também, para poder estimar as características de outras possíveis misturas.

As tabelas 10 e 11 apresentam os parâmetros considerados adequados e necessários à caracterização, dos diferentes materiais.

No que diz respeito à humidade, sendo um dos parâmetros mais importantes ao processo, verifica-se que as lamas são os materiais que apresentam os maiores teores de humidade, assim como o resíduo de incubação, podendo no entanto este parâmetro ser contrabalançado, num contexto de mistura, ao incluir um dos agentes estruturantes.

Pode-se ainda constatar, pelos dados da tabela 10, que certos materiais como as lamas, a farinha de categoria 2 e o resíduo de incubação, são bastante ricos em azoto, nutriente essencial à atuação dos microrganismos. Pela tabela 11 verifica-se que a mistura de cinza apresenta, para a maioria dos principais nutrientes, uma maior concentração em relação aos outros materiais, com exceção do cálcio que é superior na casca de ovo.

No entanto, para um contexto de apreciação para posterior aplicação no processo de compostagem estes valores têm pouco significado quando analisados isoladamente. Uma vez que os materiais são aplicados em proporções bastante diferentes torna-se mais relevante a avaliação destes parâmetros para as misturas.

A estimativa dos vários parâmetros e conseqüente caracterização das misturas em estudo foi feita tendo por base a caracterização efetuada aos materiais e recorrendo às equações 6 a 11.

Fração mássica da humidade de uma mistura de m componentes em base tal e qual

$$w_{wH} = \frac{\sum w_{iH} w_{wi}}{\sum w_{iH}} \quad [kg H_2O/kg H] \quad \text{Equação 6}$$

Fração mássica do componente i numa mistura de m componentes em base seca

$$w_{iR} = \frac{w_{iH}(1 - w_{wi})}{\sum[w_{iH}(1 - w_{wi})]} \quad [kg \ i \ bs/kg \ R] \quad \text{Equação 7}$$

Fração mássica de um determinado elemento ou parâmetro j numa mistura com m componentes em base seca

$$w_{jR} = \frac{\sum w_{iR} w_{ji}}{\sum w_{iR}} \quad [kg \ j/kg \ R] \quad \text{Equação 8}$$

Massa específica *bulk* de uma mistura com m componentes em base tal e qual

$$\rho_b = \frac{\sum w_{iH}}{\sum \frac{w_{iH}}{\rho_{bi}}} \quad [kg/m^3] \quad \text{Equação 9}$$

Massa específica real de uma mistura com m componentes em base seca

$$\rho_r = \frac{\sum w_{iR}}{\sum \frac{w_{iR}}{\rho_{ri}}} \quad [kg/m^3] \quad \text{Equação 10}$$

Porosidade livre ou FAS ("Free Air Space")

$$FAS = 1 - \rho_b/\rho_r - (\rho_b/\rho_{\text{água}})w_{wH} \quad \text{Equação 11}$$

Atendendo ainda a que:

$w_{iH}$ : fração mássica do componente i numa mistura H de m componentes [kg i/kg H]

$w_{wi}$ : fração mássica de humidade no componente i em base tal e qual [kg H<sub>2</sub>O/kg i]

$w_{ji}$ : fração mássica do elemento ou parâmetro j num componente i [kg j/kg i]

$\rho_{bi}$ : massa específica *bulk* do componente i em base tal e qual [kg i/m<sup>3</sup> i]

$\rho_{ri}$ : massa específica real do componente i em base seca [kg i/m<sup>3</sup> i]

$\rho_{\text{água}}$ : massa específica da água [kg água/m<sup>3</sup> água]

H: índice de mistura de resíduos em base tal e qual

R: índice de mistura de resíduos em base seca

i: índice de componente (i=1,2,..m)

j: índice de elemento ou parâmetro (j= C,N,P,K,lípidos,*etc...*)



As tabelas 12 e 13 apresentam assim os teores estimados para as várias misturas em estudo, determinados a partir dos valores individuais de cada material. Da análise das tabelas referidas, uma das primeiras ilações que se pode retirar é que apesar de serem utilizados agentes estruturantes distintos e em proporções ligeiramente diferentes, a presença destes não altera significativamente as características da mistura. Os parâmetros que sofrem maior variação entre misturas são mesmo os valores de densidade e respetiva fração de espaços livres, o que vem comprovar a eficácia destes materiais no fornecimento de estrutura ao substrato.

A presença de agente estruturante irá sempre ter também alguma influência no teor de humidade da mistura. O cálculo ponderado determinado inicialmente para uma mistura sem adição de agente estruturante, revelava um teor de humidade de cerca de 60%. No segundo momento de receção de materiais, a repetição da determinação de certos parâmetros, como a humidade, fez alterar o teor de humidade ponderado para cerca de 53%. Esta discrepância, para além de demonstrar claramente a grande variação de determinadas características destes materiais poderia por em causa a decisão de utilizar um agente estruturante, no entanto a porosidade livre de uma mistura constituída apenas pelo substrato base de resíduos avícolas (MR) é de cerca de 18%, justificando a necessidade do seu uso.

Os teores de humidade das misturas em análise encontram-se todos na gama de 50-51%, estando estes valores bastante próximos do limite inferior da gama considerada adequada ao processo o que pode ter implicações ao nível da inibição da atividade microbológica. A possível interferência provocada por estes teores será analisada posteriormente, neste mesmo trabalho.

Um outro parâmetro muito importante a avaliar na mistura inicial a compostar é, como mencionado no capítulo 3, o teor em azoto e a sua relação com o teor em carbono. Os valores das razões ponderais C/N determinadas para as misturas apresentam alguma variação entre elas, justificadas sobretudo pela adição dos agentes estruturantes, como o mato destroçado e compostado e a casca de eucalipto que alteram este rácio em favor do teor em carbono. Mesmo com adição destas fontes de carbono as razões C/N encontram-se todas muito mais baixas, do que o valor adequado para este parâmetro, resultado do grande teor de azoto nos materiais utilizados. As maiores fontes do azoto excessivo verificado nas misturas são a lama do centro de abate, o resíduo de incubação e a cama de aviário, como se pode verificar pelos valores da tabela 10. A farinha de categoria 2 apesar de igualmente rica em azoto, como é aplicada numa proporção muito baixa (figura 13, capítulo 4) terá uma influência reduzida no teor total de azoto.

Em termos de pH as misturas apresentam, todas elas, um valor bastante adequado ao arranque do processo pelo que este não será com certeza um fator inibidor.

Todos os outros parâmetros determinados podem não dar informação direta relevante para a previsão de eficácia do decorrer do processo de compostagem mas poderão ser relevantes para fundamentar a avaliação final do processo e do produto obtido.

Tabela 10 - Valores médios<sup>16</sup> apurados nas análises realizadas para caracterização dos materiais iniciais

Material	Parâmetro										
	pH	Humidade [% m/m, btq]	Sólidos voláteis [% m/m, bs]	Teor de lípidos [% m/m, bs]	Azoto de Kj total [% m/m, bs]	Azoto amoniacal [% m/m, bs]	Azoto orgânico [% m/m, bs]	Teor de proteínas [% m/m, bs]	Densidade real [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade <i>bulk</i> [g/cm <sup>3</sup> ]	Condutividade [mS/cm]
Lama (C.Ab.)	5,08	72,91	97,42	21,07	6,03	0,71	5,32	33,28	3,89	1,03	4,68
Lama (UTS)	11,67	63,35	46,94	3,26	4,04	0,47	3,57	22,33	3,13	1,02	4,44
Resíduo de incubação	≈ 7,00	50,24	54,21	29,39	4,50	0,47	4,03	43,58	2,01	0,35	n/a
Mistura cinza	10,32	26,15	4,39	n/a	0,13	n/a	n/a	n/a	2,28	0,81	8,74
Farinha categoria 2	5,75	8,42	90,11	27,20	9,35	0,71	8,65	54,04	1,35	0,56	6,10
Cascas de ovos	7,53	1,96	10,09	n/a	1,44	n/a	n/a	n/a	2,01	0,13	1,41
AE: cama de aviário	8,85	24,59	83,75	0,98	3,75	1,00	2,75	17,19	2,29	0,25	8,48
AE: mato destruçado e compostado	4,95	10,22	98,44	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	1,17	0,17	0,91
AE: casca de eucalipto	4,29	35,00	96,98	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	1,60	0,22	0,16

n/a – do inglês *not applicable* ou *not available*

<sup>16</sup> Valores resultantes da média de 3 réplicas

Tabela 11 - Valores médios<sup>17</sup> de elementos apurados nas análises para caracterização dos materiais

Material	Elemento [mg/kg, bs] <sup>18</sup>									
	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Cobre	Zinco	Crómio	Cádmio	Níquel	Chumbo
Lama (C.Ab.)	2921	571	6070	558	48,1	113	ND	ND	ND	<61 (LQ)
Lama (UTS)	14695	6734	205140	4078	75,7	122	ND	ND	<4 (LD)	92,3
Resíduo de incubação	2241	3330	187551	2155	ND	<14 (LD)	ND	ND	<13 (LQ)	82,8
Mistura cinza	81664	131959	134082	34675	565	1339	<62 (LQ)	ND	33,1	<45 (LQ)
Farinha categoria 2	14199	10845	36174	1391	< 15 (LD)	<45 (LQ)	ND	ND	ND	<61 (LQ)
Cascas de ovos	951	395	394861	4047	ND	ND	ND	ND	<13 (LQ)	95,0
AE: cama de aviário	6960	27257	15741	4657	76,9	374	<62 (LQ)	ND	ND	<14 (LD)
AE: mato destruído e compostado	ND	1328	2246	912	< 16 (LD)	56,3	<18 (LD)	ND	ND	ND
AE: casca de eucalipto	ND	304	10597	657	ND	120	<18 (LD)	ND	ND	ND

ND – não detetado

LQ – limite de quantificação<sup>19</sup>LD – limite de deteção<sup>20</sup><sup>17</sup> Valores resultantes da média de 3 réplicas<sup>18</sup> Retas de calibração associadas à determinação da concentração de elementos no anexo B<sup>19</sup> Explicação de determinação no anexo B<sup>20</sup> Explicação de determinação no anexo B

Tabela 12 - Valores estimados dos parâmetros para caracterização das misturas

Mistura	Parâmetro													
	pH	Humidade [% m/m, btq]	Sólidos voláteis [% m/m, bs]	Azoto de Kj total [% m/m, bs]	Azoto amoniacal [% m/m, bs]	Azoto orgânico [% m/m, bs]	Carbono orgânico [% m/m, bs]	Teor proteínas [% m/m, bs]	Teor lípidos [% m/m, bs]	Hidratos de carbono [% m/m, bs]	Razão ponderal C/N	Densidade real [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade bulk [g/cm <sup>3</sup> ]	FAS
MR_CA_1	7,66	51,13	45,30	2,80	0,37	2,43	25,17	15,43	9,57	20,29	8,98	2,48	0,75	0,32
MR_CA_2	7,66	51,13	45,32	2,80	0,37	2,43	25,18	15,45	9,58	20,28	8,98	2,48	0,75	0,32
MR_MDC	7,84	50,88	45,70	2,39	0,26	2,13	25,39	15,15	9,23	21,32	10,60	2,27	0,72	0,32
MR_CE	7,73	51,99	45,39	2,46	0,27	2,19	25,22	15,86	9,72	19,81	10,24	2,40	0,74	0,30
MR_CA_3	7,97	50,93	44,91	2,76	0,37	2,40	24,95	14,95	9,24	20,72	9,03	2,48	0,74	0,32
MR_CA_MDC	7,81	49,18	49,40	2,57	0,34	2,23	27,44	14,13	8,76	26,51	10,68	2,27	0,65	0,40

Tabela 13 - Valores estimados dos elementos para caracterização das misturas

Mistura	Elemento [mg/kg, bs]									
	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Cobre	Zinco	Crómio	Cádmio	Níquel	Chumbo
MR_CA_1	39172	62879	102859	16670	278	677	<49 (LQ)	ND	15,5	<61 (LQ)
MR_CA_2	39138	62824	102904	16657	278	676	<49 (LQ)	ND	15,5	<61 (LQ)
MR_MDC	39853	62297	101878	16834	280	666	<49 (LQ)	ND	16,0	<61 (LQ)
MR_CE	39423	61515	104821	16644	276	663	<49 (LQ)	ND	15,9	<61 (LQ)
MR_CA_3	39877	64043	102128	16958	283	689	<49 (LQ)	ND	15,7	<61 (LQ)
MR_CA_MDC	36186	58208	94937	15473	257	630	<49 (LQ)	ND	14,3	<61 (LQ)

## 5.2. Evolução do processo

Um acompanhamento adequado do processo permite ir avaliando se este decorre de acordo com as características consideradas como ideais e permite a correção das mesmas se necessário. Neste subcapítulo são apresentados os resultados das análises realizadas aos parâmetros de controlo e o tratamento dos dados da monitorização do processo, procurando fazer um estudo qualitativo do modo como este decorre e avaliar de modo quantitativo a reação de degradação da matéria orgânica ao longo do processo.

A análise dos resultados experimentais obtidos baseia-se no cálculo de determinados parâmetros, através da aplicação da equação 12 à equação 18.

Volume de CO<sub>2</sub> produzido acumulado até ao instante t=n

$$V_{CO_2 \text{ acum}} = \sum_{n=1}^n \frac{(y_{CO_2n-1} Q_{e_{n-1}} + y_{CO_2n} Q_{e_n})}{2} \times (t_n - t_{n-1}) \quad [dm^3 (PTN)] \quad \text{Equação 12}$$

Grau de conversão de sólidos voláteis

$$X_{SV,k} = \frac{m_{SV,0} - \sum_{k=0}^k m_{a,k} - m_{SV,k}}{m_{SV,0} - \sum_{k=0}^k m_{a,k}} \times 100 \quad [\% (m/m)] \quad \text{Equação 13}$$

Com a massa de sólidos voláteis determinada por:

$$m_{SV,k} = m_{s,k} \times w_{SV,k} \quad [kg] \quad \text{Equação 14}$$

Redução de massa seca

A equação utilizada para determinação da redução da massa seca, equação 15, é obtida a partir do conhecimento da equação para determinação do grau de conversão de sólidos voláteis, equação 13.

$$X_{m_s,k} = 1 - (1 - X_{SV,k}) \frac{w_{SV,0}}{w_{SV,k}} \times 100 \quad [\% (m/m)] \quad \text{Equação 15}$$

Coeficiente de respiração ou estequiometria da reação

$$Y_{CO_2} = \frac{Coef_{CO_2} \times V_{molar \text{ ar}}^{21}}{X_{SV} \times M_{substrato}} \quad [dm^3 (PTN)/g SV_{deg}] \quad \text{Equação 16}$$

<sup>21</sup> Determinado a partir da equação dos gases perfeitos, para condições PTN:  $PV = nRT \Leftrightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$

O rendimento do processo ( $\epsilon'$ ) é determinado por:

$$\epsilon' = (1 - X_{SV}) \frac{M_{substrato}}{M_{composto}} \quad [mol_{SVcomposto}/mol_{SVsubstrato}] \quad \text{Equação 17}$$

Podendo ainda o coeficiente de respiração ser determinado pela equação que se apresenta de seguida

$$Y_{CO_2} = \frac{(V_{CO_2acum})_k}{SV_{degk}} \quad [dm^3 \text{ PTN}/g \text{ SV}_{deg}] \quad \text{Equação 18}$$

Atendendo ainda a que:

$y_{CO_2}$ : fração molar de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão [mol CO<sub>2</sub>/mol gás seco]

$Q_e$ : caudal de entrada [dm<sup>3</sup> (PTN)/h]

$m_{SV}$ : massa de sólidos voláteis [kg SV]

$m_{a,k}$ : massa de sólidos voláteis retirados do sistema no momento k [kg]

$m_s$ : massa seca [kg]

$w_{SV}$ : teor de sólidos voláteis [kg SV/kg massa seca]

$Coef_{CO_2}$ : coeficiente estequiométrico de produção de CO<sub>2</sub> na reação de oxidação da matéria orgânica [mol CO<sub>2</sub>/mol SV<sub>substrato</sub>]

$V_{molar \text{ ar}}$ : volume molar do ar determinado para condições PTN [dm<sup>3</sup>/mol]

$M_{substrato}$ : massa molar empírica da matéria orgânica do substrato inicial [g/mol]

$M_{composto}$ : massa molar empírica da matéria orgânica do produto final [g/mol]

$SV_{degk}$ : massa de sólidos voláteis degradados no momento de amostragem k [kg]

$n$ : índice relativo ao instante t [h]

$k$ : índice relativo ao momento de amostragem da fase sólida [h]

$0$ : índice relativo ao estado inicial do sistema [h]

$t$ : variável independente tempo [h]

### 5.2.1. Humidade

O estudo prévio realizado para determinação de misturas revelou que a adição de agente estruturante ao substrato base teria um efeito de redução da humidade total, podendo atingir o limite inferior da gama considerada como adequada, conforme exposto no capítulo 3 (ver 3.1.2). Os resultados obtidos na análise a amostras sólidas da mistura inicial e das amostragens intermédias encontram-se sumariados na tabela 14, na qual se verifica que de facto os valores

iniciais dos teores de humidade estiveram muito próximos, ou mesmo abaixo, de 50% de humidade. Os teores de humidade estimados (tabela 12) estão assim em concordância com os valores determinados experimentalmente para as várias misturas.

Em todos os ensaios realizados verificou-se uma perda bastante significativa de humidade ao longo do processo, como é perceptível nos dados apresentados na tabela, exigindo que este parâmetro fosse sendo corrigido em cada momento de abertura e revolvimento dos reatores. Em determinados momentos do processo a adição de água poderá não ter sido satisfatória. Nomeadamente, no terceiro momento de amostragem do ensaio MR\_MDC, assim como no quarto momento de amostragem dos ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2, a água adicionada não foi suficiente para elevar o teor de humidade acima dos 50% podendo ter sido um fator limitante, à continuidade da atividade microbiológica.

Tabela 14 - Teores de humidade determinados para controlo do processo e correções efetuadas

Ensaio	Teores de Humidade [% m/m, btq]											Final**
	1ª abertura (5 dias)		2ª abertura (12 dias)		3ª abertura (19 dias)		4ª abertura (27 dias)		5ª abertura (33 dias)			
	Inicial*	Na abertura	Após correção	Na abertura	Após correção	Na abertura	Após correção	Na abertura	Após correção	Na abertura	Após correção	
MR_CA_1	51,32	50,80	55,09	47,32	52,07	44,05	52,08	37,17	48,17	43,66	50,71	39,55
MR_CA_2	51,32	49,54	52,53	47,00	52,59	33,85	51,00	41,59	47,90	41,48	50,71	39,21
MR_MDC	52,57	42,96	53,35	38,23	47,26	42,61	50,31	40,63	50,10	-	-	42,98
MR_CE	51,64	49,96	55,65	48,41	53,50	49,87	52,79	48,89	52,19	-	-	47,44
MR_CA_3	50,99	49,04	55,77	42,26	51,80	48,28	51,87	45,83	51,28	-	-	44,13
MR_CA_MDC	48,22	44,20	53,33	48,43	53,58	46,80	51,83	49,63	52,64	-	-	51,63

\* Valores determinados experimentalmente através de misturas “sintéticas” análogas às utilizadas nos ensaios

\*\* Tempo total de operação de 40 dias para os ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2 e 33 dias para os restantes

Estas perdas de humidade estão associadas à temperatura de operação definida, ao auto aquecimento do próprio substrato, ao arejamento forçado e à produção de lixiviados, fenómenos estes que levam à secagem do material. Os volumes de lixiviado produzido foram contabilizados e encontram-se apresentados na figura 24, onde cada barra representa o somatório dos volumes extraídos entre cada momento de abertura para revolvimento e amostragem.

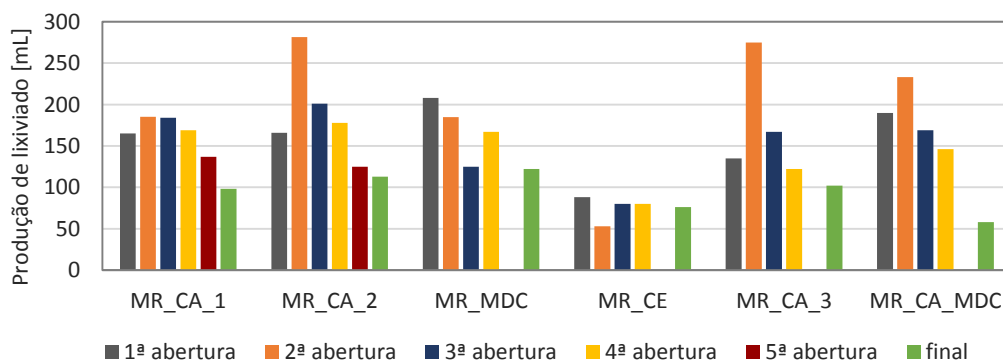


Figura 24 - Produção de lixiviado contabilizada entre aberturas para amostragem

Os volumes de lixiviado contabilizados não representam uma interpretação direta das perdas de humidade pois existem outros fatores a considerar, nomeadamente a perda de humidade nos gases de exaustão e a elevada produção de água, sobretudo nas fases de maior atividade microbológica. No entanto pela comparação dos dados apresentados na figura 24 e na tabela 14, verifica-se que os maiores volumes de lixiviado registados coincidem na sua globalidade com correções de humidade para valores mais altos, particularmente numa fase inicial da degradação. Tal poderá significar que o teor de humidade após correção, em conjunto com a água produzida naturalmente neste processo, esteja a ultrapassar a capacidade de retenção de água do substrato em degradação, levando à sua escorrência.

Apesar de na globalidade das situações em estudo as correções efetuadas terem elevado o teor de humidade das misturas acima dos 50% verificam-se grandes perdas de humidade, baixando muitas vezes para valores considerados limitantes do ponto de vista de evolução do processo de degradação. A adição de grandes volumes de água em cada abertura pode não ser uma solução viável dado que, aparentemente valores muito altos de humidade resultam em maiores perdas por lixiviação e teores de humidade superiores aos verificados podem ter efeitos indesejados sobre a porosidade da mistura e conseqüentemente sobre a capacidade de arejamento. Aberturas mais regulares dos reatores com adição de menores volumes de água em cada momento poderia ser uma solução que permitiria manter o teor de humidade constante da mistura, no entanto no contexto do trabalho aqui descrito essa seria uma situação pouco viável tendo em conta o tempo despendido no processo de amostragem e revolvimento dos reatores que propiciam perdas de temperatura, CO<sub>2</sub> e azoto.

Em contexto industrial, esta deve ser uma situação a ter em conta que pode ser resolvida pela instalação de um sistema de adição de água automático que permita uma melhor manutenção do teor de humidade da mistura. A utilização de ar saturado em água para efetuar o arejamento do substrato poderá também diminuir o efeito de secagem.

### 5.2.2. pH

Como referido em 3.1.1., no processo de compostagem é possível assegurar a atividade microbológica numa gama bastante ampla de pH dada a facilidade das culturas se adaptarem a este parâmetro, pelo que existe uma probabilidade baixa deste se tornar um parâmetro limitante. A figura 25 mostra a variação de pH ao longo dos vários ensaios realizados, quer para a fase sólida quer para o lixiviado que foi sendo recolhido.



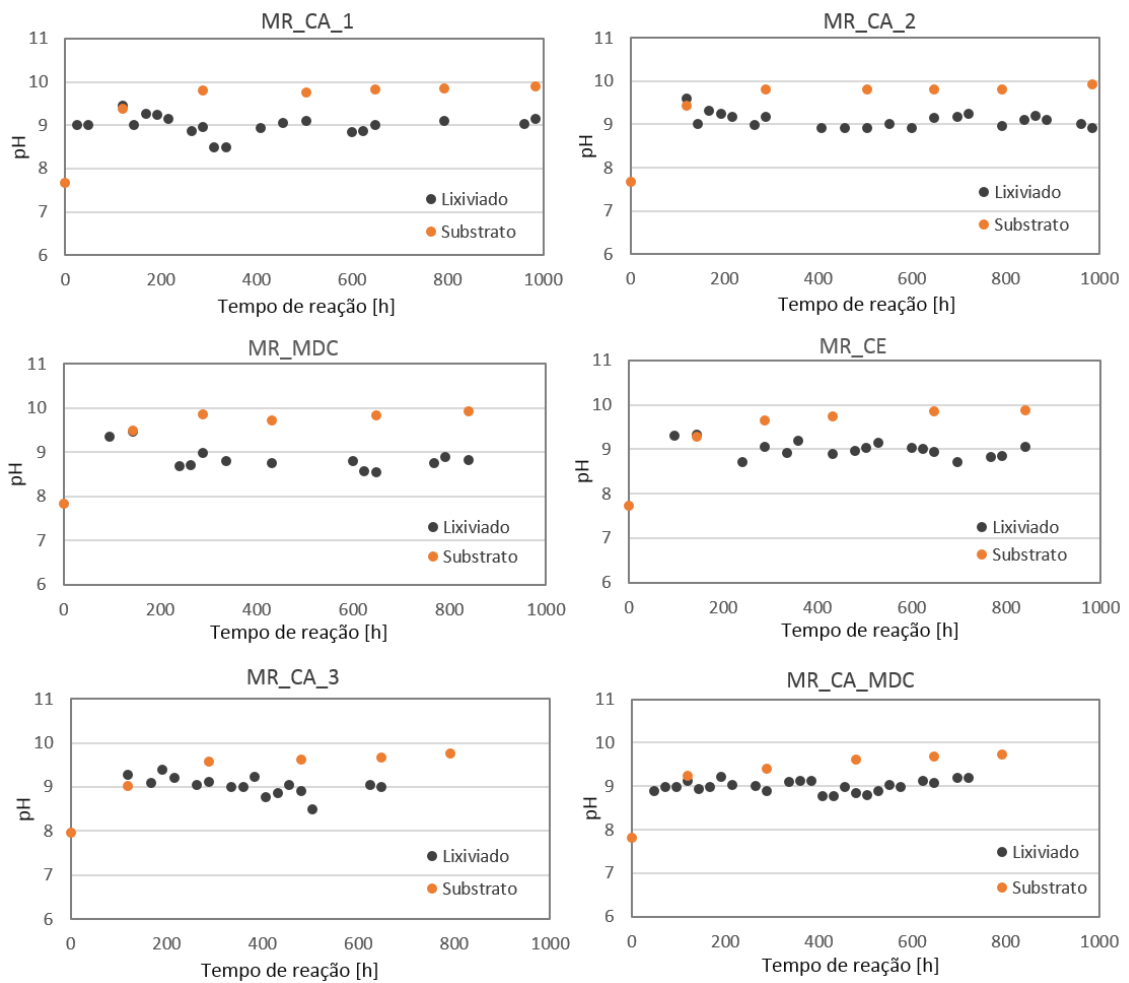


Figura 25- Evolução do pH da fase sólida (substrato) e da fase líquida (lixiviado) para os vários ensaios

A evolução de pH tanto da fase sólida como do lixiviado ocorreu de forma semelhante em todos os ensaios. Pela figura verifica-se um aumento inicial do pH dos substratos, estabilizando em valores muito próximos de 10, enquanto o pH do lixiviado produzido sofre pequenas variações ao longo do tempo, concentrando-se no entanto na região de pH 9.

A análoga evolução deste parâmetro para a fase sólida, nos vários ensaios, assim como o valor de pH inicial muito semelhante, é o que seria de esperar pois deverá ser a mistura de resíduos avícolas (MR) que determina o valor de pH e não tanto o agente de porosidade.

Todo o processo ocorre a valores alcalinos, não se verificando a descida de pH associada à fase mesófila, o que seria de esperar dado que se operou em sistema acelerado e a temperaturas termófilas. Por outro lado as características das misturas mantêm o pH elevado, nomeadamente devido à presença da mistura de cinza volante e escória, com características alcalinas, que como material praticamente inerte não sofre degradação havendo ao longo do processo um efeito de concentração em termos de cinza no substrato. A solubilização do hidróxido de cálcio da mistura de cinza poderá também estar na base da rápida subida de pH, verificada no início do processo.

### 5.2.1. Massa e volume

No decorrer do processo de compostagem, como já referido anteriormente, ocorre uma redução do substrato quer em termos de massa quer em termos de volume, estando estas reduções associadas à degradação da matéria orgânica.

Na tabela 15 são apresentadas as reduções totais de massa verificadas para os vários ensaios, determinados a partir da equação 15. De denotar que os desvios padrão deste parâmetro foram determinados de acordo com o estabelecido por Miller *et al.* (2005) para o cálculo da propagação de erros aleatórios. Uma breve explicação do cálculo efetuado encontra-se em anexo ao presente documento, anexo C.

Tabela 15 – Redução total de massa seca para os vários ensaios e respetivos desvios padrão

Ensaio	Redução de massa seca [%]	Desvio padrão [%]
MR_CA_1	27,79	3,19
MR_CA_2	30,28	3,13
MR_MDC	20,42	1,56
MR_CE	21,51	1,60
MR_CA_3	22,83	0,66
MR_CA_MDC	30,49	0,93

Pelos valores apresentados verifica-se que a percentagem de redução de massa para o ensaio MR\_CA\_MDC é superior em relação aos restantes ensaios, embora com diferenças mínimas pelo menos em relação ao ensaio MR\_CA\_2. Os desvios associados aos ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2 são bastante significativos pelo que a comparação destes valores com o valor obtido para o ensaio MR\_CA\_MDC, sendo o que está mais próximo, deve ser feita com alguma reserva. Os restantes ensaios apresentam reduções de massa seca aparentemente inferiores o que pode ser interpretado como uma degradação menos eficaz.

Apesar de se verificarem diferenças nos valores de redução de massa seca, na comparação dos ensaios estas diferenças podem não ser significativas ao ponto de distinguir os ensaios em termos de eficiência, pois existem associados a este parâmetro desvios consideráveis.

Outro fator que deve ser tido em conta na análise de valores de redução total de massa e volume é que nos ensaios realizados foram utilizados agentes estruturantes diferentes, com massas diferentes e que se incorporam na mistura de forma distinta. Os materiais utilizados como agentes estruturantes são materiais cuja degradação deverá ser mínima tendo em conta o tempo de operação e sua resistência à degradação, sobretudo o mato destrozado e compostado e a casca de eucalipto; como estes não foram removidos aquando da determinação dos parâmetros utilizados nos cálculos destas reduções deve ter-se em conta a sua influência nos mesmos. As reduções totais de volume dos ensaios realizados variaram numa gama 15 a 25%, observadas para as condições naturais do reator, sem aplicação de uma força e portanto sem eliminação de vazios criados pela transferência da massa para o cesto metálico nos momentos de aberturas.

### 5.2.2. Matéria orgânica

A evolução do processo de compostagem pode também ser avaliada analisando diretamente a evolução da matéria orgânica do substrato em degradação. No decorrer deste estudo, como referido no capítulo 4, foi analisado o teor de matéria orgânica nos substratos a partir da determinação do teor de sólidos voláteis em amostragens realizadas periodicamente. Na figura que se apresenta de seguida (figura 26) estão representados graficamente os valores obtidos em cada momento de amostragem, acompanhados do respetivo erro padrão da média.

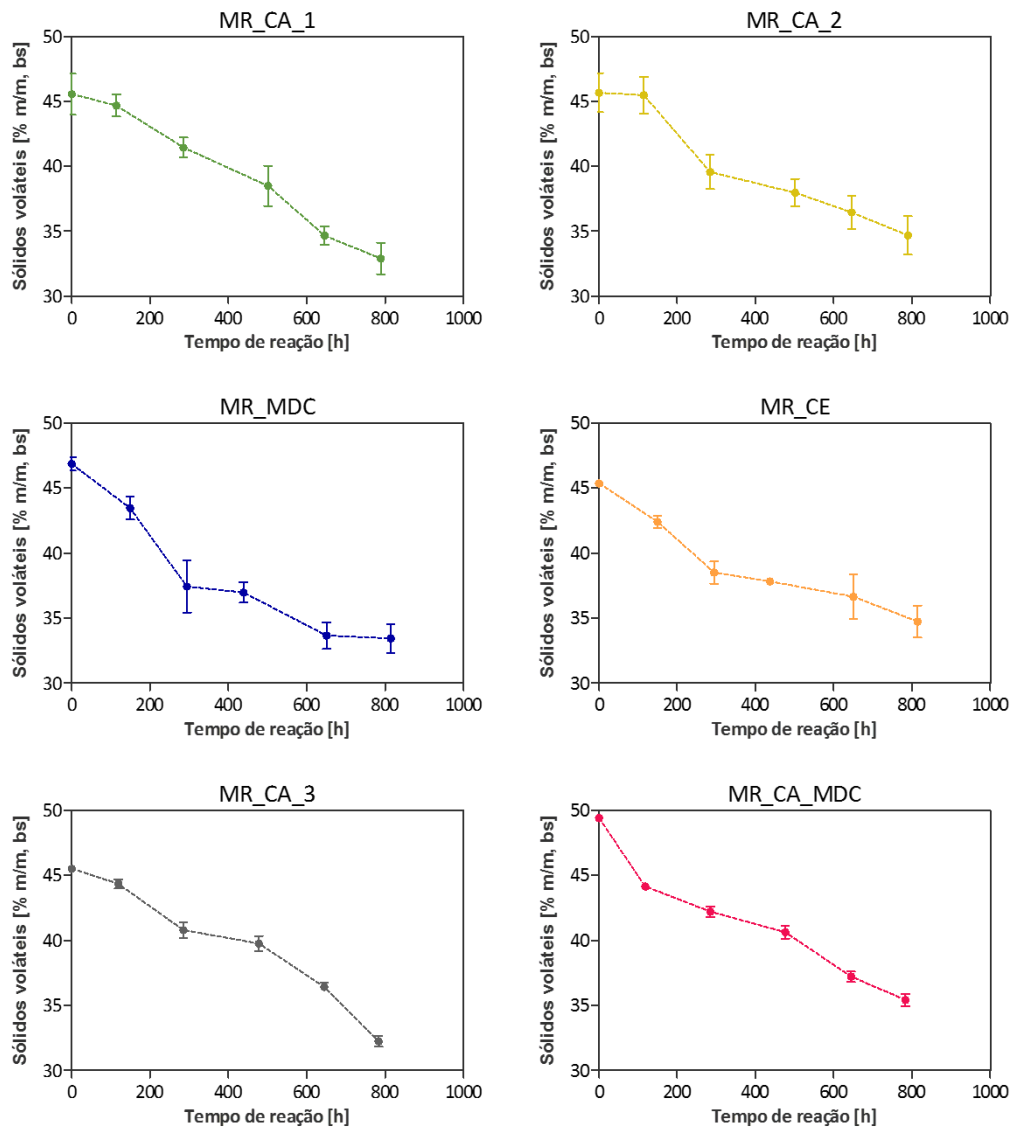


Figura 26 - Evolução do teor em sólidos voláteis presentes no substrato, no decorrer do processo para os vários ensaios

De forma global, as representações gráficas presentes na figura 26, revelam uma tendência para uma atividade microbiológica mais intensa numa fase inicial do processo, nomeadamente nos primeiros 12 a 13 dias (até ao momento da segunda abertura dos reatores), traduzida neste

parâmetro em reduções mais acentuadas. A degradação continua a ocorrer ao longo do restante tempo de reação, contudo de forma menos intensa para vários dos ensaios.

De salientar na representação referente ao ensaio MR\_CA\_2 o teor de sólidos voláteis desde o início do ensaio até à primeira abertura, o qual sofreu um decréscimo muito pouco acentuado, o que poderia ser resultado de alguma inativação do processo de degradação, no entanto é importante verificar que os valores obtidos para estes dois momentos de amostragem têm a eles associados desvios consideráveis, associados à elevada heterogeneidade das misturas utilizadas.

Para compreender melhor a evolução deste parâmetro foram determinados a partir da equação 13 os graus de conversão de sólidos voláteis. Na figura 27 estão representadas as evoluções verificadas para os vários ensaios, em termos de grau de conversão de sólidos voláteis. A tabela 16 apresenta, para melhor percepção da produtividade verificada em cada caso, os valores totais de conversão de sólidos voláteis, para os vários ensaios, para um mesmo tempo de reação (cerca de 33 dias).

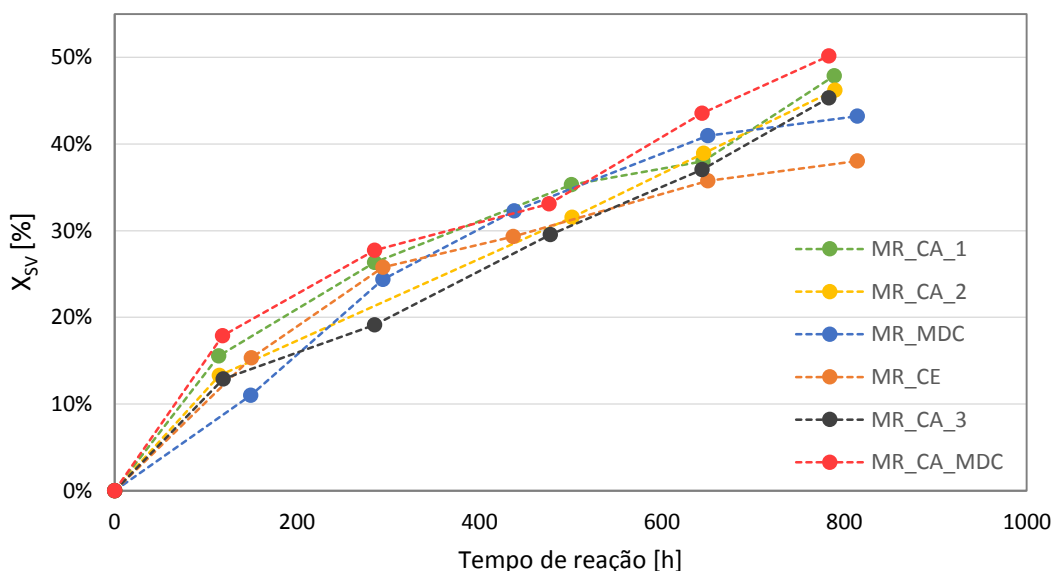


Figura 27 - Graus de conversão de sólidos voláteis determinados para cada abertura e para os vários ensaios

Pela análise da figura 27 observa-se que a evolução do grau de conversão em termos de sólidos voláteis segue uma tendência muito semelhante para os vários ensaios. Destaca-se o ensaio MR\_CA\_3 que aparenta sofrer uma degradação menos acentuada entre a primeira e a segunda abertura dos reatores afastando-se ligeiramente da evolução observada para os restantes ensaios, conseguindo porém corrigir essa tendência, atingindo no final um grau de conversão muito semelhante aos outros ensaios. Com uma tendência distinta salienta-se o ensaio MR\_CE, que se desvia dos restantes sobretudo a partir da 2ª abertura dos reatores para amostragem. O valor apresentado na tabela 16 confirma o desvio deste ensaio, em relação aos demais, que apresenta o valor mais baixo de grau de conversão de sólidos voláteis. Este ensaio fica assim aquém do nível de degradação que se comprova, pelos restantes valores, que é possível atingir.

Ainda pela observação dos valores finais apresentados na tabela 16, o ensaio MR\_CA\_MDC registou o maior grau de conversão de SV comprovando a eficácia da utilização conjunta da cama de aviário e do mato destroçado e compostado enquanto agentes de estruturantes. Nos ensaios em que foi utilizada exclusivamente cama de aviário é conseguido ainda assim um grau de degradação apreciável, assim como no ensaio que faz uso do mato destroçado e compostado.

*Tabela 16 - Graus de conversão de sólidos voláteis determinados para o mesmo tempo de reação (cerca de 33 dias) e respetivos desvios padrão*

<b>Ensaio</b>	<b>Grau de conversão de sólidos voláteis (<math>X_{SV}</math>) [%]</b>	<b>Desvio padrão [%]</b>
MR_CA_1	47,87	5,34
MR_CA_2	46,20	4,95
MR_MDC	43,20	3,11
MR_CE	38,05	3,47
MR_CA_3	45,32	0,90
MR_CA_MDC	50,15	0,99

De denotar ainda uma degradação dos lípidos muito variável entre ensaios, variando entre 19 e 60%, e uma degradação total de proteína entre os 39 e os 54%.

### 5.2.3. Azoto

Como exposto no capítulo anterior, os ensaios realizados no decorrer deste trabalho não aconteceram em simultâneo, podendo ser distinguidas duas fases. Na primeira fase de ensaios o parâmetro azoto foi analisado apenas no início e no final do processo. Os resultados desta primeira fase e a importância do azoto enquanto nutriente necessário ao crescimento das plantas motivaram a realização de uma segunda fase de ensaios com o intuito de analisar a evolução deste parâmetro e avaliar a sua perda. Na tabela 17 são apresentadas as frações de TKN e azoto amoniacal presentes nos vários substratos no início do processo de degradação e no final. De recordar que na fase gasosa foi analisado o teor em azoto amoniacal, na fase líquida foi analisado o teor de azoto de Kjeldahl e na fase sólida, portanto no substrato, foi analisado TKN, azoto amoniacal e por diferença, azoto orgânico.

Uma exposição mais detalhada destes dados, inclusive a distinção das frações de azoto nos momentos de abertura da segunda fase de ensaios, pode ser encontrada no anexo B (ver tabela A1 e A3).

Tabela 17 – Frações de azoto de Kjeldahl total e azoto amoniacal presentes no substrato antes e após o processo de compostagem

Ensaio	Inicial		Final	
	TKN [g N/g substrato, bs]	N-NH <sub>3</sub> [g N-NH <sub>3</sub> /g subst., bs]	TKN [g N/g substrato, bs]	N-NH <sub>3</sub> [g N-NH <sub>3</sub> /g subst., bs]
MR_CA_1	0,0280	0,0037	0,0138	0,0012
MR_CA_2	0,0280	0,0037	0,0149	0,0017
MR_MDC	0,0239	0,0026	0,0143	0,0013
MR_CE	0,0246	0,0027	0,0123	0,0022
MR_CA_3	0,0276	0,0037	0,0143	0,0018
MR_CA_MDC	0,0279	0,0034	0,0155	0,0029

A comparação dos valores iniciais e finais obtidos permitem perceber que a perda de azoto é bastante expressiva. O ensaio realizado com adição do mato destroçado e compostado apresenta uma perda ligeiramente menor em relação aos outros ensaios, não deixando no entanto de ser considerável dado que ocorreu uma perda superior a 50%. Os ensaios com adição de cama e casca de eucalipto revelaram perdas de 67%, 65% e 63%, respetivamente.

Na segunda fase, tendo sido esta mais minuciosa, foram analisados os teores de azoto não só no substrato mas também na fase gasosa e na fase líquida (lixiviado). Os ensaios MR\_CA\_3 e MR\_CA\_MDC registaram perdas totais de azoto da ordem dos 63% e 64% respetivamente. A figura 28 representa a variação do azoto de Kjeldahl total, em percentagem, presente no substrato no decorrer destes dois ensaios.

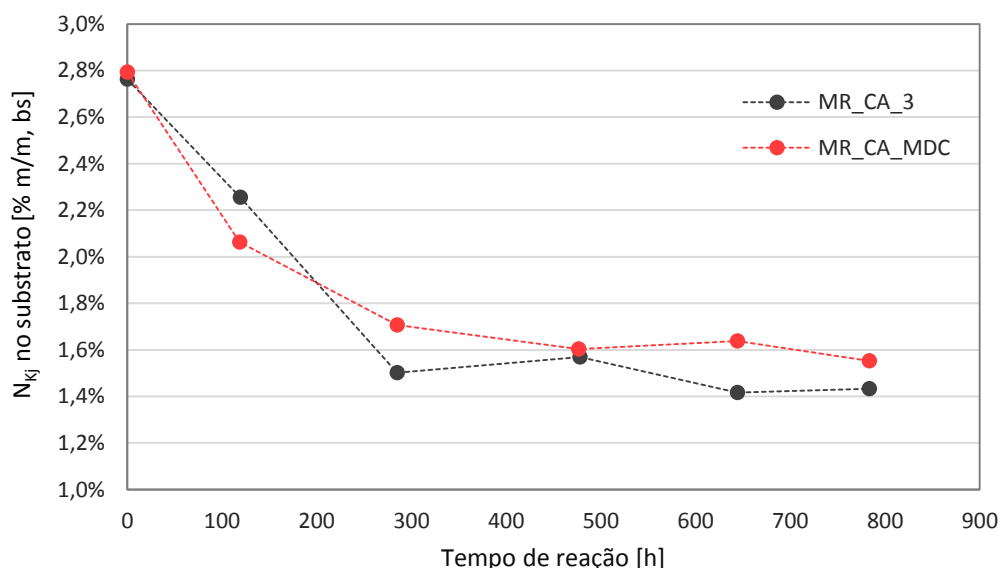


Figura 28 - Variação do teor de azoto na fase sólida no decorrer do processo de compostagem para MR\_CA\_3 e MR\_CA\_MDC

Pela figura verifica-se que em ambos os ensaios ocorre uma maior perda de azoto numa fase inicial do processo, sendo que a perda aparenta ser mais acentuada para o ensaio MR\_CA\_MDC

pelo menos até à primeira abertura do reator para revolvimento. Com o decorrer do processo esta perda de azoto do substrato perde intensidade, observando-se no entanto um decréscimo contínuo em termos de massa de azoto entre cada momento de amostragem.

O azoto que inicialmente se encontra apenas na fase sólida, ao longo do processo de degradação é transformado e transferido para outras fases, tendo sido detetado tanto na fase líquida, isto é no lixiviado produzido, como na fase gasosa. As figuras 29 e 30 mostram uma representação gráfica das frações de azoto detetadas nas várias fases e acumuladas, até ao final do processo, em relação ao teor de azoto inicial presente no substrato.

Para ambos os ensaios é possível apurar que as maiores perdas ocorrem pela libertação de azoto sob a forma de  $\text{NH}_3$ , na fase gasosa.

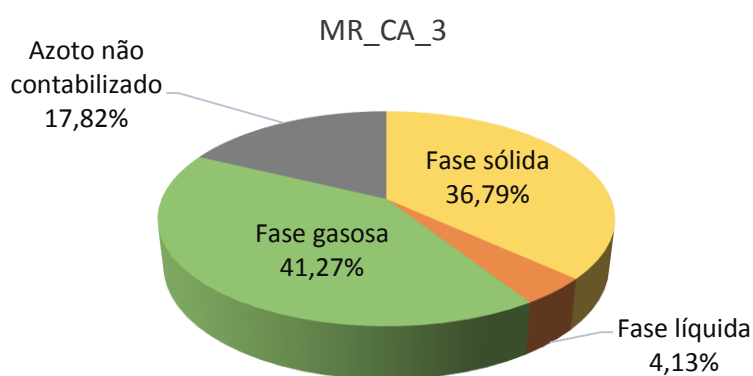


Figura 29 - Presença de azoto no final do ensaio, nas várias fases (MR\_CA\_3)

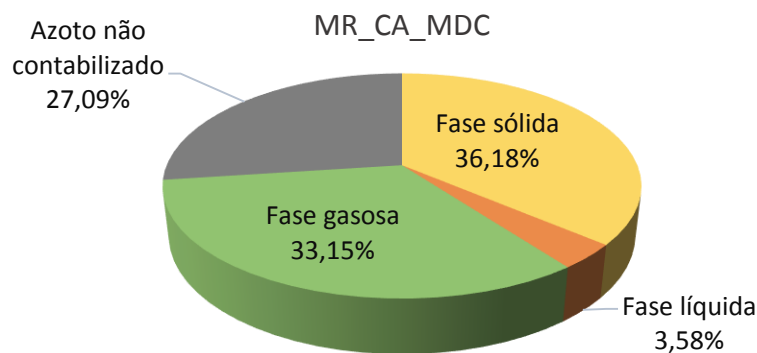


Figura 30 - Presença de azoto no final do ensaio, nas várias fases (MR\_CA\_MDC)

Embora os resultados permitam perceber que existe uma maior propensão para a perda de azoto por volatilização de  $\text{NH}_3$  uma percentagem considerável do azoto detetado inicialmente nos substratos não é contabilizado. A origem destas falhas na contabilização do azoto encontra-se por determinar, podendo no entanto estar associadas a perdas por volatilização nos momentos de revolvimento e amostragem ou à formação de compostos azotados, como nitratos ou nitritos, que por não serem analisados não são contabilizados.

A perda de azoto por volatilização de  $\text{NH}_3$  é uma situação observada frequentemente em estudos da aplicação do processo de compostagem a resíduos avícolas. Os fatores geralmente apontados como possíveis contribuidores para esta perda são baixas razões C/N do material inicial, elevadas temperaturas de operação e valores de pH alcalinos (Júnior *et al.*, 2010; Sunada *et al.*, 2015; Tiquia *et al.*, 2002).

A tabela 18, apresentada de seguida, resume as perdas de azoto verificadas por alguns autores e os valores dos parâmetros geralmente relacionados com estas perdas. Para os vários casos apresentados verificam-se perdas muito elevadas deste nutriente, semelhantes ao que aconteceu neste trabalho, no qual também se verificaram condições de temperatura, pH e razão C/N idênticas. Os ensaios realizados neste trabalho ocorreram a temperaturas na gama dos 50-55 °C, atingindo por vezes valores superiores consequentes do auto aquecimento do próprio substrato. Os valores de pH das misturas iniciais que já se encontravam numa gama alcalina sofreram ainda uma subida de cerca de duas unidades, durante o processo. A conjugação destes dois parâmetros com a razão C/N observada inicialmente poderá então justificar as grandes perdas de azoto por volatilização, observadas.

Tabela 18 - Resumo de resultados obtidos por outros autores

	Razão C/N inicial	pH ao longo do processo	Temperatura ao longo do processo	Perda total de azoto [%]
Júnior <i>et al.</i> , 2010	11,12	> 8,6	> 50°C	71,6
Sunada <i>et al.</i> , 2015	11,36	> 7	> 40°C	43,0
Tiquia <i>et al.</i> , 2000	14,5	> 7,5	> 40°C	58,0

Alguns autores referem a utilização de agentes de porosidade como forma de conservar o azoto no substrato, dado que usualmente possuem uma boa capacidade de absorção de água e catiões (Thomas *et al.*, 2013; Tiquia *et al.*, 2002). Neste trabalho não é possível avaliar este detalhe uma vez que em todos os ensaios foi utilizado uma determinada fração de agente de porosidade, não se podendo estabelecer comparação com um branco sem adição deste agente.

Em termos do teor de carbono e do teor de azoto, ambos presentes no substrato, é de esperar uma alteração na concentração destes nutrientes uma vez que ambos estão envolvidos no crescimento dos microrganismos. Esta variação por sua vez faz alterar a razão C/N. Na tabela 19 são apresentados os valores das razões C/N, para os primeiros quatro ensaios, determinadas no início e no final do processo enquanto na tabela 20 são apresentados os valores deste mesmo parâmetro, para os últimos dois ensaios, determinadas em cada momento de amostragem.



Tabela 19 - Razões C/N da primeira fase de ensaios

Ensaio	Razão C/N	
	Início	Final
MR_CA_1	9,03	12,77
MR_CA_2	9,05	13,24
MR_MDC	10,87	12,98
MR_CE	10,23	16,15

Tabela 20 - Evolução das razões C/N da segunda fase de ensaios

Ensaio	Razão C/N					
	Início	1ª Abertura (5 dias)	2ª Abertura (12 dias)	3ª Abertura (19 dias)	4ª Abertura (27 dias)	Final
MR_CA_3	9,15	10,92	15,08	14,07	14,28	12,49
MR_CA_MDC	9,83	11,88	13,74	14,08	12,63	12,68

Na tabela 19, referente aos primeiros ensaios, verifica-se que ocorreu uma subida da razão C/N para todos os ensaios, uma evolução igualmente denotada noutros estudos com recurso a resíduos do setor avícola (Sunada *et al.*, 2015). A análise dos resultados para os ensaios MR\_CA\_1, MR\_CA\_2 e MR\_MDC, quando contrastados com os resultados obtidos relativamente à variação de azoto e degradação da matéria orgânica, permite perceber que esta subida acontece porque apesar de a estes ensaios estar associado um elevado grau de degradação, as perdas em termos de azoto sobrepõem-se à redução de SV.

A subida desta razão para o ensaio MR\_CE foi mais acentuada resultado de uma degradação inferior, em comparação com os restantes ensaios, e uma perda de azoto alta como se pode confirmar com os resultados já analisados para estes dois parâmetros.

Na análise da tabela 20 confirma-se novamente que ocorreu um aumento deste parâmetro, contudo como foi feita uma análise em cada momento de amostragem consegue-se perceber também que este aumento não é contínuo, sendo maior do 5º ao 12º dia. Estas variações voltam a assinalar a perda de azoto acentuada e predominante em relação à variação de SV. Contrastando com a evolução apresentada na figura 28, denota-se que a partir da 2ª abertura para o ensaio MR\_CA\_3 e a partir da 3ª abertura para o ensaio MR\_CA\_MDC a perda de azoto é menos acentuada. Esta situação traduz-se numa diminuição da razão C/N pois paralelamente à estabilização da perda de azoto continua a ocorrer o processo de degradação que faz diminuir o teor em carbono orgânico.

#### 5.2.4. Produção de CO<sub>2</sub>

Com recurso aos equipamentos referidos no capítulo 4, foi possível determinar o volume de CO<sub>2</sub> libertado. Estes valores, sobretudo quando em análise em paralelo com os dados de temperatura medidos, permitem ter uma visão clara do comportamento do substrato ao longo do processo de compostagem.

A figura 31 mostra a representação gráfica da temperatura, temperatura média e do teor de CO<sub>2</sub> presente no gás de exaustão, para os diferentes ensaios realizados.

O caudal de arejamento fornecido aos reatores no decorrer deste trabalho variou numa gama de 150 a 500 cm<sup>3</sup>/min, impondo-se patamares gradualmente inferiores ao longo do processo de forma a ajustar o arejamento em relação às necessidades do substrato e simultaneamente evitar a secagem excessiva do mesmo. De denotar que para efeitos de análise individual e de comparação dos ensaios, a abundância em termos de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão presente na figura 31, encontra-se corrigida para um caudal de 500 cm<sup>3</sup>/min.

Fazendo uma análise inicial geral aos resultados obtidos para os vários ensaios constata-se que ocorreu um aumento gradual do teor de CO<sub>2</sub> na exaustão, logo nas primeiras horas de reação, comprovando dessa forma que não houve em nenhum dos ensaios uma situação inicial de inibição do processo de degradação.

Na representação gráfica do ensaio MR\_CA\_1 observa-se um aumento gradual do teor de CO<sub>2</sub> produzido durante aproximadamente os dois primeiros dias de reação, momento no qual é atingido o pico máximo de produção de CO<sub>2</sub> (3,09 % (v/v)). A acompanhar o aumento do teor de CO<sub>2</sub> é verificado também um aumento da temperatura do substrato; numa fase inicial o aumento da temperatura estará associado sobretudo ao fornecimento de calor realizado pelos banhos, porém a determinada altura a temperatura do substrato ultrapassa a gama de temperatura de operação, resultado do intenso fenómeno de metabolismo e crescimento microbiológico, caracterizado pela libertação de calor, que faz elevar a temperatura até um pico de cerca de 59°C que acompanha o pico de CO<sub>2</sub>.

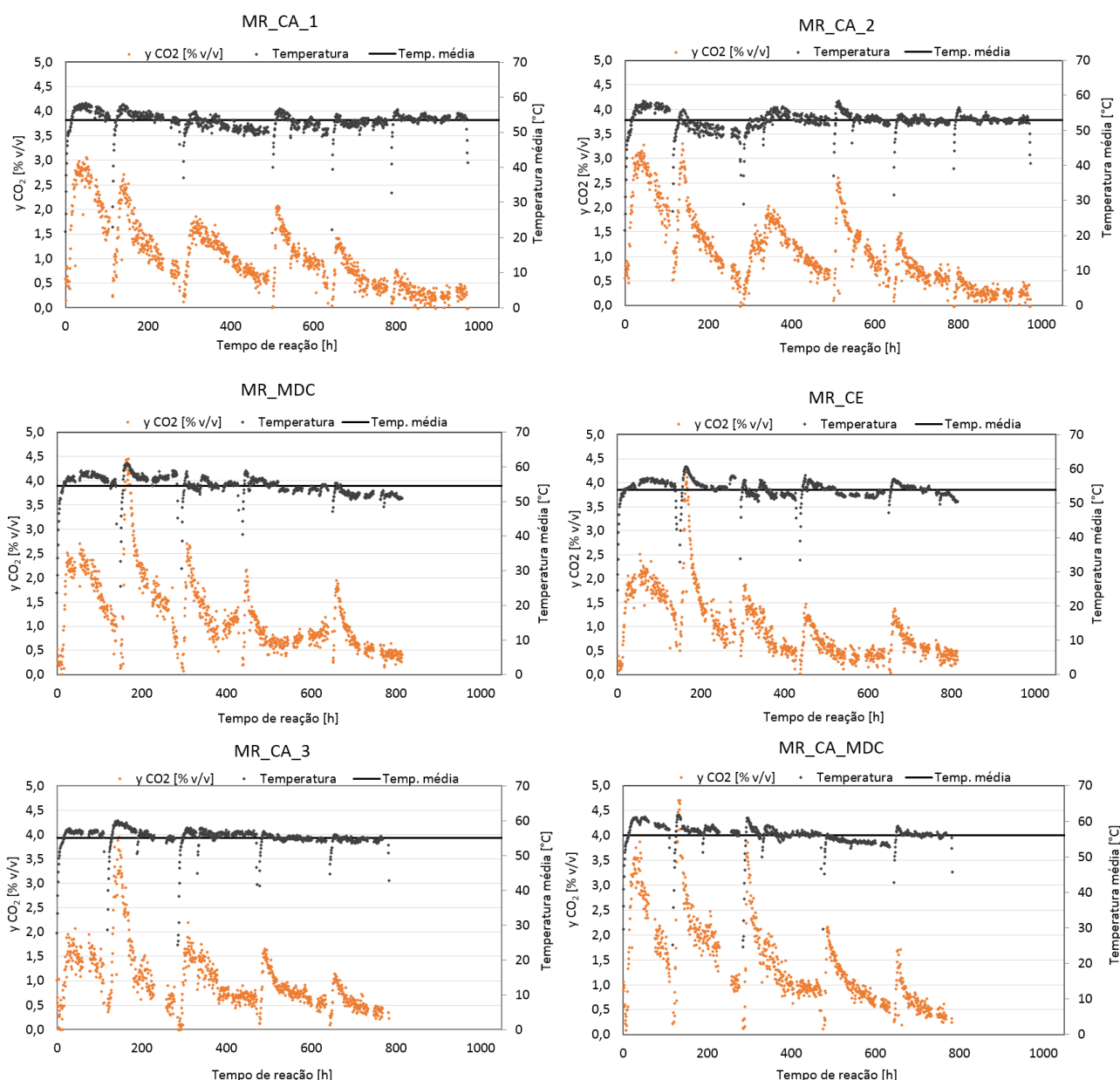


Figura 31 - Variação da temperatura média e do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão (para um caudal de 500 cm<sup>3</sup> (PTN)/min) ao longo do tempo de reação

Uma vez atingido um pico, começa a ocorrer uma diminuição do CO<sub>2</sub> presente no gás de exaustão como consequência de uma diminuição da atividade microbológica. A diminuição da atividade microbológica poderá estar associada a uma inibição por falta de humidade, dado que vai ocorrendo alguma secagem do material, pelo agravamento do efeito de compactação provocado pela própria gravidade ou ainda por uma conjugação destes dois fenómenos. Ao final de 5 dias, realizou-se para o ensaio MR\_CA\_1 a primeira abertura para amostragem e revolvimento.

Os momentos de abertura dos vários ensaios traduzem-se nas representações gráficas da figura 31, em diminuições da temperatura média registada, seguidas de um novo aumento quer em

termos de temperatura, quer em termos de teor de CO<sub>2</sub>. O revolvimento e a correção do teor de humidade realizado na abertura do reator voltam a criar condições favoráveis à degradação dos substratos, o que é verificado em todos os ensaios pela formação de um novo pico. Estes picos porém vão diminuindo de intensidade ao longo do tempo, até ao final de cada ensaio.

Relativamente ao ensaio MR\_CA\_2, réplica do ensaio já analisado, a evolução registada é bastante semelhante observando-se após o início do ensaio um pico de cerca de 3,30 % (v/v) de CO<sub>2</sub>. Contudo, ao contrário do que se verifica para o ensaio MR\_CA\_1, após a primeira abertura do reator a subida do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão volta a atingir valores semelhantes, sendo o maior valor registado de 3,33 % (v/v) de CO<sub>2</sub>. A acompanhar estes picos de CO<sub>2</sub> registaram-se temperaturas de 57°C e 56 °C respetivamente.

Os dois ensaios já referidos tiveram um período de operação de cerca de 40 dias. Analisando as duas representações gráficas destes ensaios é possível averiguar que após a última abertura antes da finalização dos ensaios, a produção de CO<sub>2</sub> é muito reduzida permanecendo com valores próximos de zero. Tendo em conta esta situação o tempo de operação dos ensaios seguintes foi reduzido em cerca de uma semana, passando para 33 dias.

Contrariamente ao que se observa para os ensaios já mencionados, os ensaios seguintes, nomeadamente MR\_MDC, MR\_CE e MR\_CA\_3, registam o seu pico máximo de produção de CO<sub>2</sub> após a primeira abertura para correção e revolvimento, sendo que o valor atingido é notoriamente superior aos valores atingidos inicialmente. Esta observação poderá ser indicação de que no início do ensaio não estariam reunidas as condições ideais ao desenvolvimento da população microbológica e degradação do substrato. Esta limitação observada na fase inicial dos ensaios poderá estar associada a perdas elevadas de humidade, entre o início e a primeira abertura (ver tabela 14) uma vez que os teores de humidade aquando da primeira abertura se encontravam consideravelmente baixos.

Sintetizando, os ensaios MR\_MDC, MR\_CE e MR\_CA\_3 atingiram picos de 4,45%, 4,20% e 3,95% (v/v) respetivamente, todos eles acompanhados de temperaturas a rondar a gama de 59 a 61 °C.

Por fim, o ensaio MR\_CA\_MDC embora também apresente o pico máximo de CO<sub>2</sub> após a primeira abertura, atinge valores relativamente altos já numa fase inicial. O facto de o pico não ter sido atingido antes da primeira abertura poderá também estar associado a perdas de humidade, contudo quando em comparação com os outros ensaios existem diferenças consideráveis no nível de produção de CO<sub>2</sub> inicial, sem que hajam diferenças de humidade entre ensaios que o justifiquem. Nesta perspetiva, o teor de humidade poderá não ser o único fator influenciador nas diferenças verificadas. A utilização do conjunto cama de aviário e mato destrocado e compostado, como agente de porosidade, confere à mistura inicial um valor de FAS consideravelmente superior ao das restantes misturas analisadas; este aumento da porosidade pode ser a diferença que justifica a atividade microbológica observada já que permite um maior contacto do substrato com o oxigénio, podendo ainda estar na base da queda abrupta da produção de CO<sub>2</sub> que se observa logo após a formação de um pico, relacionado com a secagem extrema que advém do aumento da porosidade.

O pico máximo de CO<sub>2</sub> detetado para este ensaio foi de 4,70% (v/v), ocorreu após cinco dias e meio de operação e foi acompanhado de um pico de temperatura de 61,5°C.

As representações da figura 31 permitem compreender as flutuações no comportamento do substrato ao longo do processo, identificar os períodos de maior atividade microbológica e consequentemente os períodos de maior degradação, assim como identificar momentos de inibição desta atividade. Contudo, para fazer uma avaliação global dos ensaios esta representação é pouco perceptível; a determinação do volume de CO<sub>2</sub> gerado acumulado, efetuada a partir da equação 12, permite uma leitura mais fácil dos resultados dos vários ensaios.

A produção de CO<sub>2</sub> é um parâmetro de grande importância na avaliação comparativa entre os vários ensaios realizados, dado que contrariamente aos outros parâmetros analisados, a sua monitorização é mais regular e está apenas sujeito a desvios associados ao equipamento. Na figura 32, são apresentadas as curvas representativas da determinação do volume de CO<sub>2</sub> gerado acumulado assim como os valores dos volumes totais gerados, para um mesmo tempo de reação (33 dias). De forma a eliminar a influência da variação das massas iniciais dos ensaios, pois uma maior massa sujeita a degradação resulta numa maior produção de CO<sub>2</sub>, o volume produzido acumulado encontra-se representado por massa inicial de substrato em base seca. De denotar que as falhas no registo de dados, que são notórias na representação das curvas, devem-se aos momentos de abertura dos reatores e paragens na leitura de dados ocorridas durante alguns fins-de-semana.

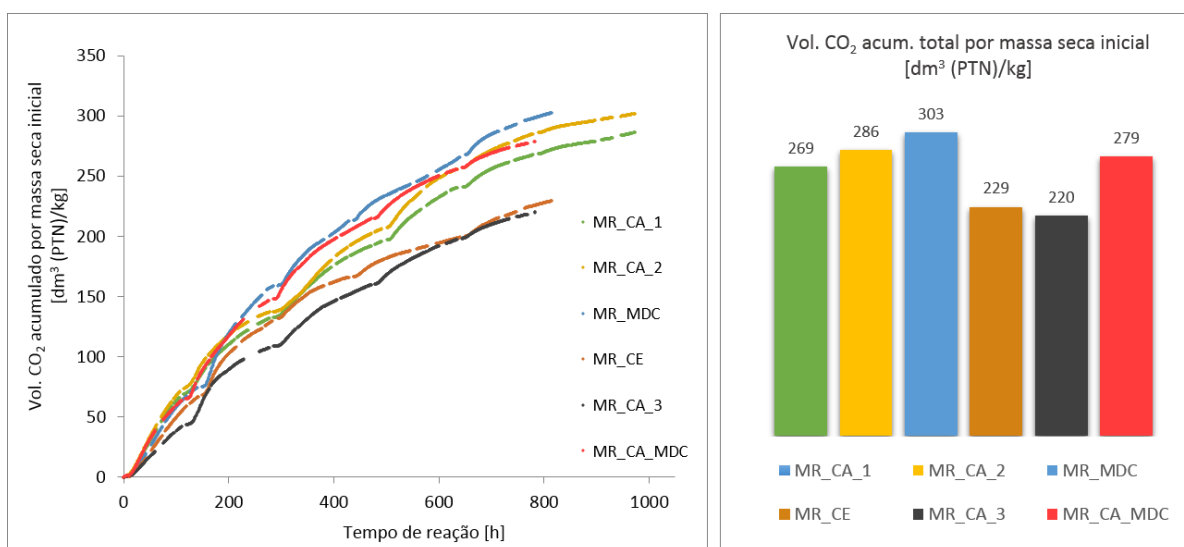


Figura 32 - Evolução do volume de CO<sub>2</sub> acumulado para os vários ensaios (à esquerda); volume de CO<sub>2</sub> total acumulado para o mesmo tempo de operação, para os vários ensaios (à direita)

Tendo em consideração a representação das curvas de CO<sub>2</sub> acumulado representadas na figura 32, os ensaios MR\_CA\_1, MR\_CA\_2, MR\_MDC e MR\_CA\_MDC têm evoluções muito semelhantes. São observadas algumas diferenças entre estes quatro ensaios, nomeadamente as curvas dos ensaios com adição de mato aparentam estar ligeiramente acima das restantes durante a maior parte do tempo de reação. Estas flutuações e sobreposições das curvas estarão presumivelmente associadas a pequenas variações que possam existir entre ensaios em termos de condições, como caudal, temperatura e sobretudo humidade. Quando em análise conjunta com os graus de

conversão de sólidos voláteis determinados (ver tabela 16) percebe-se que as diferenças verificadas entre os quatro ensaios, para ambos os parâmetros, poderão não ser tão significativas que permitam fazer distinções claras entre eles.

Os ensaios MR\_CE e MR\_CA\_3 apresentam-se na figura 32, tanto em termos de evolução como de produção total de CO<sub>2</sub>, distintos dos restantes ensaios já analisados. O comportamento verificado para o ensaio MR\_CE é de certa forma esperado, tendo em conta as disparidades em relação aos outros ensaios, já observadas para outros parâmetros.

A realização de uma terceira “réplica” dos ensaios que utilizam cama de aviário como agente de porosidade (MR\_CA\_3) surgiu numa fase mais avançada do trabalho, não no sentido de analisar a replicabilidade da mistura mas para análise das perdas de azoto durante o processo. Contudo, tendo em conta que o substrato inicial utilizado no ensaio MR\_CA\_3 foi análogo ao substrato inicial utilizado nos ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2 seria de esperar um comportamento semelhante. O desvio que é observado para este ensaio (figura 32), em relação ao progresso esperado, poderá assim estar relacionado com diferentes condições operacionais a que os ensaios estiveram sujeitos.

Observando a temperatura média dos vários ensaios, representada na figura 31, observa-se que o ensaio MR\_CA\_3 decorreu a uma temperatura média ligeiramente superior à dos ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2; a variação deste parâmetro poderá ter alguma influência na diferença de comportamento observada. Variações no caudal de entrada de ar no reator podem resultar numa deficiência em termos de oxigénio presente e desta forma também contribui para as diferenças verificadas; com o intuito de analisar possíveis diferenças, na tabela 21 encontram-se os caudais médios verificados nos primeiros ensaios, realizados em simultâneo, e no ensaio MR\_CA\_3 numa segunda fase de ensaios. A comparação permite averiguar que as condições de operação dos ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2 não foram replicadas de forma adequada para o ensaio MR\_CA\_3.

Tabela 21 - Caudais médios de entrada verificados entre momentos de abertura para os ensaios com cama de aviário

Ensaio	Caudal médio de ar de entrada no reator [dm <sup>3</sup> (PTN)/min]				
	entre o início e a 1ª abertura	entre a 1ª e a 2ª abertura	entre a 2ª e a 3ª abertura	entre a 3ª e a 4ª abertura	entre a 4ª e a 5ª abertura
MR_CA_1 e MR_CA_2	0,411	0,418	0,324	0,281	0,302
MR_CA_3	0,426	0,373	0,296	0,160	0,176

Por outro lado a alteração à instalação laboratorial efetuada na 2ª fase de ensaios, nomeadamente a colocação, na linha de amostragem, de borbulhadores, para absorção em solução ácida do NH<sub>3</sub> da exaustão, conduz à saturação em vapor de água dos gases de exaustão; se nesta situação a posterior condensação do vapor de água dos gases de exaustão não for eficaz a leitura de CO<sub>2</sub> pode ser afetada de uma diluição.

Desta forma observou-se que embora o substrato utilizado seja semelhante, como as condições de operação são diferentes, estes ensaios (MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2 com MR\_CA\_3) não são equiparáveis.

A produção de CO<sub>2</sub>, como já foi referido, é um parâmetro com grande relevância no processo de análise e comparação; a utilização deste parâmetro esteve também no centro da análise que levou à decisão de não adotar uma metodologia de replicação de ensaios.

O trabalho experimental desenvolvido foi iniciado com dois ensaios (réplicas) os quais estiveram em operação durante aproximadamente duas semanas antes de se iniciarem novos ensaios. Tendo em conta o tempo necessário para a realização de cada ensaio e o tempo disponível para realização de todo o trabalho, era de grande importância avaliar a necessidade de replicação, tendo em conta o interesse em testar diferentes misturas.

Na figura 33, é exibida uma representação das curvas de volume de CO<sub>2</sub> acumulado para os ensaios MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2 e respetivos ajustes (polinomiais) realizados com recurso ao *software GraphPad Prism*.

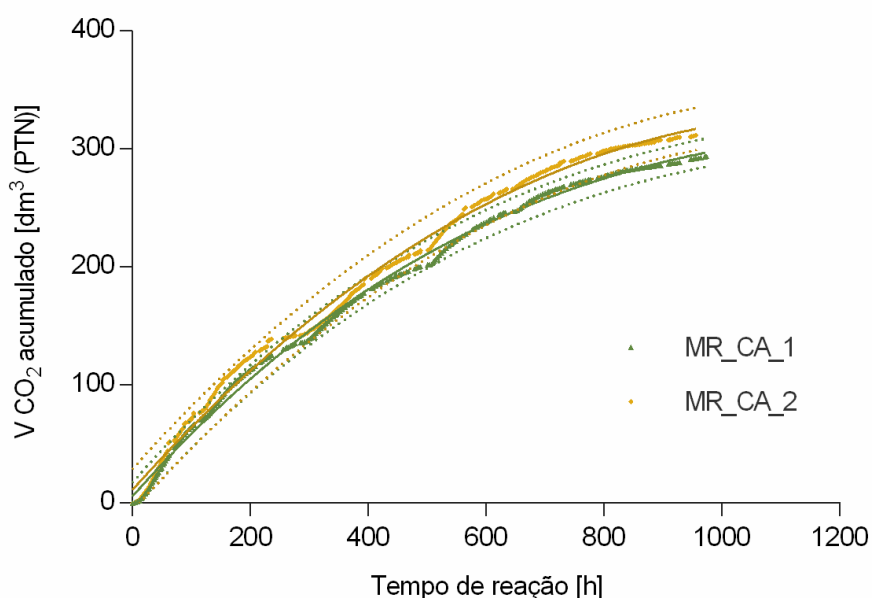


Figura 33 - Representação em *GraphPad Prism* dos pontos experimentais de CO<sub>2</sub> acumulado, respetivo ajuste e limites de previsão (a 99%). Pontos representam os resultados experimentais, linhas a cheio representam os polinómios de ajuste aos resultados experimentais e linhas ponteadas indicam as bandas de previsão

Com recurso ao *software*, mencionado, foi feito o ajuste dos pontos experimentais obtidos para ambas as curvas a um polinómio de 3<sup>a</sup> ordem, por ser o que melhor descreve a curva experimental. Os dados da regressão polinomial realizada encontram-se no anexo B.

A figura 33 apresenta não só os dados experimentais e respetivos ajustes mas também as bandas de previsão (*prediction bands*), determinadas com recurso ao mesmo *software* e associadas aos dados.

Um intervalo de previsão prevê uma observação futura, desde que dentro das mesmas condições utilizadas no estudo em questão (Olbricht *et al.*, 2011). Assim, as bandas observadas delimitam a área que se espera que inclua 99% de dados futuros (GraphPad Software Inc, 2015), portanto a área onde se situariam os pontos de um hipotético futuro ensaio, desde que este siga a mesma distribuição.

Neste sentido, quanto mais próximas as bandas de previsão de ambas as curvas maior a semelhança entre os ensaios (em relação a este parâmetro). Numa fase inicial do tempo de reação verifica-se uma quase total sobreposição das bandas, diferindo apenas no limite superior para o ensaio MR\_CA\_1 que ainda assim se encontra dentro do intervalo formado pelas bandas de previsão do ensaio MR\_CA\_2. Os intervalos formados pelas bandas de previsão vão-se afastando ao longo do tempo de reação, porém mantem-se a interseção do limite superior do ensaio MR\_CA\_1 e o limite inferior do ensaio MR\_CA\_2. Tendo em conta estes resultados, conclui-se que não existem diferenças significativas entre as réplicas e, como tal, foi excluída a realização de réplicas nos restantes ensaios.

#### 5.2.5. Estequiometria

Como referido no início do subcapítulo 5.2., é possível determinar de duas formas distintas a estequiometria da reação de degradação, também designado por coeficiente de respiração isto é, a produção de CO<sub>2</sub> por massa de matéria orgânica degradada. Este parâmetro tem uma grande importância permitindo o controlo do processo para misturas análogas, mesmo em situações em que a amostragem pode ser mais complexa, nomeadamente a nível industrial, e só seja possível controlar um destes parâmetros.

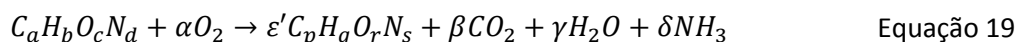
Um dos métodos de cálculo pressupõe o conhecimento das fórmulas empíricas da matéria orgânica presente nos substratos iniciais e nos respetivos compostos. Para a determinação destas é necessário o conhecimento das fórmulas químicas típicas, referidas por Themelis *et al.* (2002), dos principais constituintes da matéria orgânica: hidratos de carbono (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), proteína (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N) e lípidos (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>). A partir das fórmulas químicas dos componentes e da sua abundância nos substratos e compostos (ver tabela 12, subcapítulo 5.1.), é possível estimar as fórmulas empíricas dos mesmos. Na tabela 22 são apresentadas as fórmulas empíricas obtidas para os vários substratos iniciais e compostos finais, podendo-se constatar que as misturas iniciais são muito semelhantes devido às semelhanças das fórmulas empíricas.



Tabela 22 - Fórmulas empíricas estimadas para os vários substratos iniciais e compostos obtidos

Ensaio	Fórmula empírica	
	Mistura inicial	Composto
MR_CA_1	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> N
MR_CA_2	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>8</sub> N
MR_MDC	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> N
MR_CE	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> N	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O <sub>11</sub> N
MR_CA_3	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub> N
MR_CA_MDC	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>9</sub> N

Após a determinação das fórmulas empíricas da matéria orgânica e sabendo que a reação que ocorre na compostagem consome oxigénio (O<sub>2</sub>) e produz essencialmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e amoníaco (NH<sub>3</sub>) é possível escrever as equações de reação para cada um dos ensaios a partir da equação 19. Para o acerto das referidas equações é também necessário conhecer o rendimento cujo cálculo é possível a partir da equação 17, referida no início do subcapítulo.



Desta forma consegue-se definir a equação química (tabela 23) e determinar o coeficiente estequiométrico de produção de CO<sub>2</sub> (representado na equação 19 por β) para cada um dos ensaios, necessários à estimativa dos coeficientes de respiração a partir da equação 16. Estes coeficientes de respiração encontram-se expostos na tabela 24.

Tabela 23 - Equações das reações obtidas para cada um dos ensaios

Ensaio	Equação da reação
MR_CA_1	$C_8H_{15}O_5N + 4,002 O_2 \rightarrow 0,346 C_{12}H_{23}O_8N + 3,848 CO_2 + 2,540 H_2O + 0,654 NH_3$
MR_CA_2	$C_8H_{15}O_5N + 5,005 O_2 \rightarrow 0,341 C_{13}H_{25}O_8N + 3,567 CO_2 + 5,148 H_2O + 0,659 NH_3$
MR_MDC	$C_9H_{17}O_6N + 3,980 O_2 \rightarrow 0,433 C_{12}H_{22}O_8N + 3,804 CO_2 + 2,887 H_2O + 0,567 NH_3$
MR_CE	$C_8H_{17}O_5N + 5,600 O_2 \rightarrow 0,300 C_{17}H_{33}O_{11}N + 2,900 CO_2 + 2,500 H_2O + 0,700 NH_3$
MR_CA_3	$C_8H_{15}O_5N + 2,949 O_2 \rightarrow 0,364 C_{13}H_{26}O_7N + 3,268 CO_2 + 1,814 H_2O + 0,636 NH_3$
MR_CA_MDC	$C_9H_{17}O_6N + 4,656 O_2 \rightarrow 0,346 C_{13}H_{25}O_9N + 4,502 CO_2 + 3,194 H_2O + 0,654 NH_3$

Tabela 24 - Coeficientes de respiração estimados a partir dos componentes orgânicos

Ensaio	$Y_{CO_2}$ [ $dm^3 CO_2 \cdot g SV_{deg}^{-1}$ ]
MR_CA_1	0,878
MR_CA_2	0,844
MR_MDC	0,839
MR_CE	0,825
MR_CA_3	0,788
MR_CA_MDC	0,856

Outra forma de determinar o coeficiente de respiração das reações é a partir dos valores experimentais de volume de CO<sub>2</sub> gerado e de sólidos voláteis degradados. A representação gráfica para estes dois parâmetros (figura 34), baseia-se na relação estabelecida pela equação 18 e devolve um declive que será o coeficiente de respiração da reação. Na tabela 24 encontram-se resumidos os coeficientes de respiração, obtidos para cada ensaio, a partir deste método de determinação.

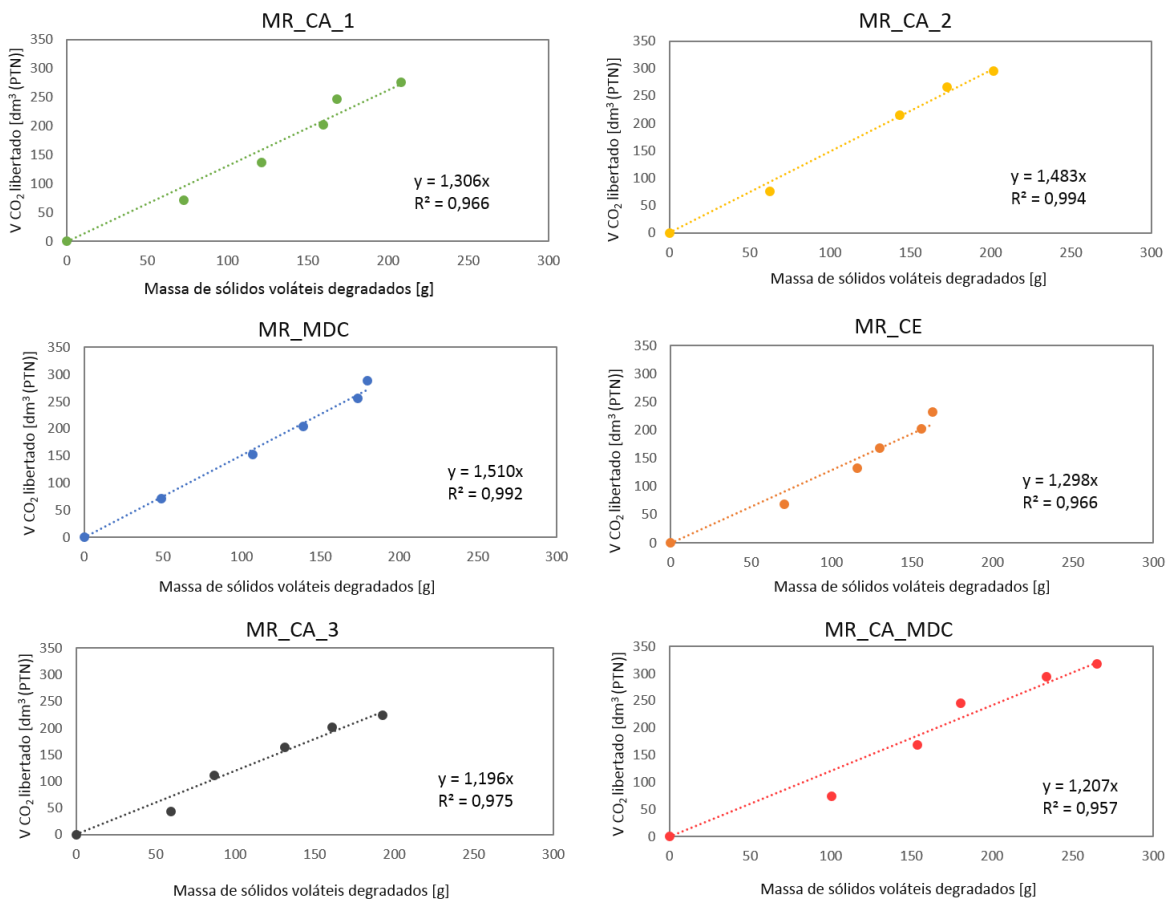


Figura 34 - Representação gráfica da determinação dos coeficientes de respiração das reações a partir dos dados experimentais, para os vários ensaios

Tabela 25 - Coeficientes de respiração estimados a partir dos dados experimentais

Ensaio	$Y_{CO_2}$ [ $dm^3 CO_2 \cdot g SV_{deg}^{-1}$ ]
MR_CA_1	1,306
MR_CA_2	1,483
MR_MDC	1,510
MR_CE	1,298
MR_CA_3	1,196
MR_CA_MDC	1,207

Pela análise das tabelas 24 e 25 observa-se que os dois métodos de cálculo produzem resultados bastante distintos. O último método apresentado, que estima os coeficientes de respiração recorrendo a dados experimentais de produção de  $CO_2$  e sólidos voláteis, será à partida o método que representa melhor o que realmente acontece durante o processo de degradação uma vez que não recorre a valores obtidos por estimativa. Por outro lado, se não tivesse sido feita a monitorização do  $CO_2$  libertado apenas seria possível aplicar o primeiro método, aqui apresentado; este terá aplicação em situações, possivelmente a nível industrial, onde apenas seja feita a monitorização da fase sólida e para a qual ainda não se conheça o coeficiente de respiração.

### 5.3. Caracterização do composto

Uma vez terminados os ensaios de compostagem, os vários produtos obtidos passaram por um período de maturação, como foi já esclarecido no capítulo 4. Neste subcapítulo é apresentada uma caracterização dos produtos obtidos no final do processo e ao longo da fase de maturação. Uma descrição mais detalhada da caracterização dos produtos finais (antes da fase de maturação), em contraste com os parâmetros determinados para as misturas iniciais pode ser encontrada no anexo A.

Os parâmetros apresentados neste subcapítulo, mesmo não estando relacionados diretamente com o grau de estabilidade ou maturação dos compostos, são essenciais na apreciação das possíveis alternativas de utilização para os mesmos. Ao longo da fase de maturação continua a ocorrer, embora de forma mais lenta, o processo de transformação da matéria orgânica. A tabela 26 apresenta os valores do teor de sólidos voláteis em três momentos da fase de maturação.

Pelo que se pode observar pelos dados apresentados, para a maioria dos compostos a variação no teor de sólidos voláteis apresenta uma tendência decrescente ao longo do tempo de maturação, no entanto muito pouco acentuada, sendo por vezes impercetível.

Na tabela 26 apresentam-se também os teores de carbono orgânico e TKN determinados para os vários compostos. Com estes valores foi estimada a razão C/N, denotando no entanto que a determinação desta razão seria mais correta usando valores experimentais de carbono e azoto totais. Tal como foi já referido no capítulo 3, o valor mais indicado a encontrar num composto é uma razão C/N da ordem dos 12 a 20; os valores que se encontram expostos contudo encontram-

se abaixo da gama mais indicada, significando que o composto possui mais azoto que o recomendado, na aplicação em solo destinado à produção vegetal, pois não irá competir com as plantas a capturar azoto do solo.

Tabela 26 - Avaliação da evolução da relação C/N dos compostos ao longo da fase de maturação

Composto	Tempo aproximado de amostragem	Sólidos voláteis [% m/m, bs]	Desvio Padrão [%]	Coef. Variância	Carbono orgânico [% m/m, bs]	N <sub>Kj</sub> [% m/m, bs]	Razão C/N
MR_CA_1	Ponto zero	31,69	0,52	0,016	17,61	1,38	12,77
	45 dias maturação	32,58	0,06	0,002	18,10	1,48	12,25
	90 dias maturação	29,08	1,12	0,038	16,15	1,48	10,93
MR_CA_2	Ponto zero	35,57	0,30	0,008	19,76	1,49	13,24
	45 dias maturação	29,99	1,06	0,035	16,66	1,40	11,87
	90 dias maturação	26,63	1,13	0,042	14,79	1,40	10,54
MR_MDC	Ponto zero	33,44	1,70	0,049	18,58	1,43	12,98
	45 dias maturação	30,21	0,74	0,024	16,79	1,39	12,04
	90 dias maturação	32,81	0,42	0,013	18,23	1,39	13,07
MR_CE	Ponto zero	34,73	1,72	0,050	19,30	1,23	15,66
	45 dias maturação	32,14	0,78	0,024	17,85	1,26	14,21
	90 dias maturação	24,84	0,95	0,038	13,80	1,26	10,99
MR_CA_3	Ponto zero	32,24	0,60	0,019	17,91	1,43	12,49
	45 dias maturação	32,80	0,80	0,024	18,22	1,53	11,91
	90 dias maturação	29,98	1,68	0,056	16,66	1,53	10,88
MR_CA_MDC	Ponto zero	35,43	0,66	0,019	19,68	1,55	12,68
	45 dias maturação	34,34	0,67	0,020	19,08	1,22	15,60
	90 dias maturação	32,19	1,12	0,035	17,88	1,22	14,62

Na tabela 27 são apresentados dois parâmetros com bastante influência sobre o crescimento das plantas, pH e condutividade elétrica, que foram determinados em momentos distintos da fase de maturação.

No que respeita ao valor de pH do composto, este é altamente influenciado pelas características dos materiais que lhe deram origem, tal como já foi mencionado no capítulo 3. A presença de cinza, cuja concentração aumenta após o processo de compostagem, estará certamente na origem dos valores elevados de pH observados para todos os compostos.

Paralelamente a valores elevados de pH verificam-se também valores elevados de condutividade elétrica. Na literatura podem ser encontrados estudos de aplicação do processo de compostagem onde se verificam igualmente valores elevados de condutividade elétrica, os quais foram associados à adição de cinza<sup>22</sup> e à salinidade que a caracteriza, uma vez que este parâmetro se demonstrou mais crítico nos ensaios com adição de cinza (Oviedo-Ocaña *et al.*, 2014).

<sup>22</sup> No caso de estudo do artigo analisado a cinza é proveniente da queima de biomassa florestal

A utilização de uma fração considerável de cinza nas misturas iniciais e as características que estas apresentam, nomeadamente elevado valor de pH, elevado valor de condutividade elétrica e concentrações consideráveis de elementos como magnésio, cálcio, fósforo e potássio, poderão estar na base dos valores observados na tabela 27 para os vários compostos obtidos.

Tabela 27 - Valores de pH e condutividade analisados ao longo da fase de maturação

Composto	Tempo aproximado de amostragem	pH	Condutividade [mS/cm]
MR_CA_1	Ponto zero	9,89	-
	45 dias maturação	10,30	10,98
	90 dias maturação	9,82	12,72
MR_CA_2	Ponto zero	9,93	-
	45 dias maturação	10,62	10,42
	90 dias maturação	9,78	12,31
MR_MDC	Ponto zero	9,93	-
	45 dias maturação	10,46	10,81
	90 dias maturação	9,92	11,66
MR_CE	Ponto zero	9,88	-
	45 dias maturação	10,59	10,73
	90 dias maturação	9,79	10,36
MR_CA_3	Ponto zero	9,76	-
	45 dias maturação	9,84	12,74
	90 dias maturação	9,77	11,51
MR_CA_MDC	Ponto zero	9,73	-
	45 dias maturação	9,76	10,66
	90 dias maturação	9,66	11,10

A aplicação no solo de compostos com teores de pH extremos, pode ter efeitos adversos sobre o desenvolvimento das plantas dado que a solubilidade dos nutrientes é comprometida e consequentemente a disponibilidade dos mesmos para as plantas (Jr., 2015). Por este motivo, documentos normativos e legislativos como os referidos no ponto 3.2.2, estabelecem gamas de pH adequadas para os compostos; os compostos obtidos nos vários ensaios realizados, todos ultrapassam o valor máximo (pH=9) recomendado.

Embora valores limite para condutividade elétrica não sejam referidos na legislação ou nas normas existentes, este é também um parâmetro com uma grande influência no desenvolvimento das plantas pelo que deve ser controlado. A salinidade dos solos, medida geralmente a partir da condutividade elétrica, faz com que as culturas estejam sujeitas a um grande *stress* osmótico, perturbações a nível de disponibilidade de nutrientes e más condições físicas do solo, resultando numa redução da produtividade das culturas (Shrivastava *et al.*, 2015).

Na análise aos compostos obtidos foram determinadas as concentrações de certos elementos, alguns dos quais poderão ter alguma influência sobre os valores de condutividade elétrica observados. Em conjunto foram ainda analisados alguns metais pesados atendendo ao eventual impacte ambiental que possam causar na categoria de contaminação dos solos e consequente

perigosidade para a biodiversidade e para a saúde humana. Na figura 35 encontram-se representadas graficamente as concentrações dos elementos analisados para cada produto obtido, em contraste com as concentrações conferidas para as misturas que lhes deram origem.

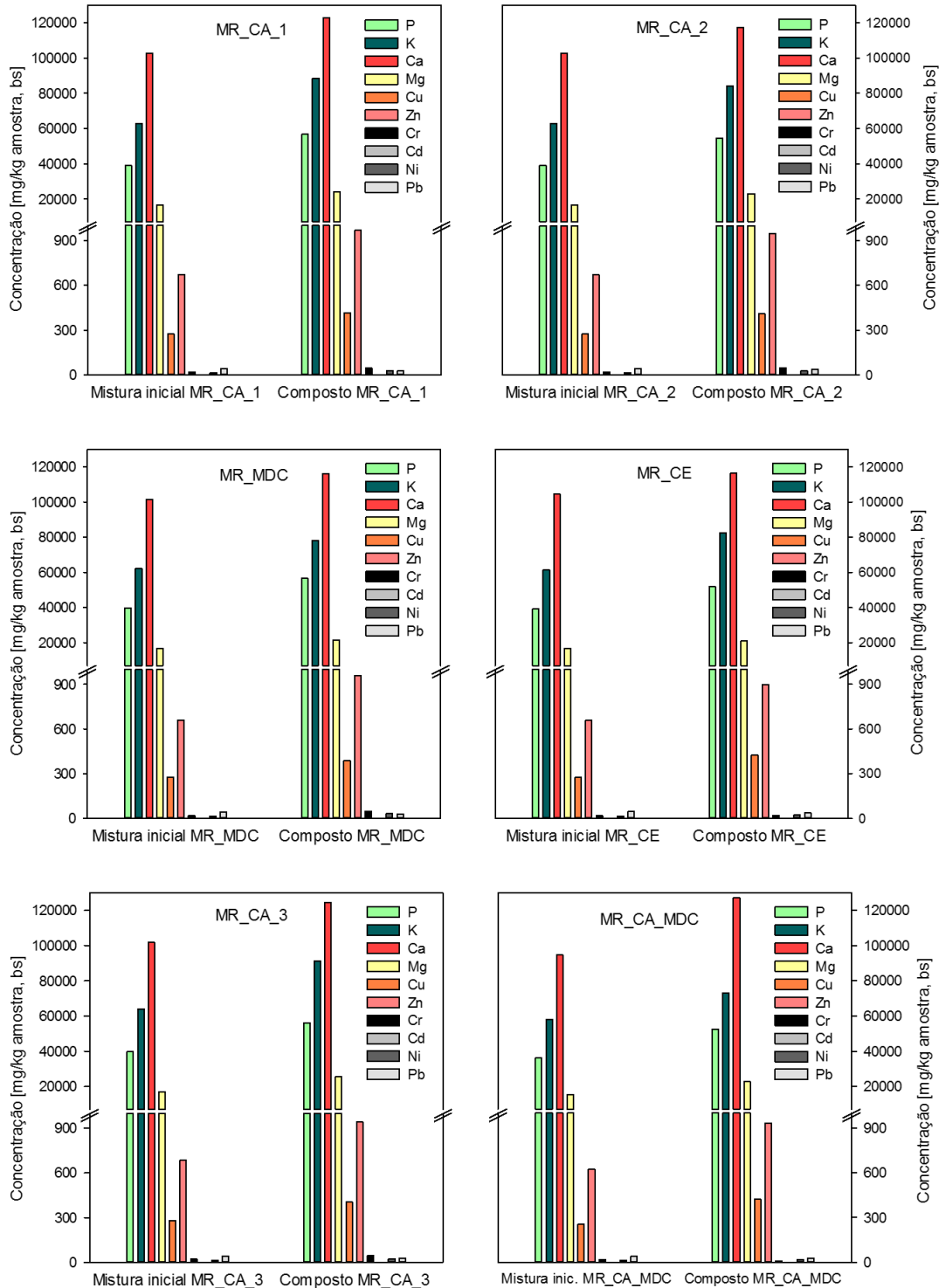


Figura 35 - Frações mássicas, de vários elementos, determinadas para as misturas iniciais e para os produtos obtidos

Pela figura observa-se claramente, em todos os ensaios, que não há diferenças significativas entre as várias misturas iniciais e que os produtos da compostagem registam um aumento dos elementos, o que está associado a um efeito de concentração causado pela volatilização da matéria orgânica dos substratos. Resultados semelhantes foram observados por alguns autores, tendo sido também associados ao efeito de concentração que advém da redução em termos de sólidos totais, isto é o processo de mineralização (Júnior et al., 2010).

Analisando os teores dos nutrientes essenciais, azoto (N), fósforo (P) e potássio (K) verifica-se que os compostos obtidos apresentam teores médios de 1,5%, 5,5% e 8,5% respetivamente; quando em comparação com corretivos orgânicos existentes no mercado percebe-se que os compostos obtidos têm um teor reduzido de azoto, estando este abaixo ou na mesma gama dos comercializados, porém, os teores de fósforo e potássio são consideravelmente superiores.

O efeito de concentração dos vários elementos pode nem sempre ter apenas efeitos benéficos sobre o produto obtido. Analisando as abundâncias apuradas de nutrientes como potássio, cálcio e magnésio, percebe-se que se encontram em concentrações consideráveis nos vários compostos. Estas constatações estão assim em concordância com os valores elevados de condutividade elétrica observados, não significando que estes elementos sejam os únicos contribuidores para os valores obtidos.

No sentido de aprofundar a análise dos elementos que possam estar na base dos elevados valores de condutividade, aquando da determinação dos elementos solúveis nos vários produtos obtidos foi analisado um outro elemento, não analisado na fase inicial de caracterização dos materiais, o sódio (Na). Na tabela 28 são apresentados os valores de concentração de sódio, determinados para os vários compostos.

*Tabela 28 – Fração mássica de sódio nos vários produtos finais obtidos*

<b>Composto</b>	<b>mg Na/kg amostra, bs</b>
MR_CA_1	13692
MR_CA_2	13600
MR_MDC	13182
MR_CE	12834
MR_CA_3	14056
MR_CA_MDC	12793

Embora este elemento se encontre em concentrações apreciáveis, podendo também contribuir para a elevada condutividade elétrica, ao comparar estes valores com a figura 35 verifica-se que a abundância de elementos como o cálcio e o potássio continua a ser mais pronunciada.

No que diz respeito aos metais pesados, da análise das representações gráficas presentes na figura 35, salientam-se os valores das concentrações de zinco e cobre. Estes dois elementos podem assumir a função de micronutrientes ou de contaminantes do meio, de acordo com a sua concentração. Para perceber se a concentração destes elementos e dos restantes metais pesados

nos compostos representam um problema, em termos de utilização futura dos mesmos e da sua colocação no mercado, procedeu-se à comparação destes valores com os limites impostos pela legislação em vigor, referente a fertilizantes e corretivos orgânicos.

O Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho define várias classes de composto de acordo com as suas características, das quais as classes I e II correspondem a classes de composto que podem ser utilizadas na agricultura; tendo em conta o destino do produto final, pretendido pela empresa do setor, a comparação será realizada tendo em conta os limites impostos para estas duas classes. A tabela 29 apresenta os valores obtidos para os elementos que constam na legislação, após correção para um teor de matéria orgânica de 30%. Embora o decreto-lei não preveja esta correção, tendo em conta que a análise destes elementos foi realizada antes da fase de maturação este ajuste dará uma melhor perceção das características do composto aquando da altura da sua utilização.

A normalização dos valores para um teor de matéria orgânica de 30% é feita de acordo com a expressão apresentada na “Proposta de Norma Técnica sobre Qualidade e Utilização do Composto”, também aqui referenciada como equação 20.

$$T_{norm} = T \times (100 - MO_{ref}) / (100 - MO) \quad \text{Equação 20}$$

Onde,

$T_{norm}$ : teor normalizado do parâmetro [mg/kg bs]

$T$ : concentração efetiva do parâmetro no composto [mg/kg, bs]

$MO_{ref}$ : teor de matéria orgânica de referência [%]

$MO$ : teor efetivo de matéria orgânica no composto [mg/kg, bs]

Tabela 29 - Concentrações de metais pesados (corrigidos para um teor de matéria orgânica=30%) e respetivos limites legislados

Composto	Metais pesados [mg/kg, bs]											
	Cobre		Zinco		Crómio		Cádmio		Níquel		Chumbo	
MR_CA_1	427		992		<62 (LQ)		ND		28,3		<45 (LQ)	
MR_CA_2	446		1027		<62 (LQ)		ND		31,8		<45 (LQ)	
MR_MDC	407		1008		<62 (LQ)		ND		32,5		<45 (LQ)	
MR_CE	465		980		<62 (LQ)		ND		24,6		<45 (LQ)	
MR_CA_3	417		971		<62 (LQ)		ND		26,2		<45 (LQ)	
MR_CA_MDC	456		1009		<62 (LQ)		ND		20,6		<45 (LQ)	
	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II	Classe I	Classe II
	100	200	200	500	100	150	0,7	1,5	50	100	100	150



A análise dos valores apresentados na tabela 29 permitem averiguar que todos os produtos finais obtidos excedem os limites legislados de cobre e zinco, para compostos a utilizar na agricultura. De acordo com o *Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho* de 2015 (ver tabela 2, subcapítulo 3.2.2.) os produtos obtidos poderão classificados como classe II A, estando as concentrações em zinco e cobre a rondar o limite imposto para esta classe, e sendo a sua aplicação possível em solos destinados a culturas agrícolas arbóreas e arbustivas, nomeadamente pomares, olivais e vinhas. Uma análise em paralelo com a tabela 11 permite ainda perceber que a mistura de cinza volante e escória poderá estar na causa destes valores elevados, sendo um material que apresenta concentrações consideráveis destes dois elementos.

Em jeito de conclusão, a cinza aparenta ter uma grande influência nas características dos produtos finais obtidos; os elevados valores de pH, a elevada presença de sais e de determinados elementos como cobre e zinco excluem a possibilidade de comercialização destes produtos (ver tabela 29) e podem ser causa de diversas perturbações ao nível do desenvolvimento das plantas. Além das consequências já mencionadas, a utilização de cinza no processo de compostagem confere geralmente uma cor cinzenta ao composto final podendo levar a alguma resistência por parte dos consumidores, uma vez que o castanho escuro está associado a uma melhor qualidade de composto (Belyaeva *et al.*, 2009).

#### 5.4. Avaliação do composto

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados dos testes de fitotoxicidade realizados para avaliar o grau de maturação dos vários compostos obtidos. De referir que os testes de fitotoxicidade foram realizados apenas para três dos produtos finais obtidos e após determinados períodos de maturação, não sendo realizados no momento final de operação dos reatores. A escolha dos compostos a avaliar centrou-se, como já mencionado, na evolução observada para os vários ensaios optando-se pela avaliação dos produtos obtidos em MR\_CA\_1, MR\_MDC e MR\_CA\_MDC.

##### 5.4.1. Testes de germinação

O teste de fitotoxicidade de germinação em caixa de Petri, tal como foi já referido no capítulo 4, é um teste que recorre à utilização de um extrato aquoso, do composto a avaliar, como meio de germinação de sementes. A metodologia aplicada consistiu na contabilização das sementes de *Lepidium sativum* germinadas após 24h, utilizando sempre um branco como referência. Na tabela 30 são apresentados os resultados obtidos (média de três réplicas) para os compostos analisados e para dois períodos de maturação distintos, mês e meio e três meses.

Pelos dados apresentados na tabela é possível verificar que os índices de germinação obtidos para os vários compostos não revelam fitotoxicidade na fase de germinação destas sementes, uma vez que os valores para os testes com diluição de 25% se encontram sempre acima dos 60%. Adicionalmente, denota-se a tendência para um índice superior para a utilização de uma menor quantidade do extrato original (25%), à exceção dos testes realizados ao composto MR\_CA\_1 após mês e meio de maturação onde a variação da diluição usada se revelou indistinguível.

Tabela 30 - Índice de germinação determinado para os compostos ao longo da fase de maturação

Composto	Tempo aproximado de amostragem	% Extrato	Índice de germinação [%]	Desvio-padrão [%]
MR_CA_1	45 dias maturação	25	68,06	7,08
		50	68,06	9,82
	90 dias maturação	25	80,36	9,53
		50	73,21	4,55
MR_MDC	45 dias maturação	25	83,33	5,89
		50	73,61	5,20
	90 dias maturação	25	74,77	5,76
		50	67,29	4,58
MR_CA_MDC	45 dias maturação	25	85,84	4,51
		50	75,22	2,50
	90 dias maturação	25	84,07	5,01
		50	72,57	2,50

#### 5.4.2. Testes de crescimento

A realização dos testes de germinação foi sempre acompanhada com a realização em paralelo de testes de crescimento em vaso com uma planta de crescimento rápido, *Lolium perenne*. Como já mencionado e pelas próprias designações, o teste de germinação procura analisar os possíveis efeitos nefastos do composto sobre a etapa de germinação enquanto o teste de crescimento procura revelar possíveis efeitos sobre as várias etapas de desenvolvimento. Na tabela 31 são apresentados os resultados (média de três réplicas) obtidos para os vários testes de crescimento realizados em vaso.

Tabela 31 - Índice de crescimento determinado para os compostos ao longo da fase de maturação

Composto	Tempo aproximado de amostragem	% Composto	Índice de crescimento	Desvio padrão
MR_CA_1	45 dias maturação	25	0,053	0,050
		50	não cresceu	-
	90 dias maturação	10	0,986	0,110
		20	0,720	0,025
MR_MDC	45 dias maturação	10	0,841	0,105
		20	0,195	0,091
	90 dias maturação	10	1,048	0,079
		20	0,852	0,108
MR_CA_MDC	45 dias maturação	10	0,979	0,099
		20	0,643	0,108
	90 dias maturação	10	0,864	0,083
		20	0,680	0,070

De denotar que o primeiro teste realizado foi aplicado ao composto obtido no ensaio MR\_CA\_1 após cerca de mês e meio de maturação e decorreu de acordo com a metodologia descrita no protocolo consultado. Os resultados revelam que a aplicação do composto nas percentagens 25% e 50% revelam uma elevada fitotoxicidade. Assim, optou-se por fazer uma alteração à metodologia seguida, modificando as percentagens de aplicação do composto de forma a conseguir identificar diferenças entre eles e procurar uma dose de aplicação não tóxica. Nesse sentido nos restantes testes o composto foi aplicado na proporção 10 e 20%, em turfa.

De uma forma geral, verificam-se sempre índices de crescimento superiores quando o composto é aplicado em menor quantidade, o que vem reforçar o pressuposto de que o produto final obtido apresenta fitotoxicidade, apesar de esta poder ser superada ajustando a percentagem de aplicação.

A “Proposta de Norma Técnica sobre Qualidade e Utilização do Composto” propõe que a interpretação de resultados seja realizada de acordo com a tabela 9, presente no capítulo 4. Como a dose de composto aplicada foi alterada, a tabela em questão perde significado; ainda assim verifica-se que a interpretação dos resultados é sempre feita de acordo com um valor de referência (0,90) e conforme os valores obtidos se encontrem abaixo ou acima deste mesmo valor. Neste sentido, este mesmo valor será utilizado para distinguir um ensaio com resultados considerados positivos ou negativos.

A análise de possíveis variações com o aumento do tempo de maturação é inconclusiva; para o composto do ensaio MR\_CA\_1 houve uma alteração de metodologia entre um momento de análise e o seguinte pelo que não são comparáveis. No produto obtido com o ensaio MR\_MDC verifica-se uma melhoria nos índices com o aumento do tempo de maturação, contrariamente ao que acontece com o composto resultante do ensaio MR\_CA\_MDC.

No entanto é possível concluir, pelos dados apresentados na tabela, que a aplicação deste material é muito restrita uma vez que apenas ensaios com 10% de composto são melhores ou estão muito próximos do valor de referência de 0,9.

A aplicação dos compostos em doses diferentes revelaram ainda uma influência nítida no tempo necessário para surgimento dos primeiros rebentos, o que leva a constatar que os fatores inibidores poderão ter um efeito notório na fase de germinação e fase inicial de crescimento do azevém. A figura 36 diz respeito ao 7º dia do teste de crescimento realizado para o composto MR\_CA\_MDC para 90 dias de maturação no entanto todos os testes realizados apresentaram um comportamento evolutivo muito semelhante, pelo que a análise é aplicável aos outros compostos e tempos de maturação. A figura 36 mostra assim as diferenças significativas da aplicação de diferentes doses de composto, onde os vasos correspondentes a brancos (à esquerda) são os que exibem um maior crescimento tendo apresentado os primeiros sinais de crescimento ao 3º dia de teste, seguidos dos vasos com 10% de composto (ao centro) cujos primeiros sinais de crescimento aconteceram por volta do 4º dia de teste e por fim as três réplicas com aplicação de 20% de composto (à direita) onde os primeiros sinais de crescimento só foram visíveis por volta do 6º dia de teste e onde se verifica um atraso notório no crescimento sobretudo em relação ao branco.



Figura 36 - Teste de crescimento para o composto MR\_CA\_MDC com 90 dias de maturação (7º dia do teste)

Uma análise conjunta dos resultados dos dois tipos de teste realizados levanta bastantes questões, dado que um dos testes revelou fitotoxicidade e o outro não. Numa primeira instância importa perceber que os dois testes serão complementares e não equiparáveis, uma vez que as duas espécies envolvidas poderão ter diferentes tolerâncias a uma mesma substância e os testes avaliam momentos diferentes do seu desenvolvimento.

Importa também perceber quais os fatores que podem ser causadores de toxicidade. Sullivan *et al.* (2001), citando Leege and Thompson (1997), referem que testes de germinação e crescimento avaliam uma combinação de fatores fitotóxicos em compostos, incluindo  $\text{NH}_3$ , sais solúveis, ácidos orgânicos de cadeia curta e pH.

A presença de azoto amoniacal foi determinada para os primeiros compostos submetidos ao teste de crescimento, MR\_CA\_1 e MR\_MDC, revelando teores de 0,16 e 0,15 g N/g composto, respetivamente. A obtenção de concentrações baixas de azoto amoniacal nos compostos levou a constatar que este não seria o fator tóxico revelado pelos primeiros dias de teste.

Os elevados valores de pH e condutividade, expostos na tabela 27, serão assim os fatores mais prováveis de justificarem os resultados obtidos.

Já foram realizados vários estudos, por diversos autores, que procuraram analisar a tolerância de certas espécies a diferentes níveis de salinidade. No que diz respeito à espécie *Lepidium sativum* especificamente, Muhammad *et al.* (2010) obtiveram valores médios de germinação de 70,86% para valores de condutividade elétrica até 10  $\text{mS/cm}^3$ , apresentando ainda assim uma tendência decrescente deste índice com o aumento dos valores de salinidade. Os resultados obtidos pelos autores estão de acordo com o que foi analisado neste trabalho, denotando que os valores de germinação obtidos neste trabalho apesar de estarem ligeiramente acima dos referidos pelos autores são justificados pela menor condutividade do extrato utilizado.

Venables *et al.* (1978) realizaram um estudo da tolerância à salinidade de várias ervas de pasto incluindo azevém (*Lolium perenne*); parte da metodologia adotada neste estudo consistiu na recolha de rebentos das várias espécies de solos com diferentes gamas de condutividade sendo que não foi possível a recolha de *Lolium perenne* nas tipologias de solos com maiores valores de salinidade (a partir dos 7  $\text{mS/cm}$ ) revelando assim numa fase muito precoce do trabalho

desenvolvido pelos autores, uma fraca tolerância desta espécie a níveis elevados de sal. Os resultados obtidos pelos autores referidos vão assim de encontro aos resultados alcançados neste trabalho, ajudando a explicar as diferenças encontradas entre os testes de fitotoxicidade.

Venables *et al.* (1978) constataram ainda que o efeito tóxico da salinidade na redução do crescimento das raízes se verificou sobretudo nas plantas que apresentaram menor tolerância, como é o caso do azevém. No presente trabalho não foi realizada a medição do comprimento das raízes formadas porém a simples observação do desenvolvimento das mesmas após os 15 dias de teste permite perceber que existem diferenças significativas entre as dosagens. A figura 37 ilustra esta mesma situação, tendo como exemplo uma réplica de cada dosagem do teste realizado para o ensaio MR\_CA\_MDC para 45 dias de maturação, onde se verifica uma diferença evidente entre a réplica com 20% de composto e as restantes. A réplica com uma dose de 10% de composto apresenta-se praticamente indistinguível em relação ao branco, estando em concordância com o que se verificou neste teste onde as réplicas com 10% de composto alcançaram um índice de crescimento médio de 0,98.



Figura 37 - Raízes observadas para uma réplica de cada dosagem no final do teste de crescimento para MR\_CA\_MC com 45 dias de maturação

Não só os elevados níveis de salinidade mas também as elevadas concentrações de cobre e zinco observadas para os vários compostos poderão contribuir para os resultados verificados, sobretudo nos testes de crescimento. Wong *et al.* (1982) efetuaram um estudo de comparação de forma a avaliar os efeitos de diferentes metais na espécie *Lolium perenne*, nomeadamente no efeito de inibição sobre o crescimento das raízes dado ser uma das respostas mais comuns a concentrações tóxicas de metais. Os resultados obtidos pelos autores revelam um efeito de toxicidade significativo do cobre sobre o crescimento das raízes desta espécie; o zinco é igualmente analisado mas revela um efeito menos relevante. Ainda assim é importante perceber que os autores utilizam soluções de cultura a pH 7 onde os metais estão disponíveis praticamente na sua totalidade, enquanto numa situação natural a disponibilidade destes elementos para as plantas, varia de acordo com as condições do solo. Nesta perspetiva teria sido benéfico neste trabalho realizar uma extração de Mehlich, da mistura composto e turfa, de forma a perceber a disponibilidade dos elementos encontrados.

## 5.5. Alternativa de misturas

A hipótese em teste no presente trabalho, respeitando as frações mássicas relativas de produção, representa a situação mais desvantajosa em termos de adição de cinza. Pelo que tem sido examinado no decorrer do trabalho torna-se evidente que esta hipótese é viável do ponto de vista operacional, contudo, não conduz a resultados favoráveis em relação à qualidade dos compostos obtidos.

No caso da mistura MR\_CA\_MDC, hipótese aparentemente mais vantajosa, o composto não respeita alguns requisitos do Decreto-Lei nº 103/2015, tais como o requisito de pH (5 a 9). Para esta mistura verificou-se uma redução da matéria orgânica de 50% e conseqüentemente um aumento da concentração dos elementos inertes de um fator de aproximadamente 1,33. Relativamente aos requisitos do Decreto-lei nº 103/2015 no que respeita a metais pesados, neste caso, são os elementos Zn e Cu que determinam a eventual classificação do composto como corretivo orgânico, pelas suas concentrações mais elevadas. Ainda nas condições da mistura MR\_CA\_MDC o composto obtido apresenta 931 mg Zn/kg e 421 mg Cu/kg, correspondendo a um corretivo orgânico de classe IIA, como referido no subcapítulo 5.3.

Com o conhecimento da evolução registada para este ensaio e no sentido de alterar as condições e classificação do produto obtido, é possível estimar a alteração a efetuar à composição desta mesma mistura, no que respeita às frações de cinza e cama de aviário, que são os componentes com maiores concentrações de Zn e Cu. Aplicando as equações 21 e 22, é possível conceber a composição, em base seca, de uma mistura com fração de cinza 16,5%, fração de cama de aviário 13,4% e 70,1% dos restantes componentes, que apresenta uma humidade de 55%. De denotar que a equação 21 representa efetivamente o cálculo já definido pela equação 8 evidenciando as frações mássicas da mistura de cinza e cama de aviário.

$$w_{jR} = \frac{w_{1R}w_{j1} + w_{2R}w_{j2} + \sum(w_{iR}w_{ji})}{\sum w_{iR}} \quad [kg \ j/kg \ R] \quad \text{Equação 21}$$

$$w_{jP} = \frac{w_{jR}}{w_{SV,0}(1 - X_{SV}) + (1 - w_{SV,0})} \quad [kg \ j/kg \ P] \quad \text{Equação 22}$$

Atendendo a que:

$w_{iR}$ : fração mássica do componente i numa mistura R de m componentes [kg i/kg R]

$w_{jR}$ : fração mássica de um determinado elemento ou parâmetro j numa mistura R de m componentes [kg j/kg R]

$w_{jP}$ : fração mássica de um determinado elemento ou parâmetro j num composto P de m componentes [kg j/kg P]

$w_{ji}$ : fração mássica do elemento ou parâmetro  $j$  numa mistura  $R$  com  $m$  componentes [kg  $j$ /kg  $i$  ]

$w_{SV}$ : teor de sólidos voláteis [kg SV/kg massa seca]

$X_{SV}$ : Grau de conversão de sólidos voláteis [% (m/m)]

$R$ : índice de mistura de resíduos em base seca

$P$ : índice de composto em base seca

$i$ : índice de componente ( $i=1,2,..m$ )

$j$ : índice de elemento ou parâmetro ( $j= C,N,P,K,lípidos,etc...$ )

$0$ : índice relativo ao estado inicial do sistema

$1$  e  $2$ : índices relativos aos materiais mistura de cinza e cama de aviário

Considerando, para esta mistura hipotética, 50% de conversão da matéria orgânica, o fator de concentração dos inertes é de 1,52 vezes. Desta forma a estimativa da concentração de Zn e Cu no composto indica 499 mg Zn/kg e 193 mg Cu/kg, respetivamente, concordantes com os requisitos do Decreto-lei nº 103/2015 para classe II (aplicação na agricultura).

Contudo, a viabilidade desta mistura do ponto de vista operacional requer futura verificação.





## Capítulo 6. Considerações finais

A presente dissertação foi realizada com o intuito de avaliar o potencial de aplicação do processo de compostagem a resíduos do setor avícola, tentando compreender numa primeira instância o potencial em termos de degradação dos materiais e ainda o potencial de obtenção de um produto final com vista à comercialização ou aplicação em solos.

A caracterização dos resíduos resultantes da atividade avícola, na unidade industrial do presente caso estudo, revelou a existência de características de complementaridade relativamente a vários de parâmetros, nomeadamente pH e humidade. Este facto levou à preparação de uma mistura para estudo, que respeita as proporções mássicas relativas, em que os resíduos são gerados. Neste conjunto de resíduos inclui-se as cinzas resultantes da combustão da cama de aviário, que foram incluídas nas misturas, como fonte de nutrientes e como agente para correção da acidez. A caracterização de uma amostra deste material (mistura de cinza volante e escória), revelou uma elevada concentração dos metais pesados, zinco e cobre, indicando a necessidade de um plano de amostragem e de uma caracterização mais meticulosa, deste material.

De uma forma global pode concluir-se que é possível atingir graus consideráveis de degradação, de matéria orgânica, destes resíduos, de 40 a 50%. Apesar de não terem sido realizados testes padrão de estabilização aos produtos finais, a produção de CO<sub>2</sub> ao final de aproximadamente um mês, no momento de conclusão do processo, revelou-se bastante reduzida indicando estabilização do substrato. A acompanhar a redução de matéria orgânica verificam-se reduções de massa seca nos ensaios realizados da ordem dos 20 a 30% e ainda uma redução de volume destes resíduos entre 15 e 25%, para as condições naturais do reator, podendo à escala industrial este valor ser superior.

Nos vários ensaios de compostagem realizados fez-se variar o agente estruturante e embora a análise comparativa dos vários parâmetros, de uma forma geral não permita estabelecer claras distinções entre os diferentes agentes estruturantes, o ensaio da mistura de resíduos com casca de eucalipto (MR\_CE), é sistematicamente o que apresenta um pior desempenho, relativamente aos restantes. Atribui-se a diferença denotada às características da mistura, particularmente ao valor de porosidade livre verificado, tendo sido a mistura utilizada com um menor valor (0,30). Em contraste, a mistura utilizada no ensaio da mistura de resíduos com cama de aviário e mato destroçado (MR\_CA\_MDC) e que apresenta o maior valor de porosidade livre (0,40), apresenta igualmente o maior grau de conversão de sólidos voláteis assim como o maior grau de redução de massa seca; embora a afastamento deste ensaio em relação aos restantes, em termos dos parâmetros analisados, não seja sempre suficientemente evidente para o destacar como sendo o mais eficiente, considera-se ainda assim que a porosidade da mistura inicial tem um papel importante no decorrer do processo. O facto dos ensaios com misturas que incluem mato destroçado e compostado apresentarem as maiores produções de CO<sub>2</sub>, para além de corroborarem com o que já foi exposto, demonstram as vantagens da utilização deste agente estruturante.

Apesar da necessidade de ter um substrato inicial que reúna as condições necessárias ao decorrer do processo é essencial denotar que a monitorização e a manutenção de determinados parâmetros é de extrema importância para garantir que este continue a ocorrer sem inibições. Um dos parâmetros mais importantes a controlar na compostagem destes materiais é o teor de humidade do substrato, para que as perdas de humidade sejam contrabalançadas com a adição de água, tendo ainda assim em atenção que as misturas, de resíduos, utilizadas não comportam teores de humidade demasiado elevados. A gama utilizada neste trabalho é de teores de humidade entre os 50 e os 55%, aparentando ser adequada, apesar da tendência para uma maior lixiviação quando os valores estão mais próximos dos 55%; esta situação pode ser evitada garantindo a manutenção de um teor de humidade mais próximo de 50% mas nunca abaixo deste.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem ainda verificar que existem outros parâmetros, com potencial influência, no decorrer do processo de degradação destes resíduos. A mistura com cama de aviário foi alvo de experimentação em três réplicas, sendo a terceira réplica (MR\_CA\_3) realizada num momento diferente das demais, observando-se diferenças consideráveis, sobretudo em relação à produção de CO<sub>2</sub>. Não sendo estas diferenças justificadas pelas características do substrato poderão ser explicadas por diferenças nas condições de operação. Apesar do número diminuto de ensaios não permitir tirar ilações sobre o fator ou fatores responsáveis por estas diferenças, constata-se que as condições de operação diferiram no caudal de arejamento fornecido (inferior para o ensaio MR\_CA\_3), na temperatura média registada ao longo dos ensaios (incremento de 2 a 3°C para o ensaio MR\_CA\_3) e na adição de borbulhadores à instalação, na segunda fase, podendo tal estar associado a um efeito de diluição dos gases de saída.

Todavia, características dos substratos e das condições operacionais podem originar outros problemas, tais como a potenciação de perdas de azoto. Neste trabalho foram verificadas perdas de azoto entre 60 e 70%, à exceção do ensaio de mistura com mato destrocado (MR\_MDC) que registou perdas ligeiramente inferiores, de cerca de 56%. De acordo com o revisto na literatura, perdas elevadas de azoto estão geralmente associadas a razões C/N iniciais demasiado baixas, temperaturas elevadas e valores de pH altos, sendo que estas três condições são observadas no presente estudo, para os vários ensaios. Estas perdas podem ser problemáticas pois significam perdas de um nutriente importante na promoção do crescimento das plantas. Na presente situação, de aplicação do processo a resíduos avícolas, alguns dos fatores influenciadores podem ser difíceis de contornar uma vez que uma grande parte dos resíduos utilizados são bastante ricos em azoto e as temperaturas elevadas são necessárias a uma correta pasteurização destes materiais. O pH do substrato poderá ser mais simples de modificar ajustando as proporções de cada um dos resíduos de forma a baixar este valor, nomeadamente diminuindo a proporção de cinza na mistura.

Não só a evolução do processo condiciona o produto final, tendo a mistura inicial uma influência determinante nas características do composto resultante. Embora o substrato base definido no início do trabalho vá ao encontro dos critérios aceitáveis para o decorrer do processo de degradação, conclui-se que as frações utilizadas de cada material não conduzem a um composto de qualidade; particularmente a utilização de uma fração demasiado elevada de cinza aparenta ter efeitos adversos sobre atributos dos compostos obtidos, tais como: i) pH e condutividade

elétrica demasiado elevados; ii) concentrações de metais pesados (zinco e cobre) que ultrapassam o limite imposto pela legislação para um composto de elevada qualidade (classe I ou II); iii) cor (acinzentada) pouco atrativa para o consumidor; iv) a avaliação da maturação do composto revelou inibição no crescimento das plantas.

Tendo sido concluído que a fração de cinza é a principal justificação para os problemas verificados, a sua redução é essencial sendo necessários estudos adicionais para estudar a possibilidade de redução da fração de cinza sem alterar o equilíbrio de parâmetros essenciais, conseguido com este material, como o pH inicial do substrato e até mesmo o teor de humidade do mesmo.

A aplicação do processo de compostagem a estes resíduos considera-se assim exequível, sendo necessários alguns ajustes, na composição da mistura inicial, de forma a obter um composto de qualidade com vista à colocação no mercado. A cinza deve ser vista como corretivo ao processo e possível substituto da cal, corretivo utilizado regularmente no sentido de melhorar o processo de degradação de materiais mais resistentes e de melhorar o processo de humificação, sendo assim aplicada numa fração muito inferior à utilizada neste estudo. A incorporação de materiais ricos em carbono (como por exemplo, resíduos florestais) poderá ser igualmente uma alteração benéfica no sentido de equilibrar a razão C/N e assim tentar reduzir as perdas de azoto, sem comprometer a pasteurização do material.



## Referências bibliográficas

### Bibliografia

ADAS Consulting Limited. 2005, *Assessment of options and requirements for stability and maturity testing of composts*. Wrap: The Waste and Resources Action Programme. Oxfordshire.

APA. 2015, *Agência Portuguesa do Ambiente: Desclassificação de resíduos - subproduto*. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/> [Consult. 15 fevereiro 2015].

avec. 2014, *Association of Poultry Processors and Poultry Trade in the EU Countries – Annual Report 2014*. Disponível em: <http://www.avec-poultry.eu/annual-reports-overview/annual-report-2014>.

Belyaeva, O. N.; Haynes, R. J. 2009, Chemical, microbial and physical properties of manufactured soils produced by co-composting municipal green waste with coal fly ash. *Bioresource Technology*, 100, 5203-5209.

Bertoldi, M. de; Vallini, G.; Pera, A. 1983, The Biology of Composting: A review. *Waste Management & Research*, 1, 157-176.

Biscaia, P. N. G. N. 2010, *Valorização de resíduo de aviário, engaço e lamas. Compostagem e produção de agregados leves*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Brito, L. M. 2007, *Manual de compostagem da Escola Superior Agrária de Ponte de Lima*. Escola Superior Agrária do Instituto Superior de Viana do Castelo. Disponível em: <http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/> [Consult. 5 agosto 2015].

Cerina, S. 2012, *Characteristics of Poultry Meat Production in the European Union Member States*. Em Economic Science for Rural Development: Proceedings of the International Scientific Conference, 29, 62-68. Jelgava.

College of Agriculture & Natural Resources. 2015, *Disposal of Dead Birds*. University of Maryland Extension. Disponível em: <https://extension.umd.edu/poultry/small-flock-production/disposal-dead-birds> [Consult. 14 setembro 2015]

Cunha-Queda, C. 2006, *Monitorização e Controlo da Qualidade do Composto*, em: Evento da Apresentação do Produto Revendedores. Lipor, Baguim do Monte.

Dias, C. M. F. 2009, *Design de Estruturas Fibrosas Híbridas para Aplicação Técnica*. Dissertação de mestrado em Engenharia Têxtil. Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

DRAEM. 2004, *Relatório de Ensaio – Teste de Fitotoxicidade*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.

EC – European Commission. 2001, *Working document – Biological Treatment of Biowaste – 2<sup>nd</sup> Draft*. Brussels. DG Env. A.2. Disponível em: <http://mie.esab.upc.es/ms/informacio/legislacio/Unio%20Europea/working%20document%20biowaste%202.pdf>

Felícia, D. G. 2009, *Estudo de Comportamento do Resíduo Papel no Processo de Compostagem*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Ferrão, P. M. C.; Lorena, A.; Santos, M.; Diogo, I. F.; Carrola, A. C. *et al.* 2014, Proposta de Plano Nacional de Gestão de Resíduos: 2014-2020. Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_zdata/Politicar/Residuos/Planeamento/PNGR\\_rev\\_20141107\\_clean.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/Politicar/Residuos/Planeamento/PNGR_rev_20141107_clean.pdf)

Glatz, P.; Miao, Z.; Rodda, B. 2011, *Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review*. Sustainability, 3, 216-237.

Gomes, A. P. D. 2001, *Fundamentos da compostagem de resíduos sólidos*. Dissertação de doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Gomes, A. P. D. 2014, *Compostagem*, em Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos, apontamentos teóricos da disciplina. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

GraphPad Software Inc 2015, *Curve fitting guide: Confidence and prediction bands*. Disponível em: [http://www.graphpad.com/guides/prism/6/curve-fitting/index.htm?reg\\_confidence\\_and\\_prediction\\_band.htm](http://www.graphpad.com/guides/prism/6/curve-fitting/index.htm?reg_confidence_and_prediction_band.htm) [Consult. 26 novembro 2015]

Greenberg, A. E.; Clescerl, L. S.; Eaton, A. D. 1992, 3111 Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry, em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18<sup>th</sup> ed.* American Public Health Association.

Greenberg, A. E.; Clescerl, L. S.; Eaton, A. D. 1992, 4500-P E. Phosphorous – Ascorbic Acid Method, em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18<sup>th</sup> ed.* American Public Health Association.

Haug, R. T. 1993, *The practical handbook of compost engineering*. Boca Raton. Lewis Publishers.

International Council for Harmonisation. 2005, ICH Topic Q2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, em *International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use*. Disponível em:

[http://www.ich.org/fileadmin/Public\\_Web\\_Site/ICH\\_Products/Guidelines/Quality/Q2\\_R1/Step4/Q2\\_R1\\_\\_Guideline.pdf](http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf)

International Finance Corporation. 2007, *Environmental, Health, and Safety Guidelines for Poultry Production*. Disponível em: <http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/26baaf004886581fb43ef66a6515bb18/final+-+poultry+production.pdf?mod=ajperes> [Consult. 20 janeiro 2015]

James, C. S. 2013, *Analytical Chemistry of Foods*. Glasgow. Springer-Science+Business Media, B.V.

Jayakumar, M.; Sivakami, T.; Ambika, D.; Karmegam N. 2011, Effect of turkey litter (*Meleagris gallopavo* L.) vermicompost on growth and yield characteristics of paddy, *Oryza sativa* (ADT-37). *African Journal of Biotechnology*, 10, 15295-15304.

Jr, E. A. H. 2015, Soil pH and electrical conductivity: A county extension soil laboratory manual. University of Florida IFAS Extension. Florida. Disponível em: <https://edis.ifas.ufl.edu/ss118> [Consult. 10 setembro 2015]

Júnior, M. A. P. O.; Orrico, A. C. A.; Júnior, J. L. 2010, Compostagem dos resíduos da produção avícola: cama de frangos e carcaças de aves. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola*, 30, 538-545.

Kelleher, B. P.; Leahvy, J. J.; Henihan, A. M.; O'Dwyer, T. F.; Sutton, D.; Leahy, M. J. 2002, Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresource Technology*, 83, 27-36.

Komilis, D. P.; Ham, R. K. 2006, Carbon dioxide and ammonia emissions during composting of mixed paper, yard waste and food waste. *Waste Management*, 26, 62-70.

Lasekan, A.; Abu Bakar, F; Hashim, D. 2013, Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources. *Waste Management*, 33, 552-565.

Lhadi, E. K.; Tazi, H.; Aylaj, M.; Genevini, P. L.; Adani, F. 2006, Organic matter evolution during co-composting of the organic fraction of municipal waste and poultry manure. *Bioresource Technology*, 97, 2117-2123.

Marcinkowski, T. A. 2010, Composting of Waste from Poultry Breeding – Biological Analysis. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 24, 377-382.

Marques, A. S. M. L. 2008, Valorização Orgânica do Subproduto da Destilação do Bagaço de Uva. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Martins, D. M. G. 2011, Avaliação da degradação da biomassa de arbustos da floresta. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Matos, M. A. A.; Pereira, F. J. M. A. 2008, *Tratamento Biológico. Compostagem.*, em Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos/v12, apontamentos teóricos da disciplina. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Meeker, D. L.; Hamilton, C. R. 2006, *Essential Rendering: All about the animal by-products industry*. National Renderers Association. Virginia.

Messias, R. A. 2004, *Avaliação estrutural de ácidos húmicos de vermicomposto e turfa por diferentes técnicas de caracterização*. Tese de doutoramento em Ciências (Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Miller, J. N.; Miller, J. C. 2005, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Harlow. Pearson Education Limited.

Ministry of Agriculture and Food 1996, Composting factsheet: co-composting with off-farm waste. British Columbia. Disponível em: <http://www.agf.gov.bc.ca/resmgmt/publist/300Series/382500-13.pdf>

Muhammad, Z.; Hussain, F. 2010, Effect of NaCl salinity on the germination seedling growth of some medicinal plants. *Pakistan Journal of Botany*, 42, 889-897.

Nogueira, M. I. V. C. 2013, *Valorização de biorresíduos no Município de Passos de Ferreira*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Olbricht, G.; Gundlach, E. 2011, *Chapters 2 and 10: Least Squares Regression*, em Stat301, apontamentos da disciplina. Purdue University. Disponível em: [http://www.stat.purdue.edu/~ghobbs/STAT\\_301/Chapters%20%20and%2010.pdf](http://www.stat.purdue.edu/~ghobbs/STAT_301/Chapters%20%20and%2010.pdf)

Oviedo-Ocaña, E. R.; Marmolejo-Rebellon, L. F.; Torres-Lozada, P. 2014, Evaluation of the Addition of Wood Ash to Control the pH of Substrates in Municipal Biowaste Composting. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 3, 469-478.

Pinto, P. A.; Brito, A.; Aguilar, M. et al. 2006, *PERAGRI: Relatório Técnico. Instituto Superior de Agronomia da Universidade do Minho. Volume I – Sumário executivo*. Disponível em: [http://gestao-residuos.dashofer.pt/library/33e75ff09dd601bbe69f35103915218928/ext\\_data/2.4.6.1.pdf](http://gestao-residuos.dashofer.pt/library/33e75ff09dd601bbe69f35103915218928/ext_data/2.4.6.1.pdf)

Sanches, A. P. C. 2007, *Aplicação do processo de compostagem na estabilização de resíduo de aviário*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Santos, J. L. D. 2007, *Caracterização físico-química e biológica em diferentes laboratórios de produtos obtidos a partir da compostagem de resíduos orgânicos biodegradáveis*. Dissertação de mestrado em Ecologia Aplicada. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.



Shrivastava, P.; Kumar, R. 2015, Soil salinity: a serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 22, 123-131.

Silva, M. E. F. 2003, *Co-compostagem de resíduos avícolas e de resíduos florestais – um estudo na região de Viseu*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Smidt, E.; Meissl, K.; Schmutzer, M.; Hinterstoisser, B. 2008, Co-composting of lignin to build up humic substances – strategies in waste management to improve compost quality. *Industrial Crops and Products*, 27, 196-201.

Sullivan, D. M.; Miller, R. O. 2001, Compost Quality Attributes, Measurements and Variability, em *Compost Utilization in Horticultural Cropping Systems*, 95-120. Boca Raton. Lewis Publishers.

Sunada, N. S.; Orrico, A. C. A.; Junior, M. A. P. O.; Centurion, S. R.; Oliveira, A. B. M.; Fernandes, A. R. M.; Junior, J. L.; Seno, L. O. 2015, Composting of solid waste from poultry slaughterhouse. *Ciência Rural*, 45, 178-183.

Sundberg, C.; Jonsson, H. 2008, Higher pH and faster decomposition in biowaste composting by increased aeration. *Waste Management*, 28, 518-526.

Themelis, N. J.; Kim, Y. H. 2002, Material and Energy Balances in a Large-scale Aerobic Bioconversion Cell. *Waste Management and Research*, 20, 234-242.

Thomas, G. V.; Palaniswami, C.; Prabhu, S. R.; Gopal, M.; Gupta, A. 2013, Co-composting of coconut coir pith with solid poultry manure. *Current Science*, 104, 245-250.

Thyagarajan, D.; Barathi, M.; Sakthivadivu, R. 2013, Scope of Poultry Waste Utilization. *Journal of Agriculture and Veterinary Science*, 6, 29-35.

Tiquia, S. M.; Tam, N. F. Y. 2000, Fate of nitrogen during composting of chicken litter. *Environmental Pollution*, 110, 535-541.

Tiquia, S. M.; Tam, N. F. Y. 2002, Characterization and composting of poultry litter in forced-aeration piles. *Process Biochemistry*, 37, 869-880.

Varennes, A. 2003, *Produtividade dos Solos e Ambiente* (Resumo). Escolar Editora. Disponível em: [http://www.isa.utl.pt/dqaa/soloseambiente/PSA\\_Resumo.pdf](http://www.isa.utl.pt/dqaa/soloseambiente/PSA_Resumo.pdf)

Venables, A. V.; Wilkins, D. A. 1978, Salt tolerance in pasture grasses. *New phytologist*, 80, 613-622.

Williams, P. T. 2005, *Waste Treatment and Disposal*. Chichester. Jon Wiley & Sons Ltd.

Wong, M. H.; Bradshaw, A. D. 1982, A comparison of the toxicity of heavy metals, using root elongation of rye grass, *Lolium perenne*. *New Phytologist*, 91, 255-261.

Zucconi, F.; Bertoldi, M.; Pera, A.; Forte, M. 1981, Evaluating Toxicity of Immature Compost. *BioCycle*, 22, 54-57.

### Documentos legais

Decreto-Lei nº 103/2015, de 15 de junho. Diário da República nº 114/2015 – I Série. Ministério da Economia. Lisboa.

Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de setembro. Diário da República nº 171/2006 – I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.

Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de junho. Diário da República nº 116/2011 – I Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa

Regulamento (CE) nº 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro de 2009 que define as regras sanitárias relativas a subprodutos animais e produtos derivados não destinados ao consumo humano. Jornal Oficial da União Europeia.

### Normas analíticas e referências protocolares

American Society for Testing and Materials (ASTM) – Standard D1102 – 84 – *Standard test method for ash in wood*.

European Standard EN 13657, *Characterization of waste – Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements*.

International Standard ISO 10390:2005, *Soil Quality – Determination of pH*.

International Standard ISO 11265:1994, *Soil Quality – Determination of specific electrical conductivity*.

Peixoto, J. 2007, *Laboratórios de Tecnologias Ambientais - Análises Físico-Químicas: Azoto Kjeldahl e Amoniacal*. Documento adaptado das aulas de Elementos de Engenharia do Ambiente. Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

Technical specification CEN/TS14774-3:2004. *Methods for the determination of moisture content*. Swedish standard institute.

# Anexos

---

## Anexo A: Dados complementares

Tabela A 1 - Parâmetros de caracterização das misturas iniciais e produtos finais

Parâmetro	Ensaio					
	MR_CA_1	MR_CA_2	MR_MDC	MR_CE	MR_CA_3	MR_CA_MDC
massa seca inicial [g]	1026	1033	955	1013	1017	1142
massa seca final [g]	689	678	706	740	721	744
TH inicial [%]	51,32	51,32	52,57	51,64	50,99	48,22
TH final [%]	43,66	41,48	42,98	47,44	44,13	51,63
pH inicial	7,66	7,66	7,84	7,725	7,97	7,81
pH final	9,85	9,81	9,93	9,88	9,76	9,73
TKN inicial [% (m/m), bs]	2,80	2,80	2,39	2,46	2,76	2,79
TKN final [% (m/m), bs]	1,38	1,49	1,43	1,23	1,43	1,55
N-NH <sub>3</sub> inicial [% (m/m), bs]	0,37	0,37	0,26	0,27	0,37	0,34
N-NH <sub>3</sub> final [% (m/m), bs]	0,12	0,17	0,13	0,22	0,18	0,29
N <sub>org</sub> inicial [% (m/m), bs]	2,43	2,43	2,13	2,19	2,40	2,23
N <sub>org</sub> final [% (m/m), bs]	1,26	1,32	1,30	1,01	1,25	1,27
lípidos inicial [% (m/m), bs]	9,57	9,58	9,23	9,72	9,24	8,76
lípidos final [% (m/m), bs]	5,98	7,51	5,05	8,33	5,06	6,20
m <sub>SV</sub> inicial [g]	467,6	471,5	447,4	459,3	462,8	564,4
m <sub>SV</sub> final [g]	226,6	234,9	236,2	264,7	232,5	263,4
X <sub>SV</sub> [%]	47,87	46,20	43,20	38,05	45,32	50,15

Tabela A 2 - Abundância dos elementos presentes nas misturas iniciais e compostos

Ensaio	Elemento [mg/kg, bs]									
	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Cobre	Zinco	Crómio	Cádmio	Níquel	Chumbo
Mistura inicial MR_CA_1	39172	62879	102859	16670	278	677	<49 (LQ)	ND	15,5	<61 (LQ)
Produto final MR_CA_1	56708	88614	122838	24207	416	968	<62 (LQ)	ND	27,6	<45 (LQ)
Mistura inicial MR_CA_2	39138	62824	102904	16657	278	676	<49 (LQ)	ND	15,5	<61 (LQ)
Produto final MR_CA_2	54562	84231	117386	23037	410	946	<62 (LQ)	ND	29,3	<45 (LQ)
Mistura inicial MR_MDC	39853	62297	101878	16834	280	666	<49 (LQ)	ND	16,0	<61 (LQ)
Produto final MR_MDC	56608	78273	116109	21558	387	958	<62 (LQ)	ND	30,9	<45 (LQ)
Mistura inicial MR_CE	39423	61515	104821	16644	276	663	<49 (LQ)	ND	15,9	<61 (LQ)
Produto final MR_CE	51763	82343	116291	21013	426	899	<62 (LQ)	ND	22,5	<45 (LQ)
Mistura inicial MR_CA_3	39877	64043	102128	16958	283	689	<49 (LQ)	ND	15,7	<61 (LQ)
Produto final MR_CA_3	56146	91085	124443	25496	404	940	<62 (LQ)	ND	25,4	<45 (LQ)
Mistura inicial MR_CA_MDC	39877	64043	102128	16958	283	689	<49 (LQ)	ND	15,7	<61 (LQ)
Produto final MR_CA_MDC	52476	73073	127308	22726	421	931	<18 (LD)	ND	19,0	<45 (LQ)

Paralelamente à determinação dos valores de azoto de Kjeldahl totais (TKN) apresentados no capítulo 5, foram determinados teores de azoto amoniacal e azoto orgânico dos substratos. Enquanto nos primeiros quatro ensaios a determinação de azoto foi realizada apenas no início e final do processo (ver tabela A1) na segunda fase de ensaios as análises dos teores de azoto foram mais regulares, encontrando-se descritas na tabela A3.

Tabela A 3 - Teores de azoto sob diferentes formas para os substratos MR\_CA\_3 e MR\_CA\_MDC

Ensaio		Azoto de Kj total [% m/m, bs]	Azoto amoniacal [% m/m, bs]	Azoto orgânico [% m/m, bs]
MR_CA_3	Início	2,76	0,37	2,40
	1ª abertura	2,26	0,85	1,40
	2ª abertura	1,50	0,34	1,16
	3ª abertura	1,57	0,32	1,25
	4ª abertura	1,42	0,24	1,17
	Final	1,43	0,18	1,25
MR_CA_MDC	Início	2,57	0,34	2,23
	1ª abertura	2,06	0,62	1,44
	2ª abertura	1,71	0,41	1,29
	3ª abertura	1,60	0,36	1,25
	4ª abertura	1,64	0,34	1,30
	Final	1,55	0,29	1,27

Tabela A 4 - Dados da regressão polinomial para os dados experimentais para MR\_CA\_1 e MR\_CA\_2

	MR_CA_1	MR_CA_2
Third order polynomial (cubic)		
Best-fit values		
B0	5,912	11,38
B1	0,5612	0,5575
B2	-0,0003349	-0,0002703
B3	6,753E-08	2,275E-08
Std. Error		
B0	0,5213	0,7871
B1	0,004737	0,007295
B2	0,00001148	0,00001802
B3	7,841E-09	1,255E-08
Goodness of Fit		
Degrees of Freedom	1131	1113
R square	0,9971	0,9942
Absolute Sum of Squares	24099	53101
Sy.x	4,616	6,907
Number of points Analyzed	1135	1117

## Anexo B: Curvas de calibração para a determinação da concentração dos elementos nos materiais utilizados e compostos obtidos

Nesta secção são apresentadas as curvas de calibração das análises dos diferentes elementos, efetuadas aos materiais iniciais e aos compostos obtidos em cada um dos ensaios. A análise de elementos, por ter sido realizada em momentos distintos apresenta retas de calibração distintas, referentes a cada um dos momentos de análise. Como não havia conhecimento prévio do teor dos elementos esperado, foram utilizadas gamas de padrões abrangentes, procedendo-se a diluições da amostra quando necessário, de forma a fazer coincidir a mesma com a gama de padrões.

Os limites de deteção e quantificação foram determinados, recorrendo aos desvios das ordenadas na origem das retas de calibração que se apresentam nas tabelas B1 a B11, de acordo com o International Council for Harmonisation (2005) e Miller *et al.* (2005).

Tabela B 1 - Curva de calibração referente às análises de potássio (K)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Intensidade	Curva de calibração
Calibração K (1)	0,00	9	$y = -278,7x^2 + 5866,9x + 1618,2$ $r^2 = 0,9895$
	1,00	8718	
	3,00	17790	
	4,00	20793	
	6,00	25753	
	8,00	29750	
	10,00	33269	
Calibração K (2)	0,00	16	$y = -284,16x^2 + 6012,1x + 1423,3$ $r^2 = 0,9920$
	1,00	8425	
	3,00	17917	
	4,00	21067	
	6,00	26442	
	8,00	30308	
	10,00	33954	

Tabela B 2 - Curva de calibração referente às análises de cálcio (Ca)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Ca (1)	0,00	-0,016	$y=0,0880x-0,0091$ $r^2=0,9976$
	0,50	0,035	
	1,50	0,122	
	2,00	0,177	
	3,00	0,264	
	4,00	0,331	
	5,00	0,431	
Calibração Ca (2)	0,00	0,039	$y=0,0908x+0,0286$ $r^2=0,9977$
	0,50	0,064	
	1,50	0,157	
	2,00	0,211	
	3,00	0,311	
	4,00	0,390	
	5,00	0,481	

Tabela B 3 - Curvas de calibração referentes às análises de magnésio (Mg)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Mg (1)	0,00	0,015	$y=-0,2823x^2+1,6051x+0,0142$ $r^2=0,9999$
	0,10	0,169	
	0,30	0,478	
	0,40	0,605	
	0,60	0,876	
	0,80	1,118	
	1,00	1,490	
Calibração Mg (2)	0,00	0,031	$y=-0,7977x^2+2,4046x+0,0184$ $r^2=0,9994$
	0,10	0,246	
	0,30	0,649	
	0,40	0,843	
	0,60	1,199	
	0,80	1,437	
	1,00	1,617	



Tabela B 4 - Curvas de calibração referentes às análises de cobre (Cu)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Cu (1)	0,00	-0,002	$y=0,1569x+0,0083$ $r^2=0,9985$
	0,50	0,081	
	1,50	0,248	
	2,00	0,334	
	3,00	0,489	
	4,00	0,643	
	5,00	0,776	
Calibração Cu (2)	0,00	0,000	$y=0,1154x+0,0105$ $r^2=0,9982$
	0,50	0,066	
	1,50	0,189	
	2,00	0,252	
	3,00	0,367	
	4,00	0,463	
	5,00	0,583	

Tabela B 5 - Curvas de calibração referentes às análises de zinco (Zn)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Zn (1)	0,00	0,001	$y=0,8649x+0,2037$ $r^2=0,9786$
	0,10	0,239	
	0,30	0,465	
	0,40	0,587	
	0,60	0,776	
	0,80	0,901	
	1,00	1,022	
Calibração Zn (2)	0,00	0,002	$y=0,4168x+0,0087$ $r^2=0,9986$
	0,10	0,049	
	0,30	0,139	
	0,40	0,181	
	0,60	0,265	
	0,80	0,335	
	1,00	0,424	

Tabela B 6 - Curvas de calibração referentes às análises de cromo (Cr)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Cr (1)	0,00	0,000	$y=0,0313x+0,0015$ $r^2=0,9985$
	0,50	0,016	
	1,50	0,048	
	2,00	0,067	
	3,00	0,099	
	4,00	0,126	
	5,00	0,156	
Calibração Cr (2)	0,00	0,002	$y=0,0191x+0,0024$ $r^2=0,9977$
	0,50	0,014	
	1,50	0,031	
	2,00	0,040	
	3,00	0,057	
	4,00	0,078	
	5,00	0,100	

Tabela B 7 - Curvas de calibração referentes às análises de cádmio (Cd)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Cd (1)	0,00	-0,001	$y=0,3380x+0,021$ $r^2=0,9925$
	0,20	0,078	
	0,60	0,239	
	0,80	0,307	
	1,20	0,45	
	1,60	0,572	
	2,00	0,665	
Calibração Cd (2)	0,00	0,001	$y=0,2707x+0,0216$ $r^2=0,9932$
	0,20	0,070	
	0,60	0,195	
	0,80	0,259	
	1,20	0,363	
	1,60	0,450	
	2,00	0,546	

Tabela B 8 - Curvas de calibração referentes às análises de níquel (Ni)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Ni (1)	0,00	0,000	$y=0,0716x-0,0008$ $r^2=0,9993$
	0,20	0,015	
	0,60	0,040	
	0,80	0,055	
	1,20	0,086	
	1,60	0,114	
	2,00	0,143	
Calibração Ni (2)	0,00	0,000	$y=0,0594x+0,0003$ $r^2=0,9994$
	0,20	0,011	
	0,60	0,036	
	0,80	0,049	
	1,20	0,073	
	1,60	0,095	
	2,00	0,118	

Tabela B 9 - Curvas de calibração referentes às análises de chumbo (Pb)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração Pb (1)	0,00	0,000	$y=0,021x+0,0021$ $r^2=0,9994$
	1,00	0,023	
	3,00	0,066	
	4,00	0,087	
	6,00	0,129	
	8,00	0,172	
	10,00	0,209	
Calibração Pb (2)	0,00	0,002	$y=0,0136x+0,0017$ $r^2=0,9997$
	1,00	0,015	
	3,00	0,043	
	4,00	0,056	
	6,00	0,084	
	8,00	0,109	
	10,00	0,139	

Tabela B 10 - Curva de calibração referente à análise de sódio (Na)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Intensidade	Curva de calibração
Calibração Na	0,00	5	$y = -168,85x^2 + 4383,95x + 7541,95$ $r^2 = 0,9982$
	1,00	11461	
	3,00	19597	
	4,00	22573	
	6,00	27619	
	8,00	31318	
	10,00	34778	

Tabela B 11 - Curvas de calibração referentes às análises de fósforo (P)

Calibração	Concentração do padrão [mg/L]	Absorvância	Curva de calibração
Calibração fósforo (1)	0,00	0,003	$y = 0,7007x + 0,0134$ $r^2 = 0,9963$
	0,10	0,110	
	0,20	0,143	
	0,30	0,216	
	0,40	0,290	
	0,50	0,366	
	0,60	0,440	
	0,70	0,498	
	0,80	0,577	
	0,90	0,580	
Calibração fósforo (2)	1,00	0,601	$y = 0,6112x + 0,0048$ $r^2 = 0,9982$
	0,00	0,001	
	0,15	0,090	
	0,30	0,187	
	0,45	0,283	
	0,60	0,379	
	0,75	0,466	
	0,90	0,563	
Calibração fósforo (3)	1,05	0,660	$y = 0,7498x + 0,0039$ $r^2 = 0,9979$
	1,20	0,715	
	0,00	0,008	
	0,15	0,110	
	0,30	0,228	
	0,45	0,330	
	0,60	0,453	
	0,75	0,573	
0,90	0,700		
1,05	0,805		
1,20	0,877		

	0,00	0,000	
	0,20	0,120	
Calibração fósforo	0,40	0,245	$y=0,6293x-0,0041$
(4)	0,60	0,370	$r^2=0,9998$
	0,80	0,500	
	1,00	0,628	

### Anexo C: Propagação de erros aleatórios

Num trabalho experimental um determinado parâmetro é muitas vezes calculado a partir de uma combinação de outros valores, os quais apresentam desvios associados à sua própria determinação. O cálculo final pode envolver diversas operações matemáticas, conseguindo-se ainda assim estimar o desvio do valor final. De seguida é explicado, de forma breve, o método de cálculo utilizado no presente trabalho para estimar os desvios de alguns parâmetros.

De acordo com Miller *et al.* (2005), numa situação de uma combinação linear de valores medidos, isto é:

$$y = k + k_a a + k_b b + \dots \quad \text{Equação 23}$$

Onde,  $k$ ,  $k_a$ ,  $k_b$ , etc. são constantes e  $a$ ,  $b$ , etc. são valores medidos, o desvio associado a  $y$  é dado por:

$$\sigma_y = \sqrt{(k_a \sigma_a)^2 + (k_b \sigma_b)^2 + \dots} \quad \text{Equação 24}$$

Por outro lado, se a determinação do valor final implicar multiplicações e divisões o processo de cálculo do desvio é ligeiramente diferente. Por exemplo, se  $y$  for determinado a partir de uma expressão do tipo:

$$y = kab/cd \quad \text{Equação 25}$$

Nesta situação o desvio associado a  $y$  será determinado da seguinte forma:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d}\right)^2} \quad \text{Equação 26}$$