



**Ana Margarida Gomes dos Santos Lopes
Borrego**

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Biodegradabilidade de materiais têxteis
– relação entre métodos
respirométricos: instalação piloto de
compostagem e sistema OxiTop®**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do
Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e
Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria da Graça Madeira Martinho
Arguente: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes
Vogal: Prof. Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2018

BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS TÊXTEIS – RELAÇÃO ENTRE MÉTODOS RESPIROMÉTRICOS: INSTALAÇÃO PILOTO DE COMPOSTAGEM E SISTEMA OXITOP®

COPYRIGHT © 2018: Ana Margarida Gomes dos Santos Lopes Borrego, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

***À Mãe, ao Pai e ao Ricardo
Agora também ao Gabriel
Em memória do Júnior***

AGRADECIMENTOS

A realização da presente dissertação só foi possível graças ao apoio e dedicação, directo ou indirecto, de pessoas especiais sem as quais este percurso não teria o mesmo sabor.

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Ana Silveira, pelo apoio, carinho, confiança e conhecimento transmitidos.

Agradeço à Eng^a Maria José Correia pela orientação, boa disposição e transmissão de conhecimentos práticos indispensáveis à realização do presente trabalho; à D^a Adélia e à D^a Luísa pela preocupação e disponibilidade demonstradas. Um especial agradecimento à Eng^a Luana Boavida e ao Eng^o Rodrigo Moreno pelo apoio, orientação e amizade.

À empresa Cortadoria Nacional das Peles, S.A, especialmente à Eng^a Alda Sousa, pela disponibilização dos materiais, disponibilidade e esclarecimentos demonstrados. Ainda, um agradecimento à Professora Teresa Calvão pela atenção e transmissão de material de apoio imprescindível para a execução desta dissertação.

À minha Família & Amigos, obrigada.

Muito obrigada!

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo determinar a relação entre dois métodos respirométricos na avaliação da biodegradabilidade de materiais têxteis: o primeiro método é baseado na medição da produção de CO₂, em condições controladas de compostagem à escala laboratorial, com base na norma ISO 14855-1: 2005, proposta por EN 13432:2000; o segundo método é baseado na medição indireta do consumo de O₂ (através da queda de pressão, em sistema fechado), com recurso ao sistema OxiTop® - método expedito e compacto, mais simples (operações e processos menos complexos), universal e mais económico; proposto pela norma EN 16087-1:2011, com adaptações.

As amostras têxteis (três amostras de couro de coelho – que diferem em tratamento ou tingimento – branco *crust* – PCBC, tingido a castanho – PCTC, tingido a azul – PCTA, disponibilizados por Cortadoria Nacional do Pêlo, S.A.), substrato (composto Nutrimais, LIPOR) e material de referência (amido), foram processados para a caracterização física e química e para os ensaios de avaliação da biodegradabilidade.

Foi efectuada a recolha e organização de dados relativos a amostras têxteis (couro bovino, algodão, lã, pêlo de coelho, feltro) sujeitas a iguais condições experimentais, e, ainda, ensaios experimentais pelo sistema OxiTop® de amostras de lã (LA1, LA2) e de algodão (ALG1, ALG2) e tratamento dos dados relativos a amostras de pêlo de coelho (PNC1, PNA2) e feltro de pêlo de coelho (FNT3, FTSG4, FTSG5).

As amostras de couro de coelho apresentam valores de biodegradabilidade de (15 dias em reatores de compostagem / 7 dias em OxiTop®): PCBC (29%/10%); PCTC (33%/18%); PCTA (33%/17%). Obtiveram-se os seguintes valores para as amostras sujeitas aos ensaios com recurso ao sistema Oxitop®, em 7 dias: LA1 (2%), LA2 (2%), ALG1 (5%), ALG2 (3%), PNC1 (16%), PNA2 (32%), FNT3 (28%), FTSG4 (32%), FTSG5 (29%).

A biodegradabilidade última (45 dias) foi determinada com base na aplicação do modelo de Gompertz aos dados experimentais.

Obtém-se uma correlação positiva da regressão linear simples, aplicada aos dados de 45 dias, dada pela recta $y = 0,68638x + 12,846$ que reflete uma variância de 78,8% ($r^2=0,788$), pelo que o modelo é robusto para estimação de valores, mas não para previsão.

A relação entre os valores de biodegradabilidade das amostras determinada pelos métodos respirométricos, estático e dinâmico, permite concluir sobre a utilização de procedimentos experimentais alternativos, menos complexos e de menor duração.

Termos chave: Biodegradabilidade; Métodos Respirométricos; ISO 14855-1:2005; EN 16087-1:2011; Compostagem; OxiTop®, Têxteis.

ABSTRACT

The present work aims to determine the relationship between two respirometric methods at the evaluation of the biodegradability of textile materials: the first method is based on the measurement of CO₂ production, under controlled composting conditions, at laboratory scale, based on ISO 14855-1:2005, proposed by EN 13432:2000; the second method is based on the indirect measurement of O₂ consumption (through pressure drop, in a closed system) using the OxiTop® system - an expeditious and compact, simpler method (fewer complex operations and processes), universal and more economical; proposed by EN 16087-1:2011, with some specific adaptations.

The textile samples (three samples of rabbit leather - which differ in treatment or dyeing - white crust - PCBC, dyed brown - PCTC, blue dyed - PCTA, given from Cortadoria Nacional do Pêlo, SA), substrate (Nutrimais compost, LIPOR) and reference material (starch) were processed for the physical and chemical characterization and for the biodegradability evaluation tests.

In this study were carried collection and organization of data, on textile samples (bovine leather, cotton, wool, rabbit fur, felt), exposed to the same experimental conditions, and also experimental tests by the OxiTop® system of wool (LA1, LA2) and cotton (ALG1, ALG2) samples, as the processing of data of rabbit fur (PNC1, PNA2) and felt (FNT3, FTSG4, FTSG5) samples.

Rabbit leather samples showed biodegradability values of (15 days in composting reactors/ 7days in OxiTop®): PCBC (29%/10%); PCTC (33%/18%); PCTA (33%/17%). The following values were obtained for the samples subjected to the tests using the OxiTop® system in 7 days: LA1 (2%), LA2 (2%), ALG1 (5%), ALG2 (3%), PNC1 (16%), PNA2 (32%), FNT3 (28%), FTSG4 (32%), FTSG5 (29%).

The ultimate biodegradability (45 days) was determined based on the application of the Gompertz model to the experimental data.

A positive correlation of the simple linear regression, applied to the data of 45 days, is obtained and given by $y = 0,68638x + 12,846$, that reflects a variance of 78,8% ($r^2=0,788$), reason why the model is robust for estimation of values, but not for prediction.

The relationship between the values of biodegradability of the samples determined by the respirometric methods, static and dynamics, allows conclusions on the use of alternative, less complex and shorter experimental procedures.

Key words: Biodegradability; Respirometric Methods; ISO 14855-1:2005; EN 16087-1:2011; Composting; OxiTop®; Textiles.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento e definição do estudo	1
1.2	Objectivos da dissertação	5
1.3	Estrutura da dissertação	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	Biodegradabilidade de materiais	7
2.1.1	Fundamentos do processo de biodegradação	7
2.1.2	Fatores que influenciam o processo de biodegradação	12
2.1.3	Compostagem e biodegradabilidade	14
2.1.4	Metodologias de avaliação da biodegradabilidade	18
2.2	Materiais têxteis de origem natural	25
3	PLANO EXPERIMENTAL	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Materiais em estudo	33
4.2	Caracterização e processamento dos materiais	37
4.2.1	Métodos analíticos	37
4.2.2	Processamento.....	37
4.2.3	Métodos de cálculo	38
4.3	Sistema Oxitop®	39
4.3.1	Descrição do sistema	39
4.3.2	Preparação das amostras e do meio de incubação.....	41
4.3.3	Procedimento experimental.....	42
4.3.4	Métodos de cálculo	43
4.4	Instalação piloto de compostagem.....	45
4.4.1	Descrição do sistema	45
4.4.2	Preparação das amostras e do meio	47
4.4.3	Procedimento experimental.....	47
4.4.4	Métodos de cálculo	48
4.5	Métodos de análise	49
4.5.1	Modelação dos dados experimentais e prolongamento a 45 dias – Modelo de Gompertz.....	49

4.5.2	Relação entre os métodos respirométricos – Regressão Linear Simples	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Caracterização dos materiais	55
5.2	Avaliação da biodegradabilidade	60
5.2.1	Método respirométrico de avaliação através da medição da produção de CO ₂	60
5.2.2	Método respirométrico de avaliação através da medição indirecta do consumo de O ₂	67
5.3	Análise comparativa entre os métodos	74
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-1: Fluxograma genérico da gestão integrada de resíduos industriais. (Adaptado de: PESGRI, 2001; PNAPRI, 2001)	3
Figura 2.1-1: Relação entre as fases do processo de biodegradação e as fases obtidas pelos métodos de determinação (respirométricos) e de avaliação (físicos). (Adaptado de: Harrison <i>et al.</i> , 2018)	9
Figura 2.1-2: Curva de crescimento biológico. (Fonte: Cooper, 1991)	10
Figura 2.1-3 Parâmetros que influenciam a biodegradação aeróbia. (Adaptado de: Oliveira, 1982; Tortora <i>et al.</i> , 2017; Ferro, 2013)	13
Figura 2.1-4: Variação típica de temperatura e pH, ao longo do tempo, no processo de compostagem. (Fonte: U.S.EPA (s.d)).....	15
Figura 2.1-5: Princípio de um respirómetro fechado. (Adaptado de: Pagga <i>et al.</i> , 2001)	21
Figura 2.1-6: Princípio do método CO ₂ evolution test. (Adaptado de: Pagga <i>et al.</i> , 2001)	21
Figura 2.1-7: Princípio do método de determinação de CO ₂ num processo de simulação de compostagem. (Adaptado de: ISO 14855-1:2005)	22
Figura 2.1-8: Curva de biodegradação. (Adaptado de: ISO 14855-1:2005).....	23
Figura 2.2-1: Ciclo de vida das fibras biodegradáveis e compostáveis. (Adaptado de: Blackburn, 2005)	26
Figura 4.1-1: Amostras de couro de coelho A: PCBC – pele de coelho branco em <i>crust</i> ; B: PCTC – pele de coelho tingido a castanho; C: PCTA – pele de coelho tingida a azul; (como recebidas e fases intermédias do processamento)	34
Figura 4.1-2 :Material de teste. A-ALG1; B-ALG2; C-LA1; D- LA2; E-PNC1; F-PNA2; G-FNT3; H-FTSG4; I-FTCG5. (Fonte: Boavida, 2018)	36
Figura 4.1-3: Amostras sujeitas a ensaios de biodegradabilidade (1ª linha: OxiTop®; 2ª linha: Piloto de compostagem e OxiTop®; 3ª linha: tratamento de dados brutos relativos ao OxiTop®).	36
Figura 4.2-1: Triturador Retsch SM 300.....	38
Figura 4.3-1: Queda de pressão (hPa) típica do sistema Oxitop ® , em dois dias. (Adaptado de: Malinska, 2016)	40
Figura 4.3-2: Sistema OxiTop ®. (Adaptado de: Reuschenbach <i>et al.</i> , 2003).....	41
Figura 4.3-3: Montagem de um ensaio OxiTop ®. À esquerda: câmara de incubação com reatores no início do ensaio (t=5h). À direita: montagem do ensaio, reatores e reservatórios de NaOH.	43
Figura 4.4-1: Instalação piloto de compostagem. (Fonte: Lopes, 2013).....	45

Figura 5.2-1 : Taxa de produção média de CO ₂ , em gCO ₂ /h, dos reatores de inóculo e de amido, em, aproximadamente, 21 dias.	62
Figura 5.2-2 : Produção média acumulada de CO ₂ , em gCO ₂ , dos reatores de inóculo e de amido, em, aproximadamente, 21 dias.	62
Figura 5.2-3 : Produção média acumulada de CO ₂ , em gCO ₂ /gSV dos reatores de inóculo e de amido, em, aproximadamente, 21 dias.	63
Figura 5.2-4 : Nível de biodegradabilidade média, em %, dos materiais inóculo e amido, em, aproximadamente, 21 dias.	63
Figura 5.2-5 : Taxa de produção média de CO ₂ , em gCO ₂ /h, dos reatores com amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.	64
Figura 5.2-6 : Excerto, mais pormenorizado, da taxa de produção média de CO ₂ , em gCO ₂ /h, do período mais representativo, aproximadamente 6 dias.	64
Figura 5.2-7 : Produção média acumulada de CO ₂ , em gCO ₂ , dos reatores com amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.	65
Figura 5.2-8 : Produção média acumulada de CO ₂ , em gCO ₂ /gSV dos reatores com amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.	65
Figura 5.2-9 : Nível de biodegradabilidade média, em %, das amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.	66
Figura 5.2-10: Aplicação do modelo de Gompertz aos dados experimentais, relativos às amostras PCBC, PCTC e PCTA.	67
Figura 5.2-11: Referente aos valores médios do inóculo e amido, em 12 dias, de cima para baixo: Queda de pressão, em hPa; Consumo acumulado de O ₂ , em mmolO ₂ /kgSV; Biodegradabilidade, em %.....	68
Figura 5.2-12: Queda de pressão média, em hPa, dos reatores com amostras de couro de coelho, em 10 dias.	69
Figura 5.2-13: Consumo acumulado de oxigénio médio, em mmolO ₂ /kgSV, dos reatores com amostras de couro de coelho, em 10 dias.	69
Figura 5.2-14 : Biodegradabilidade média, em %, dos reatores com amostras de couro de coelho, em 10 dias.	70
Figura 5.2-15: Ajuste do modelo Gompertz aos dados experimentais médios referentes às amostras de couro e prolongamento estimado para 45 dias.	71
Figura 5.2-16 : Referente aos valores médios do inóculo e amido, em 7 dias, de cima para baixo: Queda de pressão, em hPa; Consumo acumulado de O ₂ , em mmolO ₂ /kgSV; Biodegradabilidade, em %.....	72

Figura 5.2-17: Ajuste do modelo Gompertz aos dados experimentais médios referentes às amostras de algodão e lã e prolongamento estimado para 45 dias.	73
Figura 5.2-18: Biodegradabilidade média, em %, dos reatores com amostras de pêlo e feltro de coelho, em 7 dias, incluindo ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais.	74
Figura 5.3-1: Diagrama de dispersão e regressão linear para os dados de biodegradabilidade obtidos em 7 dias (OxiTop®) e 8 dias (reatores de compostagem), de todas as amostras	76
Figura 5.3-2: Diagrama de dispersão e regressão linear para os dados de biodegradabilidade estimados para 45 dias, das amostras de materiais têxteis.	77
Figura 5.3-3: Variância de resíduos. Relação entre os resíduos e a variável Bio(%)oxitop	78
Figura 5.3-4: Distribuição norma dos resíduos. Histograma e Q-Q Plot.....	78
Figura 5.3-5: Regressão quadrática aos dados experimentais estimados para 45 dias.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1-1 Reações celulares no processo de metabolismo aeróbio. (Fonte: Oliveira, 1982)	11
Tabela 2.1-2: Condições padrão dos ensaios de biodegradabilidade (condições aeróbias, tipo batch, meio aquoso). (Adaptado de: Pagga, 1997; Pagga, 1999).....	18
Tabela 2.1-3: Normas para avaliação da biodegradabilidade, por métodos respirométricos estáticos, aeróbios, em meio sólido ou meio aquoso (de acordo com as condições normalizadas para os testes batch). (Adaptado de: Pagga, 1997)	19
Tabela 2.2-1: Resumo da qualidade ambiental dos materiais têxteis. (Adaptado de: Chen <i>et al.</i> , 2006)	27
Tabela 4.2-1: Métodos Analíticos para caracterização dos materiais.	37
Tabela 5.1-1: Caracterização geral das amostras de couro de coelho, do material de referência e do composto.	55
Tabela 5.1-2: Caracterização geral das amostras têxteis obtidas da revisão da literatura.	56
Tabela 5.1-3: Análise Elementar das amostras de couro de coelho, do material de referência e do composto.	57
Tabela 5.1-4: Valores teóricos determinados pela análise elementar de cada material.	57
Tabela 5.1-5: Análise Elementar das amostras têxteis obtidas da revisão da literatura.	58
Tabela 5.1-6: Análise de metais pesados das amostras de couro de coelho, material de referência, composto, pêlo de coelho, feltro, lã e algodão.....	59
Tabela 5.1-7: Análise de metais pesados	60
Tabela 5.2-1: Caracterização e preparação das misturas de entrada nos reatores, nos ensaios de compostagem do teste de biodegradabilidade das amostras de couro de coelho.	61
Tabela 5.3-1: Resumo dos valores de biodegradabilidade (%)	75

LISTA DE ABREVIATURAS

ALG1	Algodão comercial
ALG2	Algodão cru
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
Bio(%)oxitop	Percentagem de biodegradabilidade nos oxitop
Bio(%)reatores	Percentagem de biodegradabilidade nos reactores
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CE	Condutividade Eléctrica
COU	Cumulative Oxygen Uptake
C/N	razão carbono azoto
DOC	Dissolved Organic Carbon
FNT3	Feltro não tingido
FTSG4	Feltro tingido sem goma
FTCG5	Feltro tingido com goma
LA1	Lã comercial
LA2	Lã crua
Oc	Oxigénio consumido
OUR	Oxygen Uptake Rate
PCBC	Pele de Coelho Branco em Crust
PCTA	Pele de Coelho Tingido a Azul
PCTC	Pele de Coelho Tingido a Castanho
PERSU2020	Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos 2020
PESGRI2001	Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais 2001
PNAPRI2001	Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais2001
PNA2	Pêlo natural acabado
PNC1	Pêlo natural cru
PST	Pele sem tratamento
p.s.	peso seco

RU	Resíduos Urbanos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
RUB	Resíduos Urbanos Biodegradáveis
SQR	Soma Quadrado dos Resíduos
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
t	tempo
ThCO₂	Theoretical carbon dioxide
ThOD	Theoretical oxygen demand
V(%)	percentagem de variância

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e definição do estudo

O crescimento da população humana traduz-se no aumento da procura de alimento, energia, água, recursos e químicos e é refletido no aumento da poluição ambiental e depleção de recursos finitos. Associado ao desenvolvimento tecnológico e económico, apresenta-se uma relação estreita com os padrões elevados de consumo e de produção de resíduos – a palavra resíduos sugere que estes materiais deixam de ser úteis e passam a ser indesejáveis.

A produção de resíduos é inevitável e obriga a considerar uma gestão estratégica e integrada, com especial foco nas implicações para a saúde e bem-estar humano, preservação do ambiente, sustentabilidade e economia (WHO, 2016).

A tendência de gestão dos resíduos adquire uma especial importância no desenvolvimento sustentável e tem como base a prevenção da produção e perigosidade de resíduos, bem como a modificação do termo “resíduos” a “recursos” na produção industrial ou geração de energia (Tchobanoglous, 2002; Blackburn, 2005).

Várias políticas e instrumentos legislativos têm sido desenvolvidos e continuamente modernizados.

A economia circular é uma abordagem à produção e ao consumo que permite, através da inovação de produtos, serviços e modelos de negócio, contribuir para uma relação mais equilibrada entre as empresas, consumidores e os recursos naturais. Este modelo circular permite a otimização dos ciclos de vida dos produtos (desde a conceção/*design*, ao processo de produção, aos consumos decorrentes durante o tempo de vida útil do produto e a gestão dos resíduos finais); tem como tese a transformação dos resíduos em potenciais subprodutos ou materiais – através da simbiose industrial, promovendo assim a reutilização, recuperação e reciclagem (BCSD Portugal, s.d.).

Apesar de encontrar vários constrangimentos e ser ainda considerada uma utopia, deverão ser efectuados esforços na sua concretização e potenciar as oportunidades. Além da criação de empregos, de novos produtos (eco-inovação), serviços e modelos de negócio, com consequente melhoria da competitividade da economia; apresenta, ainda, outros benefícios como a redução da dependência dos combustíveis fósseis e redução das emissões de carbono, a minimização da produção de resíduos e a conservação do capital natural (BCSD Portugal, s.d.).

De cariz legislativo e comunitário, a Directiva-Quadro dos Resíduos (2008/98/EC) define a estratégia de gestão de resíduos na União Europeia e estabelece a obrigação de os Estados-Membros elaborarem planos de gestão de resíduos capazes de abranger todo o território geográfico. Tem como estrutura a seguinte hierarquia de gestão:

- Prevenção e redução;
- Preparação para reutilização;
- Reciclagem (material, orgânica);

- Outras formas de valorização (energética);
- Eliminação (deposição em aterro).

Apesar de as infraestruturas de fim de linha (aterros) serem a hipótese menos desejada, mantêm-se essenciais a nível estratégico para uma gestão integrada de resíduos e para a deposição de resíduos últimos ou servir de apoio em situações de paragem de equipamento (APA, 2018).

A Directiva-Aterros (1999/31/EC) regulamenta a deposição de resíduos em aterro, destacando a importância da redução das quantidades depositadas devido a fatores ambientais (emissão de gases de efeito de estufa, poluição dos recursos hídricos), sociais (ocupação território, perímetro alargado das instalações) e económicos (reciclagem, valorização, inovação). O documento especifica a necessidade de redução dos resíduos urbanos biodegradáveis (RUB) depositados em aterro e estabelece, para Portugal, a meta de redução para 35% da quantidade total, em peso, dos RUB produzidos em 1995, até 2020.

Em Portugal, o Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR 2014-2020) é o instrumento de planeamento da política de resíduos que estabelece as orientações estratégicas de prevenção e gestão de resíduos, de forma a serem concretizados os princípios definidos na legislação comunitária e nacional.

Este documento define, para cada plano específico de gestão de resíduos (Plano Estratégico Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU2020), Plano Estratégico Resíduos Hospitalares (PERH) e Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI2001)), as regras orientadoras baseadas em dois eixos estratégicos:

1. Promoção da eficiência da utilização de recursos naturais na economia, através da prevenção da produção de resíduos e redução da extração de recursos materiais e energéticos, da promoção de padrões responsáveis de produção e consumo e do reaproveitamento, reciclagem ou valorização dos materiais, considerando o ciclo de vida do produto;
2. Prevenção ou redução dos impactes adversos decorrentes da produção e gestão de resíduos, através do aumento da eficiência dos processos e tecnologias associadas à gestão dos resíduos.

O PESGRI 2001 define a estratégia da gestão de resíduos industriais, potenciando o desenvolvimento sustentável do setor, baseada na hierarquia de gestão de resíduos e em padrões elevados de proteção da saúde e ambiente. No seu âmbito foi elaborado o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI) que prioriza a redução da perigosidade e quantidade dos resíduos industriais, direccionado aos sistemas produtivos.

A gestão integrada de resíduos industriais (esquema representado na figura 1.1-1, em que a cinzento se apresentam as áreas de incidência prioritária do PNAPRI2001) e a adopção de estratégias de prevenção resultam em benefícios económicos (incluindo a redução dos custos de gestão dos resíduos finais e de tratamento de efluentes, redução dos consumos de matérias-primas, água e

energia) e ambientais (incluindo a competitividade empresarial, melhor imagem no mercado, para os clientes e consumidores) para as empresas.

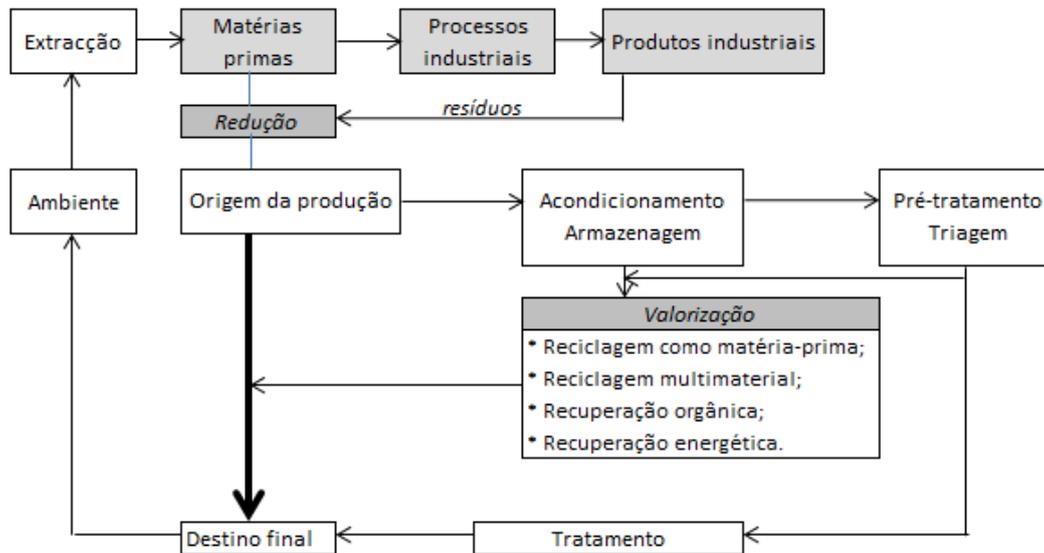


Figura 1.1-1: Fluxograma genérico da gestão integrada de resíduos industriais. (Adaptado de: PESGRI, 2001; PNAPRI, 2001)

A estratégia baseia-se na oportunidade de redução ou valorização dos resíduos gerados no processo industrial, apresentando opções válidas para a gestão dos resíduos produzidos, permitindo o desvio de resíduos de aterro, através da reciclagem, reutilização e valorização orgânica (compostagem e digestão anaeróbia) ou energética.

O encaminhamento dado aos produtos encontra-se relacionado com a tipologia dos mesmos e as tecnologias disponíveis; o conhecimento do comportamento ambiental das substâncias e produtos é uma das responsabilidades da indústria, sendo expectável que uma substância biodegradável cause menos impactes ambientais do que uma persistente (Pagga, 1997).

Paralelamente, os consumidores encontram-se mais exigentes em questões ambientais, requerem a apresentação de informação ecológica das substâncias que adquirem ou tomam a decisão de compra com base nos parâmetros ecológicos do produto. Além disso, apresentam maior consciência em termos ambientais, funcionando como um incentivo e impulsionador para a evolução e melhoria contínua da indústria (Pagga, 1997; PNAPRI, 2001).

O PERSU2020 é o instrumento de referência da política de resíduos urbanos que estabelece a visão, objetivos e metas globais e específicas para os Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos (SGRU), atribuindo a estes a responsabilidade de gestão das soluções técnicas a adoptar.

Este documento estabelece como metas (até 31 de Dezembro de 2020):

- o Alcançar uma redução mínima da produção de resíduos por habitante de 10% em peso relativamente ao valor verificado em 2012;

- Alcançar 50% em peso relativamente à preparação para a reutilização e à reciclagem de resíduos urbanos, incluindo o papel, o cartão, o plástico, o vidro, o metal, a madeira e os RUB;
- Alcançar uma redução de 35% da quantidade de RUB depositada em aterro, face aos quantitativos produzidos em 1995.

Em 2017, Portugal Continental foi responsável pela produção total de 4,745 milhões de toneladas de Resíduos Urbanos (RU), equivalente a uma capitação de 484 kg/hab.ano (acima da média Europeia de 483 kg/hab.ano), um acréscimo de 2% face a 2016 e de 4,9% face a 2012 (APA, 2018).

No que respeita aos modelos de gestão de RU em 2017, verifica-se uma predominância do encaminhamento direto para aterro (32% dos RU – menos 23% que em 2012 mas com um aumento de 3% face a 2016) e para Tratamento Mecânico e Biológico (TMB) (28% dos RU); incluem-se ainda: a incineração (21% dos RU), a valorização material (10%), o tratamento mecânico (7%) e, com menor expressão, a valorização orgânica (2% dos RU) (APA, 2018).

Relativamente aos destinos finais dos resíduos, cerca de 9,8% tem destino final a compostagem / digestão anaeróbia e 57,4% são depositados em aterro (valor consideravelmente superior a 32%, indicando a elevada percentagem de refugos/rejeitados dos tratamentos). Neste ano verificou-se uma inversão da tendência de decréscimo da quantidade de RUB depositados em aterro, correspondente a uma redução de 43% dos RUB depositados em aterro face aos valores de 1995 – sendo que, desde 2010 até 2016, foi registada uma tendência decrescente deste valor (de 87% a 41%).

O processo de compostagem, em conjunto com a digestão anaeróbia, tem um papel fundamental e estratégico num sistema de gestão de resíduos, ao reduzir os quantitativos depositados em aterro por desvio dos resíduos para produção de composto ou pela estabilização da matéria a depositar.

A compostagem de resíduos sólidos urbanos resulta na redução de volume até 50%, consome aproximadamente 50% da matéria orgânica (em peso seco (p.s.)) e liberta como produtos maioritariamente água e dióxido de carbono (CO₂) (Tchobanoglous *et al.*, 2002). Para que os materiais possam ser sujeitos ao processo de compostagem terão de cumprir determinados requisitos, sendo a avaliação da sua biodegradabilidade a pré-condição de maior importância (Pagga, 1999).

O termo biodegradável tem-se tornado um conceito de *marketing* muito atractivo, mas pode nalguns casos levar a uma ideia equívoca por parte dos consumidores e produtores de que o material apresenta as mesmas características independentemente dos cenários de fim de vida.

Assim, a certificação de biodegradabilidade dos materiais (com base em métodos normalizados) deverá, não só incluir a biodegradabilidade relacionada com as propriedades do produto final, mas, também, considerar alterações decorrentes da utilização do produto, pelo consumidor, e, ainda, as condições ambientais do local de deposição (Kubowicz *et al.* 2017).

A avaliação da biodegradabilidade é de grande importância, por um lado no desenvolvimento e seleção de novos produtos (e processos produtivos), mais sustentáveis e com menores impactes

para o ambiente, por outro lado, na avaliação da possibilidade de os produtos, em fim de vida, serem valorizados pelo processo de compostagem e, assim, ser possível fechar o ciclo de matéria orgânica e nutrientes, devolvendo-os ao solo.

No presente estudo, pretende-se compreender a relação entre dois métodos de avaliação da biodegradação de materiais têxteis (couro bovino, couro coelho, algodão, lã, pêlo de coelho e feltro) e analisar a forma como estes se relacionam, bem como a verificação da possibilidade de utilização de um dos métodos como alternativa mais simples e expedita.

1.2 Objectivos da dissertação

A presente dissertação tem como objectivo avaliar a relação dos valores de biodegradabilidade de amostras têxteis, obtidos por dois métodos respirométricos – determinação da produção de CO₂ em condições laboratoriais de compostagem – método dinâmico, mais robusto, mais próximo das condições reais de degradação e mais exigente – e determinação indirecta do consumo de O₂, pelo sistema OxiTop® – método simples e expedito. Desta forma, fornecer um contributo para o estudo dos métodos de avaliação da biodegradabilidade, à escala laboratorial.

Na execução do mesmo estabelecem-se os seguintes objectivos:

- Determinação da biodegradabilidade de três amostras de couro (coelho) em condições de compostagem à escala laboratorial, por determinação directa do CO₂ produzido (método proposto por ISO 14855 – 1: 2005 – *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide – Part 1: General method*; proposto em EN 13432:2000 – *Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging*);
- Determinação experimental da biodegradabilidade de três amostras de couro (coelho) pelo sistema OxiTop®, por determinação indirecta do O₂ consumido (método proposto por EN 16087-1:2011 – *Soil improvers and growing media – Determination of the aerobic biological activity – Part 1: Oxygen uptake rate (OUR)*);
- Recolha e organização de dados (de diferentes amostras têxteis) relativos a ensaios sujeitos a condições experimentais semelhantes;
- Determinação experimental da biodegradabilidade de duas amostras de lã e duas amostras de algodão pelo sistema OxiTop®, com objectivo de completar os dados relativos às amostras;
- Tratamento de dados experimentais, obtidos internamente na FCT-UNL, para determinação da biodegradabilidade de duas amostras de pêlo de coelho e três amostras de feltro de pêlo de coelho, pelo sistema OxiTop®.
- Determinação da biodegradabilidade última, 45º dia, das amostras (através do modelo Gompertz);

- Avaliação da relação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos e uma secção de referências bibliográficas.

No primeiro capítulo é apresentado o enquadramento da problemática dos resíduos e da sua gestão, nomeadamente resíduos industriais e resíduos urbanos, dando especial atenção ao caso europeu e nacional – enquadramento legislativo, metas e oportunidade na fração de resíduos biodegradáveis. É realizada uma nota introdutória ao tema da avaliação da biodegradabilidade no contexto industrial, ao papel do consumidor e da valorização orgânica dos resíduos.

O capítulo 2 apresenta a revisão da bibliografia consultada, na formulação de uma base teórica que sustenta a presente dissertação. Neste capítulo é apresentada uma descrição do processo de biodegradação (fundamentos e fatores que influenciam o processo), da sua relação com a compostagem e de metodologias de avaliação, mais especificamente métodos respirométricos. Neste capítulo é ainda incluída uma breve descrição da indústria têxtil, dos materiais e da biodegradabilidade destes.

O capítulo 3 descreve o plano experimental, onde são detalhadas as actividades experimentais desenvolvidas.

O capítulo 4 inclui a descrição dos materiais sujeitos a estudo, e, ainda, a descrição dos métodos respirométricos utilizados, a instalação piloto de compostagem e o sistema OxiTop® (descrição dos sistemas, procedimentos e métodos de cálculo).

No capítulo 5 são apresentados os resultados da caracterização dos materiais, da avaliação da biodegradabilidade por cada método, estimativa dos valores de biodegradabilidade em 45 dias e, da análise comparativa entre os métodos referidos.

O último capítulo apresenta as principais conclusões da presente dissertação e as perspectivas para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodegradabilidade de materiais

2.1.1 Fundamentos do processo de biodegradação

A degradação das substâncias é afetada pelas condições ambientais e ocorre num determinado período de tempo, compreendendo um ou mais processos (bióticos ou abióticos) e corresponde a um processo irreversível que se traduz em alterações significativas da estrutura do material e é quantificada pela perda de propriedades (i.e. integridade, peso ou estrutura molecular, resistência mecânica) e/ou fragmentação (Pagga *et al.*, 1996).

Um material é degradável em determinado ambiente se, num ensaio específico e num tempo determinado, atinge um determinado grau de degradação; relativamente à biodegradação, esta corresponde à degradação causada pela actividade biológica (Pagga *et al.*, 1996).

O processo de biodegradação inclui uma cadeia complexa de processos que envolvem reações entre o composto, a população microbiana e as condições ambientais (Obayashi *et al.*, 1985). Este processo pode ser definido como a alteração significativa da estrutura química do substrato ou das suas propriedades físicas provocadas pela actividade biológica, especialmente por ação enzimática (Mohee *et al.*, 2007; Pagga, 1997; Pagga *et al.*, 1996).

Toda a reação de biossíntese tem associada uma reação de sentido inverso de biodegradação, ou seja todas as moléculas que foram biossintetizadas (i.e. orgânicas e naturais) podem também ser biodegradadas, excepto se existiram alterações da estrutura ou da sua composição por processos físico-químicos (p.e. carvões fósseis, diamantes, etc.) (Oliveira, 1982).

Na indústria são produzidas substâncias com características estruturais e químicas diferentes das que apresentam os produtos orgânicos naturais; os microorganismos podem não ser capazes de degradar esta matéria, podendo ainda existir bioacumulação e transferência para níveis tróficos superiores (Oliveira, 1982).

Desta forma, a biodegradabilidade é um parâmetro importante na avaliação do comportamento ecológico das substâncias e é específica a um determinado ambiente (Pagga, 1997; Mohee *et al.*, 2007).

O grau de alteração das substâncias pode ser dividido em duas categorias (ECETOC, s.d.; Obayashi *et al.*, 1985):

- Biodegradação primária ou biotransformação: corresponde à alteração na estrutura química de uma substância, devido à actividade biológica e que resulta na perda de uma propriedade específica da substância. Em alguns casos corresponde ao grau de estabilização aceitável para os meios recetores.

- Biodegradação última ou mineralização: corresponde ao nível de degradação alcançada quando o material de teste é utilizado totalmente, pelos microorganismos, resultando na produção de dióxido de carbono, água, sais minerais e novos constituintes celulares microbianos (biomassa). Em alguns casos, processos mais curtos (que não levem a este grau de alteração) podem não corresponder ao grau de estabilização conveniente e aceitável para o meio receptor. Corresponde ao objectivo mais desejável nas reações de biodegradação,

Os químicos específicos das substâncias permitem ainda a classificação de uma substância como imediatamente biodegradável (se atinge a sua biodegradabilidade última num teste específico), sendo possível assumir que este composto será rapidamente e completamente biodegradado (em ambientes aquáticos e em condições aeróbias) (ECETOC, s.d).

A biodegradabilidade inerente de uma substância corresponde à biodegradabilidade (primária ou última) própria do químico em estudo em qualquer teste de biodegradabilidade (ECETOC, s.d).

A biodegradação de um material pode ser decomposta na sucessão de três processos (Catto, 2014; Arshad *et al.*, 2011; Harrison *et al.*, 2018):

- Biodeterioração;
- Biofragmentação;
- Assimilação.

A biodeterioração é o resultado combinado de diferentes fatores (degradação mecânica, química, térmica, e devido à presença de humidade, oxigénio, luz ultra violeta e poluentes ambientais) que promovem a degradação da superfície pela modificação das propriedades mecânicas, físicas e químicas de um dado material, permitindo a agregação dos microorganismos à superfície dos mesmos. Corresponde à fase de colonização da superfície do material, com formação de biofilme. Esta fase é dominada pela despolimerização do material por hidrólise enzimática ou peroxidação de polímeros (cadeias de carbono).

Na fase de biofragmentação verifica-se um aumento da actividade de ataque ao material, por exemplo devido à secreção de enzimas extracelulares e radicais livres que decompõem as macromoléculas, resultando na desintegração e fragmentação do mesmo.

Na última fase, de assimilação microbiana, ocorre a digestão das moléculas de baixo peso produzidas nas fases iniciais, formação de nova biomassa e de produtos do metabolismo; é caracterizada pela evolução significativa dos valores de gás acumulados e pela mineralização.

Existem vários exemplos de associações entre o processo de biodegradação e métodos de análise de parâmetros que sejam capazes de traduzir e/ou quantificar o processo. Na figura 2.1-1 apresenta-se um esquema que relaciona métodos de testes físicos para a avaliação da biodegradação, com as diferentes etapas da degradação do material e correspondente fase observada através da utilização de testes de medição da evolução do gás em estudo (CO₂ ou CH₄).

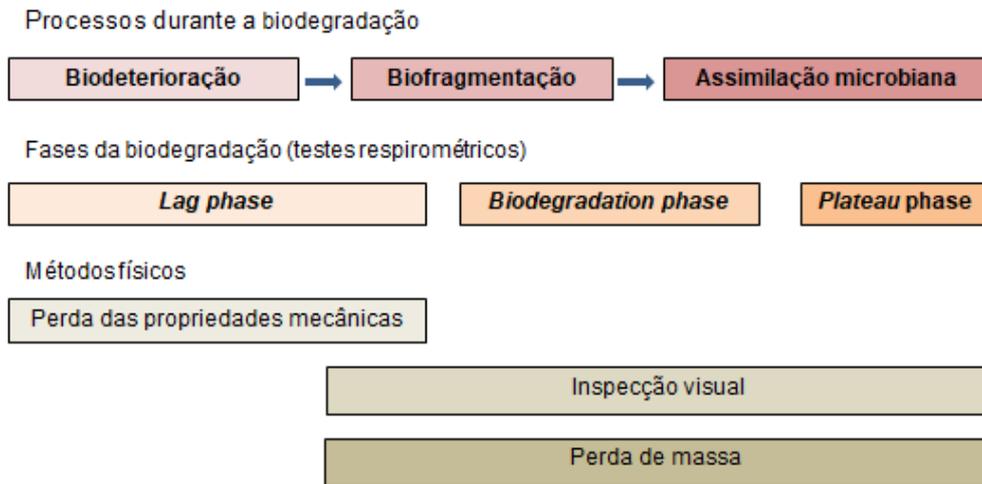


Figura 2.1-1: Relação entre as fases do processo de biodegradação e as fases obtidas pelos métodos de determinação (respirométricos) e de avaliação (físicos). (Adaptado de: Harrison *et al.*, 2018)

A perda das propriedades mecânicas é um indicador da biodeteriorização e ocorre antes da perda de integridade estrutural da amostra. A inspeção visual permite tirar conclusões sobre alterações nas características da superfície do material (cor, morfologia, sinais de desintegração). O balanço de perda de massa é representativo da evolução de gás, mas apresenta reduzida sensibilidade na fase inicial de biodegradação (Harrison *et al.*, 2018).

Os métodos físicos não permitem a quantificação contínua do processo de biodegradação; ainda assim, são uma ferramenta de análise fundamental pela sua funcionalidade, e apresentam boas correlações com as diferentes fases do processo de biodegradação, permitindo a confirmação da remoção total dos produtos (Harrison *et al.*, 2018). Para a avaliação da degradação primária (perda da identidade do material), são requeridos métodos analíticos específicos para cada substância – como métodos de cromatografia (GS – *Gas Chromatography* ou HPLC – *High Pressure Chromatography*) para polímeros; podendo ser complementada com o decréscimo do peso do material de teste (Pagga, 1999).

Os métodos propostos e mais precisos na determinação da degradação aeróbia completa (mineralização) dos materiais de teste, correspondem à avaliação de parâmetros que representam com qualidade a actividade microbiológica, nomeadamente, o carbono orgânico dissolvido – DOC, carência bioquímica de oxigénio – CBO, ou a produção de CO₂ (Pagga, 1999).

Os métodos respirométricos são os mais adequados para a determinação da estabilidade biológica (Scaglia, 2000) e reflectem, de forma adequada, o processo de biodegradação da matéria orgânica (Barrena *et al.*, 2008). Em condições aeróbias baseiam-se na medição do consumo de oxigénio ou da produção de dióxido de carbono e comparação com os valores teóricos expectáveis e fornecem indicadores fiáveis sobre o processo de biodegradação (Pagga *et al.*, 1996).

Na figura 2.1-2 apresenta-se a curva típica de crescimento bacteriano.

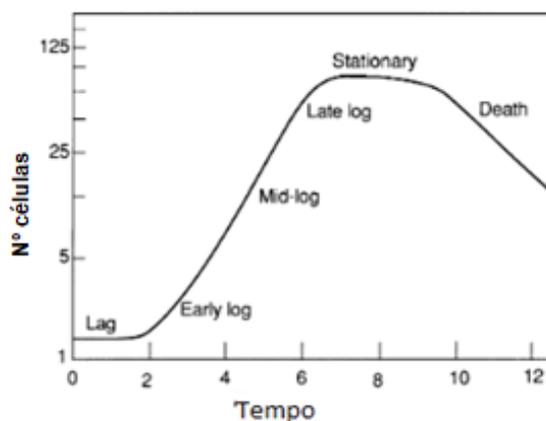


Figura 2.1-2: Curva de crescimento biológico. (Fonte: Cooper, 1991)

A curva de crescimento biológico pode ser dividida em quatro fases: *lag*, *log*, estacionária e fase de morte dos microorganismos. Esta curva apresenta um padrão proporcional à curva obtida pela determinação da actividade microbiológica medida pelo consumo/ produção de gases e representativa de um processo típico de biodegradação (Harrison *et al.*, 2018; ISO 14855-1:2005). Assim, estas fases são equivalentes às seguintes fases de um processo de biodegradação (Cooper, 1991; Harrison *et al.*, 2018; ISO 14855-1:2005; Tortora *et al.*, 2017):

- *Lag phase*;
- *Biodegradation phase*;
- *Plateau phase*.

A *lag phase* ou fase de adaptação corresponde ao tempo, medido em dias, desde o início do teste até ao momento em que se verifica adaptação dos microorganismos e, um aumento do grau de biodegradação para valores próximos de 10% do valor máximo de biodegradação obtido no teste. A população microbiana passa por um período de intensa actividade metabólica (síntese de enzimas e várias moléculas), correspondendo ao primeiro estado de biodegradação em que a produção de gases (CO₂ ou CH₄) não é representativa.

A *biodegradation phase* ou fase de biodegradação corresponde ao tempo, em dias, desde o final da *lag phase* do teste até ao momento em que se atinge cerca de 90% do valor máximo de biodegradação. Nesta fase a produção de gases é significativa. Na curva de crescimento biológico tem o nome de fase *log* ou de crescimento exponencial e corresponde à fase em que a reprodução celular é mais ativa (as células dividem-se e verifica-se o crescimento exponencial da população), i.e. a fase de maior actividade metabólica.

A *plateau phase* ou fase de estabilização corresponde ao tempo, medido em dias, desde o final da fase de biodegradação até ao final do teste. Na curva de crescimento biológico corresponde à

diminuição da velocidade de reprodução e verifica-se a equivalência entre o número de mortes microbianas e o número de novas células, i.e. a estabilização da população, sendo as possíveis causas o esgotamento de nutrientes, a acumulação de resíduos e mudanças de pH prejudiciais às células.

Em alguns casos, e para algumas populações, verifica-se a fase de morte celular em que o número de mortes excede o número de novas células, resultando no declínio da população.

O processo de biodegradação de um substrato pode ocorrer por duas vias: aeróbia ou anaeróbia, de acordo com a existência ou ausência de oxigênio, respetivamente.

A biodegradação por via anaeróbia corresponde ao conjunto das seguintes fases: hidrólise das partículas, acidogénese, acetogénese e metanogénese; em que se verifica a redução da complexidade da estrutura química dos polímeros (proteínas, lípidos e hidratos de carbono) em monómeros (aminoácidos, ácidos gordos e açúcares), com produção de CH₄ e CO₂ (Obayashi *et al.*, 1985).

A biodegradação por via aeróbia corresponde à oxidação de um composto orgânico, por um conjunto de microorganismos que utiliza essa matéria orgânica como fonte de nutrientes (carbono, energia) e elementos essenciais para o crescimento (assimilação) e reprodução (produção de nova biomassa celular). Na tabela 2.1-1 apresentam-se as reações celulares associadas aos processos de metabolismo da biodegradação aeróbia da matéria orgânica. Este processo resulta na produção de CO₂, H₂O, resíduos não biodegradáveis e novas células (Oliveira, 1982; Blackburn, 2005).

Tabela 2.1-1 Reações celulares no processo de metabolismo aeróbio. (Fonte: Oliveira, 1982)

Processo do metabolismo	Reações celulares
Oxidação da matéria orgânica	$Matéria\ orgânica + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Energia + Resíduo\ solúvel\ não\ biodegradável$
Síntese do material celular	$Matéria\ orgânica + NH_3 + O_2 \rightarrow Novas\ células + CO_2 + H_2O$
Auto-oxidação ou respiração endógena	$Células + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + NH_3 + Resíduo\ celular\ não\ biodegradável$

Num processo de biodegradação aeróbia completa (mineralização) as substâncias orgânicas são convertidas nos produtos acima referidos, verificando-se o consumo de oxigênio, correspondendo ao caso em que todo o carbono presente no material é convertido em produtos gasosos e sais (Pagga, 1999; Blackburn, 2005; Arshad *et al.*, 2011). Num processo de degradação parcial (degradação primária) pode existir formação de produtos estáveis (catabolitos) ou temporários (metabolitos) (Pagga, 1999).

No presente trabalho, quando se refere a biodegradação, consideram-se condições na presença de oxigênio, i.e. biodegradação aeróbia.

2.1.2 Fatores que influenciam o processo de biodegradação

Os fatores que afectam a biodegradação incluem, de acordo com Pitter, 1976, citado por Epifâneo, 2007, fatores:

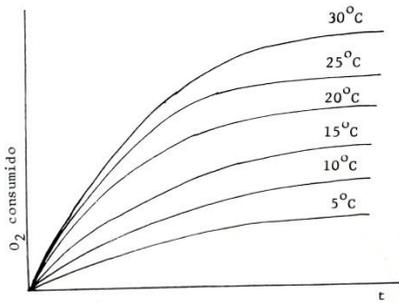
- físico-químicos: temperatura, solubilidade, grau de dispersão do composto no meio, pH, oxigénio dissolvido;
- biológicos: modo e tempo de adaptação da cultura microbiana, toxicidade ao composto, efeito de outras substâncias;
- químicos: tamanho das moléculas, comprimento da cadeia molecular, razões elementares.

A eficiência do processo de biodegradação está dependente das condições do meio em que ocorre o processo, incluindo as características do material a degradar. Na figura 2.1-3 apresentam-se alguns parâmetros no processo de biodegradação, bem como a sua influência no consumo de oxigénio (medida da eficiência do processo).

O processo de biodegradação é condicionado pelas propriedades químicas e físicas dos materiais. As condições de superfície (área superficial, propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas), as estruturas de primeira ordem (estrutura química, peso molecular e distribuição de peso molecular) e as estruturas de outras ordens (temperatura de fusão, módulo de elasticidade, estrutura cristalina) de polímeros desempenham papéis importantes nos processos de biodegradação (Tokiwa *et al.*, 2009).

Materiais com uma relação elevada de área superficial x volume (p.e. materiais em pó) têm demonstrado taxas mais elevadas de biodegradação comparativamente com outros materiais, o que pode resultar numa sobrestimação dos valores; outras propriedades relativas à superfície do material (p.e. a rugosidade) têm também influência nos resultados da avaliação deste parâmetro. Acresce ainda a variação dos valores de biodegradabilidade relativa à forma e tamanho do material, bem como às condições de teste (Harrison, 2018).

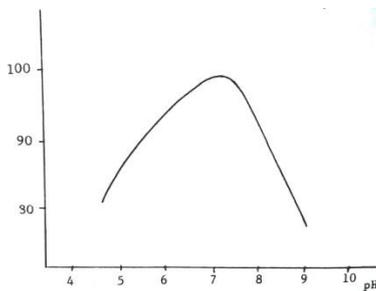
A: Temperatura



A temperatura afecta as reações químicas que ocorrem no meio intracelular. De acordo com as faixas de temperatura onde ocorrem, os microorganismos classificam-se em: psicrófilos (0 e 20 °C), mesófilos (20 e 45 °C) ou termófilos (45 e 75 °C).

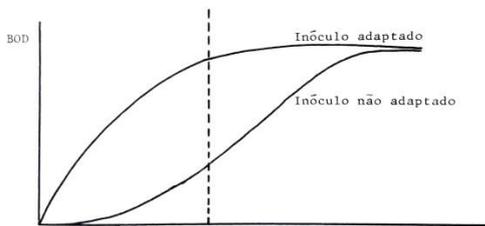
As culturas mistas têm actividade óptima a valores de temperatura entre 20 e 30 °C.

B: pH



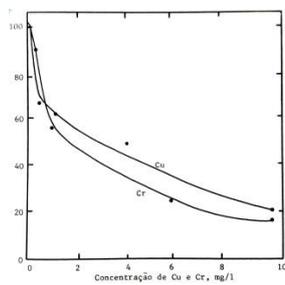
O pH influencia a troca de substâncias químicas através das membrana celulares e a actividade enzimática; durante o metabolismo observam-se flutuações no pH do meio. As reações bioquímicas são extremamente sensíveis a pequenas mudanças no pH. A maioria dos microorganismos decompositores tem actividade óptima a valores de pH entre 6,5 e 8,5.

C: Adaptação da população microbiana



Os substratos com determinadas substâncias (às quais os microorganismos não estão adaptados) traduzem um comportamento da curva de consumo de oxigénio diferente, i.e. inclui um tempo de adaptação à degradação, podendo subestimar os valores de biodegradabilidade em ensaios de duração onde este período não é contemplado.

D: Metais



O material a degradar e o meio de cultura não deverão apresentar substâncias inibidoras da actividade microbiológica. Entre estas, a presença e concentração de metais pesados crómio (Cr) e cobre (Cu) é proporcional à inibição da actividade microbiológica.

Figura 2.1-3 Parâmetros que influenciam a biodegradação aeróbia. (Adaptado de: Oliveira, 1982; Tortora *et al.*, 2017; Ferro, 2013)

2.1.3 Compostagem e biodegradabilidade

Desde o início do século XX que o processo natural de biodegradação tem sido industrializado em instalações de tratamento biológico, onde os processos naturais ocorrem sob condições otimizadas. Além do tratamento de águas residuais, tem sido aplicado em infra-estruturas de tratamento de resíduos sólidos, como digestores anaeróbios ou instalações de compostagem (Pagga, 1999).

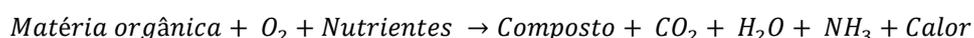
O tratamento dos resíduos sólidos em instalações controladas de compostagem ou em digestores anaeróbios é um método viável para o tratamento e reciclagem de resíduos orgânicos (Pagga *et al.*, 1996). Os resíduos, para que possam ser introduzidos nestes fluxos de tratamento, são avaliados de forma a garantir que não produzem efeitos negativos no processo de tratamento biológico (Pagga *et al.*, 1996).

Um pré-requisito para a certificação de um material como compostável, é o estudo e confirmação da sua biodegradabilidade, bem como da qualidade do composto produzido (Pagga *et al.*, 1996).

A compostagem corresponde a um processo de decomposição biológica da fração orgânica de resíduos, sob condições controladas (diferenciando-se do processo de putrefação), de forma a garantir as condições ótimas e necessárias ao processo. A compostagem está sujeita ao controlo de diferentes parâmetros como: a população microbiana, temperatura, pH, humidade, arejamento, nutrientes e granulometria – fatores que influenciam ou afetam o metabolismo dos microorganismos decompositores da matéria orgânica (Baptista, 2009; Oliveira, 1982).

Este método de tratamento de resíduos possibilita a transformação dos resíduos em material estável, capaz de ser manuseado e armazenado sem risco para a saúde e aplicado no solo sem risco para o ambiente (Haug, 1993; Tchobanoglous *et al.*, 2002). A compostagem de RSU resulta na redução de volume até 50%, consome aproximadamente 50 % da matéria orgânica (em peso seco) e liberta como produtos maioritariamente água e CO₂ (Tchobanoglous *et al.*, 2002).

O processo pode ser classificado como aeróbio ou anaeróbio, usualmente quando se refere a este termo considera-se a decomposição aeróbia da matéria (Tchobanoglous *et al.*, 2002). Desta forma, a decomposição de resíduos em condições de compostagem pode ser descrita pela seguinte equação (Martinho, Gonçalves e Silveira, 2011):



O processo de compostagem apresenta uma vantagem de elevada importância prática e económica – a presença diversificada e natural de microorganismos nos resíduos (RSU e verdes de jardim), pois elimina a necessidade de inoculação para o processo (Tchobanoglous *et al.*, 2002).

A população microbiana é composta maioritariamente por bactérias e fungos. As bactérias são as mais significativas no arranque do processo, pois processam rapidamente os nutrientes rapidamente disponíveis (hidratos de carbono, açúcares, proteínas). Os fungos têm maior expressão nas fases finais, em que competem mais facilmente (humidade e necessidades de azoto inferiores) (U.S. EPA, s.d.).

Os macroorganismos (p.e. nemátodes e espécies de anelídeos e larvas, aranhas) fornecem diversidade biológica e desempenham um papel importante na criação de áreas para a atividade microbiana (degradação dos materiais pelos processos de locomoção ou metabolismo) (U.S. EPA, s.d.).

Durante o processo é possível distinguir quatro fases (mesofílica, termofílica, arrefecimento e maturação), que relacionam o padrão de temperaturas com a sucessão de populações microbianas dominantes (populações mesofílica (I e II) na gama de temperaturas entre 25 a 45 °C, ou termofílica na gama de temperaturas 45 a 70 °C) e, conseqüentemente, com o processo de biodegradação.

Apresenta-se na figura. 2.1-4 a variação, da temperatura e do pH, ao longo do tempo, no processo de compostagem (Martinho, 2011; U.S EPA, s.d.).

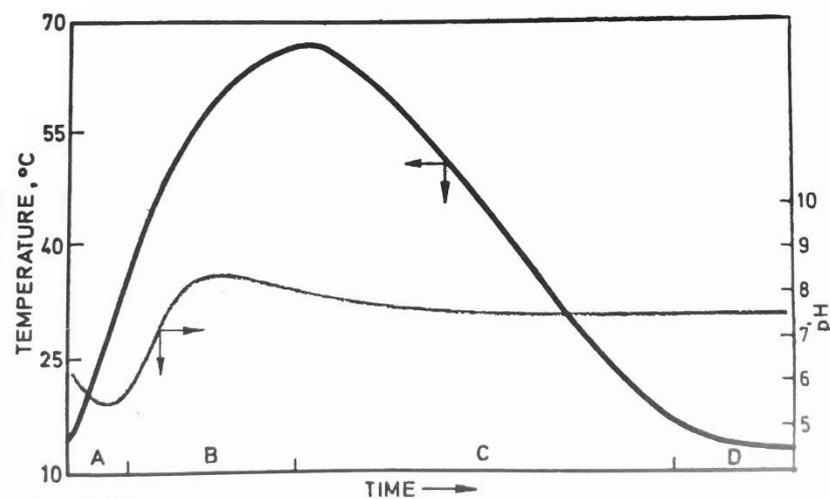


Figura 2.1-4: Variação típica de temperatura e pH, ao longo do tempo, no processo de compostagem. (Fonte: U.S.EPA (s.d))

A temperatura ideal para o aumento da eficiência do processo (i.e. redução do tempo e otimização do crescimento dos microorganismos) depende da composição do material a compostar e varia entre os 50 e 60 °C para os RSU (Baptista, 2009). Temperaturas superiores podem limitar o nível de biodegradação, pela morte de determinadas espécies de microorganismos (Castro-Aguirre *et al.*, 2017).

No processo de compostagem é possível ter uma gama ampla de valores de pH do material de entrada (pH entre 3 e 11). Durante o processo é libertado CO_2 e NH_3 pelo que este apresenta elevado poder tampão (Haug, 1993). Os valores óptimos de pH encontram-se próximos de valores neutros, entre 5,5 e 8 (Baptista, 2009). Valores superiores podem causar inibição da atividade microbiana, enquanto valores inferiores podem estar na origem da perda de azoto sob a forma de NH_3 e associados a problemas de odor (Castro-Aguirre *et al.*, 2017).

O revolvimento e arejamento atuam como operações de manutenção de temperatura, mas também do teor de humidade, disponibilidade de oxigénio e granulometria.

Na matriz de compostagem é necessário garantir um equilíbrio entre a quantidade de água e os níveis apropriados de oxigênio, a humidade deve ser em quantidade que permita a decomposição da matéria orgânica, a difusão do oxigênio e a manutenção da temperatura (Batista, 2009).

A água não deve ser limitante, visto ser o meio de distribuição de nutrientes, o que influencia a atividade metabólica dos microorganismos para valores inferiores a 12% e grande parte da atividade biológica cessa (Tchobanoglous *et al.*, 2002). Em excesso verifica-se a redução de transferência de oxigênio por difusão, podendo conduzir ao estabelecimento de condições anaeróbias e, no limite, em meio aquoso seria necessário garantir constante agitação (Castro-Aguirre *et al.*, 2017; Haug, 1993).

Durante o processo, o teor de humidade deve ser mantido a valores iguais ou superiores a 45 a 50 % (Tchobanoglous *et al.*, 2002). O teor ótimo para a compostagem de RSU encontra-se no intervalo de 50 a 65% (Baptista, 2009; Castro-Aguirre *et al.*, 2017) e no fim do processo o composto deverá apresentar valores entre 25 e 35% de humidade, de forma a facilitar o manuseamento e desempenho dos equipamentos (Batista, 2009).

O arejamento fornece oxigênio necessário ao metabolismo aeróbio (manutenção da concentração superior a 5 a 10%), controlando a temperatura (saída natural e/ou forçada da massa de ar aquecida) e a humidade (secagem do material). O mesmo deve ser gerido de forma a potenciar o processo de biodegradação (Haug, 1993). Níveis reduzidos de arejamento implicam baixos valores de oxigênio disponível para a manutenção das condições aeróbias enquanto níveis elevados traduzem-se na secagem excessiva do material. Em ambos os cenários têm fraca regulação térmica.

Dos nutrientes, macronutrientes (carbono, azoto, fósforo e potássio) e micronutrientes (principalmente o enxofre, cálcio, magnésio e sódio) necessários aos microorganismos, o azoto (necessário ao suporte da síntese celular, é um constituinte importante do protoplasma, proteínas e aminoácidos, indispensável ao crescimento e reprodução) é geralmente limitante (Baptista, 2009).

Os nutrientes têm de se encontrar numa forma disponível para a assimilação por parte dos microorganismos (Tchobanoglous *et al.*, 2002). A razão (partes disponíveis) carbono/azoto (C/N) ótima encontra-se entre os valores 25 e 35. Valores superiores implicam que o azoto disponível é limitante para o crescimento dos microorganismos, enquanto valores inferiores refletem a perda de azoto por conversão do azoto em excesso em amoníaco (NH₃) que se pode traduzir na perda de azoto por volatilização ou em toxicidade microbiológica (Baptista, 2009; Castro-Aguirre *et al.*, 2017).

É possível fazer a correção de C/N indesejáveis, através da adição de resíduos com elevado teor em azoto (por exemplo, aparas de relva, vegetação verde, resíduos alimentares, lamas de águas residuais ou fertilizantes químicos comerciais) ou com elevado teor em carbono (palha, folhagem seca, papel). Materiais de madeira são ricos em carbono, mas este encontra-se pouco disponível para os microorganismos (Tchobanoglous *et al.*, 2002).

A granulometria do material define a área superficial disponível para ação dos microorganismos, quanto menor for o seu valor, maior será a taxa de degradação, mas, por outro lado, a compactação do material influencia negativamente as trocas gasosas (Baptista, 2009; Castro-Aguirre *et al.*, 2017).

Sempre que necessário são adicionados elementos estruturantes (palha e lascas/estilha de madeira) de forma a garantir a porosidade do material. O valor óptimo varia de acordo com a natureza física do material (Tchobanoglous *et al.*, 2002).

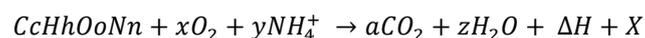
A compostabilidade é a capacidade de um material ser biodegradado num processo de compostagem. Os materiais certificados como compostáveis não deverão conter substâncias comprovadas ou suspeitas de serem perigosas (ou de se tornarem perigosas durante o processo de tratamento biológico) que se acumulem no ambiente (Pagga, 1999).

Para esta certificação existem métodos específicos de quantificação do nível de biodegradação e de avaliação da qualidade do composto produzido (Pagga *et al.*, 1996). Desta forma, a avaliação inclui, numa primeira fase, a caracterização do material (identificação e análise das substâncias orgânicas e aditivos ou contaminantes) e a determinação e avaliação dos seguintes parâmetros (Pagga, 1999; EN 13432:2000):

- Biodegradabilidade;
- Desintegração durante o tratamento biológico;
- Efeitos no processo de tratamento biológico;
- Qualidade do composto resultante.

A pré-condição de maior importância para a compostagem de qualquer material é a certificação da sua biodegradabilidade (Pagga, 1999).

Como já foi referido, a biodegradação da matéria orgânica (C_cH_hO_oN_n) pode ser representada pela seguinte equação (ignorando os coeficientes estequiométricos que dependem do tipo de substrato) (Veeken *et al.*, 2003):



Onde, ΔH é a produção de calor (kJ) e X representa a biomassa. A equação demonstra que a taxa de degradação (ou estabilidade do composto) da matéria orgânica pode ser determinada directamente pela taxa de consumo de oxigénio (OUR), taxa de produção de dióxido de carbono ou taxa de produção de calor. A estabilidade aumenta ao longo do tempo enquanto os parâmetros acima descritos diminuem (Veeken *et al.*, 2003).

A avaliação da biodegradabilidade, em condições laboratoriais, permite obter uma previsão segura da biodegradabilidade dos produtos, substâncias, águas residuais e resíduos sólidos, no ambiente (Pagga, 1997). Os testes são condição necessária para o registo de novas substâncias e produtos, para apresentação de dados nas fichas informativas dos materiais, para determinação das classes (de acordo com a contaminação) a que pertencem, para avaliação dos riscos ecológicos das substâncias ou, ainda, a avaliação da compostabilidade dos materiais (Pagga, 1999).

2.1.4 Metodologias de avaliação da biodegradabilidade

Os métodos laboratoriais, baseados em testes de determinação/avaliação da biodegradabilidade, permitem uma previsão do comportamento (extensão da oxidação bioquímica dos compostos orgânicos) das substâncias (produtos ou resíduos gerados dos processos produtivos) no ambiente ou em instalações de tratamento de resíduos (valorização) no ambiente de deposição (Pagga, 1999)

Existem diversos métodos para a avaliação da biodegradabilidade: avaliação da biodegradabilidade primária; biodegradabilidade inerente e os testes de simulação (simulam as condições reais encontradas nos processos de tratamento) (Pagga, 1997), baseados em diferentes parâmetros e testes que permitem descrever a estabilidade/atividade microbiológica (Binner *et al.*,2012).

A variedade de métodos expressa, também, a diversidade de mecanismos metabólicos existentes no ambiente natural, i.e. os diferentes processos de biodegradação, entre os quais os sistemas estáticos e dinâmicos, em ambientes anaeróbios, aeróbios, marinhos ou límnicos e meios líquido ou sólido (Eubeler *et al.*, 2009; Binner *et al.*,2012).

Na literatura encontram-se diversos levantamentos dos métodos normalizados para a avaliação da biodegradabilidade (Pagga, 1999; Eubeler *et al.*, 2009). Apresentam-se os principais métodos de avaliação, em meio aquoso e de compostagem.

Na tabela 2.1-2 apresenta-se um resumo das condições padrão dos testes aeróbios, estáticos e em meio aquoso.

Tabela 2.1-2: Condições padrão dos ensaios de biodegradabilidade (condições aeróbias, tipo batch, meio aquoso). (Adaptado de: Pagga, 1997; Pagga, 1999)

Condições de ensaio	Agitação, arejamento e temperatura de incubação (20–25°C) mantidos constantes;
Meio de teste	Constituição das misturas de teste: <ul style="list-style-type: none">• Material de teste (única fonte de carbono e energia);• Meio de teste inorgânico (capacidade tampão: mantém pH 7);• Inóculo (cultura mista não adaptada)
Validação do teste	Mínimo de 2 réplicas (material de teste); Requer os seguintes controlos: <ul style="list-style-type: none">• Branco (inóculo);• Material de referência.
Duração de ensaio	Geralmente, 28 dias, mínimo de 3 – 4 amostras por semana, para obtenção de cerca de 15 valores na curva de biodegradação.

As condições físicas e químicas têm como objetivo a normalização dos procedimentos e a otimização do processo pelo favorecimento da atividade microbiana – são especificados valores ou intervalos de valores para parâmetros como pH, temperatura e concentração de nutrientes no meio.

Porém, o inóculo apenas pode ser caracterizado relativamente à sua origem e ao pré-tratamento (adaptado ou não), não pode ser standarizado (Pagga, 1999).

A biodegradação, nestas condições pode ser calculada através da medição de DOC, de CBO ou CO₂; com estes dados é possível elaborar uma curva de degradação, sendo que o nível de biodegradação de um material é dado pelo valor médio da fase *plateau* (Pagga, 1997).

Na tabela 2.1-3 apresenta-se um resumo das normas existentes para avaliação da biodegradabilidade, por métodos respirométricos tipo *batch*, aeróbios em meio sólido e em meio aquoso (de acordo com as condições normalizadas para os testes *batch*).

Tabela 2.1-3: Normas para avaliação da biodegradabilidade, por métodos respirométricos estáticos, aeróbios, em meio sólido ou meio aquoso (de acordo com as condições normalizadas para os testes batch). (Adaptado de: Pagga, 1997)

	Nome	Referências normativas	Princípio
Meio aquoso (nas condições normalizadas referidas na tabela 2.1-2)	DOC Die-away test	ISO 7827 OECD 301 A	Medição da remoção de carbono orgânico dissolvido (DOC); avaliação dos resultados do teste por comparação das concentrações de carbono orgânico dissolvido inicial e final.
	Modified OECD screening test	ISO 7827 OECD 301 F	Utilização de um inóculo com baixa concentração de bactérias.
	CO ₂ evolution test	ISO 9439 OECD 301 B	Medição do CO ₂ biologicamente produzido; avaliação dos resultados do teste pela relação com o valor teórico (ThCO ₂).
		ISO 14852	Para polímeros; possibilidade de utilização de um meio com superior capacidade tampão, incubação a temperaturas mais elevadas e maior duração de ensaio.
	Respirometric test	ISO 9408 OECD 301 F	Medição da CBO em sistema fechado; avaliação dos resultados do teste pela relação com o valor teórico (ThOD).
		OECD 301 C	MITI-test I: Utilização no Japão; inóculo específico e requer análises específicas.
		OECD 302 C	MITI-test II: Utilização no Japão; concentração de inóculo optimizadas ao potencial de biodegradação.
Closed bottle test	ISO 10707 OECD 301 D	Para polímeros; possibilidade de utilização de um meio com superior capacidade tampão, incubação a temperaturas mais elevadas e maior duração de ensaio.	
Zahn – Wellens test	ISO 9888 OECD 302 B	Medição da CBO em sistema fechado; baixa concentração de inóculo; avaliação dos resultados do teste pela relação com o valor teórico (ThOD). Elevada concentração de material teste e lamas activadas. Medição da remoção de carbono orgânico dissolvido; avaliação dos resultados do teste por comparação das concentrações de carbono orgânico dissolvido inicial e final. Dificuldade em diferenciar biodegradação de degradação abiótica.	
Meio sólido	Biodegradability in soil	ISO 304	Sistema fechado, solo com função estrutural e de inóculo. Adição de substâncias com assinatura radioactiva para determinação do ¹⁴ CO ₂ . Período de incubação de 64 dias.
	Aerobic composting test	ISO 14855	Para polímeros; determinação da biodegradabilidade última num processo optimizado que simula as condições de um processo de compostagem intensiva. Duração do ensaio de 45 dias. Medição contínua do CO ₂ produzido.

As normas da OECD 301 (A – F) permitem avaliar se uma substância é rapidamente biodegradável, i.e. se atinge um determinado grau de degradação em 10 dias, em testes apropriados (70% de

remoção de carbono orgânico dissolvido DOC; ou 60 % de CBO ou CO₂, do valor teórico de oxigênio ou carbono) (Pagga, 1999).

Para a determinação da biodegradabilidade inerente em testes em que seja possível atingir a biodegradabilidade última, são propostas as normas OECD 302 (A – C) (Pagga, 1999; Eubeler *et al.*, 2009).

Uma substância com biodegradabilidade inerente não é persistente e é expectável assumir que irá desaparecer a médio ou longo prazo, em instalações de tratamento orgânico ou no ambiente (Pagga, 1999).

No que respeita aos valores obtidos pelos testes modificados para polímeros, são requeridos valores limite de biodegradação de 60% para o material de referência e de 90% para o material teste.

Para a determinação da degradação aeróbia completa (mineralização), i.e. na avaliação da biodegradabilidade última (utilização completa do material de teste pelos organismos que resulta na produção de CO₂, água, sais minerais e novos constituintes celulares microbiológicos – biomassa) dos materiais de teste; são utilizados parâmetros de medida como o carbono orgânico dissolvido – DOC, carência bioquímica de oxigênio – CBO, ou a produção de CO₂ (Pagga, 1999).

A medição do DOC é realizada por comparação da concentração de carbono orgânico dissolvido inicial com a final, enquanto no caso da medição de CBO e/ou CO₂ os valores obtidos são acumulados e o valor final é calculado como uma percentagem do respetivo valor teórico (ThOD – *Theoretical oxygen demand* ou ThCO₂ – *Theoretical carbon dioxide*) determinado pela fórmula química do material (Pagga, 1999).

No caso de polímeros com reduzida solubilidade e em todos os testes em meio sólido, o DOC não pode ser determinado pelo que são utilizados os outros parâmetros (Pagga, 1999). A redução de DOC (concentração) em meios aquosos pode ser causada por processos abióticos (adsorção ou, no caso de moléculas pequenas, dispersão no ar).

Os parâmetros relativos ao consumo de oxigênio – CBO, ou produção de dióxido de carbono – CO₂, podem ser determinados para substâncias com elevada ou reduzida solubilidade em água e fornecem informação clara e inequívoca do processo de biodegradação (Pagga, 1999; Pagga *et al.*, 1996).

Os métodos *respirometric test* e *CO₂-evolution test* sofreram modificações e melhoramentos para serem aplicados a polímeros (por exemplo, suspensão de composto como inóculo, meio inorgânico com maior capacidade tampão e mais nutrientes, extensão da duração do teste e da gama de temperatura) (Pagga *et al.*, 1996).

A ISO 14851 especifica um método de determinação da CBO num respirómetro fechado, na figura 2.1-5 apresenta-se um esquema representativo do princípio do método. A mistura de material de teste, meio inorgânico e inóculo é colocada num frasco de teste – sistema fechado, em agitação; o CO₂ libertado no processo é absorvido pela unidade de absorção que se encontra no espaço

atmosférico do reator e o oxigénio consumido é determinado pela medição do oxigénio necessário para manter um volume de gás (no interior do reator) constante, ou pela medição da variação do volume ou pressão (Pagga et al., 2001).

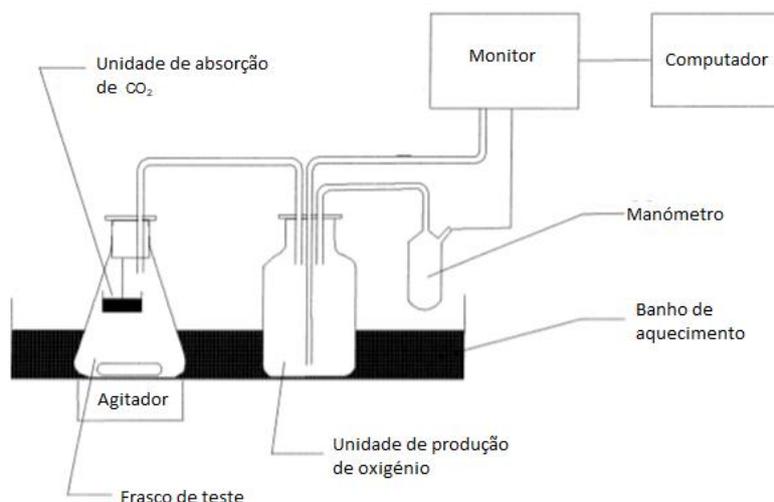


Figura 2.1-5: Princípio de um respirómetro fechado. (Adaptado de: Pagga et al., 2001)

O teste definido em ISO 14852 é baseado na determinação do CO₂ envolvido, na figura 2.1-6 apresenta-se um esquema representativo do princípio do método. A mistura de materiais e reagentes é igual à definida em ISO 14851 sendo que também se encontra em agitação, neste caso existe arejamento (com ar livre de dióxido de carbono). Nos gases de saída encontra-se o CO₂ resultante da biodegradação que pode ser determinado através de: absorção do CO₂ numa solução de hidróxido de sódio e determinação do carbono inorgânico dissolvido; absorção do CO₂ em solução de hidróxido de bário seguida de titulação, cromatografia gasosa ou deteção contínua por infravermelhos (Pagga et al., 2001).

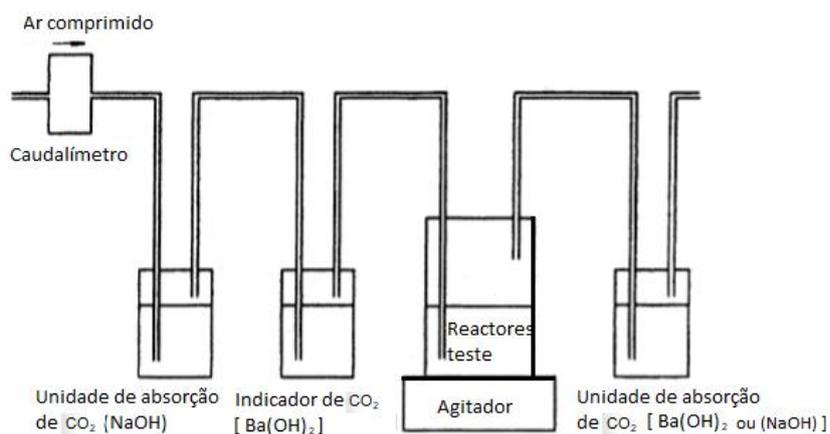


Figura 2.1-6: Princípio do método CO₂ evolution test. (Adaptado de: Pagga et al., 2001)

Os testes em fase líquida não representam as condições reais do ambiente de compostagem (fixação dos microrganismos ao substrato, temperaturas elevadas), fundamentais à eficiência do processo de biodegradação nas instalações de tratamento biológico, pelo que a realização de um teste controlado em laboratório em condições de compostagem é imprescindível (Pagga et al., 1996).

O último método descrito, representado na figura 2.1-7, no seguimento da avaliação da biodegradabilidade de polímeros, é elaborado em ISO 14855-1:2005 e corresponde à determinação do CO₂ produzido em meio sólido (composto). Este método tem como base a simulação de um processo de compostagem intensivo, onde se efetua a medição contínua (infravermelhos) ou descontínua (absorção em solução alcalina), do dióxido de carbono biogénico.

Para a determinação da biodegradabilidade do material de teste são realizados três conjuntos amostrais, com humidades corrigidas (50 – 55 %) e colocadas em reatores estáticos, por um período mínimo de 45 dias e máximo de 6 meses:

- reatores apenas com inóculo – composto maturado proveniente de uma estação de compostagem de RSU, cuja contribuição para a produção de CO₂ deverá ser descontada nos outros conjuntos amostrais;
- mistura de inóculo e material de referência/padrão – permite estabelecer o comportamento padrão do inóculo e o despiste de substâncias tóxicas presentes no material de estudo;
- mistura de material teste com inóculo.

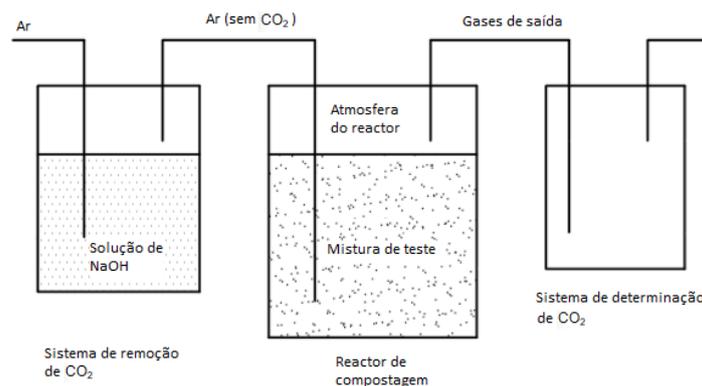


Figura 2.1-7: Princípio do método de determinação de CO₂ num processo de simulação de compostagem. (Adaptado de: ISO 14855-1:2005)

Este teste ocorre em condições otimizadas e adaptadas a um processo de compostagem. Ainda assim não é considerado um teste de simulação. O objetivo é demonstrar a biodegradação completa de um material e diferenciar este valor da degradação abiótica – a utilização do parâmetro CO₂, permite quantificar e restringir a degradação a fatores bióticos, pois assume-se que o CO₂ é biogénico (Pagga, 1999).

A degradação do material de teste pode não ser completa durante o período de tratamento – compostagem – assumindo que esta irá ocorrer naturalmente, após aplicação do composto no solo (Pagga, 1999).

No caso dos métodos descritos, o grau de biodegradação, em percentagem, é calculado pela comparação do valor acumulado obtido experimentalmente, CBO ou CO₂, com o valor máximo teórico

de consumo de oxigénio – ThOD, ou de produção de dióxido de carbono – ThCO₂ (Pagga et al., 2001).

As medições experimentais são representadas graficamente em relação ao tempo, como uma curva de degradação (figura 2.1-8), observando-se as três fases: de adaptação do inóculo à substância; de conversão do material – os processos de degradação significativos ocorrem; e a fase em que a degradação é completa verificando-se a estabilização de actividade (ISO 14855-2:2005; Pagga, 1999).

A biodegradabilidade, em percentagem, corresponde ao valor médio verificado na fase *plateau*, se se verifica um aumento de biodegradação em todo o período de teste, deverá ser considerado o maior valor verificado na fase *plateau* ou o valor medido no último dia do ensaio (ISO 14855-2:2005; Pagga, 1999).

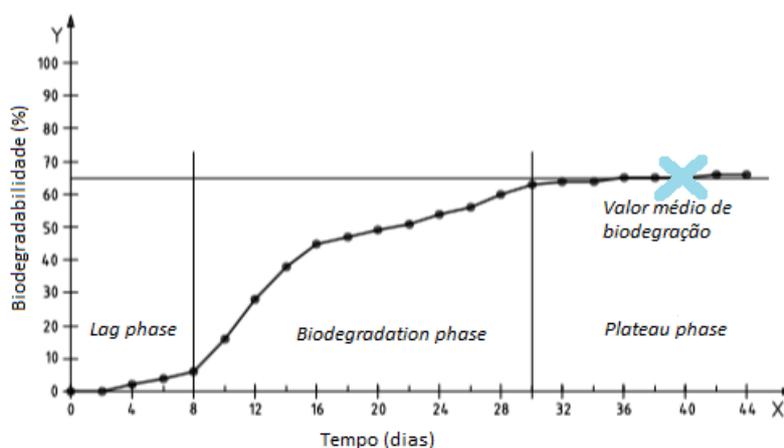


Figura 2.1-8: Curva de biodegradação. (Adaptado de: ISO 14855-1:2005)

Os resultados laboratoriais, geralmente, apresentam graus de degradação inferiores às medições realizadas no ambiente natural (Pagga, 1999), devido às limitações próprias da escala laboratorial e dos métodos.

Estes testes, baseados na medição de CBO e CO₂ têm a desvantagem de não incluírem a avaliação da porção de carbono orgânico da substância de teste que é utilizada pelos microorganismos para sintetizar nova biomassa, ou seja, que não sofre oxidação bioquímica e por isso não é contabilizada. Esta porção deverá ser estimada e tida em consideração quando se analisam os valores finais de biodegradação (Pagga, 1999).

No presente estudo, avalia-se a relação entre dois métodos respirométricos diferentes, tendo como base as diferenças entre as seguintes condições: existência de arejamento (método dinâmico – se existe arejamento da biomassa; e método estático – ausência de arejamento, sistema fechado) e meio de ensaio (sólido ou líquido).

Quando se avaliam os resultados dos testes laboratoriais é necessário ter uma perspectiva crítica e considerar que as condições, ainda que otimizadas, não refletem a realidade dos ambientes naturais

(p.e. são utilizadas concentrações mais elevadas de amostra e inferiores de inóculo, a duração de determinados ensaios é inferior ao tempo disponível, pelos microorganismos, em ambiente natural, para a degradação da substância) (Pagga, 1999; Harrison *et al.*, 2018).

Os principais testes que avaliam a degradação dos polímeros sob condições aeróbia em meio aquoso são ISO 14851 e a ISO 14852 – estas têm um potencial de degradação inferior comparadas com a ISO 14855, visto que muitos microorganismos não têm as condições óptimas de crescimento em meio aquoso.

Ou seja, o meio líquido difere substancialmente do sistema piloto de compostagem, devido às condições com elevadas concentrações de sólidos; neste último as partículas sólidas promovem a fixação dos microorganismos à sua superfície (p.e. fungos e as actinomicetas são mais activas sob condições de compostagem e podem ter um papel predominante na degradação dos polímeros), por outro lado, a predominância das regiões anaeróbias em meio sólido traduz a elevada eficiência do arejamento em meio líquido (Van Der Zee, *et al.*, 1997). Ainda assim, requerem menos recursos e podem ser utilizados para efetuar um balanço de carbono, fornecendo uma informação básica da biodegradação (Pagga, 1999).

Considerando sistemas dinâmicos, algumas diferenças entre ensaios em meio sólido e líquido traduzem-se nas diferentes condições de ensaio (físicas e químicas) como o tipo de inóculo e a sua concentração no meio de incubação; o pH em meio líquido é mantido a valores de 7,0 enquanto no sistema de compostagem existe a flutuação normal. A temperatura em meio sólido, de simulação das condições de compostagem, é mantida a valores próximos de 58°C, por outro lado, em meio líquido os ensaios decorrem a temperaturas entre os 20 e 30°C (Van Der Zee, *et al.*, 1997).

Acresce, ainda, que em meio líquido o material de teste é a única fonte de carbono e energia para a biodegradação, enquanto no sistema de compostagem existem diversas substância orgânicas presentes no composto que podem servir de co-substrato para processos metabólicos mais complexos (Van Der Zee, *et al.*, 1997).

Scaglia (2000) afirma que o método proposto por Adani (1993) – índice de respiração dinâmica determinado pela diferença das concentrações de O₂, medidas nos gases de entrada e nos gases de saída (após passagem pela biomassa), baseado num método respirométrico dinâmico - reflete efetivamente o processo aeróbio, ao contrário dos dados obtidos pelo método proposto por Iannotti *et al.* (1993) – índice de respiração estático determinado pela medição da variação de concentração de O₂, no espaço atmosférico sobre a amostra sólida, em sistema fechado; salientando que a medição pode ser realizada com recurso a um eléctrodo colocado em contacto com a atmosfera interior do reator, onde verifica a subestimação dos valores reais de consumo de oxigénio.

Um dos fatores limitantes das reações em meio sólido é a transferência de oxigénio pelas camadas de biomassa e na estrutura celular da população microbiana, pelo que a minimização dos limites de difusão de oxigénio é fundamental. Neste contexto, a abordagem dinâmica permite a otimização das reações (Adani *et al.*, 2003). Este autor afirma que uma alternativa que permite a redução da

limitação pela disponibilidade de oxigênio é a utilização de métodos respirométricos em condições estáticas e meio líquido, visto que a agitação favorece a sua transferência.

Os índices de respiração conseguem descrever a tendência da estabilidade biológica nos processos biológicos, demonstrando uma correlação significativa entre índices, sugerindo que os métodos estáticos (em meio sólido e líquido) podem ser utilizados para a descrição da estabilidade biológica em vez dos métodos dinâmicos (em meio sólido), e vice-versa (Adani *et al.*, 2003).

O índice respirométrico obtido em meio líquido parece ser afectado pela fração orgânica dissolvida hidrofílica, produzindo valores de estabilidade biológica que diferem dos valores medidos pelas abordagens em estado sólido. Esta situação deve-se ao fato de o meio aquoso ser responsável pela elevada disponibilização da fração hidrofílica durante as horas iniciais do teste (Adani *et al.*, 2003).

2.2 Materiais têxteis de origem natural

A indústria têxtil é uma das indústrias maiores e mais antigas, o seu desenvolvimento e aumento de produção está relacionado com o aumento da população e com elevados padrões de consumo (Pensupa *et al.*, 2017).

Um têxtil é qualquer produto feito de fibras, incluindo as estruturas têxteis não tecidos, como o feltro (em que as fibras são sobrepostas e cruzadas fisicamente através de um mecanismo adequado de trabalho mecânico, ação química, humidade e calor) (Blackburn, 2005).

A fibra é o elemento básico dos tecidos e outras estruturas têxteis; pode ser natural (de origem mineral (como o carbono e o alumínio), de origem vegetal (como o algodão, linho, cânhamo e o algodão) ou de origem animal (como a seda, lã, pêlo e pele)) ou sintética (*vinyl*, nylon, entre outros) (Lund, 2001; Blackburn, 2005; Pensupa *et al.*, 2017).

As fibras são constituídas por moléculas poliméricas de diferentes arranjos, aleatórios/desorganizados e/ou paralelos/organizados, o que se traduz em regiões amorfas ou cristalinas, mais ou menos suscetíveis à biodegradação, respetivamente (Blackburn, 2005).

Os têxteis são muito susceptíveis ao ataque microbiológico (ao longo dos processos de produção, incluindo a obtenção, transporte e armazenamento) o que se traduz em danos no material e na possível perda da sua utilidade.

Têm sido estudadas substâncias – biocidas – capazes de impedir a degradação biológica destes materiais de forma a garantir a sua qualidade, segurança e bem-estar humano; ainda assim é imprescindível considerar a biodegradabilidade dos materiais numa perspectiva da protecção do ambiente (Gutarowska *et al.*, 2012).

Os têxteis de origem natural são particularmente susceptíveis ao ataque por microorganismos (Gutarowska *et al.*, 2012), as fibras naturais são degradadas por processos bióticos em que os

microorganismos desenvolveram enzimas que atacam as ligações destes polímeros, libertando monómeros que são usados como fontes de carbono para o seu crescimento. Por outro lado, esse desenvolvimento enzimático não se verifica para alguns polímeros sintéticos, persistentes e acumulativos no ambiente (Blackburn, 2005). Estes últimos não são biodegradáveis nem renováveis (ou provenientes de fontes renováveis) (Lund, 2001).

A degradação dos têxteis depende, primeiramente, da sua composição química (Gutarowska *et al.*, 2012), ainda assim a qualidade ambiental dos produtos têxteis não está simplesmente dependente da sua composição (fibras de origem natural são associados, pelos consumidores, a produtos que refletem elevada responsabilidade ambiental) mas, também, de outros critérios: a obtenção, processos e fabrico não deverão constituir fonte de poluição; a origem deverá ser de fontes renováveis; possibilidade de reutilização ou reciclagem; e, deverão ser completamente biodegradáveis (Chen, *et al.*, 2006).

O conceito mais importante de um “material verde” está relacionado com o seu ciclo de vida – LCA (*Life Cycle Assessment* – ferramenta de medição da sustentabilidade ambiental dos produtos) considerando os *inputs* e *outputs* de um determinado produto – esta abordagem potencia conceitos inovadores no desenvolvimento de materiais provenientes de biopolímeros e outros recursos renováveis, a redução do consumo de combustíveis fósseis para produção de energia utilizada nos processos produtivos das fibras, redução do volume de resíduos, compostabilidade no ciclo natural, degradação biológica completa, bem como a redução das emissões de dióxido de carbono (Blackburn, 2005).

Na figura 2.2-1 apresenta-se um ciclo de vida idealizado para uma fibra “verde”.

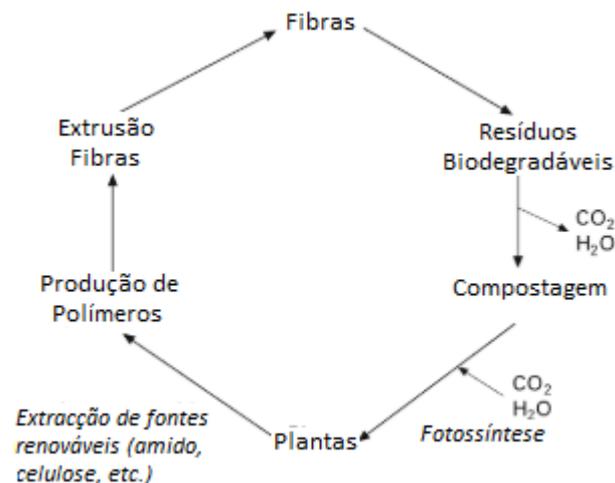


Figura 2.2-1: Ciclo de vida das fibras biodegradáveis e compostáveis. (Adaptado de: Blackburn, 2005)

A incorporação do tratamento biológico da fracção orgânica dos RU, na gestão integrada dos mesmos, acompanhada pelas directivas europeias sobre compostagem de embalagens, tem resultado no crescimento do interesse no desenvolvimento de produtos biodegradáveis na fase de consumo e deposição (Van Der Zee, *et al.*, 1997).

À medida que a sociedade fica mais consciente da qualidade ambiental, existem avanços para a produção e utilização de materiais que não se acumulem no ambiente. Dependendo da fibra, é possível potencializar a degradação biótica (reações bioquímicas geralmente mediadas por bactérias ou fungos) ou abiótica (oxidação química, hidrólise, fotodegradação). (Adatado de: Blackburn, 2005)

Na tabela 2.2-1 apresenta-se um resumo da qualidade ambiental de alguns materiais têxteis com origem em fibras naturais.

Tabela 2.2-1: Resumo da qualidade ambiental dos materiais têxteis. (Adaptado de: Chen *et al.*, 2006)

Têxteis	Ausência de poluição na obtenção, processos e fabrico		Origem em fontes renováveis		Biodegradáveis	Reutilizáveis/ Recicláveis	
Algodão	X	Fertilizantes, herbicidas, pesticidas, pigmentos e químicos de acabamento – poluição do ar, água e solo.	✓	Origem vegetal: plantas de algodão.	✓	✓	Difícil em fase de pós-consumo, devido à presença de pigmentos e outras fibras.
Lã	X	Contaminação por escorrência, químicos utilizados para limpeza, tingimento e acabamento.	✓	Origem animal, principalmente ovelhas.	✓		✓
Couro	X	Produção animal e químicos utilizados no curtume e tingimento.	✓	Origem natural, por vezes desperdício da indústria de carnes.	✓	✓	Facilidade em reutilização.

O algodão pertencente à categoria de fibras naturais de origem vegetal, é composto principalmente por lignocelulose (essencialmente celulose e hemicelulose) que confere rigidez e propriedades hidrofílicas ao material (Pensupa *et al.*, 2017).

O cultivo deste material requer elevados quantitativos de água, pesticidas, fungicidas e fertilizantes; além destes factores salienta-se a utilização de químicos desfolhantes durante a colheita e a extracção (com recurso a uma solução de hidróxido de sódio) da camada resinosa externa de forma a potenciar o processo de tingimento (procedente ao branqueamento do material) (Chen, *et al.*, 2006; Pensupa *et al.*, 2017).

A lã pertence à categoria das fibras naturais de origem animal e apresenta características hidrofílicas, sendo composta por queratina (proteína que influencia as características físicas do produto) apresentando maior potencial de degradação, comparativamente à celulose (Cook, 1984).

Este material também é originário de fontes renováveis, principalmente ovelhas, e apresenta pressões sobre o ambiente, principalmente quando é obtido por métodos intensivos (o pasto intensivo promove a erosão do solo e a ausência ou reduzida gestão dos resíduos sólidos animais pode resultar em contaminação dos solos e dos recursos hídricos) (Chen, *et al.*, 2006). Durante o processo são utilizadas soluções alcalinas para remoção de impurezas e gorduras e outros químicos são utilizados com funções de manutenção de diferentes propriedades (estrutura, resistência à lavagem, tingimento) (Chen, *et al.*, 2006).

O feltro de pêlo de coelho tem como material de origem o pêlo de coelho que sofre processos de ação térmica e mecânica (Cook, 1984) e, ainda, química de forma a deteriorar a queratina.

O couro é obtido das peles de um grupo diversificado de animais e corresponde maioritariamente a sub-produtos da indústria de carne, pelo que é um produto de origem renovável e considerado biodegradável; apesar destes factores apresenta pressões sobre o ambiente no que diz respeito à produção dos animais e gestão dos resíduos, mas também aos processos e operações de transformação (Chen, *et al.*, 2006).

Para a obtenção de couro, a matéria-prima passa por um conjunto complexo de processos e operações que permitem o seu armazenamento e preparação, designado de curtimenta, o processo divide-se em três fases principais, nomeadamente, ribeira e curtume, recurtume e acabamento (Chen, *et al.*, 2006; CTIC, s.d.).

A ribeira corresponde à preparação da matéria para a fase seguinte, inclui processos químicos e mecânicos de re-hidratação e limpeza (remoção do sal utilizado para conservação da pele), remoção de pêlos (solução alcalina que promove a depilação e relaxamento da estrutura fibrosa da pele), abertura da estrutura fibrosa da pele e descarna, i.e. divisão desta em duas camadas: a flor e o crude (CTIC, s.d.).

Segue-se a fase de curtume que tem como finalidade estabilizar a fibra da pele de forma a evitar a sua putrefação, i.e. promove-se a resistência à decomposição biológica e estabilização térmica. Esta fase inclui a operação de desencalagem para redução do pH, seguida do processo de piquelagem favorecendo a penetração do agente de curtume e, ainda, operações de escorrimento e de rebaixamento (de forma a igualizar-se a espessura da pele, i.e. uniformização da camada exterior – flor) (CTIC, s.d.).

O recurtume inclui a neutralização da acidez da pele e tem como objetivo a alteração das características da pele de acordo com as especificações do produto a fabricar. Inclui as operações de tingimento, superficial ou em vazada, e de engorduramento que confere maleabilidade e flexibilidade. Inclui, ainda, fases de escorrimento em repouso, alisamento e da secagem (CTIC, s.d.).

A fase de acabamentos inclui processos de aparação, prensagem e lixagem que utilizam diferentes produtos como ceras, óleos, resina (costumiza alguns parâmetros, designadamente a cor superficial, macieza, textura, brilho).

A etapa de curtume é, geralmente, baseada em soluções à base de crómio - tecnologia *wet-blue*; ou com base na tecnologia alternativa *wet-white*, processo isento de crómio e metais pesados. Entre os agentes de curtimento – sais metálicos, taninos vegetais, taninos sintéticos (aldeídos e oxazolidina) – o crómio é o agente que apresenta maior estabilidade de ligação e térmica. Esta etapa corresponde ao processo com maiores impactes no ambiente. Alguns métodos que permitem a redução do impacto ambiental da indústria de curtumes incluem: tratamento de efluentes, uso eficiente de químicos, novos químicos biodegradáveis para a curtimenta, modernização dos equipamentos para redução das descargas de resíduos sólidos e de efluentes; estas tecnologias permitem, ainda, o melhoramento da qualidade de couro produzido (Chen, *et al.*, 2006).

Ao contrário das emissões resultantes dos processos produtivos que podem ser controlados por métodos técnicos específicos, os produtos comercializados não estão sob o controlo direto da indústria e, por isso, deverão ser adequadamente investigados e caracterizados. Neste sentido faz parte da responsabilidade da indústria conhecer o comportamento ecológico das substâncias que utiliza nos processos ou dos materiais que produz, de forma a evitar a emissão de substâncias prejudiciais ao ambiente (Pagga, 1997).

A poluição relativa aos produtos têxteis advém das diversas fases do processo, desde a fase de pré-consumo, que inclui a produção das fibras (agricultura, criação animal ou síntese química), durante os processos produtivos (acabamentos e tingimentos) até à fase de consumo (manutenção e uso do produto) e pós-consumo (deposição) (Chen, *et al.*, 2006).

A reciclagem de têxteis é um desafio visto que estes são sujeitos a tratamentos químicos durante o processo produtivo, incluindo os aditivos de finalização e tingimento ou impressão (Lund, 2001). Existe uma grande necessidade em considerar os polímeros (fibras) biodegradáveis capazes de serem reciclados por microorganismos (Blackburn, 2005).

3 PLANO EXPERIMENTAL

O plano experimental para o cumprimento dos objetivos da presente dissertação divide-se em três fases.

Numa primeira fase pretende-se a caracterização (física e química) dos materiais de teste (amostras e material de referência) e do inóculo, bem como a preparação dos materiais para os ensaios.

A segunda fase compreende a determinação da biodegradabilidade das amostras com recurso ao sistema piloto de compostagem e divide-se em dois ensaios: o ensaio E1-A, que compreende a validação da norma através da avaliação da biodegradabilidade do inóculo e do material de referência, e o ensaio E1-B, que inclui a determinação da biodegradabilidade das amostras de couro de coelho.

E, a terceira fase, na qual se determina a biodegradabilidade das amostras com recurso ao sistema OxiTop® e que se divide em três ensaios: o ensaio E2-A compreende a determinação da biodegradabilidade do inóculo e material de referência; o E2-B a determinação da biodegradabilidade das amostras de couro de coelho; e o E2-C a determinação da biodegradabilidade das amostras de lã e algodão.

A tabela 3-1 apresenta um esquema do plano experimental, com uma descrição detalhada dos vários ensaios.

Tabela 3-1: Plano Experimental

Fase	Ensaio	Objetivo	Referências normativas	Descrição
Fase1	-	Caracterização física-química dos materiais de teste	Descritas na tabela 4.2-1, de acordo com o método ou parâmetro de determinação	Determinação dos parâmetros físico-químicos dos materiais de teste: ST (H), SV (cinzas), pH, CE, granulometria, análise elementar, metais pesados
Fase 2	E1-A	Validação da norma ISO 14855-1:2005; determinação da biodegradabilidade do inóculo (i) e material de referência (ii)	ISO 14855-1:2005	Medição do CO ₂ produzido pelas misturas: 3 reactores – inóculo; 3 reactores – inóculo + amido. Duração: 21,5 dias Revolvimento, em média, em intervalos de 4 dias Redução do caudal variável, de acordo com os valores de CO ₂
	E1-B	Determinação da biodegradabilidade das amostras de couro de coelho (PCBC, PCTC, PCTA)		Medição do CO ₂ produzido pelas misturas: 4 reactores – inóculo + PCBC; 3 reactores – inóculo + PCTC; 4 reactores – inóculo + PCTA. Duração: 18,75 dias Revolvimento, em média, em intervalos de 4 dias Redução do caudal variável, de acordo com os valores de CO ₂
Fase 3	E2-A	Determinação da biodegradabilidade do inóculo e material de referência	EN 16087-1:2011	Medição indirecta do consumo de O ₂ 3 reactores – inóculo (0,1g) 8 reactores – inóculo (0,1g) + amido (0,2g) Duração: 12 dias
	E2-B	Determinação da biodegradabilidade das amostras de couro de coelho (PCBC, PCTC, PCTA)		Medição indirecta do consumo de O ₂ 4 reactores – inóculo + PCBC(0,5g); 6 reactores – inóculo + PCTC(0,5g); 14 reactores – inóculo + PCTA(0,5g). Duração: 10 dias
	E2-C	Determinação da biodegradabilidade das amostras de lã (LA1, LA2) e algodão (ALG1, ALG2)		Medição indirecta do consumo de O ₂ . 4 reactores – inóculo + LA1(0,5g); 5 reactores – inóculo + LA2(0,5g); 6 reactores – inóculo + ALG1(0,5g); 4 reactores – inóculo + ALG2(0,5g). Duração: 7 dias

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais em estudo

Para o presente estudo foram considerados os seguintes materiais: composto, material de referência e amostras.

O composto maturado serve de inóculo, i.e. tem como objectivo ceder uma população diversificada de microorganismos à reacção e, no caso dos reactores de compostagem, tem ainda a função de substrato.

O composto utilizado é o Nutrimais, comercializado pela LIPOR – corretivo agrícola orgânico de alta qualidade – derivado da recolha seletiva de produtos hortofrutícolas; restos de alimentos selecionados em restaurantes, cantinas e estabelecimentos similares; resíduos de exploração florestal (troncos, ramagens, folhagem) e resíduos verdes (flores, relvas, podas); e materiais impróprios para consumo humano ou de processamento (frutas e legumes) (LIPOR, 2018).

O composto Nutrimais é produzido pelo processo de compostagem em túnel em duas fases (cada uma com 14 dias) e maturação (30 a 60 dias em parque com injeção de ar pela base), sofre tratamentos intermédios de homogeneização, crivagem, desferrização (Martinho, 2018); é considerado, pelo Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável, como um exemplo prático da política baseada no conceito de economia circular.

O material de referência permite verificar a atividade do inóculo e validar os resultados obtidos. As normas que estabelecem os limites de biodegradação para os polímeros (ISO 14852:1999, ISO 14851:2004 e ISO 14855-1:2005) sugerem a celulose (TLC-*thin layer cromatography*) como material de referência.

No presente estudo é utilizado amido (farinha de arroz, comercializado da marca Espiga, em pó) – um polissacarídeo de glucose, tal como a celulose, apesar de este apresentar uma estrutura menos rígida e, por isso, mais susceptível ao ataque microbiano (Lopes, 2013).

Lopes (2013) e Ferro (2013) avaliaram a biodegradabilidade da celulose e do amido, verificando que a celulose apresentava *lag phase* de maior duração e propõem o amido como material adequado, já que apresenta comportamento da curva de biodegradação idêntico às amostras de couro bovino.

As amostras de couro de coelho sujeitas aos ensaios para determinação da biodegradabilidade (figura 4.1-1) diferem nas fases processuais (em *crust* e após tingimento) e nos corantes usados no tingimento e têm a seguinte designação:

- PCBC – Pele de Coelho Branco em *Crust*;
- PCTC – Pele de Coelho Tingida a Castanho: “*Washable Velour Emperador*”;
- PCTA – Pele de Coelho Tingida a Azul: “*Washable Velour Little Boy Blue*”.

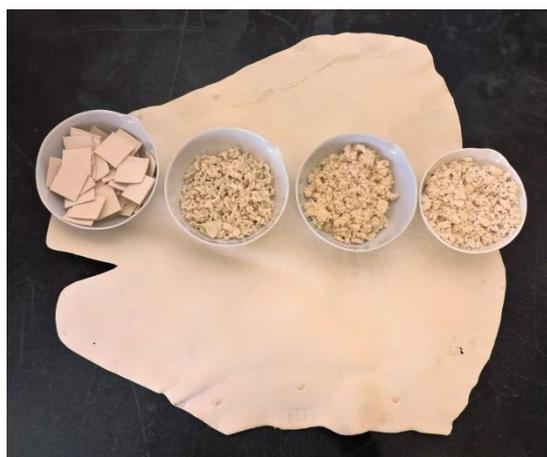


Figura 4.1-1: Amostras de couro de coelho A: PCBC – pele de coelho branco em *crust*; B: PCTC – pele de coelho tingido a castanho; C: PCTA – pele de coelho tingida a azul; (como recebidas e fases intermédias do processamento)

Este material é proveniente da indústria de processamento de carnes (constituindo um resíduo) e é sujeito à extracção do pêlo para posterior processo de feltragem e reaproveitamento desse material.

O couro de coelho, disponibilizado pela Cortadoria Nacional de Pêlo, SA, apresenta-se adequado a aplicações têxteis, luvas e marroquinaria pela finura do poro, espessura (pode ser fabricado em espessuras finas de 0,5 a 0,8 mm) e dimensão da pele, ou seja, foi desenvolvido com o objectivo de

aplicações têxteis, considerando a capacidade de ser submetido a lavagem e secagem sem perder as suas propriedades (cor, maciez e estabilidade dimensional) – “*Washable Velour*” (comunicação pessoal da Eng^a Alda Sousa, 18 de Novembro de 2018).

Este material foi desenvolvido com o intuito de integração num ciclo biológico, com base nas tecnologias *wet-white*, sendo que, nas fases processuais, foi evitado o uso de substâncias indesejadas (no que respeita à contaminação de águas residuais e resíduos sólidos), incluindo o uso de sulfuretos, crómio, metais pesados e biocidas, tendo sido selecionados agentes de recurtume, engorduramento e tingimento que contemplem estas características e que sejam, simultaneamente, resistentes às operações de lavagem e secagem (comunicação pessoal da Eng^a Alda Sousa, 18 de Novembro de 2018).

Relativamente aos processos de fabrico, as peles são submetidas ao molho e caleiro, permitindo a remoção da raiz do pêlo por depilação química e o favorecimento do afloramento da camada superior da derme, através de um processo oxidativo, alternativo ao método tradicional que utiliza sulfuretos em meio alcalino (comunicação pessoal da Eng^a Alda Sousa, 18 de Novembro de 2018).

O processo de curtume tem como base a tecnologia *wet-white* (menos resistente às temperaturas elevadas mas isento de crómio e outros metais pesados) e no recurtume são utilizados taninos sintéticos, extractos vegetais e resinas acrílicas, isentas de formaldeído livre. Após a secagem, a pele é submetida a processos mecânicos de amaciamento e lixagem e tem a designação de *crust* – Amostra PCBC (comunicação pessoal da Eng^a Alda Sousa, 18 de Novembro de 2018).

As amostras PCTC e PCTA foram sujeitas, ainda, ao processo de tingimento por pigmentos de base aquosa, isentos de metais pesados e de formaldeído livre. Estas diferem entre si quanto aos pigmentos utilizados durante o tingimento (comunicação pessoal da Eng^a Alda Sousa, 18 de Novembro de 2018).

Consideram-se, ainda, as amostras de lã e algodão (figura 4.1-2), sujeitas à determinação da biodegradabilidade pelo sistema OxiTop®:

- LA1 – Lã comercial;
- LA2 – Lã crua;
- ALG1 – Algodão comercial;
- ALG2 – Algodão cru.

As amostras LA1 e ALG1 foram adquiridas em comércio convencional, com indicação de 100% de constituição do respectivo e as amostras LA2 e ALG2, adquiridas em fábrica, sujeitas possivelmente apenas a um tratamento físico e sem vestígios de tratamento químico (Boavida, 2018).

Descrevem-se ainda as restantes amostras (figura 4.1-2), cujos valores de biodegradabilidade foram utilizados para o presente estudo:

- Pêlo de coelho pardo, disponibilizado pela Cortadoria Nacional do Pêlo, S.A.:
 - PNC1 – Pêlo natural cru;

- PNA2 – Pêlo natural acabado.
- Feltro de pêlo de coelho, disponibilizado pela FEPSA (Feltros Portugueses, SA):
 - FNT3 – Feltro não tingido;
 - FTSG4 – Feltro tingido sem goma;
 - FTSG5 – Feltro tingido com goma.
- Couro bovino:
 - A11 – Pele curtida com o processo *wet-white* e recurtume;
 - A15 – Pele curtida com o processo *wet-white* e recurtume alternativo ao da amostra A11;
 - A20 – Pele curtida com o processo *wet-white*, com substituição dos agentes de recurtume da amostra 15, com concentração residual de formaldeído e tingimento cor-de-laranja;
 - A21 – Amostra igual à amostra A20, mas sem tingimento;
 - A23 – Amostra desenvolvida para solas, com combinação de taninos sintéticos e vegetais como agente de recurtume.



Figura 4.1-2 :Material de teste. A-ALG1; B-ALG2; C-LA1; D- LA2; E-PNC1; F-PNA2; G-FNT3; H-FTSG4; I-FTCG5. (Fonte: Boavida, 2018)



Figura 4.1-3: Amostras sujeitas a ensaios de biodegradabilidade (1ª linha: OxiTop®; 2ª linha: Piloto de compostagem e OxiTop®; 3ª linha: tratamento de dados brutos relativos ao OxiTop®).

4.2 Caracterização e processamento dos materiais

4.2.1 Métodos analíticos

Os materiais foram caracterizados em termos de humidade, teor em cinzas, pH, condutividade eléctrica, análise elementar e metais. Na tabela 4.2-1 indicam-se os métodos analíticos utilizados para a determinação dos diferentes parâmetros.

Tabela 4.2-1: Métodos Analíticos para caracterização dos materiais.

Parâmetro	Procedimento	Equipamento	Referências normativas
Humidade e ST	Uma porção de amostra é seca em estufa a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ até peso constante	Estufa Memmert	EN 12880:2000
Teor em cinzas e SV	0,5 a 2,0 g de amostra seca triturada a 0,25 mm, levada a combustão a $550\pm 25^{\circ}\text{C}$ durante 2h. Pesagem em balança analítica de precisão. <ul style="list-style-type: none">• Composto e amido: 2g (p.s.)• Amostras de couro: 0,5g (p.s.)	Mufla Carbolite ESF Balança analítica de precisão Mettler H80 (d= 0,1 mg)	EN 12879:2000
pH e CE	5 g de amostra em 50 mL de água destilada (tipo II). Agitação constante durante 2h e leitura com eléctrodo apropriado. <ul style="list-style-type: none">• Adaptado para as amostras de couro, devido ao seu volume, foi utilizada a quantidade de 1g em 50 mL de água destilada.	Eléctrodos: WTW inolab pH 720 e Thermo Scientific ORION 4	EN 12179:1998
Granulometria	Homogeneização do material; peneiração manual de 1 kg de amostra (composto) em peso húmido, em crivos de malha sucessivamente mais apertada.	Crivos com malhas de 20 mm, 12,5 mm, 6,3 mm e 2 mm.	Não aplicável
Análise Elementar	(0,5 a 2,0) g de amostra seca e triturada a 0,25 mm. Realizada no analisador elementar de acordo com as instruções do respectivo manual.	EA 1108 – Elemental Analyser CHNS-O, Carlo Erba Instruments	Não aplicável
Metais Pesados	(0,1 a 0,5) g de amostra, triturada a 0,25 mm com humidade residual, diluída em água régia (HCl + HNO ₃ na proporção 3:1). Digestão por microondas e quantificação por ICP-AES. Correção da humidade residual.	Milestone – ETHOS 1	EN 13346:2000

4.2.2 Processamento

Para o processamento das amostras foi utilizado o triturador Retsch SM 300, representado na figura 4.2-1, que está equipado com crivos de 10 mm, 1 mm e 0,25mm e é complementado com um sistema de aspiração, para extracção de poeiras, e um sistema de ar comprimido à pressão de 3 bar, para limpeza.

As amostras foram recebidas em forma de pele inteira tratada pelo que foram cortadas em pedaços (de aproximadamente 3 x 3 (cm)), de forma a garantir o bom funcionamento do equipamento de trituração. Cada amostra foi triturada em sequência, com recurso a crivos de malha sucessivamente

inferior, até à dimensão desejada; com o objectivo de evitar contaminação, foram rejeitadas as três primeiras fracções e utilizado ar comprimido (figura 4.1-1).

O inóculo foi peneirado com crivos de malhas de 20 mm, 12,5 mm, 6,3 mm, de forma a obter-se a granulometria indicada para os ensaios, de acordo com a norma respetiva.



Figura 4.2-1: Triturador Retsch SM 300

4.2.3 Métodos de cálculo

A percentagem de ST é calculada considerando a determinação do teor de humidade da amostra, de acordo com a equação:

$$ST (\%) = (1 - H\%) = \left(1 - \frac{W_h - W_{105^\circ C}}{W_h}\right) \times 100$$

Em que W_h corresponde ao peso da amostra húmida (g), $W_{105^\circ C}$ o peso da amostra seca a $105^\circ C$ (g) e H a humidade determinada pelos métodos analíticos descritos acima.

A percentagem de SV é calculada considerando a determinação do teor de cinzas da amostra, de acordo com a equação:

$$SV (\%) = \left(\frac{W_{105^\circ C} - W_{550^\circ C}}{W_{105^\circ C}}\right) \times 100$$

Em que $W_{550^\circ C}$ corresponde ao peso da amostra seca $550^\circ C$ (g) e representa o teor em cinzas.

4.3 Sistema Oxitop®

4.3.1 Descrição do sistema

O sistema de medição OxiTop® foi desenvolvido pela WTW, na Alemanha, e é amplamente utilizado na área do ambiente, inicialmente e principalmente na análise da CBO de águas residuais (WTW; Veeken *et al.*, 2003; Vähöja *et al.*, 2004).

O equipamento e, em geral, o sistema é de fácil utilização, os valores de pressão podem ser visualizados a qualquer momento e é relativamente barato (WTW; Veeken *et al.*, 2003), razão pela qual tem sido utilizado noutras aplicações.

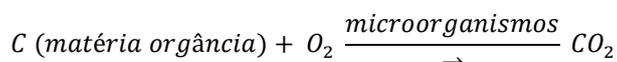
Existem diversos exemplos da aplicação do equipamento OxiTop® na determinação de outros parâmetros, tais como, OUR (taxa de consumo de oxigénio), respiração do solo, decaimento biológico, susceptibilidade dos materiais à biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias (Malinska, 2016).

Além destes, tem sido utilizado em estudos de compostagem através da determinação da biodegradabilidade de diferentes tipos de resíduos em condições aeróbias e avaliação da estabilidade e maturação dos compostos (Veeken *et al.*, 2003; Sadaka *et al.*, 2006; Malinska, 2016), bem como de resíduos sólidos de aterro sujeitos a pré-tratamento mecânico e biológico (Binner *et al.*, 2012).

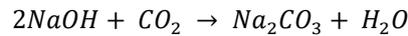
O sistema baseia-se na medição da queda de pressão na fase gasosa (ar ambiente) de um sistema fechado, a temperatura constante, em meio sólido ou líquido, sendo que, no último caso, a amostra se encontra diluída num meio nutritivo favorável para a atividade biológica. (Veeken *et al.*, 2003; Malinska, 2016). Os valores fornecidos pelo sensor de pressão correspondem a medições directas da queda de pressão ao longo do tempo.

A medição de OUR numa matriz sólida apresenta problemas (superfície disponível do material não é totalmente exposta à degradação, reduzida difusão de oxigénio pelos poros da matriz, a homogeneidade da mistura com os reagentes pode ser problemática). Assim, para o teste respirométrico aeróbio, a medição deverá ser realizada em fase líquida (suspensão) de forma a obter condições standarizadas. Desta forma é possível a redução do período de ensaio, sendo que se garante o contacto permanente entre a amostra, os microorganismos e o O₂, favorecendo taxas máximas de reação (Veeken, 2003).

O sistema tem como fundamento a actividade microbiológica – o consumo de O₂ e produção de CO₂ – durante a degradação da matéria orgânica. Os microorganismos, no meio aquoso, consomem o O₂ disponível na atmosfera do sistema (no tempo inicial corresponde à pressão atmosférica ambiente) e libertam CO₂ para a fase gasosa (WTW, s.d.; Veeken, 2003) de acordo com a equação:



O CO₂ libertado, que tem uma relação estequiométrica direta com o O₂ disponível, fica retido nos reservatórios de NaOH, através da reação (Ferro, 2013):



Esta reacção promove a queda de pressão (figura 4.3-1), no sistema fechado, que pode ser relacionada com o consumo de O₂. Nas primeiras horas do ensaio (A), a fase gasosa dentro do reactor corresponde ao ar ambiente e as variações observada decorrem da diferença de temperatura entre a mistura (meio de incubação e amostra) e a temperatura de incubação, seguida da fase de adaptação dos microorganismos às novas condições (B). A fase C compreende uma relação directa entre a queda de pressão e o OUR; a pressão diminui até que se verifique a cessação da actividade dos microorganismos aeróbios, devido à limitação de oxigénio na fase gasosa (Malinska, 2016; Sadaka *et al.*, 2006).

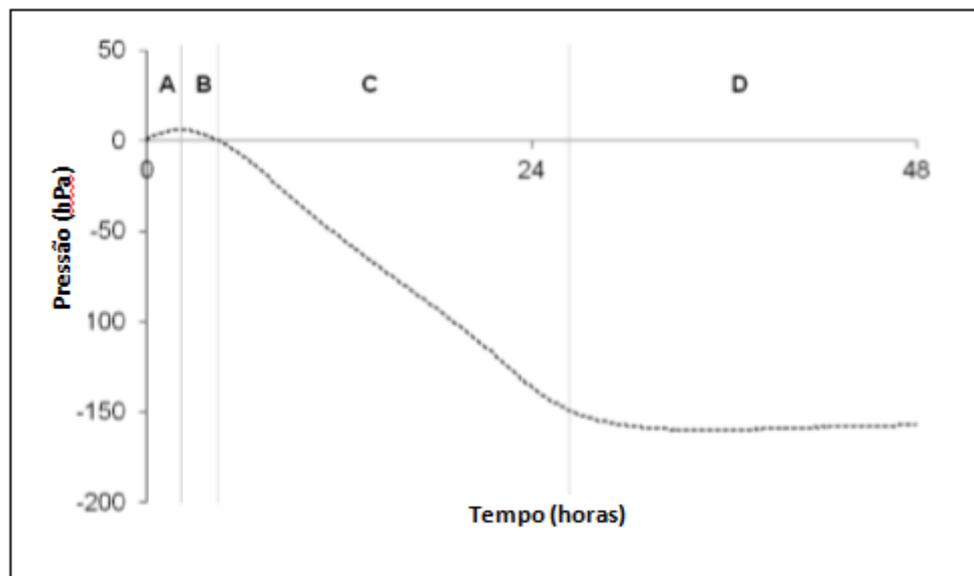


Figura 4.3-1: Queda de pressão (hPa) típica do sistema Oxitop[®], em dois dias. (Adaptado de: Malinska, 2016)

A biodegradação (em percentagem) é determinada através da relação entre o consumo acumulado de O₂ e os valores teóricos (ThOD) calculados pela análise da composição química do material em estudo (Pagga, 1997; Pagga, 1999).

A unidade de medição inclui o meio de incubação com a amostra, frasco de vidro, placa de agitação e magneto; reservatório de NaOH e sensor de pressão. Na figura 4.3-2 apresenta-se um esquema do equipamento.

Ainda se faz acompanhar de um controlador remoto, móvel e de utilização simples e intuitiva, que permite a visualização dos valores da queda de pressão em qualquer tempo do ensaio e, ainda, a representação gráfica da evolução dos valores. Os dados são descarregados com recurso ao *software* Achat-OS.

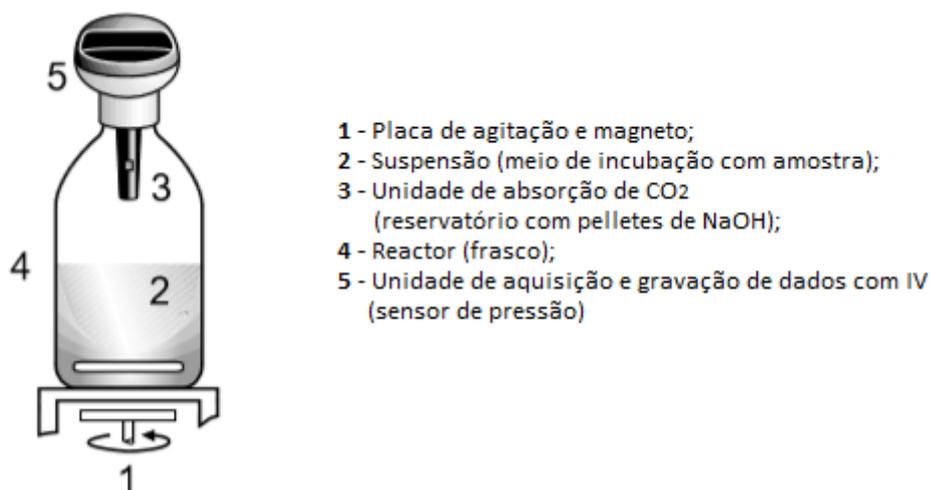


Figura 4.3-2: Sistema OxiTop®. (Adaptado de: Reuschenbach *et al.*, 2003)

Em relação às condições de ensaio, é necessário garantir: pH entre 6,5 e 7,5, disponibilidade de nutrientes, inibidores de nitrificação e agitação constante (EN 160871-1, 2011), i.e. que o meio de incubação se mantenha nas condições ótimas e essenciais para o desenvolvimento e respiração da população microbiana.

A agitação constante do meio assegura ainda que se mantenha a pressão parcial de O₂ na fase gasosa igual à pressão parcial de O₂ na fase líquida (WTW, s.d.). Paralelamente, devem ser mantidas as condições aeróbias na fase líquida, pelo que se torna necessário garantir as taxas de transferência de O₂ do gás para a fase líquida; assim, o teste apresenta como limitação a percentagem de O₂ presente na fase gasosa atingir valores inferiores a 10 – 20 % (Veeken, 2003).

Para que não se verifique limitação de O₂ no meio gasoso considera-se que os valores de pressão não podem ser inferiores a -110 hPa a -120 hPa, valores de pressão a partir dos quais se observa que o O₂ se torna limitante para o processo (EN 16087-1:2011; Ferro, 2013).

As taxas de absorção de CO₂ deverão, igualmente, ser asseguradas através da disponibilidade de quantidade suficiente de NaOH nos respectivos reservatórios, desta forma deverá ser evitada a acumulação de CO₂ no topo do reator (Ferro, 2013).

4.3.2 Preparação das amostras e do meio de incubação

A granulometria escolhida para as amostras foi de 0,25mm, de forma a garantir igualdade de condições com os ensaios realizados por Ferro (2013), cujos resultados amostrais serão utilizados na comparação dos dois métodos respirométricos.

A autora refere esta granulometria como ótima para a promoção da homogeneização da amostra com o meio de incubação, minimizando limitações de transferência sólido-líquido, bem como o aumento da reprodutibilidade dos resultados o que permite reduzir o número de réplicas.

Foi utilizada uma preparação de inóculo, seco (105°C) e triturado a 0,25 mm.

De forma a assegurar as condições ótimas do meio de incubação (pH neutro, disponibilidade de nutrientes e inibição da nitrificação) a norma EN 16087-1:2011 estabelece a preparação das seguintes soluções:

- (A) Solução tampão de pH: KH_2PO_4 (86 g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (89 g/L). Para assegurar a estabilização do pH a 7, as soluções são preparadas num rácio de 1:4;
- (B) Solução de macronutrientes: NH_4Cl (4,3 g/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5,4 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4,3 g/L) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g/L);
- (C) Solução de micronutrientes: MnSO_4 (1,4 g/L), CuSO_4 (0,2 g/L), ZnSO_4 (1,1 g/L), $\text{Na}_2\text{H}_4\text{BO}_7$ (4,2 g/L), Na_2MoO_4 (0,13 g/L), agente quelante de ferro EDDHA 6% (5,0 g/L) e 36% HCl (1 mL/L);
- (B+C) Solução de nutrientes: 1 L de solução de macronutrientes (B) para 1 mL de solução de micronutrientes (C);
- (D) Inibidor de nitrificação ATU: N-Allylthiourea, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (4 g/L).

As soluções foram armazenadas a temperaturas de $5 \pm 3^\circ\text{C}$, sendo que, no dia anterior à montagem de cada ensaio, as soluções A e (B+C) são retiradas do frio e colocadas em agitação, devido à formação de precipitado durante o armazenamento.

4.3.3 Procedimento experimental

Em frascos de vidro (1L) pesou-se o inóculo e a amostra; as quantidades utilizadas foram definidas considerando a capacidade dos reatores, entre outros fatores.

O peso de amostra foi definido em quantidade suficiente para o registo de atividade representativa e de forma a não ser atingido o limite máximo de deteção e os limites de sensibilidade (Ferro, 2013), sendo proposto o valor de 0,50 g para amostras de couro (bovino). No caso dos ensaios com amido foi utilizada a quantidade de 0,20 g em cada reator.

A quantidade de composto utilizada tem como objetivo a inoculação do meio, permitindo a redução da duração da fase de latência; foi utilizada a quantidade de 0,10 g de inóculo de forma a garantir igualdade de condições com os ensaios realizados por Ferro (2013); esta autora afirma que a quantidade utilizada permite o aumento da reprodutibilidade dos resultados.

De seguida, foram adicionadas, em cada frasco, as seguintes quantidades: 180 mL de água destilada, 10 mL de solução de nutrientes (B + C), 10 mL de solução tampão de pH e 2,5 mL de ATU. Foram colocados os magnetos e acoplados, à abertura do frasco, os reservatórios com pastilhas de NaOH.

Os frascos e sensores foram colocados num câmara de incubação, Aqualytic AL658G, a 30°C e em agitação por um período de 5h, de forma a permitir a adaptação à temperatura de incubação e garantir a homogeneidade do meio.

Após este período, os frascos foram fechados com os sensores de pressão e foi dado início ao ensaio de acordo com as configurações definidas (i.e. período do teste e valores de pressão).

Ao longo do ensaio foi realizada a inspeção visual dos reactores, de forma a confirmar o correcto funcionamento dos magnetos (i.e. agitação) e a visualização dos resultados, no controlador remoto, de forma a controlar o processo.



Figura 4.3-3: Montagem de um ensaio OxiTop®. À esquerda: câmara de incubação com reactores no início do ensaio (t=5h). À direita: montagem do ensaio, reactores e reservatórios de NaOH.

4.3.4 Métodos de cálculo

Os dados de variação de pressão, registados pelos sensores de pressão, foram exportados no final do ensaio (software Achat-OS) e tratados de forma a obter-se o valor da biodegradabilidade das amostras.

Para tal, determinou-se o consumo de oxigénio com base na variação da pressão ao longo do tempo, com base na seguinte equação:

$$COU = \frac{-\Delta P \times V_{gás}}{10 \times R \times (273,15 + T) \times W \times ST \times SV}$$

Onde, COU representa o consumo acumulado de oxigénio (mmol O₂/kg SV) ao longo do tempo, ΔP a variação da pressão (mbar ou hPa), V_{gás} o volume do gás (mL), R a constante dos gases ideais (8,314 L.kPa.K⁻¹.mol⁻¹), T a temperatura de ensaio (°C), W o peso da amostra (kg), ST os sólidos totais da amostra (kg ST/kg amostra) e SV os sólidos voláteis (kg SV/kg ST).

O cálculo do volume do gás teve de base a seguinte equação:

$$V_{gás} = V_{frasco} - \frac{W \times ST \times 10000}{\rho} - V_{liq}$$

Onde, V_{frasco} é o volume total do frasco (mL), V_{liq} o volume total da solução de incubação (mL) e ρ a densidade da amostra (kg/m³)

A densidade da amostra foi calculada a partir da equação:

$$\rho = \frac{1}{\frac{W \times ST \times SV}{1550} + \frac{W \times ST \times (1 - SV)}{2650}}$$

Através do cálculo dos valores de COU e da obtenção do seu valor máximo, é possível determinar a quantidade de O₂ consumida no teste (O_c), através da seguinte equação:

$$O_c = COU_{máx} \times 32 \times W \times ST \times SV + (0,0076 \times V_{liq})$$

Onde, O_c representa a quantidade de O₂ consumida no teste (mgO₂), COU_{máx} o valor máximo de COU registado no ensaio (mmol O₂/kg SV) e os valores 32 e 0,0076 são, a massa molecular do O₂ (mg/mmol) e a fracção de O₂ dissolvido na água nas condições do teste (mg/mL), respetivamente.

A biodegradação (em percentagem) é calculada através do rácio entre a quantidade de O₂ realmente consumida e o valor teórico. Assim, é necessário conhecer o consumo teórico de O₂ (ThOD) da amostra, relativamente ao peso molecular e à quantidade de amostra utilizada no teste.

Para um composto com estrutura genérica C_cH_hN_nS_sO_o, com massa molecular (Mr), é possível calcular a quantidade de oxigénio necessária para o oxidar ao seu produto final, através da equação:

$$ThOD = \frac{16(2c + 0,5(h - 3n) + 3s - o)}{Mr}$$

A percentagem de biodegradação é determinada através da seguinte equação:

$$Biodegradação (\%) = \frac{O_c}{ThOD} \times 100$$

4.4 Instalação piloto de compostagem

4.4.1 Descrição do sistema

A instalação piloto (figura 4.4-1) foi desenvolvida por Silveira (1999) e simula as condições de compostagem num reator *batch* com adaptações. O sistema permite obter o nível de degradação da matéria orgânica relacionada com a atividade biológica, visto ser baseado na medição da taxa de produção de CO₂.

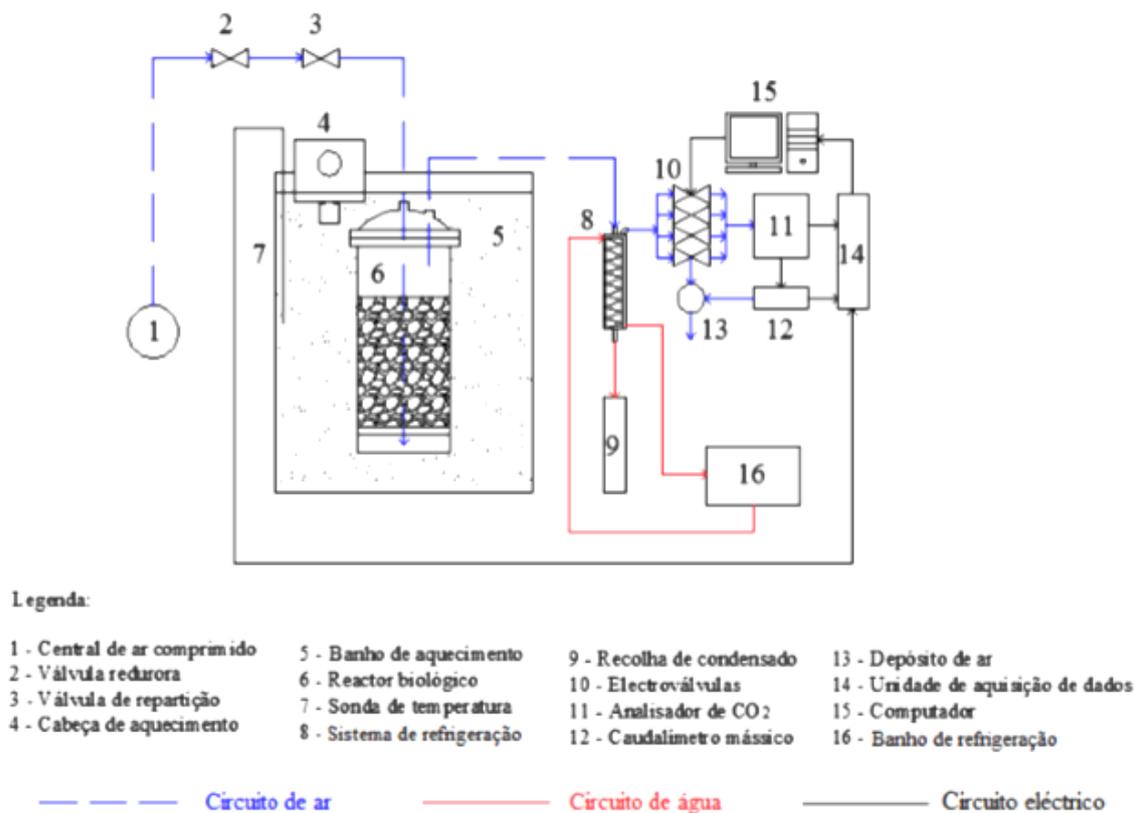


Figura 4.4-1: Instalação piloto de compostagem. (Fonte: Lopes, 2013)

Reatores biológicos

Os reatores são constituídos por vasos cilíndricos em vidro pirex, com dimensões úteis de 23 cm de altura e 9 cm de diâmetro, com tampas no mesmo material e uma rede plástica no interior, com o objectivo de reduzir a superfície de contacto entre o vaso e o substrato em compostagem (Silveira, 1999).

Cada tampa possui cinco tubaduras roscadas que permitem a entrada e saída de gases, através de tubagem adequada e rolhas de Schott-GL 14. A tampa ajusta-se ao reator e garante-se a estanquidade do sistema, com recurso a um anel de silicone, ajustado às superfícies de contacto, e a uma cinta metálica com aperto regulável (Silveira, 1999).

Circuito de ar

O ar de entrada no sistema é fornecido, a partir da central de ar comprimido, com uma pressão de 2 bar, passando por uma válvula redutora, onde a pressão é reduzida a 1 bar; a linha de ar divide-se por três válvulas de repartição, montadas em paralelo, com possibilidade de ajuste individual dos caudais (SKC, 5 – 500 mL/min) (Silveira, 1999).

O ar é injetado nos reatores através da união do tubo de saída de cada válvula a um tubo rígido de plástico que se encontra no interior do reator; este direcciona o ar de entrada para o fundo do reator, onde existe uma rede fina em inox que garante a distribuição uniforme do ar (Silveira, 1999).

Os gases de saída são recolhidos no topo do reator e extraídos por um tubo rijo, em direção ao sistema de refrigeração; este é constituído por serpentinas de vidro mergulhadas na mistura, de álcool e água (1:1), proveniente de um banho de refrigeração com recirculação (modelo Haake D1) regulado para 0°C. Os gases são arrefecidos e a água de condensação é recolhida em provetas graduadas que se encontram sob a respetiva serpentina (Silveira, 1999).

O conjunto de electroválvulas (modelo microelectroválvula da Univer – Itália) direccionam os gases de saída para os aparelhos de medição. Antes da saída efetiva dos gases de saída para o exterior, o ar de saída entra num depósito de plástico (5L) permitindo assim atenuar as oscilações de pressão na linha de ar (Silveira, 1999).

Sistema de controlo de temperatura

Os reatores encontram-se imersos durante o período de teste, com auxílio de garras metálicas, em dois reservatórios de água aquecida, em acrílico. A temperatura de ensaio, referente aos valores de temperatura do banho de aquecimento, é mantida a valores constantes de 58 ± 2 °C com auxílio de duas cabeças de aquecimento com recirculação (modelos Thermo Haake C10 e Lauda Alfa). A monitorização da temperatura do banho é efetuada por sondas de temperatura – termístores (modelo ST1 da Delta T Devices) colocadas no ponto mais desfavorável do reservatório (Silveira, 1999).

Aparelhos de medida

Os aparelhos de medida da instalação incluem um analisador de CO₂, com célula de infravermelhos (modelo LFH10 da ADC, precisão de 0,1% na escala de 0 – 10 %) e um caudalímetro mássico (modelo GFM – 1700 da Aalborg Instruments, Cole-Parmer, 0 – 500 mL/min em condições PTN, precisão de 2%), colocados em série. Estas unidades possuem saídas apropriadas para conexão ao sistema de aquisição de dados (Silveira, 1999).

Sistema de comando e aquisição de dados

O sistema de comando e aquisição de dados é constituído por uma interface (modelo PC63 relay O/P board, da Amplicon Liveline, Reino Unido) instalada num computador que comanda as electroválvulas através de um *software* específico.

A unidade de aquisição de dados (modelo Delta Logger da Delta T Devices, Bruwell – Cambridge) efetua a recolha de dados de temperatura, simultaneamente em todas as sondas, no início de cada hora e nos últimos 30 segundos de cada período de cinco minutos, a concentração de CO₂ e o caudal de ar, de cada electroválvula e de forma sequencial (Silveira, 1999).

4.4.2 Preparação das amostras e do meio

O substrato, com funções estruturais e de inoculação, é crivado a 6,3 mm (crivos normalizados AFNOR) e é utilizada a fracção inferior (a ISO 14855-1, 2005 estabelece um intervalo de 5 a 10 mm).

As amostras são trituradas a 1,0 mm (a ISO 14855-1, 2005 permite o material em forma de pó, filme, grânulos, mas estabelece valores inferiores a 2 cm x 2 cm) de forma a manter-se as condições de ensaio normalizadas com ensaios anteriores e, por se considerar uma granulometria que permite obter uma mistura homogénea e potenciar as reacções biológicas, de forma a reduzir o período de ensaio.

A determinação da humidade das amostras, material de referência e substrato, teve especial importância na fase de preparação do ensaio, devido à proporção amostra: composto, proposta na norma e que é referente ao peso seco (p.s.) e, também, na fase de correcção da humidade (para valores de 50%) da mistura (inóculo + material de teste).

4.4.3 Procedimento experimental

A instalação piloto de compostagem permite a manutenção das condições ótimas de um processo de compostagem intensivo.

A temperatura é mantida constante a 58 ± 2 °C, exceto após o revolvimento visto que, ao tirar a água do reservatório, para extracção dos reatores, esta arrefece e só se atinge a temperatura ótima novamente, após 1 a 2 horas do funcionamento da cabeça de aquecimento. Durante este período, os dados (de produção de CO₂) são tratados de uma forma apropriada, visto não traduzirem o comportamento real do sistema sob as condições ótimas.

O caudal é variável (25 – 150 mL/min) e é regulado manualmente, quando necessário, de forma a garantir que a concentração de CO₂ no ar de saída é mantida a valores inferiores a 10% (limites de sensibilidade do equipamento) e que a concentração de O₂ nos gases de saída é superior a 10 % (disponibilidade de oxigénio, i.e. garantir condições aeróbias); além disto, tem como função evitar a secagem excessiva das misturas.

A humidade é corrigida para valores ótimos de 50% no início do ensaio e é, periodicamente, corrigida com base no volume de condensado recolhido, bem como pela avaliação visual e teste do punho no acto do revolvimento.

O revolvimento ocorre em intervalos de 3 a 5 dias (cuja frequência é reduzida ao longo do tempo) e compreende as seguintes fases: diminuição do nível de água no reservatório, extracção dos reatores, abertura individual de cada reator e posterior pesagem. De seguida, retira-se a mistura para um recipiente apropriado, onde são destruídos (manualmente) os aglomerados e procede-se ao revolvimento da mistura; adiciona-se a água destilada correspondente à perda de humidade, e é efetuado novo revolvimento; a mistura é recolocada no reator e é realizada uma pesagem final (para controlo da variação do peso).

O revolvimento tem, assim, o objetivo de manter a humidade necessária ao processo, evitando a secagem excessiva do material, destruir aglomerados e promover a dispersão uniforme do ar pela massa de material.

O tempo de ensaio correspondente ao período de tempo necessário para que seja atingida a fase plateau, i.e. ao fim do qual a produção de CO₂ registada nos reatores com material de teste iguala a produção de CO₂ nos reatores com apenas inóculo, deverá fixar-se entre 8 a 17 dias, de acordo com Lopes (2013).

Os ensaios são realizados com base na norma ISO 14855-1:2005 que especifica as condições para a realização de um teste para a avaliação da biodegradabilidade última de materiais sob condições (aeróbias) de compostagem, com as devidas adaptações.

Estes são realizados com um mínimo de três réplicas; de forma a validar o teste, segundo a norma ISO 14855 – 1: 2005, procede-se à verificação das seguintes condições:

- A percentagem de biodegradabilidade da substância de referência, neste caso o amido, é superior a 70% após um período de 45 dias;
- O inóculo produz entre 50 – 150 mg CO₂/ g SV, após um período de 10 dias;
- A diferença da percentagem de biodegradabilidade entre reatores, com o mesmo material de teste, é inferior a 20% no final do ensaio.

4.4.4 Métodos de cálculo

Os dados referentes à medição (mássica) do caudal de ar (mL/min) e à concentração de CO₂ (% ou v/v) do ar de saída dos reatores, foram exportados ao longo do ensaio (durante os revolvimentos) e tratados de forma a obter-se o valor da biodegradabilidade das amostras.

Para tal, determinou-se a taxa de produção de dióxido de carbono (kCO₂) com base na seguinte equação:

$$kCO_2 = \frac{Q_{ar} \times 60 \times (CO_2 - 0,03) \times 44}{10^5 \times 22,4}$$

Onde k_{CO_2} representa a taxa de produção de CO_2 (g/h), Q_{ar} o caudal de ar de alimentação aos reactores (igual ao de saída) (mL/min), CO_2 a concentração de dióxido de carbono (% ou v/v) nos gases de saída; e 60; 0,03; 44; representam, respectivamente, o factor de conversão da unidade de tempo; a concentração de CO_2 no ar ambiente (de entrada); a massa molecular do CO_2 .

A produção acumulada de CO_2 , num determinado momento (t), corresponde ao somatório das taxas de produção de CO_2 medida no intervalo de tempo [0, t] e é expressa em gramas.

A taxa de produção de CO_2 (g CO_2 /h.g) é expressa em relação ao tempo e à quantidade inicial de substrato (p.s.), podendo ainda ser expressa em relação ao tempo e à quantidade de SV.

A biodegradação (em percentagem) é calculada através do rácio entre a quantidade de CO_2 realmente produzida e o valor máximo teórico. Assim, é necessário conhecer a produção máxima teórica de CO_2 ($ThCO_2$), em gramas por reator, de acordo com a equação:

$$ThCO_2 = M \times C \times \frac{44}{12}$$

Onde, $ThCO_2$ representa a produção máxima teórica de CO_2 (g p.s.), M a massa do material (g p.s.), C a percentagem do carbono total constituinte do material (% ou g/g), 44 e 12 a massa molecular de CO_2 e massa atómica do C, respetivamente.

A percentagem de biodegradação é determinada de acordo com as produções acumuladas de CO_2 nos reatores biológicos, através da seguinte equação:

$$Biodegradação (\%) = \frac{(CO_2)_{RT} - (CO_2)_{RB}}{ThCO_2} \times 100$$

Onde $(CO_2)_{RT}$ representa a produção acumulada de dióxido de carbono em cada reator com material teste (g CO_2 /reactor), $(CO_2)_{RB}$ a média de produção de CO_2 acumulado dos reatores de controlo/brancos (g CO_2 /reactor).

4.5 Métodos de análise

4.5.1 Modelação dos dados experimentais e prolongamento a 45 dias – Modelo de Gompertz

Existem diversos modelos que pretendem descrever as curvas de crescimento microbiano. Refere-se, novamente, que a actividade microbiológica (biodegradação) está relacionada diretamente com parâmetros de consumo de O_2 ou de produção de CO_2 .

Os resultados obtidos pelo método de medição da produção de CO_2 (pelo sistema de compostagem) permitem obter uma curva da produção acumulada de CO_2 ; e, os resultados obtidos pelo método de medição indireta do consumo de O_2 (pelo sistema OxiTop®) permitem obter uma curva da queda de pressão. Em ambos os casos é possível observar uma elevada semelhança com o comportamento

da curva de crescimento microbiano – observa-se uma fase de adaptação, uma de crescimento exponencial e uma fase de estabilização.

Alguns autores (Silveira, 1999; Ferro, 2013; Boavida, 2018) aplicam o modelo de Gompertz, na modelação destes dados, dado pela seguinte equação:

$$Y = A \exp^{-\exp(B-C \times t)}$$

Onde Y corresponde à variável que está a ser medida (produção de CO₂ (gCO₂) ou pressão (hPa)), no tempo t; A, B e C são parâmetros e t é a variável tempo (pode ser descrita em horas ou dias).

Alguns autores atribuíram um significado biológico aos parâmetros A, B e C, de forma a facilitar a atribuição inicial de valores.

$$A = \ln\left(\frac{Y_{m\acute{a}x}}{Y_o}\right)$$

$$B = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \times \exp(1) \times \lambda}{A + 1}$$

$$C = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \times \exp(1)}{A}$$

Onde Y_{máx} e Y_o são, respetivamente, o valor máximo e inicial do parâmetro considerado (considera-se que A = Y_{máx}, uma vez que Y_o é muito reduzido quando comparado com Y_{máx}); λ a duração da *lag phase* (t) e μ_{máx} a taxa específica máxima de crescimento (Y/t).

Os parâmetros, presentes no modelo, foram estimados com base no método dos mínimos quadrados (minimiza a soma dos quadrados dos resíduos, i.e. das diferenças entre os valores estimados e os valores observados), com recurso ao *software* Excel (Solver).

O ajuste do modelo aos dados experimentais foi maximizado, ao ser considerado que existe mais do que um substrato ou população a degradar e, neste caso, o modelo é dado pelo somatório da contribuição de cada substrato ou população.

De forma a compreender a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais, é possível determinar alguns parâmetros estatísticos, neste caso a soma do quadrado dos resíduos (SQR) em que valores mais reduzidos explicam melhores ajustamentos.

A SQR é obtida pela diferença entre os valores estimados (P_{est}) e os valores experimentais (P_{obs}), de acordo com a equação:

$$SQR = \sum_{i=1}^n (P_{est} - P_{obs})^2$$

4.5.2 Relação entre os métodos respirométricos – Regressão Linear Simples

Um gráfico de correlação ou diagrama de dispersão é uma ferramenta que permite visualizar o comportamento de dados e apoia na decisão da determinação da relação entre estas. A correlação (forte ou fraca) é positiva ou negativa, conforme se verifica que a um aumento ou decréscimo, respetivamente, de uma variável, corresponde um aumento da outra.

A análise de regressão linear simples é uma técnica estatística que permite estudar a relação funcional entre uma variável Y (dependente) e outra variável X (independente), através da formulação de uma equação matemática que descreve a variável y como uma função linear da variável x incluindo um termo que corresponde ao erro:

$$Y = aX + b + \varepsilon$$

Em que Y é a variável dependente; a é o declive da recta de regressão; X a variável independente; b é a ordenada na origem; e ε o erro associado à modelação.

A melhor equação de regressão é a que minimiza a soma dos resíduos ao quadrado ($\varepsilon \approx 0$), o método dos mínimos quadrados é menos complexo em termos de cálculo mas muito sensível a *outliers*.

Os *outliers* são considerados valores que apresentam resíduos consideravelmente superiores, em valor absoluto, aos resíduos das outras observações: superior ou inferior a três vezes o valor do desvio padrão, assim, para a deteção de *outliers* é efetuada uma análise aos resíduos.

Desta forma obtém-se, entre outros parâmetros a variância (V%) explicada pelo modelo, dada pelo coeficiente de determinação (r^2); assim a variância é calculada pela seguinte fórmula:

$$V(\%) = r^2 \times 100$$

Este parâmetro traduz a percentagem da variabilidade da variável dependente que é explicada pela variável independente; i.e. quanto mais próximo r^2 estiver de 1, maior o grau de importância de X na determinação da variável de resposta Y. Se $V(\%) \geq 75\%$, o modelo é considerado robusto para estimação; e para valores de $V(\%) \geq 85\%$, o modelo pode ser utilizado para previsão (se houver relação de causalidade).

Alguns autores (Miguens, 2012) afirmam que para valores superiores a 80% o modelo é robusto.

Para um modelo de regressão ser considerado válido há uma série de testes que têm de ser realizados; nos testes estatísticos consideram-se duas hipóteses: H_0 (contém uma igualdade) e H_1 , e compara-se a significância da estatística de teste (p-value) com um nível de significância (α), usualmente de 0,05.

É necessário realizar um conjunto de teste para a validação do modelo.

A) Validar o coeficiente de correlação;

B) Validar o declive e a ordenada na origem;

C) Verificar se não há variáveis no modelo muito correlacionadas entre si, i.e. verificação da inexistência de variáveis independentes no modelo que se encontrem fortemente correlacionadas entre si; neste caso o pressuposto não é validado visto que existe apenas uma variável independente;

D) Verificar uma série de condições relativas aos resíduos:

a) A média dos resíduos tem de ser zero;

b) Homocedasticidade - a variância dos resíduos deve ser constante para todos os conjuntos da variável X;

c) Normalidade - a distribuição de probabilidade dos resíduos deve ser normal;

d) Não autocorrelação - os resíduos associados a duas observações diferentes devem ser considerados independentes.

Para a análise foi utilizado o programa PAST 3.21© (Hammer & Harper), um *software* para a análise estatística de dados científicos que permite a obtenção gráfica e manipulação de dados (Hammer *et al.*, 2001).

De seguida descreve-se o procedimento prático da análise de dados realizada com recurso ao *software* acima mencionado.

Inicialmente adicionam-se os valores sujeitos à regressão linear, sendo que o programa PAST 3.21© considera os valores da primeira coluna como variável independente e os da segunda a variável dependente. Selecionam-se os valores e escolhe-se: *Model > Linear > Bivariate*; o programa fornece uma janela com sub-janelas: *Plot / Statistics / Residuals / Plot residuals / Compare regressions*.

Obtém-se um gráfico que relaciona as duas variáveis, bem como a reta de regressão ($Y = ax+b$, sendo a o declive da reta, fornecido pelo parâmetro Solpe ax , e b , a ordenada na origem, fornecido pelo parâmetro Intercept bx .), obtida por *Ordinary LS (Ordinary Least Sum of Squares)*, i.e., método dos mínimos quadrados, com intervalo de confiança de 95% -, bem como um conjunto de dados estatísticos relativos à regressão entre A – B, correspondente a valores de biodegradação, em percentagem, de OxiTop® – Reatores.

É necessário verificar um conjunto de condições relativas aos resíduos, bem como a verificação da existência de *outliers* (i.e., valores extremos), com o objetivo de validar a reta de regressão.

Com os valores obtidos dos resíduos seleciona-se *Univariate > Summary statistics* de forma a obter o valor do desvio padrão que é, posteriormente, multiplicado por 3 e procede-se à análise da existência de algum valor superior ou inferior ao valor resultante; eliminando-se esses valores, faz-se correr novamente o modelo e procede-se à sua validação:

A) Teste ao significado estatístico do coeficiente de correlação, dado pela estatística t_{Students} ; este teste permite validar o coeficiente de correlação e o significado estatístico da regressão, no geral.

Hipóteses:

$$H_0: r=0$$

$$H_1: r \neq 0$$

Compara-se a significância estatística de teste (p_{value}) que neste *software* é dado pelo parâmetro $p(\text{uncorr.})$ com um nível de significância (α) de 0,05.

B) Teste ao significado estatístico das variáveis independentes, dado pela estatística t_{Students} ; este teste permite validar o declive e a ordenada na origem; neste caso deverá ser realizada a correção de Bonferroni (correção ao nível da significância em função do número de variáveis independentes (p), assim o valor de comparação será α/p , sendo neste caso, $p=1$)

Hipóteses:

$$H_0: \text{declive}=0$$

$$H_1: \text{declive} \neq 0$$

Compara-se o p_{value} que neste *software* é dado pelo parâmetro $p(\text{slope})$ com um nível de significância (α) de 0,05.

O *software* não fornece o p_{value} associado à ordenada na origem, o teste ao significado estatístico da ordenada na origem pode ser ignorado, ou seja, pode-se aceitar ainda que o seu valor seja superior a 0,05.

C) Não é validado.

D) Testes relativos aos resíduos de forma a verificar os seguintes pressupostos:

a) a média dos resíduos é igual a zero (esta validação não é necessária, visto que o modelo tem como base o método dos mínimos quadrados);

b) a homocedasticidade dos resíduos (i.e. para todos os conjuntos da variável X , a variância dos resíduos deve ser constante);

Esta verificação é visual, em *Plot residuals* obtém-se um gráfico dos resíduos vs a variável independente, cujo resultado deverá apresentar uma distribuição aleatória da distribuição dos pontos, sem que se verifique um padrão na distribuição.

c) a normalidade da probabilidade de distribuição dos resíduos; o *software* permite validar esta condição com recurso a três testes diferentes:

1. Para realizar o teste de Shapiro-Wilk (S-W) seleciona-se a coluna dos resíduos > *Univariate > Normality tests*.

Hipóteses:

H_0 : a distribuição é normal

H_1 : a distribuição não é normal

Compara-se o p_value que neste software é dado pelo parâmetro p(normal) com um nível de significância (α) de 0,05.

2. Graficamente, através de um histograma dos resíduos. Seleciona-se a coluna resíduos > *Plot* > *Histogram* > *Fit normal*.

3. Graficamente, através do gráfico de probabilidade normal (*Normal Probability Plot*) – Q-Q Plot. Seleciona-se a coluna resíduos > *Plot* > *Normal Probability Plot*

4.. O *software* permite avaliar a não auto-correlação entre os resíduos associados a duas observações diferentes, i.e. devem ser considerados independentes com base no teste de Durbin-Watson.

Hipóteses:

H_0 : os resíduos são independentes

H_1 : os resíduos não são independentes

Selecionam-se os dados de origem > *Model* > *Linear* > *Bivariate* > *Residuals*, obtém-se o valor da estatística D-W e o p_value associado que tem a designação de p(no pos.autocorr.). Esta estatística varia entre zero (autocorrelação positiva total), 2 (não há autocorrelação ou seja, inexistência de problemas) e 4 (autocorrelação negativa).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

Os materiais em estudo são caracterizados para diferentes parâmetros físicos e químicos, de forma a ser possível um conhecimento mais completo dos mesmos e obter informações que sustentem interpretações relativas ao seu comportamento nos ensaios, bem como na definição das condições dos ensaios.

Na tabela 5.1-1 encontra-se a caracterização das amostras (couro de coelho), material de referência (amido) e o inóculo (composto Nutrimais) obtida experimentalmente, relativa aos parâmetros de pH e condutividade eléctrica (CE) e, ainda, aos valores de ST e SV calculados com base na determinação da humidade e do teor em cinzas, respectivamente.

Tabela 5.1-1: Caracterização geral das amostras de couro de coelho, do material de referência e do composto.

Amostras	ST (%)	SV (% p.s.)	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), a 25°C
Composto	66,47 ($\pm 0,01$)	49,85 ($\pm 0,5$)	8,7	4124
Amido	87,45 ($\pm 0,14$)	99,64 ($\pm 0,01$)	5,8	247
PCBC	1,0 mm	92,30 ($\pm 0,21$)	4,3	242,3 *
	0,25 mm	90,97 ($\pm 0,43$)		
PCTC	1,0 mm	87,87 ($\pm 0,75$)	3,7	68,7 *
	0,25 mm	85,54 ($\pm 0,17$)		
PCTA	1,0 mm	91,75 ($\pm 0,34$)	4,4	76,0 *
	0,25 mm	90,92 ($\pm 0,26$)		

(\pm desvio padrão)

A análise dos resultados obtidos para os diferentes parâmetros permite concluir que os valores de ST das amostras de couro de coelho são na ordem dos 90% o que corresponde a valores de humidade de aproximadamente 10%, verifica-se, ainda, que a trituração das amostras induz à secagem das mesmas. A farinha de arroz (amido) apresenta cerca de 13% de humidade, e o inóculo apresenta cerca de 34%, valor aceitável para composto comercializado.

Respeitante aos SV, medida da matéria orgânica dos materiais, constata-se que as amostras de couro apresentam valores na ordem dos 98%, o que indicia potencial para biodegradação, ainda que seja necessário considerar a susceptibilidade do material ao ataque microbiano. O inóculo apresenta cerca de 50% de SV, valor considerado aceitável para composto estável.

Relativamente aos parâmetros pH e CE das amostras, observa-se que estas se encontram na gama ácida com valores entre 3,7 a 4,4 e com valores de condutividade entre 68,7 e 76,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para as amostras com tingimento e de 242,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a amostra PCBC, neste caso os valores da CE deverão ser considerados com especial precaução, visto ter sido utilizado um rácio inferior de quantidade de amostra na determinação destes parâmetros (no capítulo 5.2 faz-se uma breve

reflexão sobre esta consideração, tendo em conta as diferentes proporções utilizando misturas de inóculo com material de teste). O inóculo apresenta valores expectáveis de um composto comercializado.

A tabela 5.1-2 apresenta o resumo da caracterização das amostras, utilizadas na avaliação da relação entre métodos de determinação da biodegradabilidade (couro bovino, pêlo de coelho, feltro, algodão e lã), obtida experimentalmente, em anos anteriores, pelos autores devidamente referenciados.

Tabela 5.1-2: Caracterização geral das amostras têxteis obtidas da revisão da literatura.

Amostras		ST (%)	SV (% p.s.)	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), a 25°C	Referência	
Material de referência	Celulose	88	99,7	-	-	Lopes (2013); Ferro (2013)	
	PST	94	99,1	-	-		
Couro bovino	A11	90	99,5	4,5	750		
	A15	91	99,2	3,3	412		
	A20	88	99,5	3,8	353		
	A21	84	99,9	3,7	223		
	A23	93	99,8	3,9	327		
Pêlo coelho	PNC1	95	98,1	5,4	493		Boavida (2018)
	PNA2	95	98,6	2,8	1458		
Feltro	FNT3	94	99,8	3,0	454		
	FTSG4	94	99,7	3,2	316		
	FTCG5	95	99,4	3,4	296		
Algodão	Alg1	95	98,5	6,5	384		
	Alg2	96	98,6	7,5	358		
Lã	Lã1	94	99,7	2,8	498		
	Lã2	95	99,9	3,3	281		

Uma análise breve dos parâmetros determinados para as amostras permite demonstrar que estas apresentam valores de humidade entre 7% a 16% para o couro, e de 5% para as restantes amostras; no que diz respeito aos valores de SV estes rondam os 99%.

Relativamente aos valores de pH e CE, as amostras de algodão apresentam valores de pH aproximadamente neutro, sendo que as restantes amostras apresentam carácter ácido; observa-se maior disparidade entre as amostras de pêlo de coelho para ambos os parâmetros, possivelmente devido ao tratamento químico que este recebe para posterior etapa de feltragem (Boavida, 2018).

A tabela 5.1-3 apresenta os resultados obtidos da análise elementar dos materiais em estudo, i.e. a caracterização da sua composição em carbono (C), azoto (N), hidrogénio (H) e enxofre (S), correspondente aos dados de base para determinação dos parâmetros teóricos de ThOD, ThCO₂ e da razão C/N.

Tabela 5.1-3: Análise Elementar das amostras de couro de coelho, do material de referência e do composto.

Amostras		Análise Elementar (% p.s.)					C/N
		N	C	H	S	O	
Composto	Comercial	3,18 ($\pm 0,14$)	33,24 ($\pm 1,59$)	3,36 ($\pm 0,22$)	n.d.	60,16 ($\pm 1,8$)	10
	($\leq 6,3$ mm)	3,2 ($\pm 0,24$)	30,8 ($\pm 1,06$)	2,87 ($\pm 0,09$)	n.d.	63,1 ($\pm 1,35$)	10
Amido		1,3 ($\pm 0,07$)	43,55 ($\pm 0,29$)	6,35 ($\pm 0,09$)	n.d.	48,83 ($\pm 0,43$)	34
PCBC		10,53 ($\pm 0,11$)	53,2 ($\pm 0,56$)	6,95 ($\pm 0,11$)	n.d.	29,3 ($\pm 0,78$)	5
PCTC		10,6 ($\pm 0,1$)	50,7 ($\pm 0,2$)	6,9 ($\pm 0,2$)	n.d.	32,1 ($\pm 0,4$)	5
PCTA		10,66 ($\pm 0,31$)	52,84 ($\pm 1,9$)	7,02 ($\pm 0,24$)	n.d.	29,46 ($\pm 2,3$)	5

(\pm desvio padrão); n.d. – não detectado

Os valores obtidos da análise elementar demonstram que as amostras são constituídas por, aproximadamente, 50% de carbono e 11% de azoto; não se verifica uma grande variação entre as amostras de couro, o que pode ser validado pelo valor constante da razão C/N. Nos casos do composto e do material de referência, estes valores são mais reduzidos, na ordem dos 32% e 44% de C, e de 3,2% e 1,3% de N, respectivamente.

Nota-se, ainda, que o composto crivado apresenta valores de carbono inferiores ao composto comercializado, o que pode ser justificado pela retirada da fração superior a 6,3mm, constituída, maioritariamente, por elementos de madeira.

No que se refere ao teor de enxofre, a análise revela que este não foi detectado em qualquer dos materiais; a constituição em oxigénio foi obtida considerando que o total não determinado corresponde a este elemento.

Na tabela 5.1-4 apresentam-se os valores de consumo teórico de O₂ e de consumo máximo teórico de CO₂, de cada material, determinados de acordo com a análise elementar dos mesmos.

Tabela 5.1-4: Valores teóricos determinados pela análise elementar de cada material.

Amostras	ThCO ₂ (gCO ₂ /g p.s.)	ThOD (gO ₂ /g p.s.)
Composto	1,129	0,499
Amido	1,597	1,159
PCBC	1,951	1,501
PCTC	1,859	1,401
PCTA	1,936	1,493

A tabela 5.1-5 apresenta o resumo da análise elementar das amostras, utilizadas na avaliação da relação entre métodos de determinação da biodegradabilidade (couro bovino, pêlo de coelho, feltro, algodão e lã), obtida experimentalmente, em anos anteriores, pelos autores devidamente referenciados.

Tabela 5.1-5: Análise Elementar das amostras têxteis obtidas da revisão da literatura.

Amostras		Análise Elementar (% p.s.)				C/N	ThCO ₂ (gCO ₂ /g ps)	ThOD (gO ₂ /g ps)	Referência	
		N	C	H	S					
Material de referência	PST	16,8	48,1	7,2	n.d.	-	1,76	1,29	Lopes (2013); Ferro (2013)	
	Celulose	n.d.	45,9	7,1	n.d.	-	1,68	1,32		
Couro bovino	A11	12,1	47,4	7,5	n.d.	4	1,74	1,33		
	A15	11,6	45,3	6,7	n.d.	4	1,66	1,18		
	A20	12,3	49,9	6,9	1,2	4	1,83	1,39		
	A21	12,5	48,8	6,8	1,6	4	1,79	1,35		
	A23	14,0	48,8	6,9	1,0	3	1,79	1,33		
Pêlo coelho	PNC1	14,7	46,6	6,4	n.d.	3	1,71	1,20		Boavida (2018)
	PNA2	15	45	6,2	4,6	3	1,65	1,21		
Feltro	FNT3	15,7	48,1	6,6	3,4	3	1,76	1,28		
	FTSG4	13,7	44,2	6,2	4,9	3	1,62	1,20		
	FTCG5	13,6	45,2	6,2	5,1	3	1,66	1,25		
Algodão	Alg1	0,3	43,0	6,3	n.d.	143	1,57	1,14		
	Alg2	0,3	43,4	6,6	n.d.	145	1,59	1,18		
Lã	Lã1	16	48,7	7	2,6	3	1,79	1,37		
	Lã2	15,9	47,6	6,7	5,6	3	1,74	1,38		

n.d. – não detectado

Uma análise breve dos valores recolhidos permite constatar que, também nestes casos, o carbono é o constituinte maioritário (aproximadamente 50%) e que a constituição em azoto apresenta uma variação significativa entre materiais de origem animal e vegetal. A análise revela, ainda, a presença de enxofre nas amostras de feltro, PNA2, e lã. Valores vestigiais deste parâmetro são observados em três amostras de couro de bovino (A20, A21, A23).

A semelhança na composição elementar é apoiada, igualmente, pela reduzida variação entre os valores de ThOD bem como pelos valores de ThCO₂.

A tabela 5.1-6 apresenta os resultados obtidos da análise dos metais pesados dos materiais em estudo, i.e. a determinação da composição em cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Foi realizada a análise para as amostras de couro de coelho, pêlo de coelho, feltro, lã e algodão por não existirem dados na revisão da literatura.

A caracterização das amostras quanto à presença e concentração de metais pesados é de elevada importância, devido aos efeitos tóxicos ou inibitórios para a actividade microbiana, correspondendo a um parâmetro importante na avaliação dos resultados da biodegradabilidade dos materiais.

Tabela 5.1-6: Análise de metais pesados das amostras de couro de coelho, material de referência, composto, pêlo de coelho, feltro, lã e algodão.

Amostras	Metais Pesados (mg/kg p.s.)						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Composto	2,18(±0,01)	65,85(±2,45)	43,01(±0,3)	29,71(±1,5)	57,6(±31,63)	141(±1,3)	
Amido	0,02(±0,05)	n.d.	n.d.	0,12(±0,02)	n.d.	12,01(±0,34)	
Couro coelho	PCBC	0,02(±0,01)	5,88(±0,12)	n.d.	3,44(±0,08)	0,61(±0,005)	5,48(±0,47)
	PCTC	4,1(±0,06)	28,13(±0,75)	25,03(±0,7)	10,82(±0,68)	3,65(±0,13)	21,14(±0,13)
	PCTA	0,04(±0,01)	9,47(±0,48)	801(±10)	2,75(±0,04)	0,51(±0,09)	6,33(±0,10)
Pêlo coelho	PNC1*	0,08	0,08	0,60	5,57	1,90	236
	PNA2*	0,07	0,07	n.d.	2,53	1,16	213
Feltro	FNT3*	0,12	0,12	13,06	2,76	0,74	49,51
	FTSG4*	0,07	0,07	25,80	4,47	0,75	31,34
	FTCG5*	0,07	0,07	20,37	3,05	n.d.	27,19
Algodão	ALG1*	n.d.	n.d.	n.d.	1,09	1,25	22,60
	ALG2*	n.d.	n.d.	n.d.	1,39	0,01	0,20
Lã	LA1*	0,10	0,10	n.d.	2,03	1,28	2,31
	LA2*	n.d.	n.d.	n.d.	1,59	n.d.	3,28

Limites de deteção (µg/L): Cd= 1; Cr= 1; Cu= 2; Pb= 6; Zn= 1. (± desvio padrão); n.d. – não detectado;

*efectuada apenas uma repetição.

A análise dos metais pesados revela que as amostras PCBC e PCTA apresentam teores reduzidos de cádmio (0,02 e 0,04 mg/kg p.s.) e chumbo (0,61 e 0,51 mg/kg p.s.) comparativamente à amostra tingida a castanho (4,1 mg/kg p.s. de Cd e 3,65 mg/kg p.s. de Pb).

Relativamente aos metais Cr, Ni e Zn observa-se que a amostra tingida a castanho apresenta valores significativamente superiores às outras amostras de couro. Não foi detectada a presença de cobre na amostra PCBC e este elemento apresenta concentrações significativas (801 mg/kg p.s.) na amostra tingida azul.

Os valores relativos às restantes amostras deverão ser analisados com especial precaução, visto ter sido efectuada apenas uma repetição.

Nas restantes amostras não é significativa a presença de cádmio ou crómio. As amostras de feltro e pêlo de coelho são as que apresentam maiores concentrações de Zn, de aproximadamente 220 e 40 mg/kg p.s., respectivamente.

As amostras de origem vegetal revelam valores reduzidos de metais pesados exceptuando-se o caso do zinco, principalmente para a amostra ALG1.

A tabela 5.1-7 resume os valores recolhidos da revisão dos trabalhos dos autores referenciados e das concentrações de metais pesados para as amostras de couro bovino - sendo que neste caso foram

considerados os seguintes metais: crómio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), molibdénio (Mo), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

Tabela 5.1-7: Análise de metais pesados

Amostras	Metais Pesados (mg/ kg p.s.)						Referência
	Cr	Cu	Ni	Mo	Pb	Zn	
A11	28,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,14	Lopes (2013); Ferro (2013)
A15	18,01	1,99	n.d.	5,74	n.d.	13,28	
A20	11,52	5,69	7,71	n.d.	n.d.	10,18	
A21	22,63	5,46	17,28	n.d.	n.d.	5,89	
A23	6,44	33,03	5,21	n.d.	n.d.	8,63	

Limites de detecção (mg/L): Cr=3; Cu=10; Ni=3; Mo=2; Pb=0,5; Zn=0,5. n.d. – não detectado

A análise dos metais das amostras de couro bovino revela a presença de Cr em todas as amostras, com variações entre 6,44 e 28,52 mg/kg p.s., correspondentes às amostras A23 e A11, sendo a amostra A23, com os valores inferiores de Cr a que apresenta valores superiores de cobre e no caso da A11 este elemento não foi detectado.

O níquel foi detectado em apenas três amostras e no caso do Mo este está presente apenas na A15. De acordo com a análise nenhuma das amostras apresenta chumbo e o zinco encontra-se presente em todas as amostras com valores entre 5,89 e 14,14 mg/kg p.s..

5.2 Avaliação da biodegradabilidade

5.2.1 Método respirométrico de avaliação através da medição da produção de CO₂

A produção de CO₂ é um indicador da actividade biológica e é um método fiável na avaliação da biodegradabilidade (Pagga et al., 1996).

A biodegradabilidade das amostras foi determinada de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 14855-1:2005, sujeita a adaptações; desta forma foram realizados dois grupos de ensaios – para validação das condições propostas na norma e para a avaliação da biodegradabilidade das amostras.

Na tabela 5.2-1 apresenta-se a caracterização e a preparação das misturas de entrada nos reatores da instalação piloto de compostagem.

Tabela 5.2-1: Caracterização e preparação das misturas de entrada nos reatores, nos ensaios de compostagem do teste de biodegradabilidade das amostras de couro de coelho.

Amostras	Humidade (%)	Quantidade (por reator)		pH	CE ($\mu\text{S/cm}$), a 25°C
		g (p.s.)	g (tal qual)		
Inóculo	33,5	175	263	8,71 (29,9°C)	4124
Inóculo ^[1]	49,8	175	350	8,82 (28,5°C)	3726
Inóculo	33,5	175	263	8,71 (29,9°C)	4124
Amido	12,6	35	40	5,81 (30,7°C)	247
Inóculo + Amido ^[1]	50,2	210	420	8,47 (26,6°C)	3252
Inóculo	33,5	175	263	8,71 (29,9°C)	4124
PCBC ^[2]	7,7	35	37,8	4,32 (26,5°C)	242,3
Inóculo + PCBC ^[1]	51,0	210	420	8,11 (25,8°C)	3382
Inóculo	34,0	175	265,2	9,04 (26,2°C)	4326; (1091 ^[2])
PCTC ^[2]	12,1	35	39,8	3,70 (28,4°C)	68,7
Inóculo + PCTC ^[1]	50,3	210	420	8,40 (26,5°C)	2953; (826 ^[2])
Inóculo	34,0	175	265,2	9,14 (30,9°C)	3887; (1150 ^[2])
PCTA ^[2]	8,3	35	38,2	4,42 (28,0°C)	76,0
Inóculo + PCTA ^[1]	50,3	210	420	8,46 (30,8°C)	2760; (721 ^[2])

^[1] Misturas admitidas aos reatores

^[2] Determinação de pH e CE utilizando 1,0 g de amostra

Como se pode verificar na tabela 5.2-1 a humidade das misturas de entrada nos reatores foi corrigida para valores de 50% de humidade, tendo sido, ainda, efectuada a mistura de inóculo + material de teste na proporção de 1:5 (p.s.). Consideram-se, ainda, os brancos, reatores apenas com inóculo, cuja avaliação do comportamento tem como objectivo a validação da norma e a subtração da contribuição de produção de CO₂ nos restantes reatores.

Determinou-se o pH e a CE das misturas admitidas aos reatores, revelando a redução dos valores destes parâmetros dada a contribuição das amostras. A CE das misturas com as amostras PCTC e PCTA foi determinada utilizando 5,0g e 1,0g de amostra (relação de 0,2) de forma a compreender as variações neste parâmetro, observa-se que existe uma relação dos valores obtidos de aproximadamente 0,28 e 0,26, respectivamente.

O primeiro ensaio (tempo de ensaio de 21,5 dias) decorre da validação da norma acima referida e tem como objectivo garantir a actividade do inóculo e a capacidade de degradação de uma substância padrão.

Os resultados obtidos encontram-se expressos nas figuras 5.2-1 a 5.2-4 e são referentes aos valores médios dos reatores respectivos, cuja variação entre reatores com as mesmas misturas foi, em todos os casos, inferior a 20%. Os valores referentes aos reatores com amido incluem o desconto da contribuição dos reatores com inóculo.

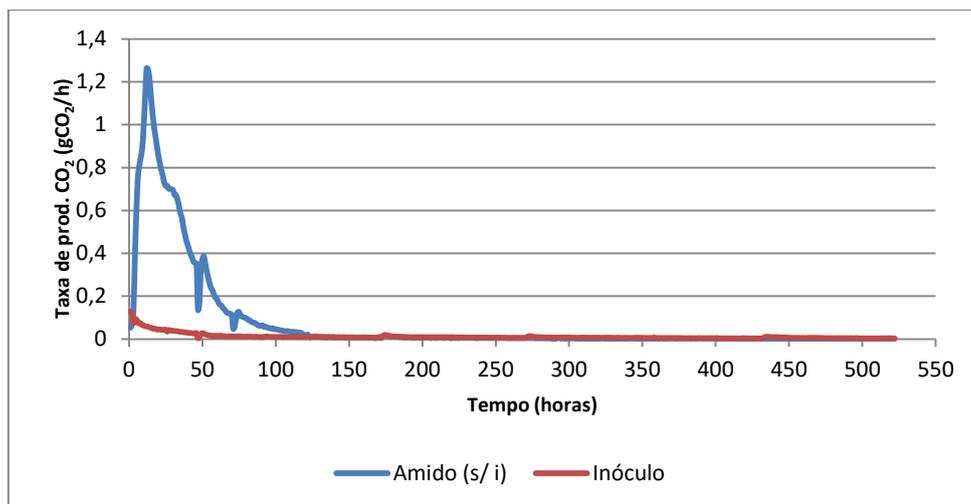


Figura 5.2-1 : Taxa de produção média de CO₂, em gCO₂/h, dos reatores de inóculo e de amido, em, aproximadamente, 21 dias.

O primeiro pico observado, referente ao amido, corresponde à taxa máxima de produção de CO₂ (1,26 gCO₂/h) que ocorreu na hora 12 de ensaio, sendo os restantes picos relevantes (correspondentes aos momentos t=44h; t=68h; t=168h) devidos à operação de revolvimento que tem como objectivo a destruição de aglomerados (favorecendo a passagem de oxigénio pela mistura e redução da compactação natural da massa) e a reposição da humidade para valores óptimos; esta operação realizou-se sempre que se verificou a redução significativa de produção de CO₂.

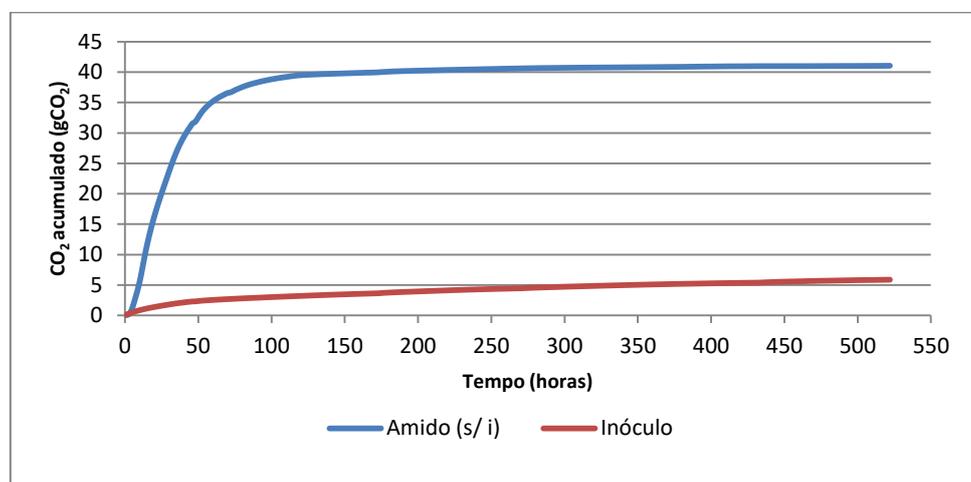


Figura 5.2-2 : Produção média acumulada de CO₂, em gCO₂, dos reatores de inóculo e de amido, em, aproximadamente, 21 dias.

Com base nos valores da taxa de produção de CO₂, foi possível determinar o valor de CO₂ acumulado ao longo do tempo de ensaio. Ao fim de 21,5 dias a produção acumulada foi de 41,03 g CO₂ e de 5,86 g CO₂ para o amido e inóculo, respectivamente; correspondente a um aumento de 0,85 g CO₂ e 1,98 g CO₂ para o amido e inóculo, respectivamente, considerando 8 dias de ensaio.

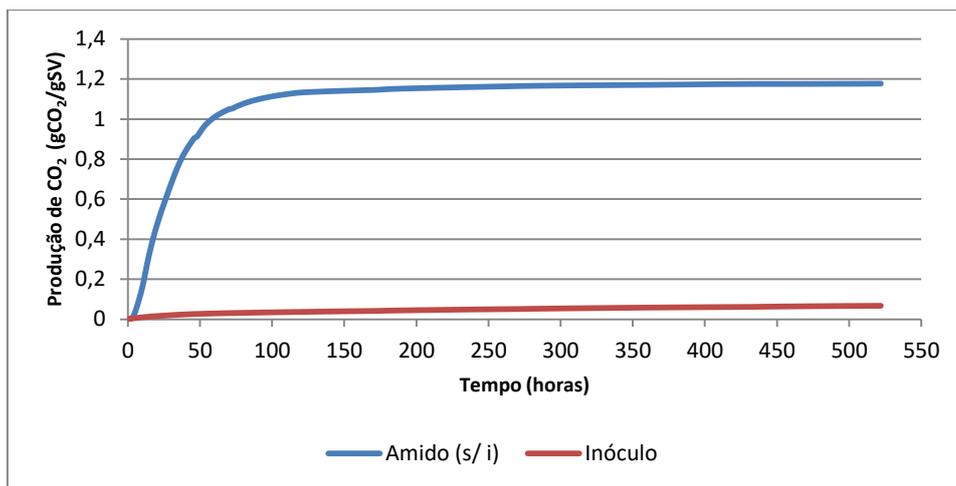


Figura 5.2-3 : Produção média acumulada de CO₂, em gCO₂/gSV dos reatores de inóculo e de amido, em, aproximadamente, 21 dias.

A figura 5.2-3 permite avaliar a validade da norma no que diz respeito à actividade do inóculo. Segundo este documento, o inóculo (avaliado em reatores de controlo) deverá apresentar uma produção de CO₂ entre 50 e 150 mgCO₂/gSV. No presente estudo o inóculo apresenta uma produção de 49,04 mgCO₂/gSV o que não difere significativamente do valor mínimo dos limites estabelecidos; é atingido o valor de 50,0 mgCO₂/gSV em t = 252 h, correspondente a 10,5 dias.

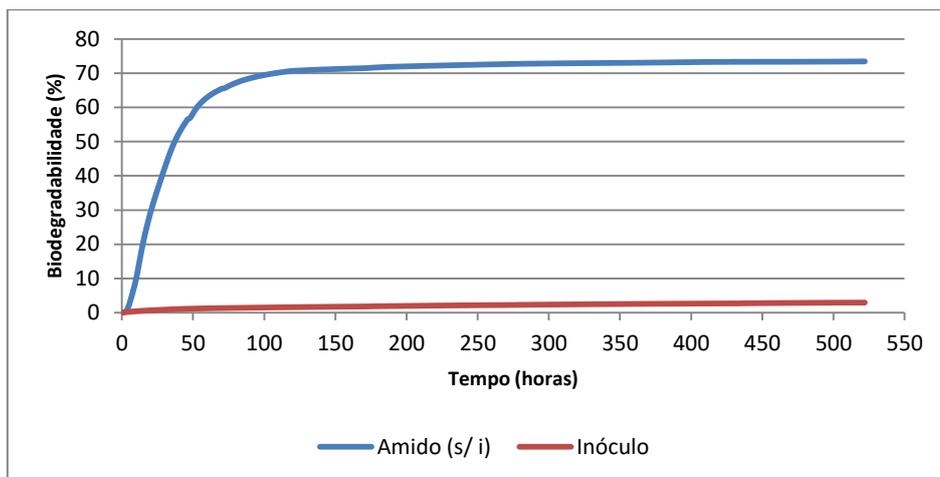


Figura 5.2-4 : Nível de biodegradabilidade média, em %, dos materiais inóculo e amido, em, aproximadamente, 21 dias.

A figura 5.2-4 permite avaliar a validade da norma no que diz respeito ao funcionamento do inóculo e do sistema relativamente à capacidade de degradação de uma substância de referência; de acordo com este documento a substância padrão, neste caso, o amido, deverá apresentar um valor de biodegradabilidade igual ou superior a 70%, em 45 dias de ensaio. De acordo com os resultados obtidos, o amido atinge o valor de biodegradação ao fim de t = 108 h, correspondentes a t = 4,5 dias. No final do ensaio esta substância atinge o valor de 73,4% de biodegradação.

O segundo ensaio teve como objectivo a avaliação da biodegradação das amostras de couro de coelho (PCBC, PCTC e PCTA) e foram considerados os valores correspondentes a 19 dias de ensaio

(t = 450h). Os resultados obtidos encontram-se expressos nas figuras 5.2-5 a 5.2-9 e são alusivos aos valores médios dos reatores respectivos (com a contribuição do inóculo descontada), cuja variação entre reatores com as mesmas misturas foi, em todos os casos, inferior a 20%.

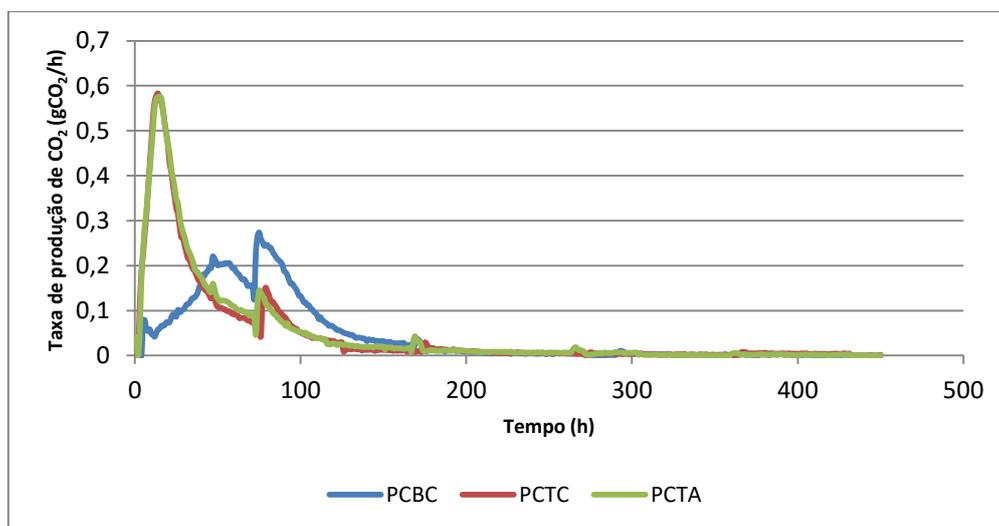


Figura 5.2-5 : Taxa de produção média de CO₂, em gCO₂/h, dos reatores com amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.

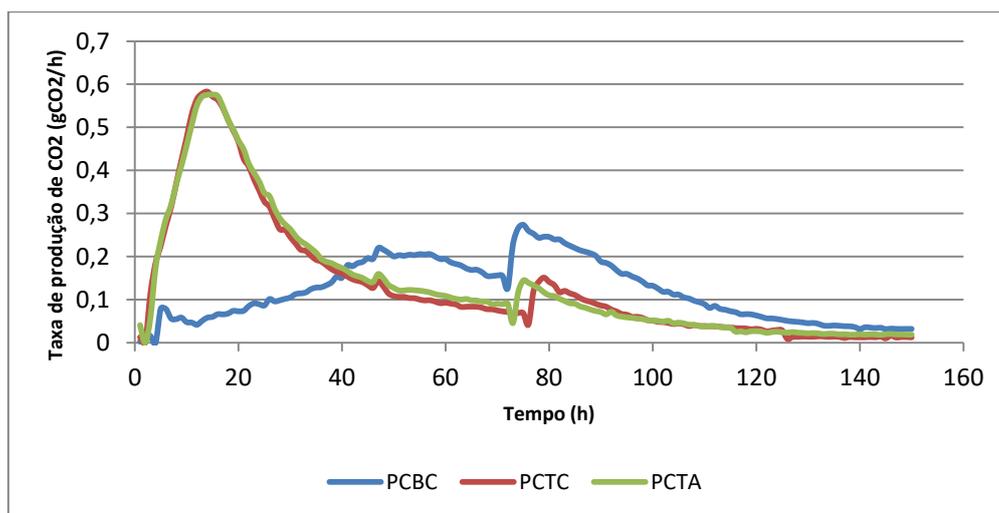


Figura 5.2-6 : Excerto, mais pormenorizado, da taxa de produção média de CO₂, em gCO₂/h, do período mais representativo, aproximadamente 6 dias.

Na figura 5.2-5 apresenta-se a taxa de produção média de CO₂, em g CO₂/h, das amostras em estudo, e na figura 5.2-6 um excerto, mais pormenorizado destes dados, do período mais representativo de actividade (t = 6dias).

Os reatores com as amostras tingidas PCTC e PCTA apresentam comportamento semelhante, observando-se que o pico de actividade foi atingido em t = 14h e t = 15h, correspondente a 0,583 g CO₂/h e 0,576 g CO₂/h, respectivamente. O segundo pico de actividade das amostras PCTC e PCTA foi atingido após o primeiro revolvimento, t = 79 h e t = 75 h, correspondente a 0,151 g CO₂/h e 0,145 g CO₂/h, respectivamente

A amostra PCBC apresenta comportamento diferente, com taxa máxima de produção inferior, no valor de 0,274 g CO₂/h, atingida em t = 75h após o primeiro revolvimento, sendo o primeiro pico atingido em t = 47h com valor de 0,219 g CO₂/h. Este comportamento revela inferior taxa de biodegradação com valores superiores da fase de adaptação ao substrato; visto que o segundo pico é superior ao que antecede, é possível afirmar que a fase exponencial de biodegradação se iniciou numa fase avançada, em que a mistura dos reatores e as condições já não seriam óptimas para a degradação (i.e. humidade e compactação óptimas).

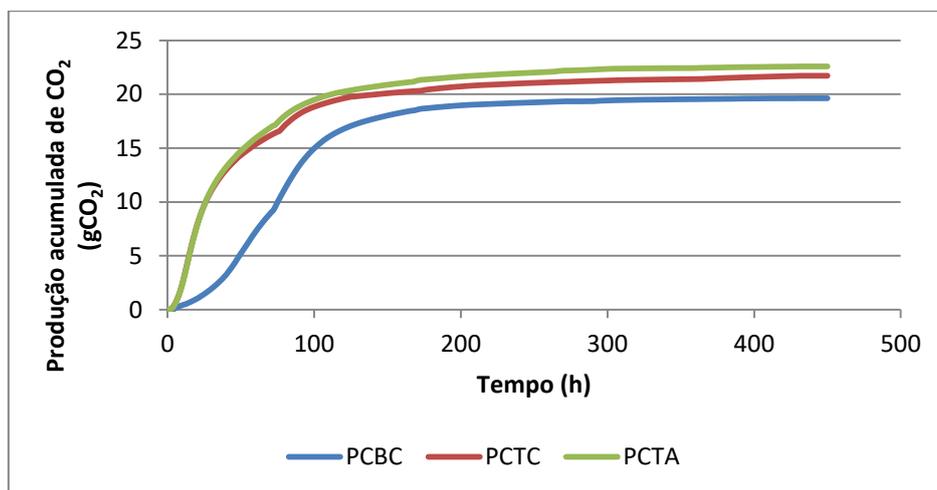


Figura 5.2-7 : Produção média acumulada de CO₂, em gCO₂, dos reatores com amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.

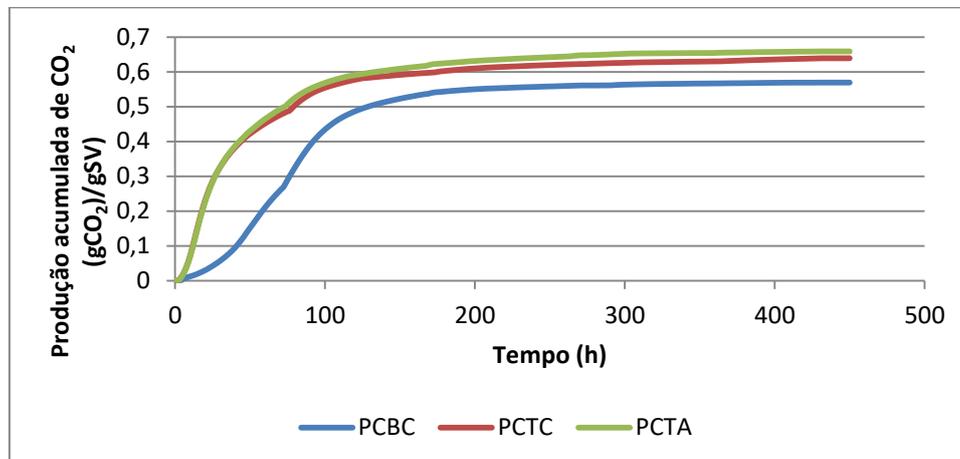


Figura 5.2-8 : Produção média acumulada de CO₂, em gCO₂/gSV dos reatores com amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.

A figura 5.2-7 apresenta a produção média acumulada de CO₂, em gCO₂, das amostras em estudo e a figura 5.2-8 o mesmo parâmetro representado em função dos SV, em gCO₂/gSV,

No final do ensaio os reatores referentes à amostra PCBC produziram um valor médio de 19,63 gCO₂ correspondente a 0,57 gCO₂/gSV; o valor correspondente a metade do valor máximo acumulado foi atingido ao fim de aproximadamente 3 dias (t = 74 h). No que respeita às amostras PCTC e PCTA foram registados valores de 21,71 e 22,58 gCO₂ correspondente a 0,64 e 0,66 gCO₂/gSV,

respectivamente, sendo que o valor correspondente a metade do valor máximo acumulado foi atingido ao fim de, aproximadamente, 1,2 dias ($t = 29$ e 30 h, respectivamente).

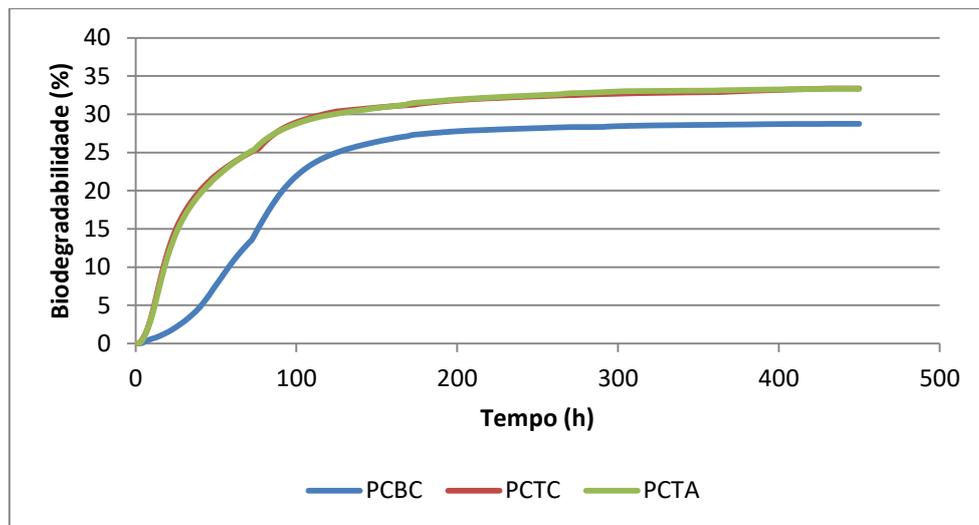


Figura 5.2-9 : Nível de biodegradabilidade média, em %, das amostras de couro de coelho, em, aproximadamente, 19 dias.

Na figura 5.2-9 é apresentado o comportamento da biodegradabilidade, em percentagem, das amostras ao longo do tempo; observa-se que as amostras PCBC, PCTC e PCTA apresentam biodegradabilidade de 28,75%, 33,37% e 33,33% no final do ensaio. É possível constatar que ao fim de 8 dias ($t = 192$ h) são atingidos valores de biodegradação de 27,7%, 31,7% e 31,8% verificando-se acréscimos, comparativamente com os valores finais, de 3,8%, 5,3% e 4,8%, respectivamente.

No que diz respeito ao período de adaptação dos microorganismos ao novo substrato, obtém-se os valores de 0,42 dias ($t = 10$ h) para as amostras PCTC e PCTA) e valores significativamente superiores, no valor de 1,25 dias ($t = 30$ h) para a amostra PCBC.

Nas últimas 24 horas de ensaio observa-se para as amostras PCBC, PCTC e PCTA um acréscimo de 0,04%, 0,12% e 0,06%, correspondente a um aumento pouco significativo dos valores de biodegradação. Considera-se que foi atingida a fase plateau e que não se verificará um aumento significativo decorrente da extensão do tempo de ensaio.

Com o objectivo de determinar a biodegradabilidade última, foi aplicado o modelo Gompertz aos resultados de consumo acumulado de CO_2 obtidos, posteriormente convertidos em valores de biodegradação. O modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, anteriormente confirmado por Lopes (2013) e Boavida (2018).

Na figura 5.2-10 visualiza-se o ajuste do modelo aos dados experimentais, bem como o prolongamento estimado para os valores ao fim de 45 dias.

Foram obtidos valores de biodegradação, ao fim de 45 dias, de 28,9%, 33,6% e 33,3% para as amostras PCBC, PCTC e PCTA, respectivamente.

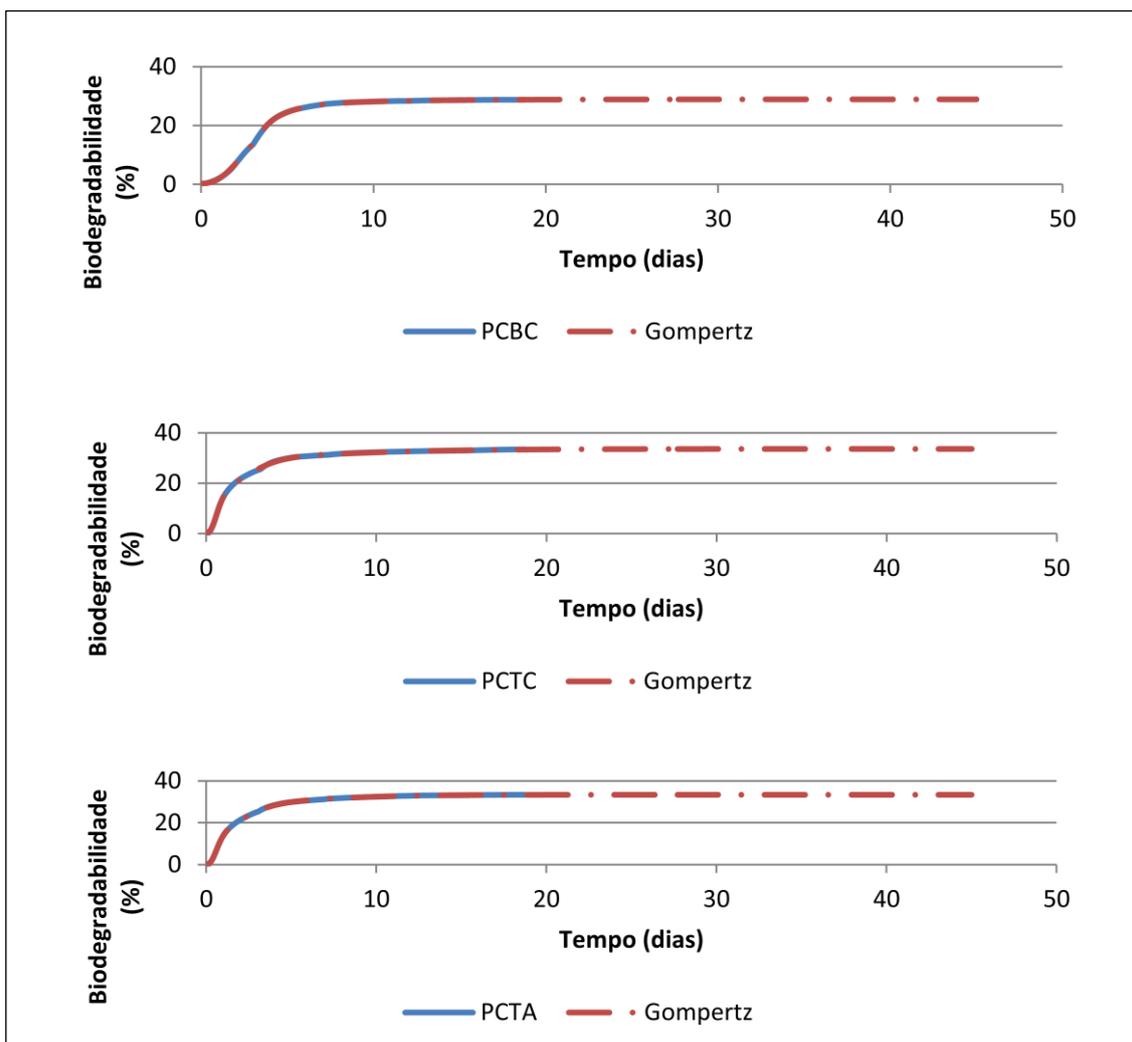


Figura 5.2-10: Aplicação do modelo de Gompertz aos dados experimentais, relativos às amostras PCBC, PCTC e PCTA.

5.2.2 Método respirométrico de avaliação através da medição indirecta do consumo de O₂

A biodegradabilidade das amostras foi determinada de acordo com o procedimento descrito na norma EN 16087-1:2011, com recurso ao sistema Oxitop®, sujeita a adaptações; desta forma foram realizados quatro grupos de ensaios – para comparação com os valores obtidos em ensaios anteriores desenvolvidos por Ferro (2013) – respeitante à substância de referência (amido) e avaliação da actividade do inóculo; avaliação da biodegradabilidade das amostras de couro de coelho e reflexão relativa ao aumento do período de ensaio; avaliação da biodegradabilidade das amostras de lã e algodão; e, por último, o tratamento de dados obtidos, sob iguais condições de ensaio, para as amostras de pêlo de coelho e feltro.

O primeiro ensaio (tempo de ensaio de 12 dias) decorre da necessidade de validação da comparação dos resultados obtidos em anos anteriores. Os resultados obtidos correspondem aos valores negativos médios obtidos na repetição dos ensaios e encontram-se expressos na figura 5.2-11.

O primeiro gráfico representa a queda de pressão observada para o amido e inóculo. O inóculo não tem função estruturante ou de disponibilização de carbono, o seu objectivo é fornecer microorganismos à reação, razão pela qual é utilizada uma quantidade reduzida (0,1g), tal como se pode verificar, este não demonstra actividade representativa.

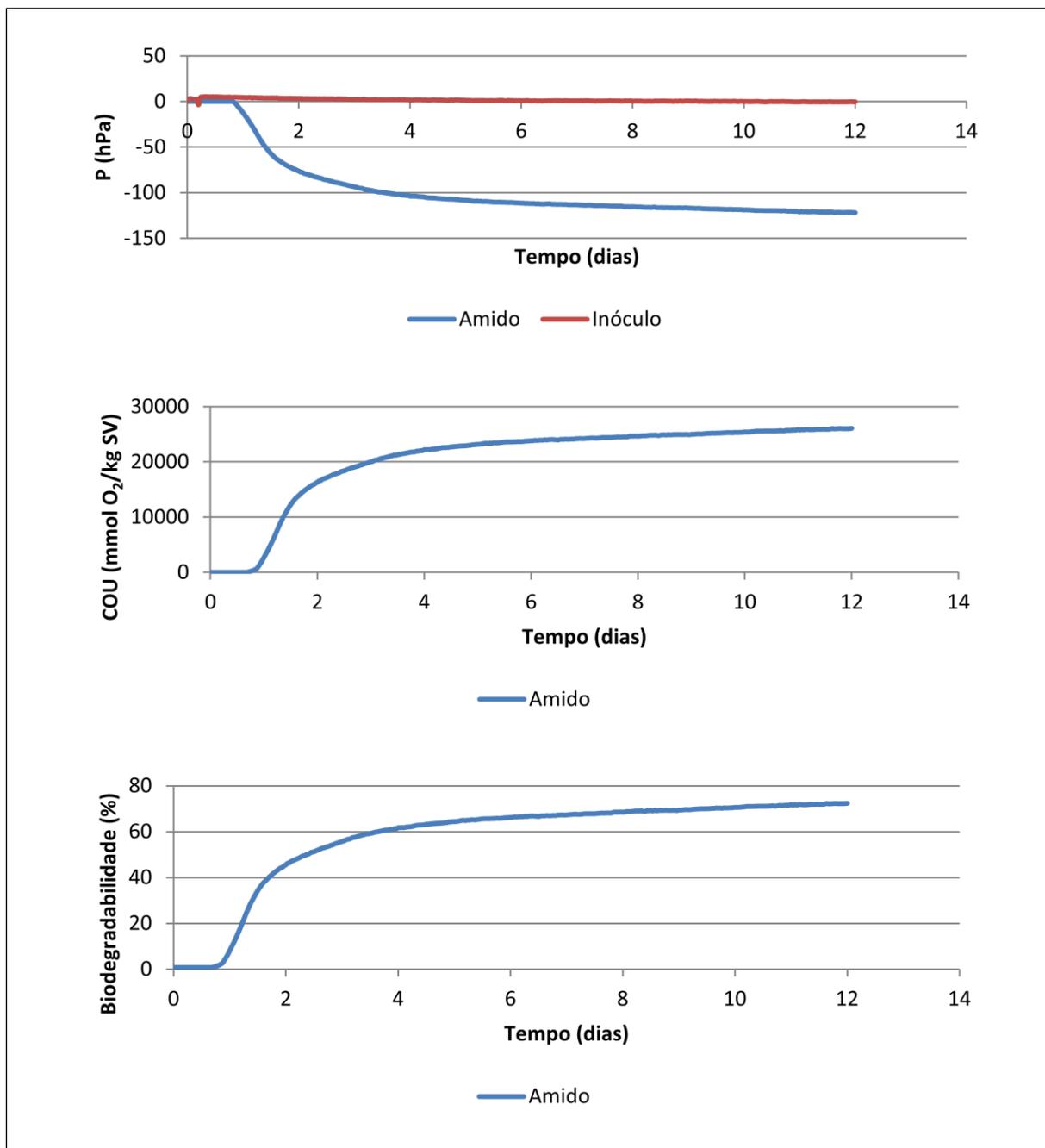


Figura 5.2-11: Referente aos valores médios do inóculo e amido, em 12 dias, de cima para baixo: Queda de pressão, em hPa; Consumo acumulado de O₂, em mmolO₂/kgSV; Biodegradabilidade, em %.

Os valores apresentados correspondem aos valores médios obtidos, considerando, para o amido, um total de 8 repetições com variação máxima, entre valores, de 19,6%.

O amido apresenta valores de pressão de -122 hPa ao fim de 12 dias, encontrando-se no limite de sensibilidade de leitura do sistema (-110 a -120 hPa), i.e. quando o oxigénio se torna limitante (EN 16087-1:2011). A este valor corresponde ao consumo acumulado de oxigénio (COU) de 26040,5 mmol O₂/kgSV e atinge uma biodegradação de 72,4%.

No que diz respeito aos valores correspondentes a um período de ensaio de 7 dias, observam-se valores de queda de pressão de -113,4hPa correspondentes a COU de 24199,5 mmol O₂/kgSV, sendo atingida o valor de biodegradação de 67,4%, valor superior (acréscimo de 5,8%) ao determinado por Ferro (2013).

O segundo ensaio teve como objectivo a avaliação da biodegradação das amostras de couro de coelho (PCBC, PCTC, PCTA) e teve duração de 10 dias. Os resultados obtidos encontram-se expressos nas figuras 5.2-12 a 5.2-14.

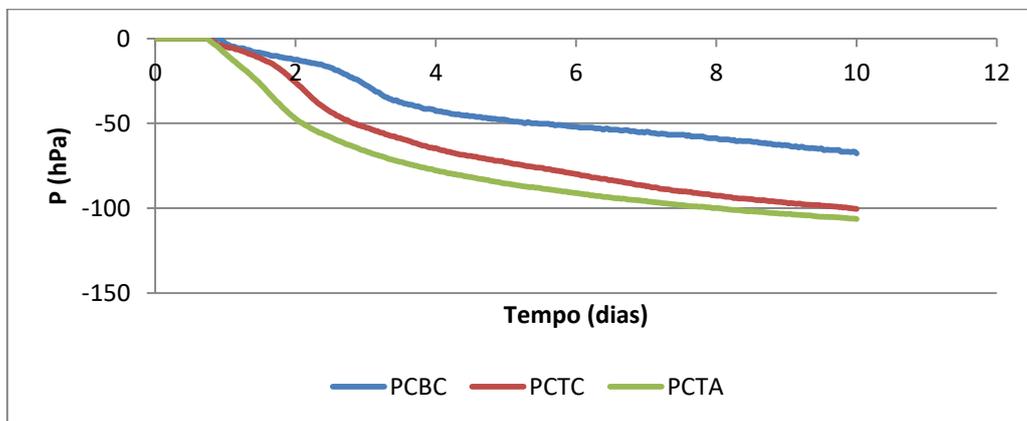


Figura 5.2-12: Queda de pressão média, em hPa, dos reatores com amostras de couro de coelho, em 10 dias.

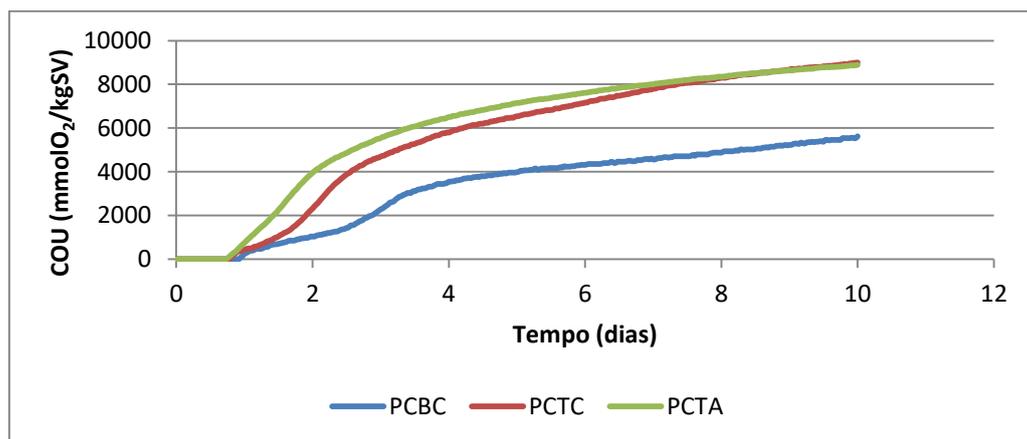


Figura 5.2-13: Consumo acumulado de oxigénio médio, em mmolO₂/kgSV, dos reatores com amostras de couro de coelho, em 10 dias.

Os valores apresentados correspondem aos valores médios obtidos, considerando, para as amostras PCBC, PCTC e PCTA, um total de 4, 6 e 14 repetições com variação máxima, entre valores, de 18%, 21% e 19,5%, respectivamente.

A figura 5.2-12 apresenta os resultados de pressão atingidos ao longo do tempo de ensaio. É possível observar uma diferença significativa entre a amostra PCBC e as amostras com tingimento, sendo que, estas últimas, refletem diferenças que decrescem ao longo do tempo, comportamento que é acentuado quando se consideram as curvas acumuladas de oxigénio (figura 5.2-13).

Ao fim de 10 dias são atingidas pressões de -67,8 hPa e valores de consumo acumulado de 5623,8 mmolO₂/kgSV para a amostra PCBC, para as amostras PCTC e PCTA são registados os valores de -100,4 hPa e -106,4 hPa, e 8997,5 mmolO₂/kgSV e 8890,9 mmolO₂/kgSV, respectivamente. Os valores encontram-se dentro dos limites de sensibilidade do sistema, pelo que se considera que não existiu limitação de oxigénio para a reação. Para as amostras PCBC, PCTC e PCTA, relativamente a t = 7 dias, são obtidos valores de pressão de -55 hPa, -87 hPa e -96 hPa, e valores de COU de 4565 mmolO₂/kgSV, 7803 mmolO₂/kgSV e 8002 mmolO₂/kgSV, respectivamente.

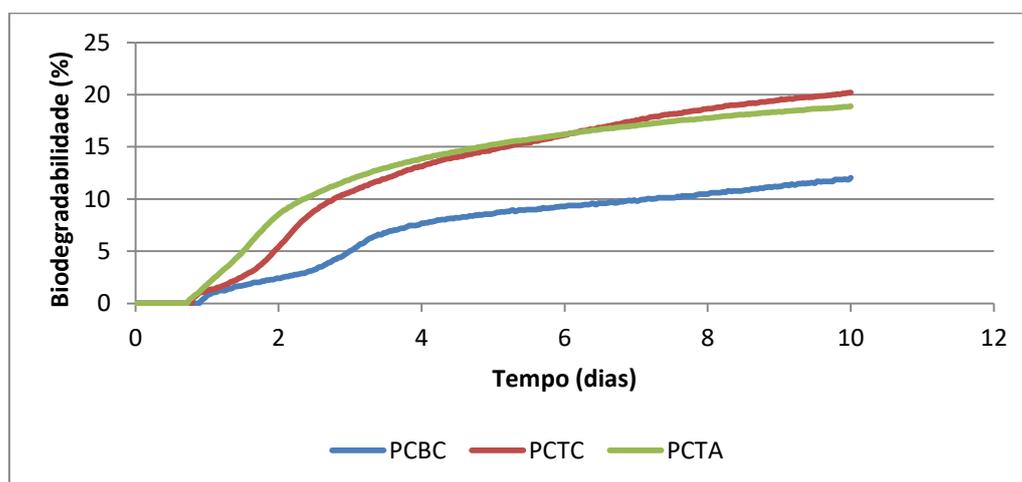


Figura 5.2-14 : Biodegradabilidade média, em %, dos reatores com amostras de couro de coelho, em 10 dias.

Os resultados de biodegradabilidade, em percentagem e em 10 dias, das amostras de couro de coelho encontram-se representados na figura 5.2-14; observa-se que as amostras PCBC, PCTC e PCTA apresentam biodegradabilidade de 12,0%, 20,2% e 18,9%, respectivamente, no final do ensaio. É possível constatar que ao fim de 7 dias são atingidos valores de biodegradação de 9,8%, 17,6% e 17,0%, correspondentes a um aumento, comparativamente com os valores finais, de, aproximadamente, 22%, 15% e 11%, respectivamente.

De acordo com os dados obtidos verifica-se que a amostra PCBC apresenta maior *lag phase* (1,03 d), comparativamente com as amostras PCTC (0,81d) e PCTA (0,75 d). Observa-se, ainda, uma fase intermédia estacionária, mais pronunciada na amostra PCBC, correspondente à adaptação dos microorganismos a novas condições do meio ou a diferente substrato.

Com o objectivo de determinar a biodegradabilidade última, foi aplicado o modelo Gompertz aos resultados de biodegradabilidade; o modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, anteriormente confirmado por Ferro (2013).

Na figura 5.2-15 visualiza-se o ajuste do modelo aos dados experimentais, bem como o prolongamento estimado para os valores ao fim de 45 dias.

Foram obtidos valores de biodegradação, ao fim de 45 dias, de 18,1%, 21,0% e 19,53% para as amostras PCBC, PCTC e PCTA, respectivamente.

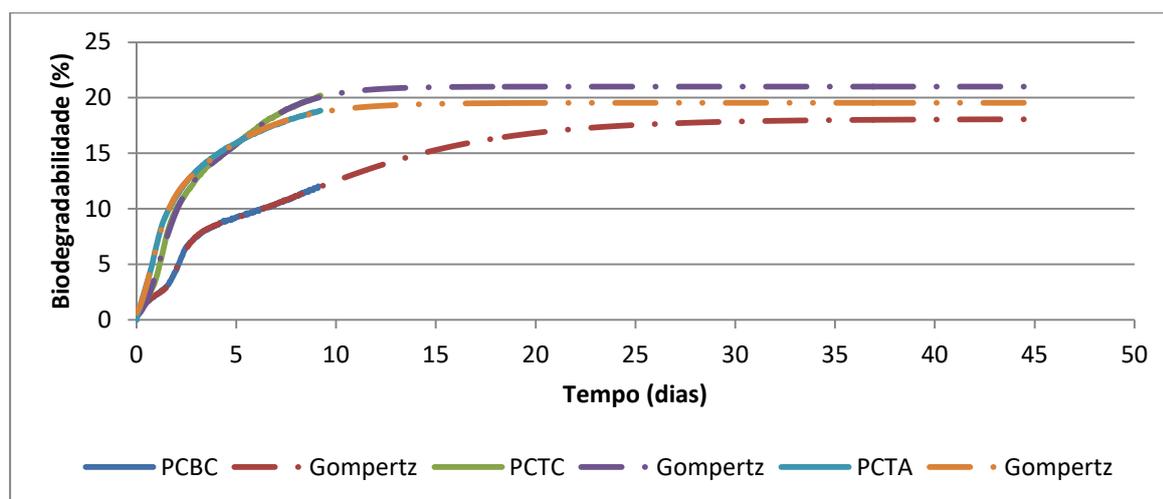


Figura 5.2-15: Ajuste do modelo Gompertz aos dados experimentais médios referentes às amostras de couro e prolongamento estimado para 45 dias.

O terceiro ensaio permite avaliar a biodegradabilidade das amostras de lã e algodão (LA1, LA2, ALG1 e ALG2), num período de sete dias.

Dado não ter sido possível o prolongamento da duração do tempo de ensaio devido a limitações temporais e de gestão das actividades laboratoriais, considera-se que o tempo de ensaio corresponde ao período mínimo adequado para a comparação posterior dos dados relativos aos dois métodos.

Os valores apresentados correspondem aos valores médios obtidos, considerando, para as amostras LA1, LA2, ALG1, ALG2, um total de 4, 5, 6, 4 repetições com variação máxima, entre valores, de 2,7%, 2,9%, 5,7% e 4,5%, respectivamente.

Os resultados obtidos encontram-se expressos na figura 5.2-16.

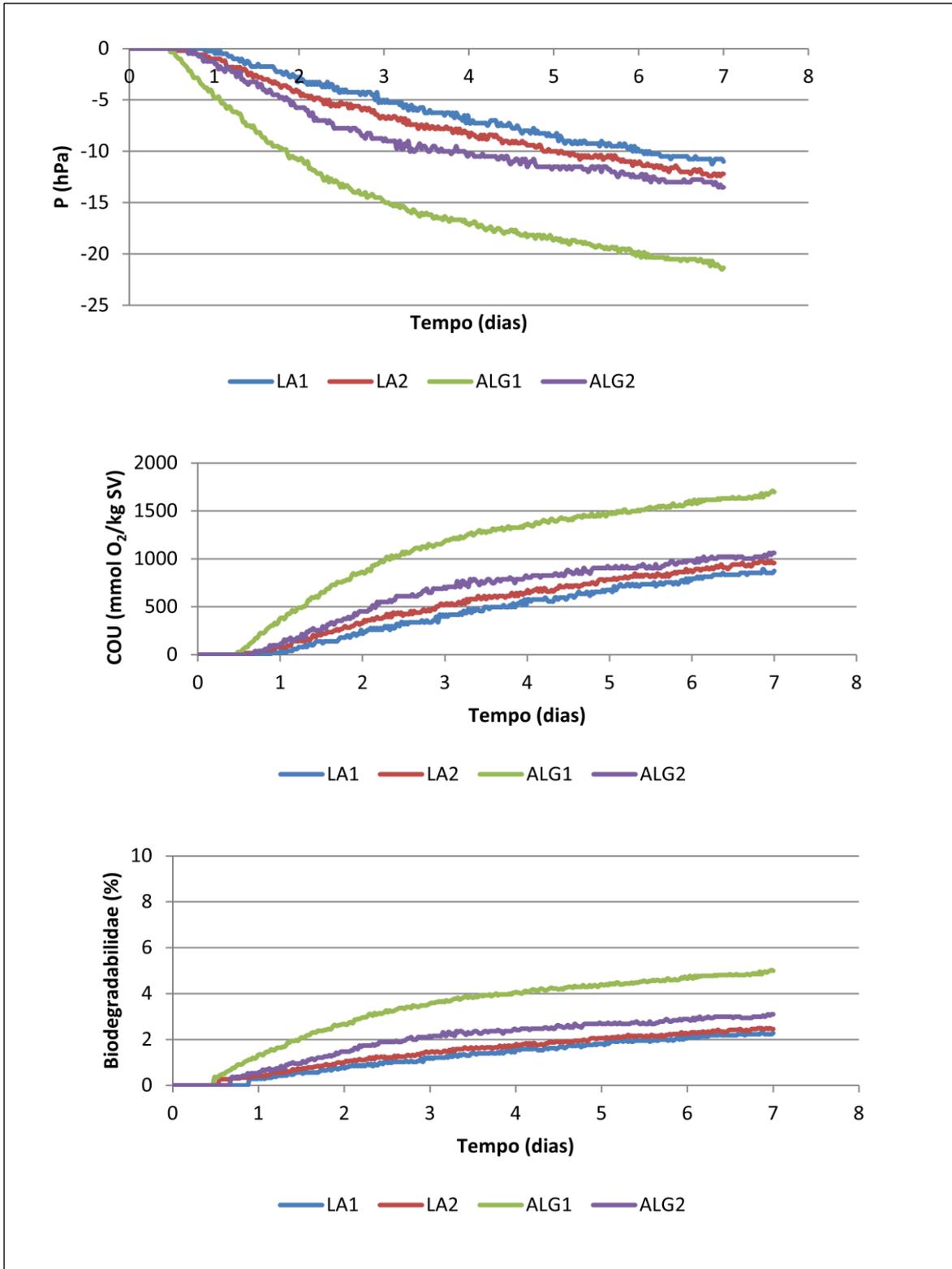


Figura 5.2-16 : Referente aos valores médios do inóculo e amido, em 7 dias, de cima para baixo: Queda de pressão, em hPa; Consumo acumulado de O₂, em mmolO₂/kgSV; Biodegradabilidade, em %.

É possível observar semelhanças no grupo de amostras de lãs. O grupo referente às amostras de lã é composto por LA1 e LA2 que apresentam, ao fim de 7 dias, valores de P e de COU de -11 hPa e -12,2 hPa, e 873,2 mmolO₂/kgSV e 956,3 mmolO₂/kgSV, respectivamente. A amostra LA1 apresenta uma *lag phase* superior (0,89d) à verificada para a amostra LA2 (0,54d).

As amostras de algodão, designadamente, ALG1 e ALG2, apresentam, ao fim de 7 dias, valores de P e de COU de -21,3 hPa e -13,5 hPa, e 1696 mmolO₂/kgSV e 1061 mmolO₂/kgSV, respectivamente. O período de adaptação dos microorganismos ao substrato é consideravelmente inferior na amostra ALG1 (0,49d) comparativamente com a amostra ALG2 (0,68d).

A biodegradabilidade das amostras LA1 e LA2 atinge valores de 2,3% e 2,5%, respectivamente; enquanto para as amostras ALG1 e ALG2 são obtidos valores de 5% e 3%, respectivamente. O comportamento das curvas destas últimas amostras reflete a necessidade de prolongamento do tempo de ensaio, visto que demonstram tendência de aumento significativo de biodegradação.

Na figura 5.2-17 visualiza-se o ajuste do modelo aos dados experimentais, bem como o prolongamento estimado para os valores ao fim de 45 dias.

Foram obtidos valores de biodegradação, ao fim de 45 dias, de 2,7%, 2,9%, 5,7% e 4,5% para as amostras LA1, LA2, ALG1 e ALG2, respectivamente.

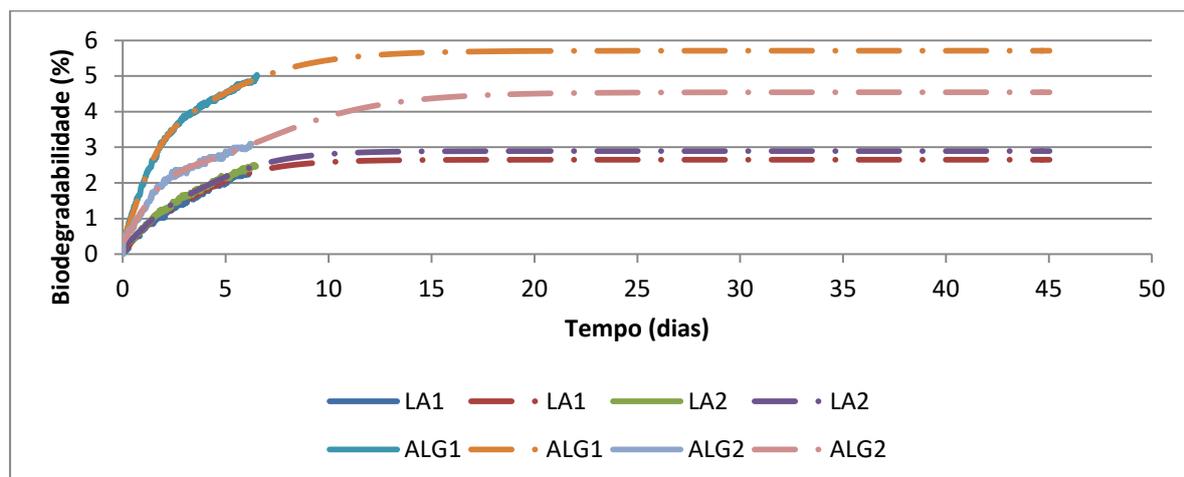


Figura 5.2-17: Ajuste do modelo Gompertz aos dados experimentais médios referentes às amostras de algodão e lã e prolongamento estimado para 45 dias.

Os ensaios relativos às amostras de pêlo de coelho e de feltro de pêlo de coelho foram realizados internamente na FCT-UNL por pessoal especializado. Os dados foram tratados no âmbito da presente dissertação, e os resultados obtidos apresentam-se na figura 5.2-18.

Os valores apresentados correspondem aos valores médios obtidos, considerando, para as amostras PNC1, PNA2, FNT3, FTSG4, FTSG5, um total de 4, 5, 4, 5, 3 repetições com variação máxima, entre valores, de 17%, 31%, 31%, 33% e 29%, respectivamente.

Neste caso, apresentam-se, apenas, os valores da biodegradabilidade que incluem o ajuste do modelo de Gompertz (representado pela linha tracejada).

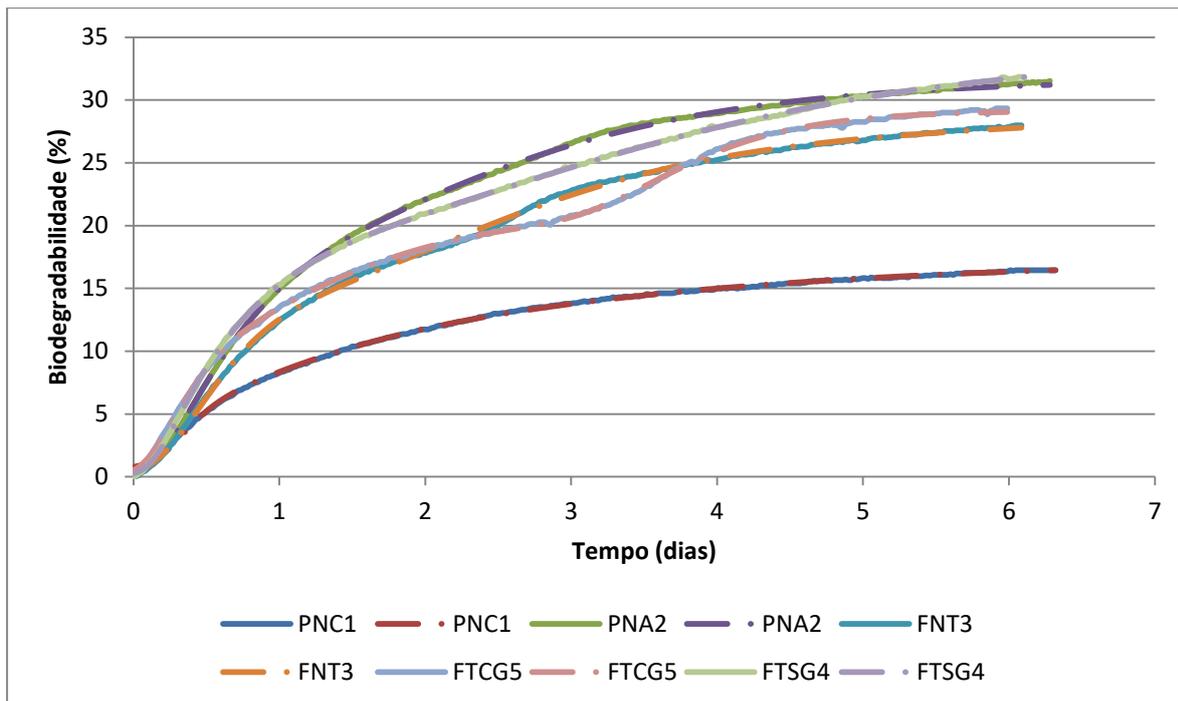


Figura 5.2-18: Biodegradabilidade média, em %, dos reatores com amostras de pêlo e feltro de coelho, em 7 dias, incluindo ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais.

As amostras de pêlo de coelho, PNC1 e PNA2, apresentam valores de biodegradabilidade, ao fim de 7 dias de ensaio, de 16,5% e 31,5%, respectivamente, e *lag phases* com duração semelhante de 0,66 dias e 0,7 dias, respectivamente.

As amostras de feltro, FNT3, FTSG4 e FTSG5, apresentam valores de biodegradabilidade, ao fim de 7 dias de ensaio, de 28%, 31,8% e 29,3%, respectivamente, e *lag phases* com duração de 0,89 dias, 0,86 dias e de 1 dia, respectivamente.

Ao fim de 45 dias, são estimados valores de biodegradação de 17,2% e 31,7%, para as amostras PNC1 e PNA2, respectivamente. E de 31,3%, 33,9% e 29,2% para as amostras FNT3, FTSG4 e FTSG5, respectivamente.

5.3 Análise comparativa entre os métodos

Os métodos utilizados no desenvolvimento da presente dissertação variam, a nível prático, significativamente entre si.

Nos capítulos anteriores é possível verificar estas diferenças entre os métodos, sendo que se salientam as principais: meio de incubação; temperatura de incubação; arejamento; métodos de cálculo; duração do ensaio; quantidades e preparação dos materiais teste e de inóculo; função do composto utilizado; proporções das misturas; trabalho, presença, formação e custos e equipamentos laborais requeridos; parâmetro analisado.

O método baseado na avaliação da degradação da matéria orgânica por ação dos microorganismos, em condições controladas de compostagem, é um método robusto que apresenta elevada reprodutibilidade e que permite um estudo forte sobre os parâmetros analisados.

Com base nos dados obtidos é possível obter um diagrama de dispersão (ou gráfico de correlação) que permite visualizar a existência de uma correlação positiva, i.e., verifica-se que a um aumento de uma variável, corresponde um aumento da outra variável em estudo.

Na tabela 5.3-1 apresentam-se os valores experimentais de biodegradabilidade dos materiais em estudo.

Tabela 5.3-1: Resumo dos valores de biodegradabilidade (%)

Amostras		OxiTop®			Reatores			
		7 d	45 d	Ref.	8 d	15 d	45 d	Ref.
Material de referência	Amido	67,35	-	-	71,9	73,04	-	-
	PST	53,9	72	Ferro (2013)	86,43	-	-	Lopes (2013)
	Celulose	56,6	61,4		35,31	-	-	
Couro coelho	PCBC	9,81	18,06	-	27,7	28,75	28,88	-
	PCTC	17,56	21		31,7	33,37	33,57	
	PCTA	17,02	19,55		31,8	33,33	33,34	
Lã	LA1	2,28	2,65		8,43	10,67	13,27	Boavida (2018)
	LA2	2,46	2,89		7,56	9,1	12,53	
Algodão	ALG1	4,99	5,71		11,78	13,08	19,41	
	ALG2	3,1	4,54		8,02	10,87	13,85	
Pêlo	PNC1	16,45	17,2		21,72	20,66	21,72	
	PNA2	31,52	31,65		31,42	32,24	32,24	
Feltro	FNT3	27,98	31,28		27,79	27,9	27,94	
	FTSG4	31,8	33,88	33,07	34,12	35,08		
	FTCG5	29,33	29,16	30,7	31,2	35,49		
Couro bovino	A21	15,3	15,6	Ferro (2013)	32,83	34,51	-	
	A23	14,5	15,4		36,72	38,83	-	
	A11	11,8	13,1		15	-	18	
	A15	22,5	23,2		41,74	-	-	
	A20	20,6	21,7		42,8	-	45	

Os dados apresentados na tabela 5.3-1 correspondem aos resultados obtidos pelo OxiTop® com durações de ensaio de 7 dias e, no respeitante aos valores obtidos pelo sistema piloto de compostagem, apresentam-se os valores de 8 e 15 dias. São ainda indicados os valores de biodegradabilidade, para os dois métodos, obtidos pela aplicação do modelo Gompertz, relativos a 45 dias.

Foi utilizada uma regressão linear simples (*software* PAST) que permita quantificar esta relação. Considerando o objetivo de estimar valores de biodegradabilidade pelo método de compostagem, com base em valores obtidos pelo método OxiTop®, definem-se as seguintes variáveis: variável dependente (B – Bio(%)reatores) e a variável independente (A – Bio(%)oxitop).

Inicialmente a análise baseou-se na relação entre valores de 7 e 8 dias, visto ser a relação que inclui os valores de todas as amostras (figura 5.3-1), da análise dos resíduos (e do seu desvio padrão) conclui-se que as amostras celulose e PST correspondem a *outliers*.

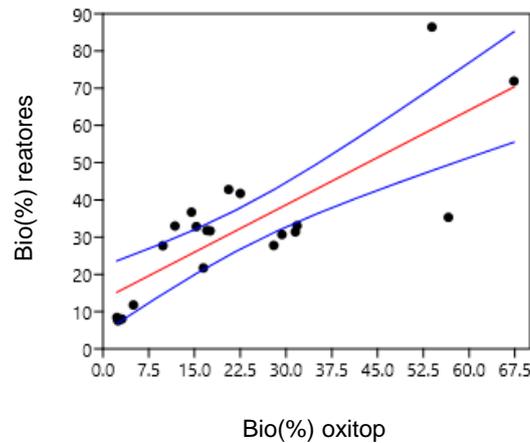


Figura 5.3-1: Diagrama de dispersão e regressão linear para os dados de biodegradabilidade obtidos em 7 dias (OxiTop®) e 8 dias (reatores de compostagem), de todas as amostras

Verifica-se que a relação entre as duas variáveis é positiva e linear, mas não muito forte. O valor do coeficiente de correlação (r) é de 0,8051 e o coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,6489. Obtém-se assim a percentagem de variância correspondente a 64,9%, i.e. 64,9% da variabilidade dos valores de Bio(%)reatores é explicada pelos valores de Bio(%)oxitop.

Sendo a recta de equação $Y = 0,84771x + 13,257$

Os resíduos apresentam um valor de desvio-padrão de 11,4459, sendo que desta análise resulta a exclusão das amostras celulose e PST, consideram-se *outliers*. Excluindo estes valores, obtém-se o ponto relativo ao amido muito disperso das restantes amostras, o que pode levar a coeficientes de correlação superiores, induzindo em erro esta análise. Desta forma, exclui-se o amido.

A regressão que inclui apenas os valores dos têxteis apresenta reduzidos coeficientes de correlação e não é validada de acordo com a análise aos resíduos, com base no teste de Durbin-Watson é possível afirmar que os resíduos não são independentes, i.e. existe autocorrelação positiva dos dados.

Da análise de regressão aos valores estimados para 45 dias, para as amostras PCBC, PCTC, PCTA, LA1, LA2, ALG1, ALG2, PNC1, PNA2, FNT3, FTSG4, FTSG5 e A11, é possível obter o gráfico de dispersão e respectiva recta de regressão, representado na figura 5.3-2.

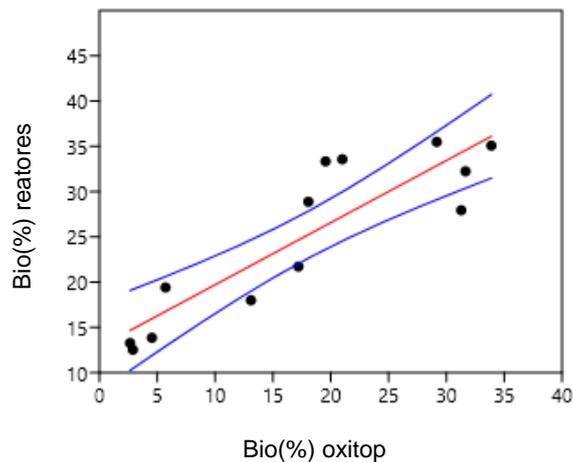


Figura 5.3-2: Diagrama de dispersão e regressão linear para os dados de biodegradabilidade estimados para 45 dias, das amostras de materiais têxteis.

Verifica-se que a relação entre as duas variáveis se mantém, é positiva e linear, mas não muito forte. O valor do coeficiente de correlação (r) é de 0,88766 e o coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,78794. Obtém-se assim a percentagem de variância correspondente a 78,8%, i.e. 78,8% da variabilidade dos valores de Bio(%)reatores é explicada pelos valores de Bio(%)oxitop.

Sendo a recta de equação $Y = 0,68638x + 12,846$

Obtém-se um desvio padrão dos resíduos, igual a 4,073887; e procede-se à validação da regressão.

Relativamente à validação do coeficiente de correlação, obtém-se $p(\text{uncorr.}) = 5,1285 \times 10^{-5} < 0,05$, logo as variáveis são independentes e estão correlacionadas, a regressão é válida estatisticamente. Da regressão resulta um valor de $p(\text{slope}) = 5,1285 \times 10^{-5} < 0,05$, pelo que se conclui que o declive é significativamente diferente de zero, ao nível de significância de 0,05.

Visto que só existe uma variável independente, não faz sentido averiguar se as variáveis independentes estão fortemente correlacionadas entre si.

Relativamente aos resíduos, considera-se que a média dos resíduos é igual a zero, decorrente do método (dos mínimos quadrados) utilizado.

Como se pode observar na figura 5.3-3 não existe nenhum padrão no que diz respeito à distribuição dos pontos, pelo que se considera que esta é aleatória e que a variância de resíduos é constante para todos os conjuntos da variável, validando-se assim a homocedasticidade.

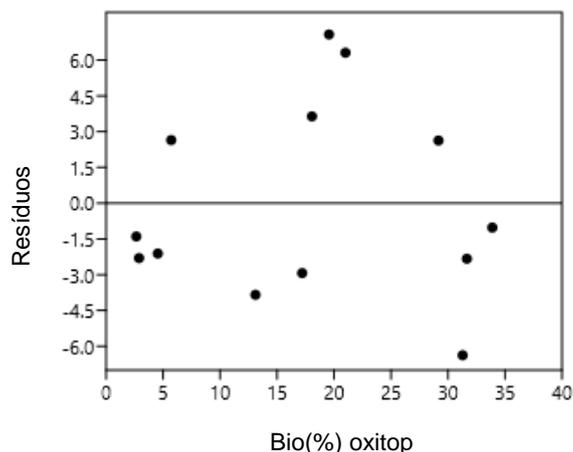


Figura 5.3-3: Variância de resíduos. Relação entre os resíduos e a variável Bio(% oxitop)

A validação da distribuição dos resíduos é obtida pelo teste Shapiro-Wilk (S-W) que fornece um valor de $p(\text{normal})=0,3516 > 0,05$, logo a distribuição dos resíduos segue uma distribuição normal. Através da visualização do histograma relativo aos resíduos (figura 5.3-4), verifica-se que a distribuição é próxima do normal. Ainda, a análise do gráfico Q-Q Plot (figura 5.3-4) permite concluir que os dados se ajustam à recta (vermelha) que representa a distribuição normal, com coeficiente de correlação significativo no valor de 0,9685.

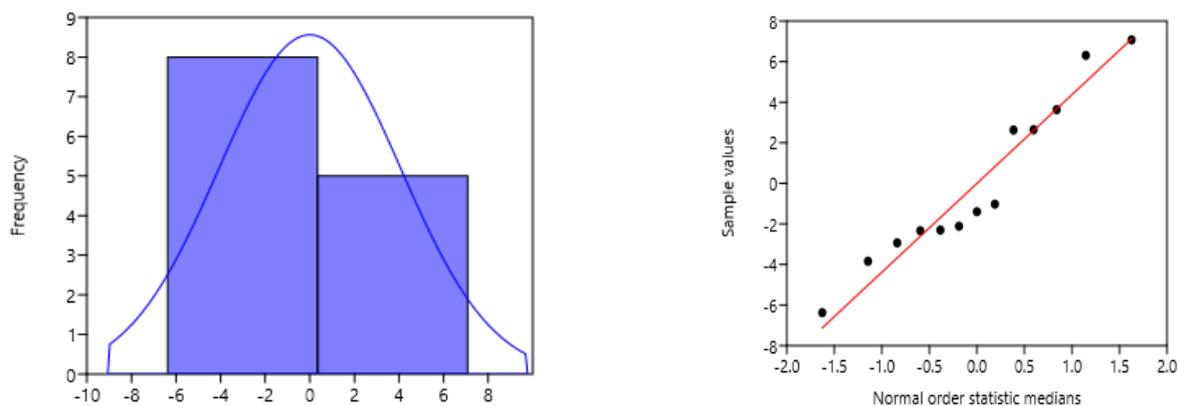


Figura 5.3-4: Distribuição norma dos resíduos. Histograma e Q-Q Plot.

A não auto-correlação é avaliada com base no teste Durbin-Watson que fornece $p(\text{no pos. autocorr.})=0,048638$ valor inferior mas muito próximo de 0,05, ainda assim é necessário referir que é possível a não independência dos resíduos. O coeficiente estatístico $D-W=1,1478$, encontra-se relativamente próximo do valor óptimo de 2, ainda assim é necessário referir que existe autocorrelação positiva, ainda que fraca.

O *software* PAST permite, ainda, a simulação de diferentes regressões (linear ou não linear) permitindo uma melhor orientação relativa a escolha do melhor modelo para os dados em estudo. Apresenta como limitação a não definição dos parâmetros estatísticos necessários à validação desses modelos. Fornece apenas o índice comparativo de Akaike IC que representa uma estimativa do melhor modelo, i.e. o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Para a regressão linear determinada anteriormente obtém-se um coeficiente de Akaike IC igual a 204,36.

Considerando a regressão quadrática (polinomial de 2ª ordem) dada por $y = ax^2 + bx + c$, é obtido um coeficiente inferior no valor de 161,42, i.e. um melhor ajuste. Obtém-se a seguinte equação, representada na figura:

$$y = -0,019789x^2 + 1,3891x + 8,9976$$

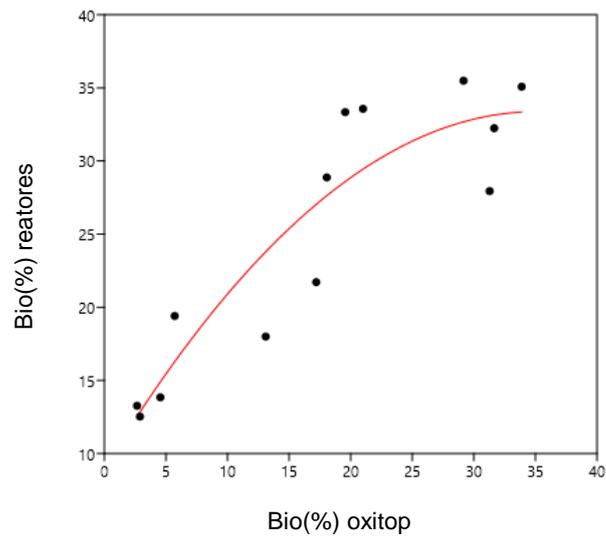


Figura 5.3-5: Regressão quadrática aos dados experimentais estimados para 45 dias.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

A presente dissertação demonstrou que existe uma relação entre os valores obtidos pelos sistemas de medição OxiTop® e os valores obtidos pela instalação piloto de compostagem, verificando-se uma correlação positiva entre as variáveis. Foi obtida a recta de equação $Y = 0,68638x + 12,846$ e considera-se que 78,8% da variabilidade dos valores de Bio(%)reatores é explicada pelos valores de Bio(%)oxitop.

A investigação e trabalho laboratorial realizados permitem concluir que os métodos diferem entre si em diferentes parâmetros, foi possível constatar as principais diferenças, a nível prático, entre os dois métodos.

O sistema OxiTop®, comparativamente ao sistema piloto de compostagem, tem como base a medição indirecta de O₂ num sistema fechado (i.e. estático, ou seja sem arejamento), ocorre em meio líquido, temperaturas mais reduzidas, no valor de 30°C, permite ensaios de duração máxima inferior, de 18 dias, requer reduzida presença laboratorial (excepto na montagem), e utiliza quantidades de material teste inferiores. O composto utilizado neste método tem apenas função de inóculo e, por isso, são utilizadas quantidades muito reduzidas; também a proporção de inóculo e material de teste é bastante inferior.

A avaliação da relação entre os métodos permite concluir que esta é mais robusta se forem comparados valores da biodegradação quando é atingida a fase *plateau*.

O estudo efectuado mostra que a duração de 15 dias, para os ensaios decorrentes no sistema de compostagem à escala laboratorial, é suficiente para que seja atingida a fase *plateau* e que fornece um valor robusto da biodegradabilidade das amostras.

Os ensaios realizados com recurso ao sistema OxiTop®, mostram que a duração de 7 dias, conforme o tipo de amostra e a quantidade utilizada, não permitem, no geral, o estabelecimento da fase de estabilização. Esta fase parece mais próxima de ser atingida, para as amostras estudadas, ao fim de 10 dias de ensaio, sem que apresente limitações práticas relativas à sensibilidade do equipamento.

O modelo matemático demonstra um bom ajuste aos dados experimentais, apesar de apresentar algumas limitações na estimação dos valores de biodegradabilidade

Os resultados experimentais demonstram que nenhuma amostra alcança a biodegradabilidade última (90% para os polímeros), sendo necessário ter em consideração que não foi analisada a biodegradabilidade relativa.

Comparando os valores obtidos pelos dois métodos, conclui-se que o OxiTop® fornece uma medida comparativa segura da biodegradabilidade de amostras, pelo que poderá ser considerado uma ferramenta de decisão, prática e expedita, na diferenciação e escolha de materiais e produtos pela indústria.

Para trabalhos futuros sugere-se nos ensaios decorridos nos reatores da instalação piloto de compostagem, o estudo de diferentes granulometrias de amostra admitida aos reatores; por exemplo, observar o nível de dependência entre diferentes processamentos da amostra (em pedaços, diferentes triturações, entre outros) e as taxas de degradação, bem como a relação entre os valores de biodegradação obtidos (nos diferentes cenários) e os valores obtidos pelos ensaios realizados no OxiTop®.

Propõe-se, também, um estudo intensivo à actividade do inóculo utilizando uma quantidade superior (e variável) de inóculo em ensaios, de forma a compreender, além da função de fornecimento de microorganismos à reação, em que medida ocorre o processo de biodegradação do composto aplicado ao sistema OxiTop®; o aumento da proporção de inóculo na mistura admitida ao reactor do OxiTop®; utilização de diferentes temperaturas de secagem do inóculo e a sua relação com os valores de biodegradação.

Recomenda-se, ainda, um estudo de comparação dos métodos que inclua um número mais representativo da população amostral, considerando diferentes faixas de biodegradabilidade (muito reduzida, média e alta) e, paralelamente, a avaliação de amostras mais puras com avaliação específica de agentes inibidores.

Propõem-se, também, a avaliação da relação entre os valores obtidos pelos diferentes métodos, com uma regressão não linear, p.e. regressão quadrática (polinomial de 2ª ordem).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agência Portuguesa do Ambiente (2017). “Relatório do Estado do Ambiente Portugal 2017”. [Online]. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=19&subref=139&sub2ref=460>. (Acedido em 20 setembro de 2018).
- Agência Portuguesa do Ambiente (2018). “Relatório Anual de Resíduos Urbanos 2017”. [Online]. Disponível em: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933&sub3ref=936>. (Acedido em 20 setembro de 2018).
- Adani, F., Gigliotti, G., Valentini, F., Laraia, R. (2003). “Respiration Index Determination: a Comparative Study of Different Methods”. *Compost Science & Utilization*. 11, 144 – 151
- Arshad, K., Mujahid, M. (2011). “Biodegradation of Textile Materials. Degree of Master in Textile Technology”. The Swedish School of Textiles. University of Borås
- Baptista, M. H.d. C. (2009). “Modelling of the Kinetics of Municipal Solid Waste Composting in Full-Scale Mechanical-Biological Treatment Plants”. Tese de Doutoramento. Universidade Nova de Lisboa, p. 202.
- Barrena, R., d’Imporzano, G., Ponsá, S., Gea, T., Artola, A., Vázquez, F., Sánchez, A., Adani, F. (2008). “In search of a reliable technique for determination of the biological stability of the organic matter in the mechanical-biological treated waste”. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1065 – 1072.
- BCSD Portugal - Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável (2016). “Economia Circular”. [Online]. Disponível em: <https://www.bcsdportugal.org/noticias/bcsd-lanca-folheto-dedicado-a-economia-circular-5>. (Acedido em 22 setembro de 2018).
- Binner, E., Böhm, K., Lechner, P. (2012). “Large scale study on measurement of respiration activity (AT4) by Sapromat and OxiTop”. *Waste Manag.* 32, 1752 – 1759.
- Blackburn, R. S. (2005). *Biodegradable and sustainable fibres*. Woodhead publishing in textiles.
- Boavida, L. R. A. A. (2018). “Avaliação da biodegradabilidade do algodão, lã e feltro de pêlo de coelho pardo em condições de compostagem à escala laboratorial”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Calvão, T. (2018/2019). *Protocolo prático de regressão linear aplicado ao software PAST*. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Castro-Aguirre, E., R. Auras, S. Selke, M. Rubino e T. Marsh (2017). “Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions”. *Polym. Degrad. Stab.* 137, pp. 251–271.

- Catto, A. (2014). "Ensaio de Avaliação da Biodegradabilidade e Compostagem de Materiais Plásticos". Seminário de Biodegradação de Materiais. ResearchGate DOI: 10.13140/RG.2.1.4322.4561
- Chen, H-L.; Burns, L. D. (2006). Environmental Analysis of Textile Products. Clothing and Textiles Research Journal.
- Cooper, S. (1991). "Bacterial Growth and Division: Biochemistry and regulation of prokaryotic and eukaryotic division cycles". Academic Press, Inc.
- Cook, J. G. (1984). "Natural fibres of animal origin". Handbook Textile Fibre, 5th edition. 4, pp. 79 – 165. ISBN: 13: 978 – 1 – 85573 – 484 – 5.
- CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (s.d.). "Processo de Fabrico do Couro". [Online]. Disponível em: <http://www.ctic.pt/index.php/en/ctic/curtumes-menu/processo-de-fabrico-do-couro>. (Acedido em 30 setembro de 2018).
- ECETOC (2008). "Definition(s) According to OECD". Disponível em: <http://www.ecetoc.org/report/measured-partitioning-property-data/biodegradation/definitions-according-to-oecd/>. [Online]. (Acedido em 28 setembro de 2018).
- EN 13432 (2000). "Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging".
- EN 16087 – 1 (2011). "Soil improvers and growing media – Determination of the aerobic biological activity – Part 1: Oxygen uptake rate (OUR)".
- Epifâneo, L. C. (2003). "Contribuição para o estudo da influência de dióxido de carbono no processo de biodegradação (Reactor Fed-Batch Proporcional). Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Eubeler, J.P., Bernhard, M., Zok, S., Knepper, T.P. (2009). "Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures". Trends in Analytical Chemistry, 28. 9
- Ferro, V. R. H. (2013). "Desenvolvimento de um método expedito para avaliação da biodegradabilidade do couro". Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Gutarowska, B., Michalski, A. (2012). "Microbial Degradation of Woven Fabrics and Protection Against Biodegradation". Woven Fabrics, Prof. Han-Yong Jeon (Ed.), In Tech 296 pp
- Hammer, U., Harper, D. A. T., Ryan, P. D. (2001). PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. Paleontologia Electronica 4(1): 9 pp

- Harrison, J.P., Boardman, C., O'Callaghan, K., Delort, A., Song, J. (2018). "Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: a critical review". Royal Society Publishing – Open Science, 5: 171792
- Haug, R. T. (1993). "The Practical Handbook of Compost Engineering". Lewis Publisher, Boca Raton. 717pp.
- ISO 14855 – 1 (2005). "Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide – Part 1: General method".
- Kubowicz, S., Booth, A., (2017). "Biodegradability of Plastics: Challenges and Misconceptions". Environmental Science & Technology. 51. 12058 – 12060
- Lopes, P. N. D. (2013). "Desenvolvimento de metodologia para a avaliação da compostabilidade do couro – Contributo para estabelecimento de norma técnica". Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Lund, H. F. (2001) The McGraw-Hill recycling handbook. 2nd.. 17.1 – Textiles. ISBN 0-07-039156-4
- Malinska, K. (2016). "Application of a modified OxiTop® respirometer for laboratory composting studies". Polish Academy of Sciences. Archives of Environmental Protection Vol. 42 no. 1 pp. 56-62.
- Martinho, J. (2018). "Nutrimais: um correctivo agrícola orgânico de alta qualidade para alta produtividade em plantações de pequenos frutos". PubIndustria – Impactum Coimbra University Press
- Martinho, M. G., M. G. Gonçalves e A. Silveira (2011). "Gestão Integrada de Resíduos". Universidade Aberta.
- Minguens, M. F. (2011/2012) Sebenta de Conteúdos de Estatística – Probabilidades e Estatística. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
- Mohee, R., Unmar, G. (2007). "Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments". Waste Management 27: 1486 – 1493.
- Obayashi, A.W., Gorgan, J. M. (1985). "Industrial Waste Management - Management of Industrial Pollutants by Anaerobic Processes". Lewis Publishers. ISBN 0-87371-001-0
- Oliveira, J.S. (1982). "Operações e processos fundamentais em engenharia sanitária – Volume III Fundamentos da depuração biológica". Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa
- Pagga, U., Beimborn, D.B., Yamamoto, M. (1996). "Biodegradability and Compostability of Polymers – Test Methods and Criteria for Evaluation". Journal of Environmental Polymer Degradation 4.

- Pagga, U. (1997). "Testing Biodegradability with Standardized Methods". *Chemosphere*, 35 (12), 2953 – 2972
- Pagga, U. (1999). "Compostable packaging materials – test methods and limit values for biodegradation". *Appl Microbiol Biotechnol.* 51: 125 – 133
- Pensupa, N., Leu, S. Y., Hu, Y., Du, C., Liu, H., Jing, H., Wang, H., Lin, C.S.K. (2017). "Recent Trends in Sustainable Textile Waste Recycling Methods: Current Situation and Future Prospects". *Top Curr Chem.* 375 – 76
- Reuschenbach, P., Pagga, U., Strotmann, U. (2003). A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. *Water Research.* 37, 1571 – 1582
- Sadaka, S. S., Richard, T. L., Loecke, T. D., Liebman, M. (2006). Determination of compost respiration rates using pressure sensors. *Compost Science & Utilization*, 14(2), 124 – 131
- Silveira, A. (1999). "Contribuição para o desenvolvimento de modelo cinético de compostagem". Tese de Doutorado. FCT-UNL.
- Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P. L., Adani, F. (2000). "Respiration index determination: Dynamic and Static Approaches". *Compost Science & Utilization.* 8, 90 – 198.
- Tchobanoglous, G., Kreith, F. (2002). "Handbook of Solid Waste Management". Second Edition. McGraw-Hill. ISBN: 0-07-135623-1
- Tokiwa, Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U., Aiba, S. (2009). "Biodegradability of Plastics". *International Journal of Molecular Sciences*, 10, 3722 – 3742
- Tortora, G. J., Case, C. L., Funke, B. R. (2017). "Microbiologia". 12º Edição. Artmed Editora Ltda. pp939; ISBN: 9780321929150
- US EPA (1992). "Composting Yard and Municipal Solid Waste". U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technomic Publishing Company, Inc., P. A., USA.
- Vähäoja, P., Kuokkanen, T., Välimäki, I., Vuoti, S., Perämäki, P. (2005). Biodegradabilities of some chain oils in groundwater as determined by the respirometric BOD OxiTop method. *Anal Bioanal Chem.* 381: 445 – 450
- Van Der Zee, M., Stoutjesdijk, J. H., Feil, H., Feijen, J. (1997). "Relevance of aquatic biodegradation tests for predicting degradation of polymeric materials during biological solid waste treatment". *Chemosphere*, 36, 3, 461 – 473.
- Veeken, A. H. M., de Wilde, V., Hamelers, H. V. M. (2003). "OxiTop ® measuring system for standardised determination of the respiration rate and N-mineralisation rate of organic matter in waste material, compost and soil". *Agrotechnology and Food Sciences – Wageningen University*

WHO (2016). "Waste and Human Health: Evidence and Needs". WHO Meeting Report. Bonn, Germany.