



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Carlos Filipe dos Santos Oliveira

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DE LAMAS DE ETAR NA
PERSPETIVA DE VALORIZAÇÃO
ENERGÉTICA**

Dissertação no âmbito do perfil de Tecnologia e Gestão do Ambiente do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente orientada pelo Professor Doutor José Carlos Miranda Góis e pelo Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes e apresentada no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Outubro de 2021

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Estudo da decomposição térmica de lamas de ETAR na perspetiva da valorização energética

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologias e Gestão do Ambiente

Study of thermal decomposition of sewage sludge from the perspective of energy valorisation

Autor

Carlos Filipe dos Santos Oliveira

Orientadores

Professor Doutor José Carlos Miranda Góis

Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes

Júri

Presidente	Professor Doutor Pedro de Figueiredo Vieira Carvalheira Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra Professor Doutor José Carlos Miranda Góis Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Margarida Maria João de Quina Professora Associada com Agregação da Universidade de Coimbra

“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, mas sim a ilusão do conhecimento”

- **Stephen Hawking**



Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto `Dry2Value´ Estudo e Desenvolvimento de um Sistema de secagem para valorização de lamas. Projeto de consórcio com HRV e BioSmart Soluções Ambientais. POCI 01 0247 FEDER 033662. Financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) Programa Operacional Competitividade e Internacionalização.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores Prof. José Góis e ao Prof. Ricardo Mendes por toda a ajuda prestada na realização da dissertação, pois sem eles a realização da mesma tornar-se-ia numa tarefa muito mais difícil.

Agradeço ao João Pereira e ao João Pimenta por fornecerem toda a sua disponibilidade e ajuda para a realização dos ensaios laboratoriais.

Um agradecimento também para todos os meus amigos e colegas que me acompanharam ao longo de todo este percurso académico.

E por fim um agradecimento muito especial aos meus pais, irmãos, tios, avós e à minha companheira por estarem sempre a meu lado todos estes anos.

Resumo

O crescimento da população mundial e do número de ETAR tem conduzido ao aumento da produção de lamas na depuração de efluentes. Em 2020 estima-se que em Portugal a produção de lamas de ETAR tenha sido de cerca de 300 kt ano⁻¹ (base seca) e de 13 Mt (base seca) na União Europeia. Enquanto nos países do sul da Europa a valorização passa maioritariamente pela utilização na agricultura como corretor de solos, a incineração é a opção generalizada nos países do centro e norte da Europa.

Em função da sua proveniência e do período do ano a composição das lamas apresenta variações, mas de um modo geral integra água, microrganismos, metais pesados, matéria orgânica, gorduras e sólidos inorgânicos. Uma vez reduzido o teor de água, as lamas com valores maiores concentrações de C e menor quantidade de cinzas remanescentes podem ser uma fonte de energia alternativa entre as energias renováveis.

Neste estudo foi medido o poder calorífico inferior (PCI), de quatro amostras de lamas de ETAR (duas digeridas (AD) e duas não digeridas (LM)), através de uma bomba calorimétrica. Foi avaliado também a decomposição térmica em ambiente de pirólise até 900 °C, para três taxas de temperatura (10, 20, 30 °C/min), através de ensaios simultâneos de TG e DSC.

Os resultados mostram, comparativamente, que as lamas não digeridas apresentam maior PCI, o que está de acordo com a maior percentagem de C que se pode observar através da composição elementar. Os perfis de perda de massa em função da temperatura revelaram-se muito aproximados, ocorrendo a maior perda de massa (entre 38,09 e 42,28%) entre 173 e 600 °C, sendo este período da decomposição térmica caracterizado por uma reação exotérmica. Bastante significativo foi o elevado valor do teor de cinzas no final da reação (acima de 40%).

Palavras-chave: Lamas de ETAR, Poder Calorífico, Análise Térmica, Análise Elementar, Valorização Térmica

Abstract

The growth of the world population and the number of WWTPs has led to an increase in sludge production in effluent purification. By 2020 it is estimated that in Portugal the production of WWTP sludge will have been about 300 kt per year⁻¹ (dry basis) and 13 Mt (dry basis) in the European Union. While in southern European countries the recovery is mostly through agricultural use as a soil conditioner, incineration is the widespread option in central and northern European countries.

Depending on its origin and the time of year, the composition of sludge varies, but generally includes water, microorganisms, heavy metals, organic matter, fats and inorganic solids. Once the water content is reduced, sludge with higher C concentrations and less remaining ash can be an alternative energy source among renewable energies.

In this study, the lower heating value (LHV) of four samples of WWTP sludge (two digested (AD) and two undigested (LM)) were measured using a calorimetric pump. Thermal decomposition in a pyrolysis environment up to 900 °C, for three temperature rates (10, 20, 30 °C/min), was also evaluated by simultaneous TG and DSC tests.

The results show, comparatively, that the undigested sludge has higher LHV, which is in agreement with the higher percentage of C that can be observed through the elemental composition. The profiles of mass loss as a function of temperature were very similar, with the greatest mass loss (between 38,09 and 42,28%) occurring between 173 and 600 °C, this period of thermal decomposition being characterized by an exothermic reaction. Quite significant was the high value of the ash content at the end of the reaction (above 40%).

Keywords Sewage Sludge, Heat Value, Thermal Analysis, Elemental Analysis, Thermal Valorization

Índice

Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii
Símbolos	xv
Siglas	xv
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos de estudo	8
2. Revisão da literatura	9
2.1. Caracterização das lamas e a sua importância para a valorização	9
2.2. Poder calorífico	11
2.3. Métodos de gestão e valorização de lamas de ETAR	12
2.3.1. Aplicação em solos	12
2.3.2. Processo de conversão biológica	13
2.3.3. Processo térmicos	16
2.3.4. Deposição em aterros	28
3. Materiais e métodos	29
3.1. Amostras de lamas	29
3.2. Métodos laboratoriais	30
3.2.1. Determinação do poder calorífico	30
3.2.2. Análise térmica por termogravimetria e calorimetria de varrimento diferencial	32
4. Resultados e discussão	35
4.1. Composição elementar e poder calorífico	35
4.2. Análise térmica das lamas de ETAR	40
4.2.1. Análise termogravimétrica (TG)	40
4.2.2. Análise de calorimetria de varrimento diferencial (DSC)	43
4.3. Análise do potencial energético das lamas relativamente ao gasto energético para reduzir a sua humidade	47
5. Conclusões e perspetivas de trabalhos futuros	49
Referências bibliográficas	51
Anexo A - Representação esquemática da bomba calorimétrica	55
Anexo B - Folha de registos para a determinação do poder calorífico (com base na norma CEN/TS 14918)	57
Apêndice A - Procedimento experimental para bomba calorimétrica <i>PARR® 1341</i>	59
Apêndice B - Concentração limite na Europa e Portugal, de lamas destinadas a uso agrícola, relativos a metais pesados	61

Apêndice C – Determinação das variáveis t e W para a determinação do poder calorífico	63
Apêndice D – Material utilizado na determinação do poder calorífico	65
Apêndice E – Curvas da decomposição térmica das lamas LM2 e AD1 ao longo de intervalos de temperatura	67
Apêndice F – Curvas TG e DSC para as lamas LM2 e AD1	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Produção de lamas de ETAR (kt ano ⁻¹ db) em países europeus	4
Figura 1.2 Comparação dos métodos de gestão das lamas em diferentes países europeus entre 2009-2018	4
Figura 2.1 Alternativas de gestão/valorização de lamas de ETAR (Fonte: Gomes et al., 2019).....	12
Figura 2.2 Diagrama dos processos da digestão anaeróbia (Adaptado de Cavaleiro e Alves, 2020).....	14
Figura 2.3 Tipos de pré-tratamento para a melhoria do processo de digestão anaeróbia (Fonte: Khanh Nguyen et al., 2021)	15
Figura 2.4 Ilustração do processo de pirólise das lamas de ETAR (Adaptado de Chen et al., 2021).....	22
Figura 2.5 Curvas termogravimétricas (TG) e curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) para as amostras de lamas GS (a) e QS (b) numa atmosfera inerte (N ₂) (Fonte: Liu et al., 2021)	24
Figura 2.6 Curvas termogravimétricas TG (A) e curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas DTG (B) para diferentes atmosferas (Fonte: Hernández et al., 2017).....	26
Figura 2.7 Curvas da análise térmica da pirólise de lamas de ETAR: (-) TG; (- -) DTG; (-) DSC (Adaptado de Gao et al., 2014).....	27
Figura 2.8 Curvas de TG, DTG e DSC com uma taxa de aquecimento de 20 °C, (b) Curvas TG e DTG e (c) Curvas DSC para as taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min (Fonte: Zhu et al., 2019).....	28
Figura 3.1 Equipamento utilizado na determinação do poder calorífico, I) leitor de tempo e temperatura; II) bomba calorimétrica; III) fonte de ignição.....	30
Figura 3.2 Conjunto de equipamentos e acessórios para medição de TGA e DSC: (A) Computador com programa incorporado de análise de dados, (B) Forno de análise térmica NEXTA® STA200RV	32
Figura 3.3 Representação esquemática do mecanismo da balança (Fonte: Nexta® STA200RV Manual)	33
Figura 3.4 Balança de precisão Mettler AE240.....	33
Figura 4.1 PCI em função da concentração de carbono para as amostras de lamas em estudo (Δ ALE) e amostras de lamas de outros estudos (• ALOE).....	38
Figura 4.2 PCI em função da concentração de oxigénio para as amostras de lamas em estudo (Δ ALE) e amostras de lamas de outros estudos (• ALOE).....	39

Figura 4.3 PCI em função da concentração de hidrogénio para as amostras de lamas em estudo (Δ ALE) e amostras de lamas de outros estudos (\bullet ALOE).....	39
Figura 4.4 PCI em função da percentagem de cinzas para as amostras de lamas em estudo (Δ ALE) e amostras de lamas de outros estudos (\bullet ALOE).....	39
Figura 4.5 Curvas termogravimétricas (TG) das lamas LM2 (a) e das lamas AD1 (b) para taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/min	41
Figura 4.6 Primeira derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura da lama LM2 (a) e da lama AD1 (b)	41
Figura 4.7 Decomposição térmica da lama LM2 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min.....	42
Figura 4.8 Fluxos de energia específica (mW/mg) para a lama LM2 (a1, a2 e a3) e para a lama AD1 (b1, b2 e b3) em função da temperatura (°C) com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min.....	44
Figura 4.9 Curva de fluxo de energia (mW/mg) para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.....	44
Figura 4.10 Curvas TG e DSC obtidas para a lama LM2 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min	47
Figura C.1 Gráfico do ensaio realizado para a determinação da energia equivalente do calorímetro (temperatura em função do tempo).....	64
Figura E.1 Decomposição térmica da lama LM2 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 20°C/min.....	67
Figura E.2 Decomposição térmica da lama LM2 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 30°C/min.....	67
Figura E.3 Decomposição térmica da lama AD1 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min.....	68
Figura E.4 Decomposição térmica da lama AD1 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min.....	68
Figura E.5 Decomposição térmica da lama AD1 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min.....	68
Figura F.1 – Curvas TG e DSC obtidas para a lama LM2 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min	69
Figura F.2 Curvas TG e DSC obtidas para a lama LM2 com uma taxa de aquecimento de 30°C/min	69
Figura F.3 Curvas TG e DSC obtidas para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min	70
Figura F.4 Curvas TG e DSC obtidas para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min	70
Figura F.5 Curvas TG e DSC obtidas para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 30°C/min	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Exemplos de técnicas utilizadas nos tratamentos de lamas produzidas na ETAR	2
Tabela 1.2 Requisitos para descargas de estações de tratamento de águas residuais no meio recetor, relativo ao fósforo e azoto totais (adaptado do Decreto-Lei n.º348/98)....	3
Tabela 1.3 Requisitos para descargas de estações de tratamento de águas residuais no meio recetor, relativo à carência bioquímica de oxigénio, à carência química de oxigénio e aos SST (Adaptado do Decreto-Lei n.º152/97).....	3
Tabela 2.1 Compilação de composições elementares	10
Tabela 2.2 Análises aproximadas, elementares e o poder calorífico de amostras de lamas de ETAR.....	11
Tabela 2.3 Fórmulas empíricas para a obtenção do poder calorífico superior e inferior	11
Tabela 2.4 Número de incineradoras e resíduos tratados por incineração em determinados países europeus (Fonte: CEWEP)	17
Tabela 2.5 Valores limite de emissão para a atmosfera (Fonte: Decreto-Lei n.º 127/2013)	18
Tabela 2.6 Valores limite de emissão total (Fonte: Decreto-Lei n.º 127/2013).....	19
Tabela 2.7 Visão geral dos resultados obtidos para vários tipos de gaseificadores (Adaptado de Syed Hassan et al., 2017).....	21
Tabela 2.8 Perspetiva geral do processo de Pirólise (Adaptado de Djandja et al., 2020)...23	
Tabela 2.9 Temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) da decomposição das amostras de acordo com as taxas de aquecimento (β) e a respetiva perda de massa (PM) (Fonte: Liu et al., 2021)	25
Tabela 3.1 Dados relativos às ETAR onde foram recolhidas as amostras (Adaptado de Dry2Value).....	29
Tabela 4.1 Composição elementar média das amostras de lamas em estudo.....	35
Tabela 4.2 Valores de PCI, PCI médio e respetivo desvio padrão de lamas de ETAR, obtidos em ensaios com bomba calorimétrica e por fórmulas empíricas.....	36
Tabela 4.3 Composição elementar e PCI de diferentes amostras de lamas.....	37
Tabela 4.4 Temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) da decomposição das amostras de lamas em relação à taxa de aquecimento (β) e as perdas de massa parciais e totais (PM).....	43
Tabela 4.5 Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$), energia de pico (mW/mg) e tipo de processo para as lamas estudadas para as diferentes taxas de aquecimento (β).....	45

Tabela 4.6 Valores de entalpia (ΔH) para as amostras LM2 e AD1	46
Tabela 4.7 Consumo de energia de diferentes secadores (Adaptado de Gomes et al., 2019)	48
Tabela 4.8 Valores utilizados para cálculo de saldo energético.....	48

SIMBOLOS

PCI – Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)

PCS – Poder Calorífico Superior (MJ/kg)

SST – Sólidos Suspensos Totais (mg/L)

β – Taxa de aquecimento (°C/min)

SIGLAS

AD – Digestão Anaeróbia

DSC – Calorimetria de Varrimento Diferencial

DTG – Primeira derivada da perda de massa

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

LM – Lamas Mistas

TGA – Análise Termogravimétrica

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A intervenção humana sobre a natureza tem crescido ao longo dos tempos e conceitos como a preservação ambiental e desenvolvimento sustentável tornaram-se cada vez mais usuais tanto em políticas como em estratégias a nível nacional e internacional. A água sendo um dos recursos naturais mais valiosos tem vindo a ser cada vez mais discutido, pois há uma notória preocupação sobre a redução da sua disponibilidade e da sua qualidade.

Os processos de tratamento de águas residuais, domésticas e industriais são cada vez mais estudados devido ao crescimento populacional que se estima que cresça entre 500 a 750 milhões por década, segundo dados do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), que prevê que entre 2015 e 2050 o consumo de recursos naturais pode dobrar (Bringezu et al., 2017). Estima-se que 50% dos custos de operação com a gestão de lamas na Europa está diretamente associado com o seu tratamento e eliminação (Gao et al., 2020).

O tratamento das águas residuais é feito em várias etapas, que se podem distinguir em quatro tipos de tratamentos: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. O tratamento preliminar consiste na remoção de sólidos grosseiros, areias, pedras e ramos que garante o bom funcionamento dos tratamentos a jusante. Esta água é encaminhada para tanques de equalização, onde há regularização do caudal, que segue para o tratamento primário que consiste na remoção de sólidos em suspensão, redução de pelo menos 20% da carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), que é a quantidade de oxigénio consumido nos processos biológicos, e de 50% das partículas sólidas (SST) (Monte et al., 2016). No final deste tratamento resulta a formação de lamas primárias com elevado teor de matéria orgânica.

O tratamento secundário pode ser definido como um conjunto de processos biológicos, físicos e químicos com recurso a reatores biológicos ou reatores químicos e também por processos como a decantação assistida por coagulação-floculação. Nesta etapa de tratamento há formação de lamas mais diluídas com menor teor em matéria orgânica.

De forma a finalizar o tratamento das águas residuais as etapas anteriores são complementadas por um tratamento terciário quando necessário. Este tratamento é feito quando o objetivo é a remoção de nutrientes, compostos de azoto e/ou fósforo, de forma a proteger o meio recetor do risco de eutrofização ou no caso de águas balneares confere um tratamento adicional na remoção de microrganismos patogénicos (Monte et al., 2016). No ano de 2018, em Portugal continental, as ETAR apenas com tratamento primário representavam 7%, com tratamento secundário 76% e com tratamento mais avançado que o secundário 15% do total das instalações existentes (APA, 2021).

As lamas produzidas numa ETAR seguem um tratamento por etapas que podem incluir espessamento, estabilização e desidratação. Na tabela 1.1 são apresentadas algumas técnicas utilizadas nos tratamentos de lamas.

Tabela 1.1 Exemplos de técnicas utilizadas nos tratamentos de lamas produzidas na ETAR

Etapas	Técnica	Caraterísticas
Espessamento	Flotação	Injeção de ar, onde as partículas sólidas unem-se às partículas de ar (bolhas de ar), tornando-as com uma densidade inferior à da água. As partículas movem-se em direção à superfície e são posteriormente removidas
	Gravidade	Sedimentação das partículas através da força gravítica
Estabilização	Digestão anaeróbia	Degradação da matéria orgânica na ausência de oxigénio
	Estabilização química	Adição de compostos como a cal de modo a garantir a higienização das lamas, aumentando a sua temperatura e pH, reduzindo os maus cheiros e precipitação de metais pesados
	Compostagem	Degradação da matéria orgânica através de microrganismos aeróbios, onde há produção de composto humidificado
Desidratação	Centrifugação	Separação da fase líquida da fase sólida por ação centrífuga
	Leitos de secagem	Evaporação natural da água
	Filtros de prensa	Separação da fase líquida e sólida através de telas filtrantes

Uma ETAR tem como principal objetivo o tratamento de lamas que decorre num processo de redução de massa total e de volume, para facilitar o transporte e tratamentos adicionais, bem como a estabilização de substâncias através da eliminação de microrganismos patogénicos e de maus odores, como também a redução do teor de sólidos voláteis para uma descarga mais segura no meio recetor (Syed-Hassan et al., 2017). Com o objetivo de que os efluentes atinjam determinados parâmetros específicos, são emitidas licenças de descarga por parte do Ministério do Ambiente, que tem como base o Decreto-Lei n.º 348/98, 1998 e o Decreto-Lei n.º 152/97, 1997, ondem constam os requisitos de

fósforo total e azoto total apresentados na tabela 1.2 e os requisitos de carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), carência química de oxigénio (CQO) e o total de partículas sólidas em suspensão (SST) apresentado na tabela 1.3, respetivamente, para que uma ETAR possa submeter a descarga para o meio recetor.

Tabela 1.2 Requisitos para descargas de estações de tratamento de águas residuais no meio recetor, relativo ao fósforo e azoto totais (adaptado do Decreto-Lei n.º348/98)

Parâmetro	Concentração	Percentagem mínima de redução
Fósforo Total	2 mg/l P (10 000 - 100 000 e.p.) 1 mg/l P (mais de 100 000 e.p.)	80
Azoto Total	15 mg/l N (10 000 - 100 000 e.p.) 10 mg/l N (mais de 100 000 e.p.)	70 - 80

Tabela 1.3 Requisitos para descargas de estações de tratamento de águas residuais no meio recetor, relativo à carência bioquímica de oxigénio, à carência química de oxigénio e aos SST (Adaptado do Decreto-Lei n.º152/97)

Parâmetro	Concentração	Percentagem mínima de redução
CBO₅ a 20°C sem nitrificação	25 mg/l O ₂	70 - 90
CQO	125 mg/l O ₂	75
Total de partículas sólidas em suspensão	35 mg/l nos casos previstos no n.º 3 do artigo 5.º (e.p. superior a 10 000)	90 nos casos previstos do n.º 3 do artigo 5.º (e.p. superior a 10 000)
	60 mg/l nos casos previstos do n.º3 do artigo 5.º (e.p. de 2 000 a 10 000)	70 nos casos previstos do n.º 3 do artigo 5.º (e.p. de 2 000 a 10 000)

O aumento significativo de lamas leva a que haja uma maior atenção sobre o modo como são devolvidas aos meios recetores e como podem ser valorizadas. Na Europa, em 2017, a produção de lamas de ETAR situou-se em 9,2 milhões de toneladas (Mt_{db}) e em 2020 atingiu-se as 13 Mt_{db} (Liew et al., 2021). A figura 1.2 representa a média de lamas produzidas em kilotoneladas em base seca dia⁻¹ (kt_{db} dia⁻¹) em alguns países da UE no período 2009 – 2018, de acordo com os dados fornecidos pela EuroStat, 2021. O valor da produção de lamas ano⁻¹ tem tendência a aumentar com a maior cobertura de saneamento, pois, ainda existem muitas regiões do mundo que ainda não possuem redes básicas de saneamento.

No ano de 2015 o fornecimento de água tratada em Portugal rondava os 1 003 Mm³ e eram gerados 627 Mm³ de águas residuais (Gomes et al., 2019). Na altura, sensivelmente

80% dos portugueses possuíam sistema de abastecimento de água e serviços de tratamentos de águas residuais, e a produção de lamas de ETAR era 300 kt_{db} ano⁻¹. O saneamento de águas residuais urbanas em Portugal continental, no ano de 2019, contava com 4 369 instalações de tratamento, das quais 2 768 (63%) correspondiam a ETAR e 1 601 (37%) a fossas sépticas coletivas. O número de instalações de tratamento de efluentes tem vindo a crescer, registando-se de 2015 a 2019 um aumento de 111 instalações (RASARP, 2020).

Na figura 1.1 é feita a análise da produção de lamas (kt_{db} ano⁻¹) em alguns países europeus entre 2009 e 2018, de acordo com os dados fornecidos pela EuroStat, 2021.

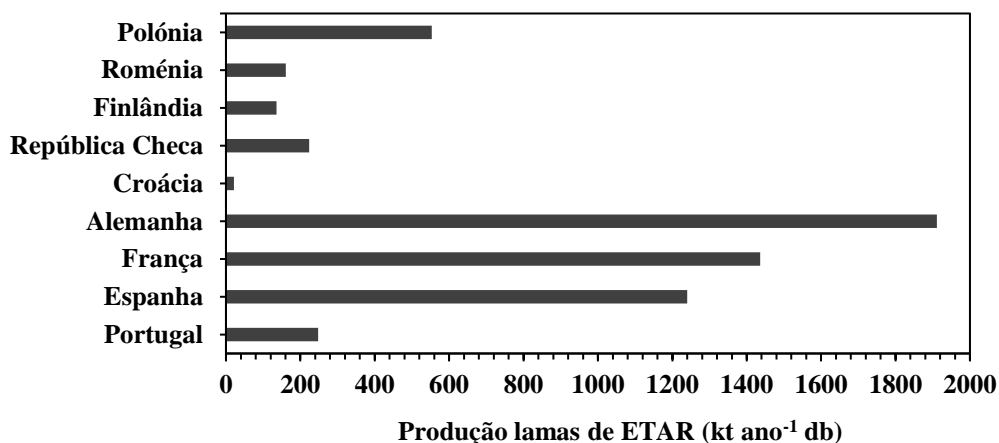


Figura 1.1 Produção de lamas de ETAR (kt ano⁻¹ db) em países europeus

De acordo com os dados fornecidos pela figura 1.2, constata-se que os destinos finais das lamas incluem a utilização na agricultura (40,4%), compostagem (12,6%), incineração (33,2%), aterro (5,6%) e outros (8,2%) que são armazenados para uma valorização futura, EuroStat (2021).

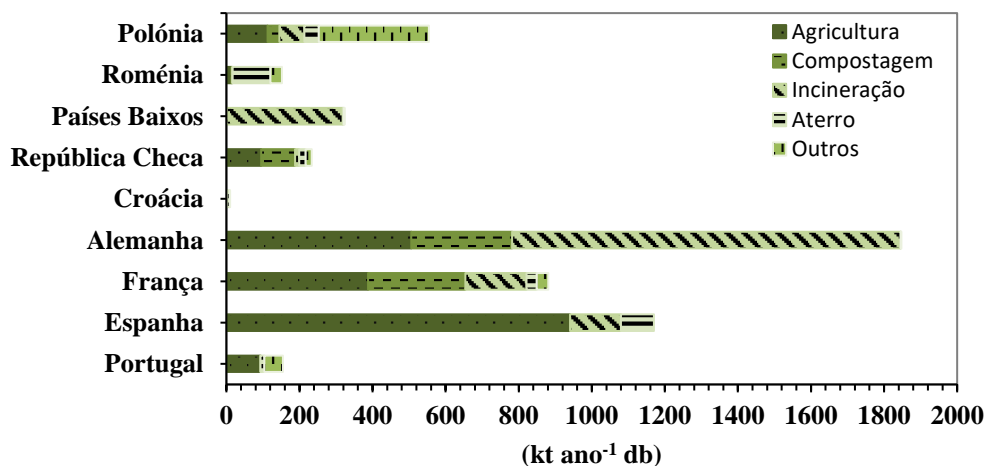


Figura 1.2 Comparação dos métodos de gestão das lamas em diferentes países europeus entre 2009-2018

Num estudo realizado por Durdević et al., (2019), foi concluído que os custos médios da reciclagem das lamas na agricultura rondam os 100 e 200 € t⁻¹_{db}. Contudo as lamas desidratadas e secas colocadas em aterros e a incineração têm um custo mais elevado, entre os 200 e 400 € t⁻¹_{db}.

A valorização de lamas na forma de energia é um dos maiores focos da investigação atual, através da produção de energia de forma mais sustentável pela diminuição de emissões de gases com efeito de estufa e a valorização de materiais que até então não eram valorizados. Há incentivos de produção de biocombustíveis a partir de matérias residuais, designados por biocombustíveis avançados. A Comissão Europeia (CE) apresentou no final do ano de 2016 um conjunto de medidas em contexto da energia e do clima, denominado Pacote de Inverno, onde a UE se compromete, a partir de 1990, com metas de redução de emissões de dióxido de carbono de pelo menos 40% e de pelo menos 27% para o consumo de energia a partir de energias renováveis, a partir de 1990 até 2030 (Decreto-Lei n.º 152-C/2017, 2017).

No Artigo 2.º, alínea c) do Decreto-Lei n.º 8/2021, 2021 é definido que biocombustíveis avançados são aqueles que são enumerados na parte A do anexo IV, os quais são obtidos por “tecnologias de conversão mais avançadas, tais como a conversão termoquímica ou bioquímica de materiais lenho-celulósicos e materiais celulósicos não alimentares, nomeadamente, por fermentação, gaseificação, pirólise, entre outros.” No anexo A parte IV alínea f) do mesmo DL refere-se que o estrume animal e as lamas de depuração são matéria-prima elegível para um biocombustível sustentável.

Nos vários estudos sobre valorização de lamas não há uma opinião consensual em relação ao melhor destino a dar às lamas de ETAR, quando é referida a sustentabilidade e a economia circular. De facto, um estudo realizado por Kelessidis & Stasinakis, (2012), demonstra que países da UE como a Finlândia, Portugal, França, Irlanda, Espanha, entre outros, têm como destino preferencial para as lamas de ETAR a aplicação em solos agrícolas, como corretor de solos. Pelo contrário, países como a Alemanha, Países Baixos, Bélgica e Dinamarca têm como preferência os processos termoquímicos.

A utilização de lamas contendo matéria orgânica e nutrientes em solos agrícolas, é uma estratégia para impedir a degradação e desertificação dos solos, uma vez que, estudos relativamente recentes indicam que perderam entre 50% a 70% da sua matéria orgânica original (Bancesi, 2009). A aplicação em solos pode ser bastante importante, pois segundo

Quina et al., (2017), os países do sul da UE tendem a ter solos ácidos com um baixo teor em carbono, que pode ser resposto através do carbono contido nas lamas. O único entrave da utilização das lamas em solos agrícolas é a presença de metais pesados, poluentes orgânicos e organismos patogénicos, mas nenhum estudo conhecido indica que estes constituintes causem problemas na saúde ou tenha um impacto negativo no ambiente (Mininni et al., 2015).

Num futuro com regulamentos bem definidos pela Comissão Europeia sobre a aplicação de lamas nos solos podemos ter aqui uma solução para a contribuição de uma economia circular (fechando o ciclo de carbono e nutrientes).

Contudo, análises de avaliação de ciclo de vida (LCA) e análises de forças, oportunidades, fraquezas e ameaças (SWOT) têm vindo a demonstrar que a conversão termoquímica é um dos métodos mais prometedores no futuro. O processo mais utilizado no presente é a incineração, sendo produzido de calor e energia elétrica, mas também alguns gases perigosos para a saúde e ambiente como o CO, CH₄, NO_x, dioxinas, entre outros. Outro produto da combustão são as cinzas de fundo, que contêm inúmeros nutrientes. Devido à grande quantidade de poluentes esta forma de conversão térmica não se afigura atrativa a nível ambiental e socioeconómico, por isso, têm vindo a ser estudadas novas formas de conversão termoquímica, como a gaseificação e a pirólise. Estes processos têm uma menor produção de poluentes, o que viabiliza estes processos na perspetiva da economia circular e desperdício zero transformando as lamas em energia e permitindo ainda a recuperação de nutrientes a partir das cinzas como o fósforo, azoto e potássio (Gao et al., 2020).

Neste capítulo introdutório foram apenas referidas as duas opções de gestão das lamas de ETAR mais utilizadas na União Europeia, numa perspetiva de sustentabilidade e da economia circular, pelo que estas e outras vias de valorização de lamas serão abordadas mais detalhadamente no capítulo 2.

Uma das maiores preocupações do presente e futuro do planeta reside como iremos atuar para a reversibilidade das alterações climáticas. Estas alterações estão diretamente ligadas à continuação de energias não renováveis, designadamente os combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e gás natural, que contribuem para grandes quantidades de gases com efeito de estufa. As soluções que envolvem a utilização de energias renováveis, não são suficientes para atingirmos as metas que foram estabelecidas, devido ao facto de estas energias serem ainda muito dispendiosas, à sua intermitência e

também à dificuldade da sua armazenagem. Por isso, tecnologias para limitar as emissões de gases de efeito de estufa e promover a utilização de materiais que até então não eram valorizados na produção de energia tornam-se indispensáveis para atingirmos as metas propostas para a redução de gases com efeito de estufa e limitar o aumento da temperatura global de 2 °C até 2035, estabelecidas na conferência de alterações climáticas em Paris. É neste desafio que se enquadra o objetivo deste trabalho, alinhado com a utilização de biocombustível sustentável para produção de energia, perante a impossibilidade de as lamas não cumprirem os requisitos para serem utilizadas diretamente na agricultura ou compostagem.

1.2. Objetivos de estudo

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da decomposição térmica de diferentes amostras de lamas de ETAR (digeridas anaerobiamente (AD) e lamas mistas (LM)) em regime de pirólise e a avaliação do poder energético, tendo por propósito a sua valorização energética em unidades industriais, que já usem biomassa como combustível.

As lamas AD e LM foram submetidas numa bomba calorimétrica com a finalidade da obtenção do poder calorífico e posteriormente colocadas num equipamento que realiza análises de TGA/DSC, em simultâneo, para a observação dos comportamentos da variação de massa em função da temperatura e do fluxo de energia.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Caracterização das lamas e a sua importância para a valorização

As lamas têm características próprias que dependem, segundo Syed-Hassan et al., (2017), dos elementos constituintes que podem variar conforme a sua origem, o tipo de tratamento na ETAR, legislação em vigor de cada país e variações sazonais. São constituídas por uma fase líquida (água) e por uma fase sólida que incorporam compostos orgânicos, que representam cerca de 65%, tais como proteínas, hidratos de carbono, óleos, gorduras, etc. e compostos inorgânicos que podem ser em quantidades significativas dependendo de região para região, e que representam em torno de 35%, tais como o chumbo, o arsénio, cádmio, mercúrio, zinco, etc. Também incluem uma variedade de microrganismos, designadamente bactérias patogénicas e vírus (Chen et al., 2021).

Os constituintes elementares das lamas (como o carbono, enxofre, azoto, oxigénio e hidrogénio) são essenciais para a valorização energética. Os valores percentuais destes elementos fornecem uma estimativa do poder calorífico, dos produtos de combustão e da temperatura teórica de combustão. Uma compilação de resultados, com base no estudo de Syed-Hassan et al., (2017) e Yang et al., (2020) é apresentada na tabela 2.1. Os valores médios do teor de carbono (C) e de oxigénio (O) é de 44,68% e 28,36%, respetivamente. Quando comparado os valores de C e de O para a lignite e a biomassa (serradura, pellets de madeira, resíduos agrícolas e cascas de avelã) cujo valores médios são para C de O 59,26% e 46,95% e para O 32,17% e 46%, respetivamente, conclui-se que os valores para as lamas estão compreendidos entre os valores médios estão ligeiramente abaixo. Nas amostras de lamas observa-se uma maior variação na sua composição elementar por comparação com os diferentes tipos de biomassa, o que se explica pelo atrás referido.

Tabela 2.1 Compilação de composições elementares

Amostra	Composição elementar					Fonte
	(% em base seca)					
	C	H	O	N	S	
Lama A	38,18	3,40	23,74	4,67	1,05	Yang et al., (2020)
Serradura	49,00	5,95	44,74	0,10	nd	
Lignite	59,26 ^(a)	5,15 ^(a)	32,17 ^(a)	1,49 ^(a)	1,93 ^(a)	Syed-Hassan et al., (2017)
Lama B	51,18 ^(a)	7,29 ^(a)	32,98 ^(a)	7,15 ^(a)	1,41 ^(a)	
Pellets de madeira	47,80	6,40	44,60	0,30	0,90	
Resíduos agrícolas	47,9	6,2	45,0	0,8	0,1	
Cascas de avelã	43,1	5,8	49,7	1,3	0,1	
Lama A + B	44,68	4,28	28,36	5,91	1,23	Médias
Biomassa	46,95	6,09	46,00	0,63	0,38	

(a) – valores médios

nd – não definido

No estudo realizado por Hernández et al., (2017), é referido que o poder calorífico das lamas está diretamente relacionado com a composição elementar, mais precisamente com o carbono presente. Pelos dados analisados na tabela 2.2 consta-se que tal nem sempre é verdade pois a lama B, com um poder calorífico de 13,9 MJ/kg, tem maior percentagem de carbono (C) que a lama E, no entanto, esta possui o maior poder calorífico (15,63 MJ/kg). A quantidade de oxigénio (O) varia tipicamente entre os 19-31%. Segundo Gao et al., (2020), altas quantidades deste elemento e de cinzas podem levar à redução do poder calorífico, o que explica os dados observados na tabela 2.2, onde as lamas B e E contêm 21,90% e 16,39% de oxigénio (O), respetivamente.

Em todos os estudos revistos é sempre feita a compilação das análises aproximadas, onde é apresentado a percentagem de cinzas e do carbono fixo que é o resíduo remanescente da remoção da matéria volátil (Naqvi et al., 2021).

Tabela 2.2 Análises aproximadas, elementares e o poder calorífico de amostras de lamas de ETAR

Amostras		Lama A	Lama B	Lama C	Lama D	Lama E
Teor de humidade (%) em base seca		4,99	6,10	2,37	0	5,74
Análises aproximadas (%) em base seca	Matéria volátil	47,08	53,00	45,47	nd	40,10
	Carbono fixo	5,11	8,60	6,35	nd	11,01
	Cinzas	42,81	38,40	45,81	43,00	43,15
Análise final (%) em base seca	Carbono	26,23	31,10	24,63	26,60	28,46
	Hidrogénio	4,32	4,20	3,32	4,11	4,57
	Oxigénio	20,69 ^(b)	21,90 ^(b)	22,22 ^(b)	nd	16,39
	Azoto	3,76	3,30	2,96	3,30	1,69
	Enxofre	2,19	1,10	1,06	1,06	nd
Poder Calorífico Superior	MJ/kg	11,06	13,90	11,14	11,43	15,63
Fonte		Liu et al., (2021)	Gao et al., (2021)	Hernández et al., (2017)	Nozela et al., (2018)	

(b) – Calculado pela diferença: $O = 100 - C - H - N - S - \text{Cinzas}$
 nd – não definido

2.2. Poder calorífico

O poder calorífico pode ser explicado tendo em conta duas bases: poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI). O PCS representa a energia total libertada pela reação de oxidação mais a energia de condensação de toda a água existente nos produtos de combustão. O PCI é a subtração do produto da massa de vapor pelo calor latente relativamente ao valor de PCS. O PCI é o valor mais usado para a avaliação do potencial energético numa caldeira, pois os produtos da combustão saem em muitos casos a temperatura superior à da temperatura de condensação do vapor de água não sendo deste modo aproveitado o calor latente de mudança de fase (Acar & Ayanoglu, 2012).

Existem várias correlações empíricas para exprimir o poder calorífico em função dos valores da composição elementar do combustível, como é o caso das fórmulas de Dulong e de Dulong com coeficiente desenvolvidos (tabela 2.3).

Tabela 2.3 Fórmulas empíricas para a obtenção do poder calorífico superior e inferior

Fórmulas empíricas	
Dulong	$\text{PCS} = 81,4 (C) + 345 (H - O/8) + 25 (S)$ $\text{PCI} = 81,4 (C) + 290 (H - O/8) + 25 (S) - 6 (H_2O)$
Dulong com coeficientes desenvolvidos	$\text{PCS} = 8,07 (C) + 34,55 (H - O/8) + 2,248 (S)$ $\text{PCI} = 8,07 (C) + 29 (H - O/8) + 2,248 (S) - 600 (H_2O)$

2.3. Métodos de gestão e valorização de lamas de ETAR

As lamas podem seguir caminhos distintos em termos da sua gestão e valorização. Ao nível da ETAR podem ser sujeitas ou não a digestão anaeróbia, a diferentes métodos de desidratação e mesmo de secagem (em leito ao ar livre), seguindo-se depois diferentes opções de valorização (em solos, processos térmicos, processos de conversão biológica, entre outros) ou eliminação em aterros (figura 2.1).

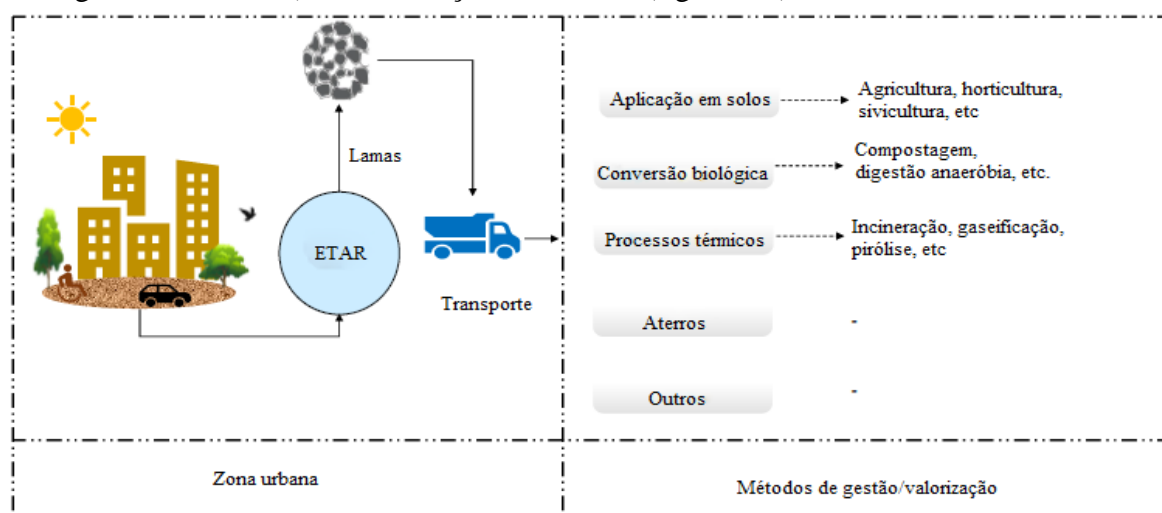


Figura 2.1 Alternativas de gestão/valorização de lamas de ETAR (Fonte: Gomes et al., 2019)

As estratégias para a gestão e valorização das lamas tem de ter em conta uma avaliação detalhada sobre a qualidade das lamas produzidas. Uma boa estratégia tem sempre em conta a sua valorização.

2.3.1. Aplicação em solos

2.3.1.1. Agricultura

A aplicação de lamas de ETAR em solos agrícolas, como referido no capítulo 1, deve ser uma das prioridades numa estratégia de economia circular. Para que esta contribuição seja efetiva há requisitos que têm de ser cumpridos de acordo com a legislação Europeia (Diretiva 86/278/EEC) e nacional (Decreto-lei n.º276/2009), em relação aos valores limites de compostos orgânicos (compostos bifenilos policlorados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, etc.), valores limites de microrganismos (*Escherichia coli* e *Salmonella spp.*) e em termos de concentração de metais pesados (APÊNDICE B).

A avaliação dos riscos na saúde humana, é feita através de riscos na saúde de agentes cancerígenos e não cancerígenos. São utilizados índices como o risco de cancro total específico e índice de perigosidade, valores que são calculados pela soma de metais pesados ingeridos, inalados e pela exposição ao contacto cutâneo para crianças e adultos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabeleceu valores aceitáveis para o risco da saúde humana entre 10^{-6} e 10^{-4} , onde os metais pesados que mais contribuem para este risco são o chumbo (Pb), o arsénio (As) e o Crómio (Cr) (Yakameran et al., 2021).

Muito embora a matéria orgânica e os nutrientes presentes nas lamas sejam particularmente relevantes para a melhoria das propriedades dos solos, a sua utilização nos solos agrícolas deve ser feita de forma segura para o ambiente e para a saúde dos seres humanos e não humanos.

2.3.2. Processo de conversão biológica

2.3.2.1. Compostagem

A valorização orgânica, na forma de compostagem, é uma opção economicamente viável e socialmente aceitável para o tratamento de lamas que envolve a ação de microrganismo na degradação da matéria orgânica, em condições aeróbias, produzindo uma substância húmica (composto) utilizável como corretor de solos.

Durante este processo há vários parâmetros importantes, como o teor de humidade, considerado ideal entre os 50-60%, pois um teor de humidade mais elevado irá inibir o fluxo de oxigénio. As condições de arejamento recomendadas pressupõem uma quantidade de oxigénio superior a 10%. Outro parâmetro bastante relevante é a razão de C/N sendo recomendado uma razão entre 25/1 e 40/1 (Du et al., 2019). É recomendada ainda uma temperatura de 65 °C ou superior durante pelo menos 6 dias ou dois períodos de três dias consecutivos para garantir a eliminação de organismos patogénicos (Riffaldi et al., 1992). A compostagem permite a conversão das lamas num produto final estável e livre de agentes patogénicos, permitindo a utilização como corretor de solos.

Importa referir que durante o processo de compostagem há emissão de gases poluentes como o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), protóxido de azoto (N₂O) e amoníaco (NH₃) que podem afetar o interesse deste produto na utilização agrícola, pois aproximadamente 20%-60% e 0,1%-9,9% da totalidade de azoto é perdida pela emissão de NH₃ e N₂O, respetivamente (Y. bei Li et al., 2020). Têm vindo a ser realizados vários estudos

de forma a mitigar a emissão destes poluentes e aumentar a eficiência do processo de compostagem. No estudo realizado por Li et al., 2020, é referido que a aplicação de aditivos químicos ou minerais são considerados efetivos, dando como que a adição de sais de magnésio (Mg) e fósforo (P), que reduzem a perda de azoto em aproximadamente 20%.

2.3.2.2. Digestão anaeróbia

A valorização energética através da conversão por processos biológicos, digestão anaeróbia, é dos métodos mais antigos, eficientes e ambientalmente sustentável utilizado no tratamento de lamas.

Este método de valorização, segundo Yuan et al., (2019), é dividido em quatro etapas, a hidrólise onde há a redução da matéria orgânica e a transformação de compostos como polissacarídeos, proteínas e lípidos em aminoácidos e ácidos gordos. A segunda etapa designa-se por acidogénese onde os compostos formados pela hidrólise são separados e são produzidos ácidos gordos voláteis, dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio, amoníaco, etc. A acetogénese é a terceira etapa no qual são digeridos ácidos orgânicos e álcoois para a produção de acetato, hidrogénio e dióxido de carbono. A última etapa é a metanogénese que como o nome indica, é a fase onde há produção de metano. Esta fase pode ser dividida em duas, onde na primeira há a quebra do acetato em metano e dióxido de carbono e na segunda há a utilização do hidrogénio como dador de eletrões e o dióxido de carbono como recetor de eletrões como finalidade de produzir metano, figura 2.2.

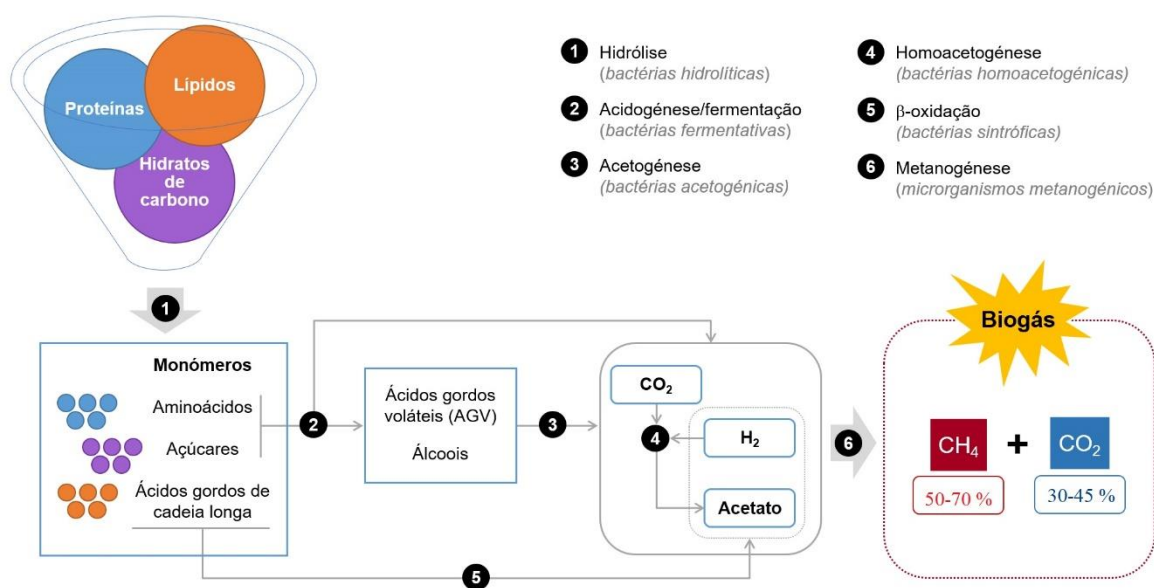


Figura 2.2 Diagrama dos processos da digestão anaeróbia (Adaptado de Cavaleiro e Alves, 2020)

Estudos mostram que a presença de estruturas como substâncias poliméricas, paredes de células recalcitrantes e compostos orgânicos de elevada massa molecular impedem a hidrólise da digestão anaeróbia, o que requer por isso, maiores digestores e maior tempo de retenção, o que resulta numa diminuição de produção de biogás. (Khanh Nguyen et al., 2021).

De acordo com Cavaleiro & Alves, (2020), a forma de solucionar os problemas na fase de hidrólise, aumentar o processo de biodegradabilidade, de desidratação e produção de biogás têm vindo a ser implementados processos de pré-tratamento que podem ser mecânicos (e.g. irradiação por micro-ondas, desintegração por eletro-cinética), químicos (e.g. oxidações), biológicos (e.g. aeróbios) ou térmicos, figura 2.3. Estes processos de pré-tratamento aceleram a solubilização das lamas, o que leva a um aumento da solubilidade das partículas sólidas orgânicas e da solubilidade do substrato. Os processos térmicos são os mais frequentemente utilizados devido à capacidade de aumentar a solubilidade da matéria orgânica devido à desintegração das membranas celulares, inibição de microrganismos patogênicos, redução de volumes das lamas e remoção de odores.

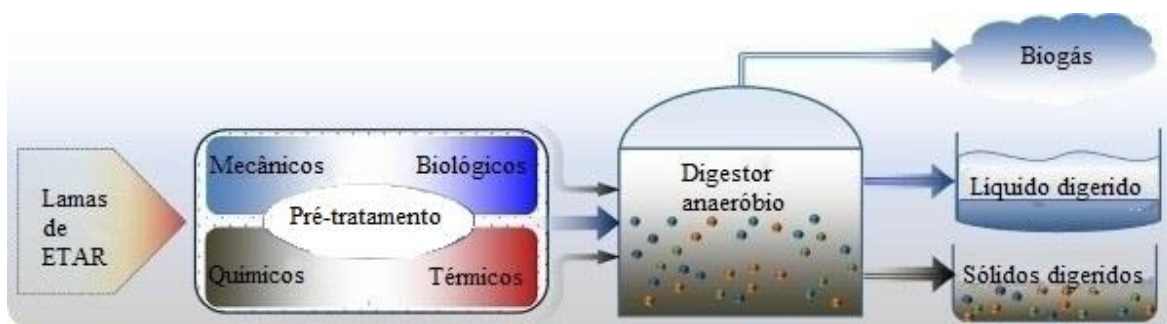


Figura 2.3 Tipos de pré-tratamento para a melhoria do processo de digestão anaeróbia (Fonte: Khanh Nguyen et al., 2021)

A este pré-tratamento podem ser acrescentados reagentes como ácidos, bases ou oxidantes para a fase de hidrólise das lamas, que levam a um aumento da produção do biogás devido a um aumento da biodegradabilidade da celulose (Khanh Nguyen et al., 2021).

O processo de digestão anaeróbia é um processo que decompõem a matéria orgânica em biogás e lamas digeridas. O biogás contém entre 50% a 70% de metano, 30% a 45% de dióxido de carbono e pequenas quantidades de sulfureto de hidrogénio, água e azoto. O biogás como produto final possui um poder calorífico que pode variar entre 18-25 MJ/Nm³ e pode ser utilizado como uma fonte de energia renovável, para a produção combinada de energia elétrica e térmica (cogeração) (Khanh Nguyen et al., 2021).

Em matéria de clima e energia a digestão anaeróbia pode vir a desempenhar um papel fundamental na produção de energias renováveis, uma vez que num sistema de cogeração cada m³ de biogás produzido permite a obtenção entre 2-2,5 kWh de eletricidade e 3-3,5 kWh de calor (Cavaleiro & Alves, 2020). Esta utilização de energia permitirá reduzir a taxa de consumo de energia elétrica de uma ETAR em mais de 50%, ou até mesmo valores superiores a 80% quando a autonomia do digestor seja operada em regime de codigestão (mistura de resíduos). Para além da produção de energia, a refinação do biogás em biometano, com aproximadamente 95% de metano e entre 1-3% de dióxido de carbono (semelhante ao gás natural), é uma das outras soluções que se pode obter neste tipo de processo de conversão. A fração sólida remanescente da digestão anaeróbia rica em nutrientes, pode vir a ser utilizada como corretor de solos desde que cumpram os regulamentos sobre os microrganismos patogénicos e metais pesados para aplicações nos solos (Cavaleiro e Alves, 2020).

2.3.3. Processo térmicos

2.3.3.1. Incineração

Na Europa o número de resíduos tratados por incineração tem vindo a aumentar de forma generalizada. A tabela 2.4 demonstra o número de incineradoras em determinados países europeus, bem como a quantidade, em milhões de toneladas, de resíduos tratados por este método para os anos de 2010 e 2018, onde se verifica um aumento da quantidade de resíduos incinerados com aproveitamento energético, de acordo com os dados fornecidos pela Confederation of European Waste-to-Energy Plants (CEWEP). Em Portugal não existem qualquer tratamento de lamas de ETAR por incineração, enquanto que, na Alemanha já há incineradoras exclusivamente dedicadas para a combustão de lamas.

A combustão de lamas de ETAR é um processo de oxidação com excesso de oxigénio em relação à reação estequiométrica. O excesso de oxigénio permite a combustão de todo o carbono presente, bem como outros compostos orgânicos, a temperaturas geralmente acima dos 1 000 °C. As vantagens da incineração das lamas passam pela recuperação de energia, a grande redução do volume (até 90%) e a capacidade de destruição dos organismos patogénicos presentes. Este processo de combustão é caracterizado por uma

oxidação exotérmica onde há produção de energia (calor), gases de combustão (NO_x , CO_2 , CO , H_2O e SO_2) e cinzas (Gao et al., 2020).

Tabela 2.4 Número de incineradoras e resíduos tratados por incineração em determinados países europeus (Fonte: CEWEP)

Países da UE	2010		2018	
	Nº incineradoras	Milhões de toneladas	Nº incineradoras	Milhões de toneladas
Portugal	3	1,10	4	1,13
Espanha	11	2,00	12	3,01
França	129	13,70	121	14,00
Bélgica	16	3,00	17	3,39
Alemanha	72	20,00	96	26,30
Países Baixos	11	6,50	12	7,48
Itália	53	5,70	38	6,33
Polónia	1	0,04	7	0,95
Dinamarca	29	3,50	26	3,40

Devido ao alto conteúdo de humidade presente nas lamas têm surgido alguns problemas relativamente à combustão, tais como, a diminuição da temperatura, o atraso de ignição e as flutuações de temperatura nos fornos. De modo a minimizar este tipo de adversidades as lamas previamente secas em secadores ou então são diretamente colocadas em fornos de leito fluidizados, sendo a combustão auxiliada por outros combustíveis. Um dos processos de secagem sugeridos é o processo de secagem biológica onde é utilizado calor metabólico gerado pela degradação de compostos orgânicos através de microrganismos aeróbios, uma vez que o processo através de secadores tradicionais têm um elevado consumo de energia (Liang et al., 2021). Hao et al., (2018), referem que sete dias de secagem por este método (secagem biológica) permite alcançar valores de 49,8% e de 23,2% na remoção de água e sólidos voláteis, respetivamente, fazendo aumentar o valor do poder calorífico das lamas em 37,9%.

Para além destas contrariedades também há que contar com os metais pesados presentes nas lamas secas. A maior parte dos metais pesados detetados são o níquel (Ni), zinco (Zn), crómio (Cr), cádmio (Cd), cobre (Cu), o chumbo (Pb), o mercúrio (Hg) e o arsénio (As). Alguns destes metais são incinerados e transferidos para as cinzas enquanto outros são volatilizados, como o Hg, Pb e Cd, e libertados em conjunto com os gases de combustão (Van de Velden et al., 2008).

A poluição nas emissões da incineração das lamas é um problema que tem vindo a ser estudado e que requer especial atenção relativamente a dois tipos de poluentes. O primeiro é devido à alta concentração de azoto (N) nas lamas (4-9%), o que pode resultar em elevadas emissões de óxidos de azoto (NO_x), 800-1200 mg/m^3 . No controlo das emissões de NO_x as tecnologias podem ser adotadas diretamente na remoção nos gases de combustão ou então reduzindo as emissões aquando da sua formação na câmara de combustão. O tratamento dos gases de combustão (redução catalítica seletiva e redução não catalítica seletiva) é frequentemente utilizado e tem uma redução de emissões de aproximadamente 90%. Já o tratamento na câmara de combustão passa pela inclusão da recirculação dos gases de combustão, ou no faseamento da entrada de ar (redução das emissões entre 50-80%), etc. O segundo, é a presença de enxofre (S) que também acarreta graves problemas por gerar dióxido de enxofre (SO_2), gás extremamente tóxico e que por influência do excesso de ar pode levar também à formação de ácido sulfúrico por efeito da condensação do vapor de água dos produtos da combustão, com a descida da temperatura dos produtos da combustão. Para a redução da emissões de dióxido de enxofre foi concluído que a utilização de compostos de cálcio (Ca) como, a cal ou óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de cálcio CaCO_3 , entre outros, conseguem fixar o S e reduzem a formação de SO_2 (até aproximadamente 87%) (Liang et al., 2021).

Na tabela 2.5 são demonstrados os valores limites de emissão (VLE), valores médios diários, para a atmosfera através do processo de incineração, Anexo VI do Decreto-Lei n.º127/2013 .

Tabela 2.5 Valores limite de emissão para a atmosfera (Fonte: Decreto-Lei n.º 127/2013)

Substância Poluente	mg/Nm^3
Partículas totais	10
Substâncias orgânicas em forma gasosa e de vapor expressas como carbono orgânico total (COT)	10
Cloreto de hidrogénio (HCl)	10
Fluoreto de hidrogénio (HF)	1
Dióxido de enxofre (SO_2)	50
Monóxido de azoto (NO)^a	400
Dióxido de azoto (NO_2)^a	400

a - Limites de emissão para instalações de incineração existentes de capacidade nominal igual ou inferior a 6 t por hora

Os metais pesados representam entre 0,5-2%, podendo ir até uma percentagem de 4% em massa relativamente ao total de lamas de ETAR, em base seca. A sua volatilização depende das reações químicas entre os metais e outros elementos, consoante a temperatura de combustão, o tempo de residência e a composição química das lamas. Por exemplo, o chumbo (Pb) e o zinco (Zn) são metais com uma grande sensibilidade a altas temperaturas, que dobram a sua razão de volatilização quando a temperatura aumenta de 800 para 1 000 °C. Pelo contrário metais como o Cu ou o Ni não têm sensibilidade à temperatura. Uma das influências na volatilização de metais pesados é o teor de humidade que impede metais com alta volatilização, como o Cd, o Zn e o Pb, mas com pouca influência em metais como o Cu. No entanto, várias adições de substâncias como o caulino¹ têm sido estudadas, pois permite a captura de compostos de Pb e Cd, especialmente a 950 °C. Esta substância permite a formação de compostos insolúveis em água devido à mudança dos tamanhos das partículas do Pb e do Cd que passam de partículas finas a partículas grossas, providenciando assim um potencial método de captura de metais pesados. Um dos outros métodos é a adição de cloro (Cl). Na presença deste elemento, a humidade que está nos gases de combustão reduz a volatilidade do Pb, Zn e Cu, devido à transformação dos cloretos metálicos mais voláteis em óxidos metálicos menos voláteis. Depois da adição do cloro, nem todos os metais pesados ficam com altas taxas de volatilização, pelo que, podem ser divididos em três grupos de acordo com o comportamento de ativação e/ou com a sua aptidão para formar compostos. São considerados facilmente voláteis (Cd e Pb), semi voláteis (Cu e Zn) e pouco voláteis (Cr e Ni) (Liang et al., 2021).

Na tabela 2.6 são apresentados os VLE de metais pesados para a atmosfera, Anexo VI do Decreto-Lei n.º 127/2013.

Tabela 2.6 Valores limite de emissão total (Fonte: Decreto-Lei n.º 127/2013)

Poluente	mg/Nm³
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5
Dioxinas e furanos	0,1 ^a

a – VLE em ng/Nm³

¹ O caulino é uma rocha industrial de cor branca devido à presença de óxidos de ferro e titânio. Comporta-se como um material inerte para uma banda larga de valores de pH, não é abrasivo e apresenta baixa condutividade elétrica e térmica (Moura & Velho, 2012)

No final do processo de incineração o material inerte remanescente, aproximadamente 30% (fração mássica), requer gestão, nomeadamente, a sua incorporação em materiais de construção ou a recuperação de fósforo (Gao et al., 2020).

A incineração para além das emissões poluentes para a atmosfera, têm elevados custos associados pelos grandes consumos de energia no processo de secagem e na construção de instalações específicas para a incineração dedicada de lamas de ETAR (Nadziakiewicz & Kozioł, 2003).

2.3.3.2. Gaseificação

A gaseificação é um tratamento térmico a altas temperaturas (~1 000 °C), similar à incineração, com exceção ao facto de o processo ser num ambiente deficitário em oxigénio (quantidade de oxigénio menor que a estequiométrica). Este tipo de tratamento pode ser designado como uma reação exotérmica onde há produção de gases de síntese, que são constituídos essencialmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H₂), bio carvão e alcatrão (Liew et al., 2021). Em relação à incineração, a gaseificação tem múltiplas vantagens como a alta eficiência de utilização de energia disponível (como por exemplo a utilização da energia térmica para aquecimento de habitações ou secagem das lamas), baixa emissão de gases poluentes tais como o dióxido de enxofre (SO₂) e monóxido de azoto (NO) e a estabilização de metais pesados nas cinzas (Chen et al., 2021).

Syed-Hassan et al., (2017), referem que o processo térmico ocorre normalmente em quatro etapas: secagem das lamas, entre os 70-200 °C, onde há a remoção da água por evaporação, a segunda etapa é definida por pirólise (volatilização), ocorre entre os 350-600 °C, em que há a decomposição térmica das lamas de ETAR secas e produção de carvão residual e compostos voláteis que são posteriormente oxidados (combustão), completando assim a terceira etapa. Por fim a quarta etapa consiste na gaseificação propriamente dita, estabelecida pela conversão do carvão em gases de síntese.

A tabela 2.7 permite uma visão geral dos produtos da gaseificação, o qual é importante para ter em conta a qualidade dos gases produzidos pelos vários tipos de gaseificadores. Os parâmetros representados são determinantes para a obtenção das propriedades dos produtos da gaseificação das lamas, tais como a razão de equivalência que é definida como a taxa de fluxo de entrada de ar no gaseificador e a taxa de fluxo de ar estequiométrica necessária para a combustão completa das lamas, onde uma razão de

equivalência baixa ($< 0,2$) resulta numa elevada formação de alcatrão e carvão devido à gaseificação incompleta, pelo contrário uma razão de equivalência alta resulta numa combustão completa onde há formação de produtos como o CO_2 e H_2O . Outros parâmetros também importantes são o tempo de residência, pois um maior tempo de residência permite a conversão completa das partículas de carvão. Sobre a influência da temperatura, uma maior temperatura reduz a quantidade de alcatrão e aumenta a produção de gases e poder calorífico. Outro parâmetro também tido em conta é a adição de substâncias catalíticas, como o óxido de alumínio ou dolomite, que resultam em melhores resultados para a produção de H_2 e na redução da produção de alcatrão.

Tabela 2.7 Visão geral dos resultados obtidos para vários tipos de gaseificadores (Adaptado de Syed Hassan et al., 2017)

Agente gaseificante	Ar	Ar	Ar
Tipo de gaseificador	Leito fluidizado	Leito fixo contracorrente	Leito fixo concorrente
Produção de gás (Nm^3/kg lama)	1,9 - 3,1	1,1 - 1,7	n.d.
Composição do gás (% vol base seca)			
H_2	3,2 - 16,4	3,8 - 4,4	9,0 - 11,4
N_2	47,7 - 74,9	66,2 - 69,7	64,4 - 65,7
CO	4,3 - 12,6	9,6 - 11,2	6,5 - 11,0
CH_4	1,0 - 5,7	0,84 - 1,1	1,3 - 2,1
CO_2	13,0 - 14,2	11,8 - 13,4	11,5 - 13,5
C_2H_x	0,9 - 3,4	2,1 - 2,6	0,15 - 0,28
PCS (MJ/Nm^3)	1,4 - 6,1	n.d.	3,52 - 4,01
Teor de alcatrão (g/Nm^3)	9,1 - 32,3	n.d.	5,47 - 8,38

n.d. – não disponível

Ayol et al., (2019) realizaram um estudo onde concluíram que 1,2 kg de lamas gaseificadas têm a capacidade de gerar 1 kWh de energia elétrica através do aproveitamento dos gases de síntese produzidos. As cinzas resultantes do processo são constituídas por um baixo conteúdo orgânico, um alto conteúdo de minerais e metais pesados como o bário (Ba), crómio (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), podendo ser utilizadas para a recuperação de nutrientes, para material adsorvente ou como constituinte de materiais de construção.

2.3.3.3. Pirólise

A pirólise de lamas de ETAR é um processo que pode ser definido como uma decomposição térmica numa atmosfera inerte (ausência de oxigénio) onde há produção de gases combustíveis, bio óleo e bio carvão, como é ilustrado na figura 2.4 (Chen et al., 2021).

Comparativamente à incineração a pirólise ocorre a baixas temperaturas, favorecendo a ausência de metais pesados no gás de síntese, devido a estes ficarem retidos no carvão resultante. A redução do volume de lamas é bastante significativo atingindo 90 % (Samolada & Zabaniotou, 2014).

Os produtos do processo de pirólise podem ter diversas utilidades consoante a temperatura a que estão sujeitos, (tabela 2.8). Diferentes fatores podem contribuir para as propriedades dos produtos finais como as propriedades interinas das lamas (humidade,

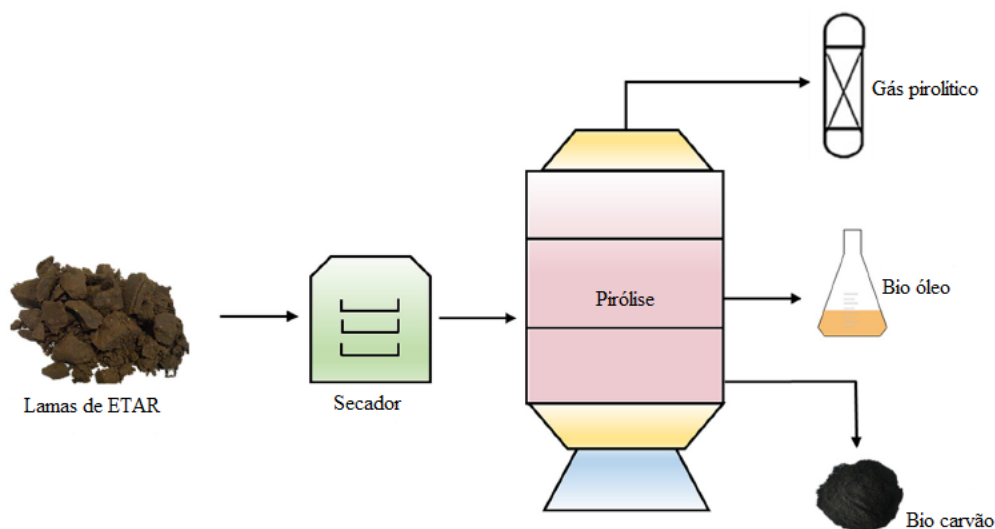


Figura 2.4 Ilustração do processo de pirólise das lamas de ETAR (Adaptado de Chen et al., 2021)

constituíntes, origem, tamanhos das partículas), taxa de aquecimento, atmosfera a que as lamas estão sujeitas, pressão, tipo de reator, tempo de residência das frações sólidas, vapores e temperatura.

A temperatura é que tem maior efetividade e que pode levar a precursores de SO_x e NO_x , como sulfureto de hidrogénio (H_2S), amoníaco (NH_3) e cianeto de hidrogénio (HCN). A formação destes compostos pode ser controlada a partir da temperatura a que as lamas estão sujeitas, por isso, deve haver uma gestão eficaz que controle e minimize a formação de compostos indesejados e potencie a formação de bio-óleo. (Djandja et al., 2020).

No estudo realizado por Naqvi et al., (2021) é referido que a pirólise pode ser dividida em três tipos de acordo com a temperatura e o tempo de residência. A pirólise lenta é designada quando ocorre a baixas temperaturas e o tempo de residência é longo. É definida de pirólise rápida quando decorre a uma temperatura média e num curto período de tempo. Por último a “flash” pirólise quando ocorre a altas temperaturas e num curto intervalo de tempo que resulta numa quantidade de gases produzidos elevada. Outros tipos de tecnologia têm vindo a ser estudados, como a pirólise fracionária, hidro pirólise, pirólise catalítica, entre outras, de acordo com os tipos de produtos sólidos, líquidos e gasosos.

Tabela 2.8 Perspetiva geral do processo de Pirólise (Adaptado de Djandja et al., 2020)

Lamas de ETAR			
Processo da Pirólise			
Temperatura	< 450 °C	450-550 °C	> 600 °C
Produtos	Aproximadamente 90% em massa de lamas secas podem ser convertidas em bio-carvão (com baixo PCS), contendo carbono fixo, materiais voláteis, hidrogénio e outros constituintes. Contém também a grande maioria dos metais pesados presentes nas lamas.	Aproximadamente 51-80% em massa de lamas secas podem ser convertidas em bio-óleo (mistura heterogénea de compostos orgânicos, água e minerais, PCS com valores entre 22-40 MJ/kg)	Aproximadamente 51-66% em peso de lamas secas podem ser convertidas numa mistura de gás (CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄)
Tipo de valorização	Mais utilizado como fertilizante; Aplicações como adsorvente de metais pesados ou poluentes orgânicos; Recuperação de fósforo (P)	Utilizado como combustível em caldeiras industriais para a produção de vapor, utilizando um motor para a produção de calor e/ou eletricidade; Boa solução para os problemas de transporte associados.	Pode ser utilizado para a produção de calor ou eletricidade; Produção de gás natural sintético através da metanação ² de H ₂ e CO;

No estudo da pirólise de lamas de ETAR é essencial conhecer a energia libertada durante o processo, que pode ser conhecida através de métodos de análise, como a termogravimetria (TGA) e a análise de varrimento calorimétrico diferencial (DSC).

A análise de DSC é definida como a determinação de fluxo de energia entre a reatividade e a não reatividade da amostra estudada. A análise de TGA estuda a variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura. Ambas as análises são fundamentais para o fornecimento de informações úteis a respeito da cinética das reações

² É a conversão de CO ou CO₂ em CH₄ através da hidrogenação (reação química entre o hidrogénio molecular e outro composto ou elemento)

relativamente às entalpias relacionadas com a mudança de fase das respetivas amostras em estudo (Speyer, 1993).

Para analisar as diferenças entre a pirólise de lamas de ETAR urbanas e industriais (indústria farmacêutica), Liu et al., (2021), recolheram amostras de lamas de estações de tratamento urbanas em Qingdao (QS) e em estações de tratamento de lamas industriais em Guangzhou (GS), China. As lamas foram submetidas a lavagens com água desionizada de forma a remover grãos e sais, sendo secas num forno a 105 °C durante 24h e posteriormente trituradas e moídas.

A análise TGA foi efetuada recorrendo a um equipamento *STA449F5 Jupiter*[®], *NETZSCH*. Para a realização dos ensaios a massa da amostra era de aproximadamente 8 mg e foram utilizadas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min desde 50 °C até 900 °C. A atmosfera utilizada no ensaio era azoto (N₂) com um fluxo de 40 ml/min. A figura 2.5 apresenta os resultados obtidos dos ensaios realizados com ambas as amostras: QS e GS.

Da análise da figura 2.5, constata-se que a perda de massa das lamas ocorre em três fases distintas. A primeira fase, denominada de decomposição inicial ocorre entre 50-182 °C (GS) e 50-188 °C (QS) e corresponde à evaporação da água. A segunda fase designada por decomposição principal que ocorre pela decomposição da matéria orgânica (lípidos e celulose) e também pela degradação de açúcares e proteínas, onde é degradada entre 30% a 40% da massa inicial, entre 182-580 °C e 188-568 °C para as lamas GS e QS, respetivamente.

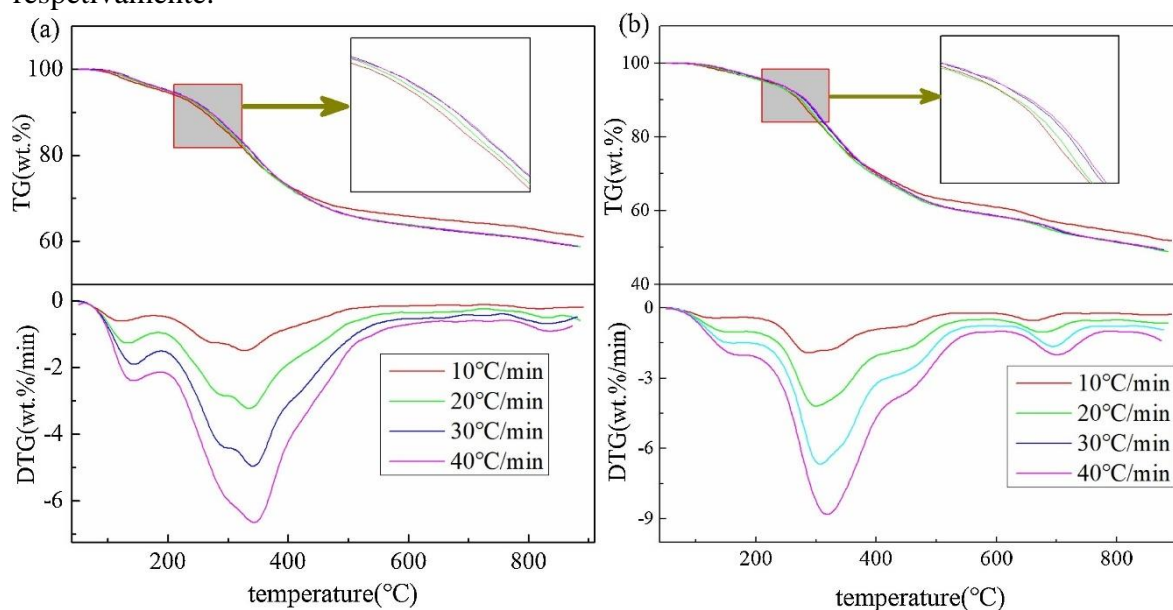


Figura 2.5 Curvas termogravimétricas (TG) e curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) para as amostras de lamas GS (a) e QS (b) numa atmosfera inerte (N₂) (Fonte: Liu et al., 2021)

A terceira e última fase, apelidada de decomposição final ou carbonização, é onde a perda de massa se deve principalmente à degradação térmica. Pelas curvas de DTG constata-se que há diferenças nos picos das lamas, verificando-se na curva de DTG da lama GS a existência de um pico de perda de massa quando a temperatura está abaixo dos 200 °C, que é devido à alta humidade presente nesta lama. Na tabela 2.9 é detalhada a informação das duas lamas analisadas, sendo β a taxa de aquecimento, T_i a temperatura inicial, T_f a temperatura final e PM a perda de massa.

Tabela 2.9 Temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) da decomposição das amostras de acordo com as taxas de aquecimento (β) e a respetiva perda de massa (PM) (Fonte: Liu et al., 2021)

Amostra	β (°C/min)	Fase 1			Fase 2			Fase 3		
		T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)
QS	10	50	180	3,35	180	552	33,69	552	900	11,21
	20	50	188	3,93	188	568	35,62	568	900	11,61
	30	50	193	3,83	193	574	35,99	574	900	10,93
	40	50	197	3,90	197	579	36,30	579	900	10,32
GS	10	50	176	5,01	176	571	27,75	571	900	6,22
	20	50	182	5,05	182	580	29,93	580	900	6,39
	30	50	186	4,94	186	586	30,28	586	900	5,97
	40	50	201	4,89	201	593	30,40	593	900	5,68

Hernández et al., (2017), analisaram a conversão termoquímica, em diferentes atmosferas, de amostras de águas residuais domésticas (60%) e industriais (40%), (% vol), da África do Sul, em diferentes atmosferas.

Os autores utilizaram amostras de aproximadamente 25 mg, e aplicaram uma taxa de aquecimento de 20 °C/min desde os 50 °C até os 900 °C, com um fluxo de gás de 30 ml/min em atmosferas de 100% de N₂, 20% de O₂ e 80% de N₂ e de 75% de CO₂ e 25% de N₂. As curvas de TG (perda de massa em %) e as curvas de DTG (derivada da massa em ordem à temperatura), são apresentadas na figura 2.6. A análise aos gases emitidos durante a decomposição térmica das amostras foi realizada através espectrometria de infravermelhos (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), conseguindo observar a libertação de cada gás através do espectro de absorção ou de emissão em cada ensaio. Os principais gases detetados foram: dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), amoníaco (NH₃), água (H₂O), ácido acético (CH₃-COOH), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), etano (C₂H₆) e metanol (CH₃-OH).

Os autores concluíram que a decomposição das lamas pode ser dividida em três fases. A primeira corresponde à perda de humidade da lama, entre 50 e 200 °C. Na segunda fase é há decomposição da matéria orgânica e dos polímeros orgânicos, entre 200 e 400 °C. E por fim na terceira fase a partir dos 400 °C, dá-se a degradação da matéria orgânica não-biodegradável.

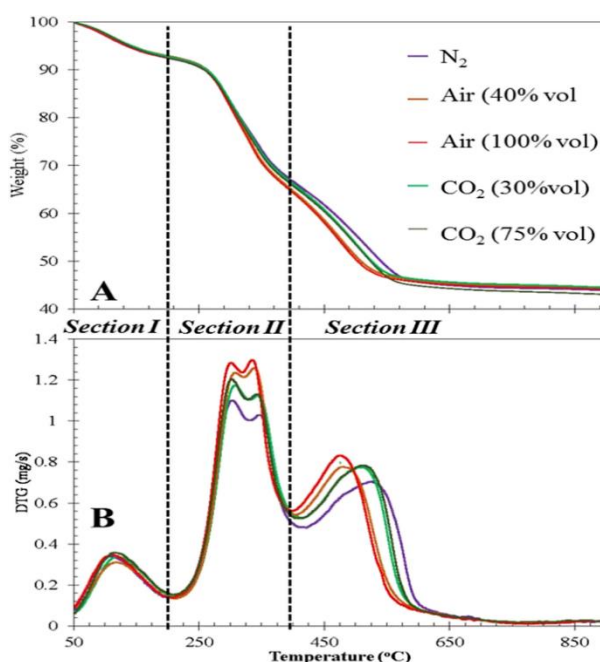


Figura 2.6 Curvas termogravimétricas TG (A) e curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas DTG (B) para diferentes atmosferas (Fonte: Hernández et al., 2017)

A decomposição térmica da lama sujeita a diferentes tipos de atmosferas permitiu chegar à conclusão de que o aumento do grau oxidativo promove a decomposição da matéria não-biodegradável a baixas temperaturas.

Gao et al., (2014), realizaram um estudo com amostras de lamas de ETAR recolhidas em Dalian, China. As curvas TG, DTG e DSC da análise térmica produzidas num equipamento *TG 209* foram realizadas a partir de amostras secas, com uma massa de aproximadamente 10-20 mg sujeitas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura de 30 °C até 800 °C, numa atmosfera inerte (N₂), com um fluxo de 30 ml/min, (figura 2.7).

A figura 2.7 pode ser dividida em três zonas distintas. A primeira zona ocorre a temperaturas inferiores a 120 °C, onde há uma perda de massa de 5,05% que está diretamente

relacionada com a perda de humidade presente na amostra. Nesta primeira zona ocorre uma absorção de energia, processo endotérmico, devido à absorção de energia na evaporação da água.

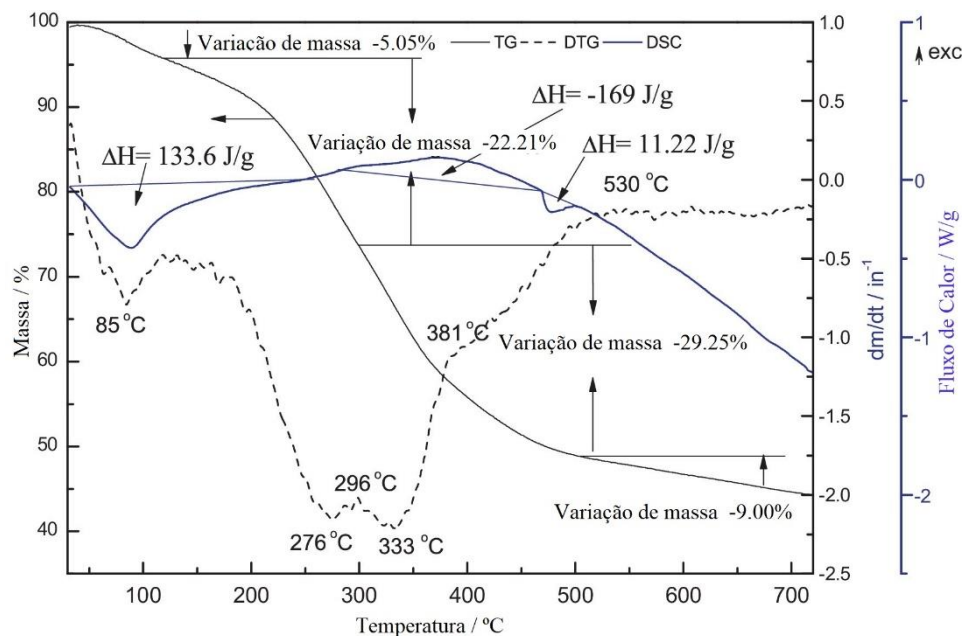


Figura 2.7 Curvas da análise térmica da pirólise de lamelas de ETAR: (-) TG; (- -) DTG; (-) DSC (Adaptado de Gao et al., 2014)

A segunda zona ocorre a temperaturas entre os 130 e os 492 °C, onde há uma perda de massa substancial de 51,46 % devido à volatilização da matéria orgânica. Nesta zona ocorre um pico de libertação de energia, processo exotérmico, devido à decomposição de proteínas e grupos carboxílicos. A terceira zona ocorre desde a temperatura de 492 °C até aos 720 °C, onde há uma perda de 9 % de massa devido à decomposição de matéria inorgânica, como carbonato de cálcio. Esta última zona é caracterizada por um processo endotérmico contínuo. No final do processo os resíduos sólidos perfazem 44,23 % da massa original da amostra.

Zhu et al., (2019), estudaram a decomposição térmica de amostras de lamelas de uma estação de tratamento de águas residuais em Shanghai, China. As lamelas foram desidratadas a vácuo e posteriormente secas a 105 °C durante 48h. Para a análise TG/DSC simultâneo foi utilizado um equipamento *STA 449 Jupiter®*, NETZSCH, onde foram colocadas amostras com cerca de 5 mg, numa atmosfera inerte de azoto (N₂), com taxas de aquecimento de 10, 20, 30 °C/min desde os 30 °C até aos 900 °C com uma taxa de fluxo de N₂ de 20 ml/min.

Através das curvas de TG, DTG e DSC da análise térmica na figura 2.8, pode observar-se quatro zonas distintas. Na primeira é visível um pico endotérmico devido à evaporação da água. A segunda zona ocorre entre os 165 e os 400 °C e que corresponde à maior perda de massa, onde há uma taxa de libertação de calor de 7,54 mW/mg. A terceira zona corresponde à decomposição de compostos orgânicos não biodegradáveis e óleos.

A quarta e última zona ocorre acima dos 600 °C e corresponde à decomposição da matéria inorgânica.

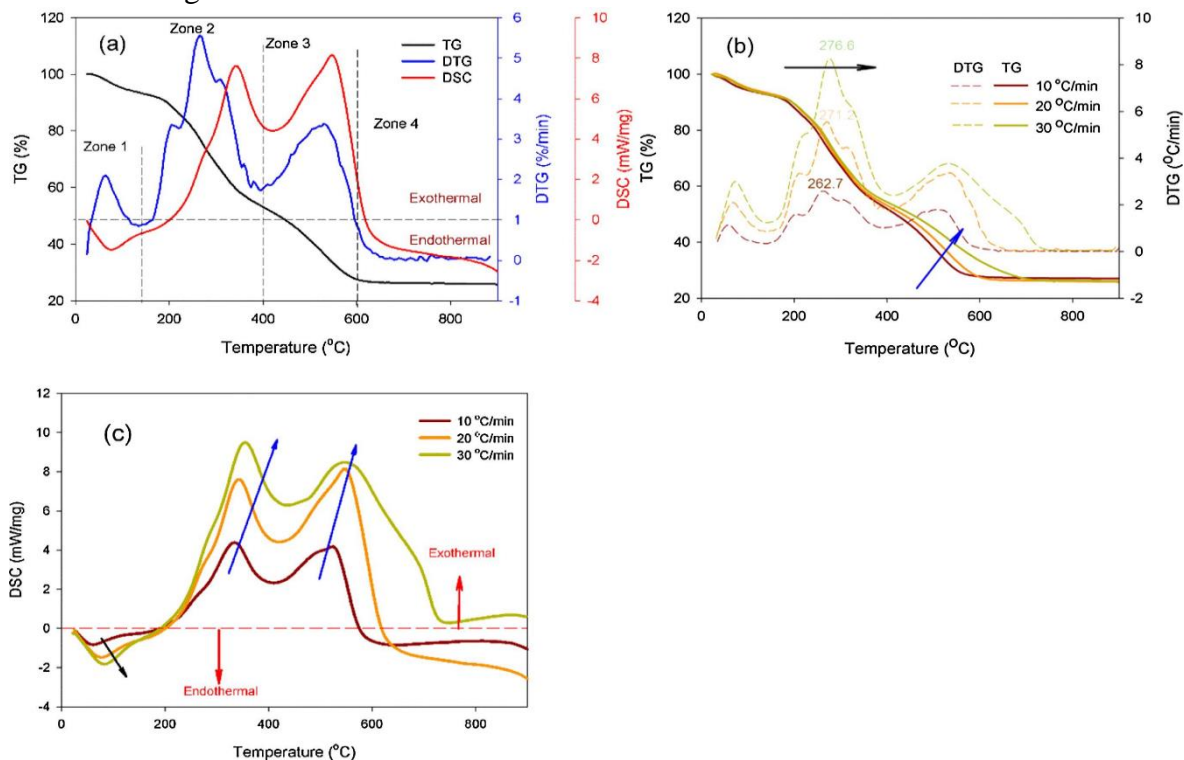


Figura 2.8 Curvas de TG, DTG e DSC com uma taxa de aquecimento de 20 °/C, (b) Curvas TG e DTG e (c) Curvas DSC para as taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min (Fonte: Zhu et al., 2019)

2.3.4. Deposição em aterros

A deposição de lamas em aterros, deve ser considerada apenas em último caso, devido ao facto de estas poderem incorporar metais pesados e outras substâncias tóxicas. Contudo, se esta for a melhor solução para a situação em questão, deve ser garantida a estabilização das lamas de forma a diminuir o risco de contaminação das águas subterrâneas e a produção de odores. Para além disto, durante todo o processo de deposição deve haver sempre uma monitorização eficaz que previna um eventual risco de rutura das telas de impermeabilização dos solos e das tubagens de descarga do lixiviado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras de lamas

Neste estudo foram selecionadas quatro amostras de lamas de diferentes ETAR da região centro de Portugal Continental. As lamas dos tratamentos primário e secundário foram denominadas relativamente ao processo de digestão, sendo a designação AD para lamas digeridas anaerobiamente e LM lamas mistas. As características das ETAR onde foram recolhidas as lamas, relativamente à capacidade da ETAR em p.e. (população equivalente), à produção de lamas no ano de 2018 e aos mecanismos de desidratação a que as lamas foram sujeitas, são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Dados relativos às ETAR onde foram recolhidas as amostras (Adaptado de Dry2Value)

Amostra	Capacidade da ETAR (p.e.)	Produção de lamas (t/ano)	Mecanismo de desidratação
LM1	3 500	11,9	Leitos de secagem
LM2	5 169	13,6	Leitos de secagem
AD1	nd	370	Leitos de secagem
AD2	17 302	222	Filtro de bandas

nd: não disponível

As lamas foram desidratadas e secas em estufa solar, trituradas, peneiradas e posteriormente colocadas num secador da *Thermo Fisher Scientific, Heratherm*TM durante aproximadamente três horas a uma temperatura de 60 °C (temperatura utilizada para amostras com matéria orgânica volátil), para a estabilização da perda de humidade.

3.2. Métodos laboratoriais

3.2.1. Determinação do poder calorífico

No Laboratório de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) foi determinada a energia libertada pela combustão completa de cada amostra de lama, tendo sido utilizado uma bomba calorimétrica *Parr® 1341 Calorimeter*, (figura 3.1). É apresentado no Anexo A informação detalhada e esquematizada da bomba calorimétrica.



Figura 3.1 Equipamento utilizado na determinação do poder calorífico, I) leitor de tempo e temperatura; II) bomba calorimétrica; III) fonte de ignição

A partir do manual de instruções de operação da bomba calorimétrica (204M), realizaram-se os ensaios para a determinação do poder calorífico das lamas conforme a norma CEN/TS 14918, 2005.

O poder calorífico superior (PCS) determinado por uma bomba calorimétrica, representa a energia total libertada pela reação de oxidação completa, mais a energia de condensação de toda a água existente nos produtos da combustão, a volume constante. Se num processo de combustão real o vapor de água nos gases de combustão se escapar pela chaminé o calor latente de vaporização não estará disponível para ser convertido em energia útil. Portanto, o poder calorífico inferior (PCI), obtido subtraindo o calor latente do vapor de água ao PCS, é a medida mais usual na avaliação do poder calorífico de uma amostra sólida.

As amostras previamente secas, foram submetidas à pressão, através de uma prensa manual, de modo a formar uma pastilha com o intuito de assegurar que todas as

amostras estudadas tivessem um formato uniforme, volume idêntico e uma área superficial que facilitasse o contacto adequado com o fio fusível utilizado para a ignição. As massas de cada amostra foram determinadas através de uma balança de precisão, *Mettler AE240*, com um limite máximo de $40 \pm 0,01$ mg. O procedimento experimental foi seguido igualmente para todos os ensaios realizados e a folha de registos de dados, é apresentado no Apêndice A.

Com recurso ao manual de instruções do calorímetro já referenciado acima, foi calculado o poder calorífico superior (H_g) através da equação (1):

$$H_g = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (1)$$

O modo de obtenção das variáveis t e W referentes ao aumento da temperatura devido à combustão da amostra e à energia equivalente da bomba calorimétrica, respetivamente, são apresentadas no Apêndice C. A variável e_1 é apresentada como a correção em calorias para o calor de formação do ácido nítrico (HNO_3). Para a simplificação do cálculo o respetivo manual de instruções na parte da operação do calorímetro alínea 15., refere que o valor em calorias é idêntico à quantidade do titulante em ml, uma vez que a solução utilizada foi uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com uma concentração de 0,0709N. A variável e_2 , calculada por $e_2 = 13,7 \times (\% \text{ de S da amostra}) \times (\text{massa da amostra})$, é a correção em calorias do calor da formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4). Já a variável e_3 é a correção em calorias do calor libertado da combustão do fio fusível, quando é colocada uma corrente elétrica sobre este para a subsequente ignição. O fio fusível utilizado é constituído por níquel e crómio (*Parr*[®] 45C10 para calorímetros de bomba de oxigénio), onde o fator de correção é calculado da seguinte forma: $e_3 = 2,3 \times (\text{comprimento de fio consumido em centímetros})$.

Conhecido o poder calorífico superior e a percentagem de humidade da amostra em base seca, obtida através da equação (2), foi calculado o poder calorífico superior ($q_{v,gr,d}$), a volume constante e numa base seca, de acordo com a secção 10.4 da Norma CEN-14918:2005 com recurso à equação (3):

$$M_{ad} = \frac{m_{inicial} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (2)$$

$$q_{v,gr,d} = q_{v,gr} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

M_{ad} é a humidade presente na amostra (%), $m_{inicial}$ e m_{seca} são as massas iniciais e finais da amostra depois da secagem e $q_{v,gr}$ é o poder calorífico superior a volume constante calculado experimentalmente.

Como a percentagem de hidrogénio (H) é conhecida através da análise elementar das lamas previamente determinada, o M a humidade em percentagem mássica, o poder calorífico inferior ($q_{v,net,d}$), a volume constante e numa base seca, pode ser determinado efetuando o cálculo descrito na Norma CEN-14918:2005 seguindo a equação (4):

$$q_{v,net,d} = [q_{v,gr,d} - 206 \times w(H)_d] \times (1 - 0,01 \times M) - 23,0 \times M \quad (4)$$

Para este estudo foram utilizados múltiplos materiais existentes no laboratório que são descritos no Apêndice D.

3.2.2. Análise térmica por termogravimetria e calorimetria de varrimento diferencial

As lamas foram sujeitas a análises térmicas através de termogravimetria (TGA) e de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), de modo a caracterizar as respetivas alterações físicas e químicas devido à ação do aumento de temperatura, através de um equipamento *NEXTA® STA200RV*, (figura 3.2).

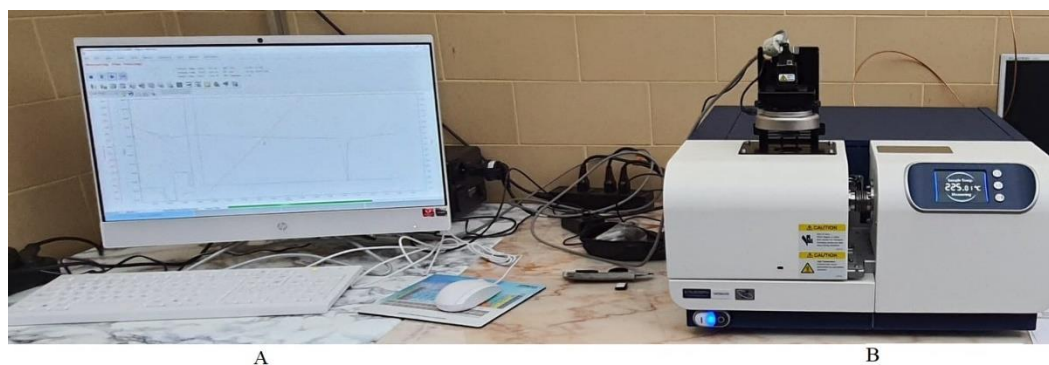


Figura 3.2 Conjunto de equipamentos e acessórios para medição de TGA e DSC: (A) Computador com programa incorporado de análise de dados, (B) Forno de análise térmica *NEXTA® STA200RV*

Foi acoplado a este equipamento um computador que permite a leitura e tratamento dos dados recolhidos através de uma interface incorporada.

Este equipamento possui um forno e uma balança de elevada precisão, com capacidade de fazer a medição de massas até 200 mg com uma exatidão de 0,2 micrograma (μg). A balança possui duas hastes que se encontram ligadas a um prato de platina dispostos horizontalmente, onde são colocados os cadinhos de alumina, um com a amostra a analisar

e outro denominado de “branco” que se encontra vazio, (figura 3.3). O equipamento permite a realização dos ensaios TGA e DSC em simultâneo, podendo ser aquecido desde a temperatura ambiente até uma temperatura de 1000 °C com taxas de aquecimento que podem variar de 0,01 °C/min até 150 °C/min, com uma precisão de +/- 0,07 °C.

Na ponta de cada haste de cerâmica da balança dentro do forno, encontram-se os termopares que têm a função de medir ao longo do tempo as variações de temperatura entre ambos.



Figura 3.3 Representação esquemática do mecanismo da balança (Fonte: Nexta® STA200RV Manual)

Para a confirmação das medições de massa feitas pela balança do próprio equipamento foi utilizada uma balança de precisão *Mettler*® AE240 com uma capacidade máxima de $40 \pm 0,01$ mg, (figura 3.4).



Figura 3.4 Balança de precisão Mettler AE240

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição elementar e poder calorífico

A análise elementar efetuada às amostras de lamas de ETAR realizada pelo Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (CIEPQPF), revelou a composição, em % kg/kg (base mássica), apresentada na tabela 4.1. Através dos dados apresentados, pode-se constatar que a lama com maior percentagem de carbono é a lama AD2 com 33,81%, seguindo-se as lamas AD1, LM2 e LM1 com 27,53%, 26,16% e 22,70%, respetivamente. Contrariamente ao espectável as lamas digeridas AD1 e AD2 apresentam uma maior concentração em carbono relativamente às lamas não digeridas LM1 e LM2. Esta contrariedade pode estar ligada a vários fatores, como, o tratamento das lamas na ETAR onde as amostras foram recolhidas, uma vez que há uma grande disparidade da produção de lamas/ano entre as ETAR LM1 e LM2 relativamente às AD1 e AD2, como é anteriormente referido pela tabela 3.1.

Tabela 4.1 Composição elementar média das amostras de lamas em estudo

Elemento	Conteúdo elementar (% m/m)			
	LM1	LM2	AD1	AD2
C	22,70	26,16	27,53	33,81
H	3,65	4,19	4,15	4,81
N	3,01	3,63	3,52	3,85
O	23,46	26,82	20,48	20,45
S	≤100 ppm	≤100 ppm	≤100 ppm	≤100 ppm
Cinzas	47,08	39,11	44,22	36,98

AD: Amostras de lamas recolhidas após digestão anaeróbia

LM: Amostras de lamas recolhidas no final dos processos de tratamento primário e secundário, antes de serem direcionadas para a digestão

Antes dos ensaios para determinação do poder calorífico as amostras foram sujeitas a secagem prévia, pois o valor do poder calorífico é influenciado pelo teor de humidade do material.

A tabela 4.2 indica os valores de PCI (MJ/kg) das amostras das lamas medidos pela bomba calorimétrica descrita em 3.2.1 e através da fórmula de Dulong descrita na tabela 2.3. Para cada amostra foram realizados entre três a quatro ensaios. Com base no valor do PCS e da composição elementar, foi determinado os respetivos PCI médio e desvio padrão. O valor máximo do desvio padrão foi de 0,17 MJ/kg, verificado para a lama LM1, sendo este um valor aceitável. Constata-se então que há uma boa reprodutibilidade quanto aos valores obtidos, o que é sinónimo de uma boa homogeneidade das amostras para todos ensaios realizados. Efetuando o cálculo do PCI para as diferentes amostras de lamas, através da fórmula empírica de Dulong e comparados esses valores com os valores medidos experimentalmente por bomba calorimétrica verificam-se valores inferiores do PCI calculado quando as amostras têm uma percentagem de carbono inferior a cerca de 30% (valor mássico), o que pode ser atribuído ao facto da fórmula de Dulong ter sido desenvolvida para exprimir o PCI de carvões minerais, cujo a percentagem de carbono é superior a 30% (em valor mássico).

Tabela 4.2 Valores de PCI, PCI médio e respetivo desvio padrão de lamas de ETAR, obtidos em ensaios com bomba calorimétrica e por fórmulas empíricas

Lama	Ensaio	PCI médio (MJ/kg)	Desvio padrão	PCI Empírico (MJ/kg)
LM1	1	9,15	±0,17	8,56
	2			
	3			
	4			
LM2	1	12,15	±0,08	9,92
	2			
	3			
	4			
AD1	1	11,60	±0,04	11,33
	2			
	3			
AD2	1	13,84	±0,11	14,27
	2			
	3			

Os valores obtidos do poder calorífico apresentam ligeiras diferenças, quando comparados com valores de outros autores. Estas diferenças poder ser devidas à forma como é preparada a amostra, as condições dos ensaios calorimétricos, a exatidão dos instrumentos

utilizados e o seu inerente erro, as normas (procedimento) que se adotam, os próprios tratamentos nas ETAR e os locais onde as lamas são recolhidas, entre outras.

Os valores de PCI indicados têm um máximo de 13,84 MJ/kg para a lama AD2, onde se constata que também é a lama com maior percentagem de carbono (C), 33,81%. Contrariamente, as lamas mistas 1 (LM1) apresentam o menor valor de PCI, 9,05 MJ/kg. Este valor está relacionado com o baixo teor em carbono, sendo esta lama não digerida aquela com menor valor de carbono.

Na tabela 4.3 encontram-se os valores de diferentes autores de lamas provenientes de ETAR urbanas, utilizados para a realização dos gráficos representados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Nestas figuras, de forma a ser mais perceptível, as amostras das lamas em estudo (AD1, AD2, LM1 e LM2) são designadas por ALE e as amostras de lamas de outros estudos são designadas por ALOE.

Nas figuras onde é possível denotar uma tendência é apresentado a respetiva equação linear e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.3 Composição elementar e PCI de diferentes amostras de lamas

Elemento	Conteúdo elementar (% m/m)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C	29,70	30,73	35,20	40,05	23,99	25,80	31,47	32,77
H	4,81	4,09	4,50	5,15	1,31	4,48	5,82	5,60
N	4,02	1,88	6,50	5,85	3,09	3,30	3,00	4,56
O	21,08	15,96	18,70	16,27	41,21	21,42	22,57	25,42
S	0,12	2,31	0,90	1,55	1,66	1,70	0,94	1,19
Cinzas	40,30	45,03	34,20	31,00	nd	nd	nd	nd
PCI (MJ/kg)	12,28	13,16	13,73	16,80	7,99	9,89	13,45	13,35
Fonte	Pulka et al., (2019)	S. Li et al., (2014)	Coskun et al., (2020)	Striugas et al., (2017)	Pais, (2019)			

nd – não disponível

Através da figura 4.1 é possível observar sem qualquer margem para dúvidas que o aumento do valor PCI está diretamente ligado ao aumento da percentagem de carbono, uma vez que, tanto nas lamas ALE como nas lamas ALOE as que apresentam maior percentagem de carbono são as que apresentam um maior valor de PCI. De notar que a equação apresentada é válida apenas para lamas de ETAR urbanas com valores de concentração de carbono superiores a 22%.

Na figura 4.2, que expressa o PCI em função do oxigénio, não é possível observar qualquer tendência entre a variação do valor PCI e a percentagem de oxigénio da amostra, uma vez que os valores se encontram muito dispersos.

Na figura 4.3, que expressa o PCI em função do hidrogénio, os valores das ALE e ALOE permitem constatar que o aumento da percentagem de hidrogénio, para percentagens superiores a 3,5%, faz aumentar o valor de PCI. Esta constatação não se afigura muito rigorosa uma vez que existe valores apresentados que revelam uma dispersão considerável.

Já na figura 4.4, que exprime o PCI em função de cinzas, observa-se uma tendência de decréscimo do valor de PCI em função do aumento da quantidade de cinzas, tanto para as ALE como para as ALOE, o que faz sentido, pois a maior percentagem de cinzas significa menos matéria orgânica e consequentemente menor percentagem de elementos capazes de reagir de forma exotérmica na presença de oxigénio.

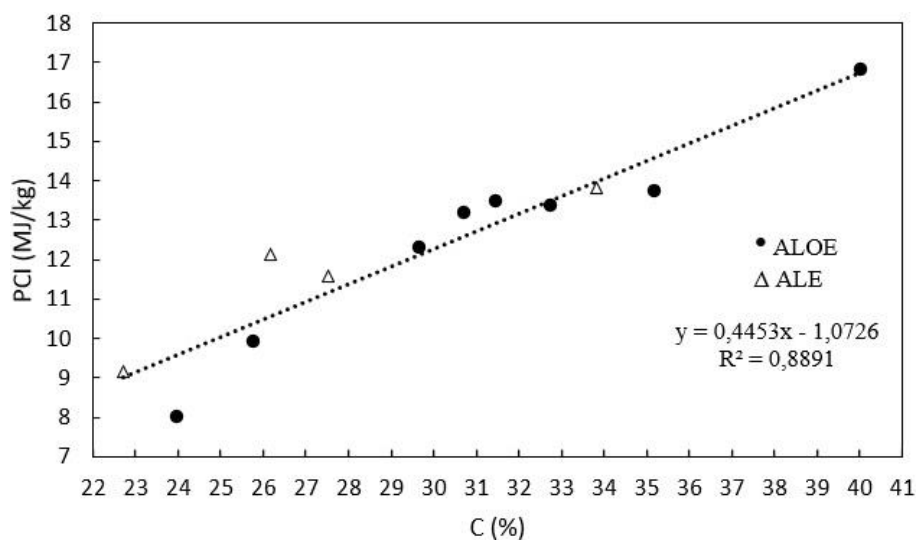


Figura 4.1 PCI em função da concentração de carbono para as amostras de lamas em estudo (Δ ALE) e amostras de lamas de outros estudos (● ALOE)

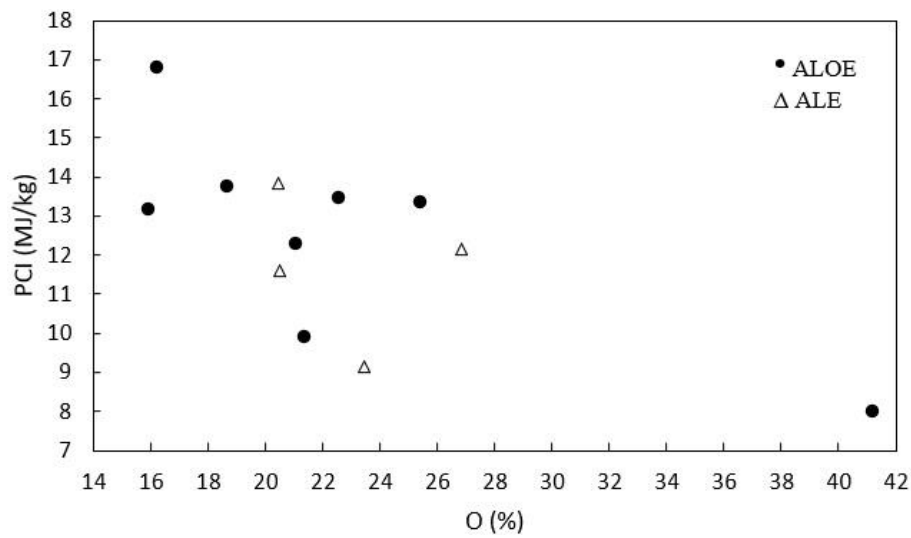


Figura 4.2 PCI em função da concentração de oxigênio para as amostras de lamias em estudo (Δ ALE) e amostras de lamias de outros estudos (\bullet ALOE)

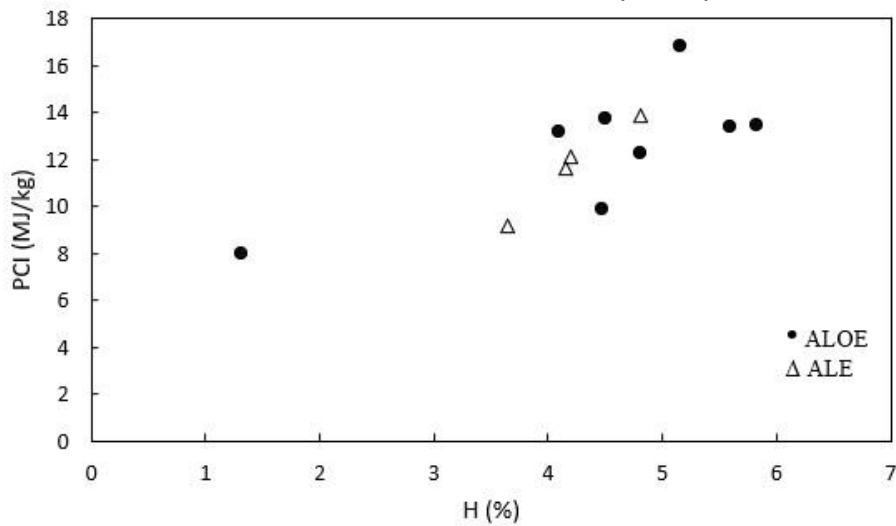


Figura 4.3 PCI em função da concentração de hidrogênio para as amostras de lamias em estudo (Δ ALE) e amostras de lamias de outros estudos (\bullet ALOE)

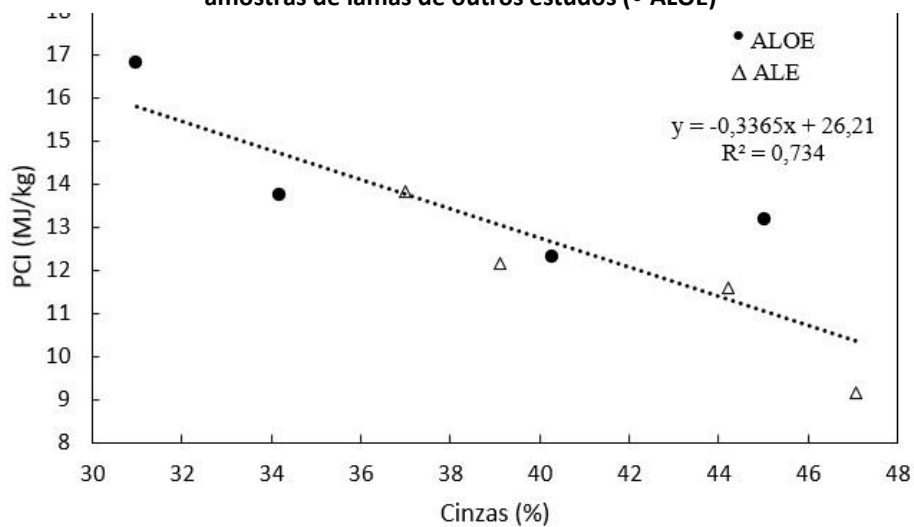


Figura 4.4 PCI em função da percentagem de cinzas para as amostras de lamias em estudo (Δ ALE) e amostras de lamias de outros estudos (\bullet ALOE)

Pela análise das figuras, é possível concluir que a percentagem de carbono e a quantidade de cinzas remanescentes têm uma relação direta no valor de PCI. A diminuição do PCI com o aumento da percentagem de cinzas remanescentes também foi observado por Gao et al., (2020).

Os valores de PCI das lamas em estudo (ALE) estão compreendidos entre 9 e 14 MJ/kg, que são baixos quando comparados com PCI de gás natural (45,1 MJ/kg) ou petróleo bruto (42,3 MJ/kg) (Despacho nº 17313/2008), mas da mesma ordem de grandeza quando comparados com madeira, PCI (13,8 – 15,6 MJ/kg) (Despacho nº 17313/2008), o que configura a utilização de lamas ETAR como um biocombustível para a produção de energia térmica e/ou elétrica.

4.2. Análise térmica das lamas de ETAR

A análise térmica por termogravimetria (TG) e por calorimetria de varrimento diferencial (DSC) foi aplicada a uma lama digerida (AD1) e a uma lama mista (LM2), tendo como objetivo a avaliação das diferenças tendo em conta as diferenças nas percentagens de carbono e hidrogénio.

Os ensaios foram realizados, numa atmosfera inerte de azoto (N₂), com taxa de fluxo de 100 ml/min, e a massa das amostras variou entre 7,3 mg e 10,6 mg. Foram aplicadas taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min, entre 30 °C até 900 °C-

4.2.1. Análise termogravimétrica (TG)

Na análise termogravimétrica (TG) foi realizado um ensaio para cada taxa de aquecimento. O gráfico apresentado na figura 4.5, mostra os termogramas obtidos para cada taxa de aquecimento da lama LM2 (a) e da lama AD1 (b) até temperatura de 900 °C. A partir destes termogramas, observa-se uma diminuição da massa total das lamas entre 54 a 59% e entre 53 a 56% da massa inicial, para as lamas LM2 e AD1.

Através da figura 4.5 observa-se ainda que as curvas TG seguem um perfil muito semelhante com o aumento da temperatura, o que torna impercetível as diferenças na perda de massa em relação às diferentes taxas de aquecimento, para além da temperatura de *set point* que marca o período correspondente à maior perda de massa.

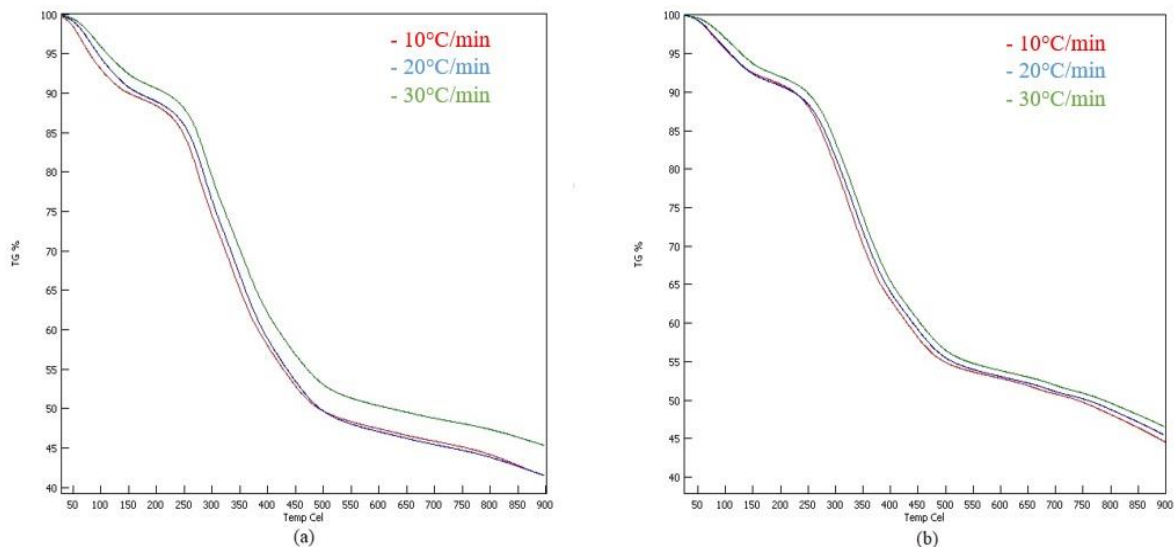


Figura 4.5 Curvas termogravimétricas (TG) das lamas LM2 (a) e das lamas AD1 (b) para taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/min

Pelas curvas da primeira derivada da perda de massa em ordem ao tempo (DTG) apresentadas na figura 4.6, observa-se a perda de massa, onde é possível observar os picos de perdas de massa máximo.

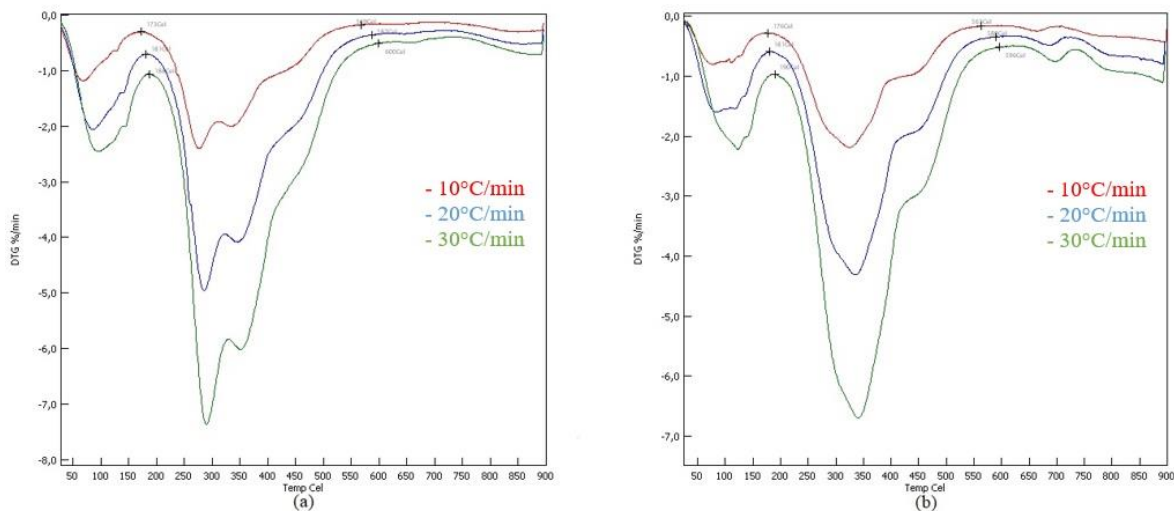


Figura 4.6 Primeira derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura da lama LM2 (a) e da lama AD1 (b)

Tomando como exemplo a curva representativa da taxa de aquecimento a 30 °C/min da lama LM2 verifica-se um pico de perda de massa (em percentagem de perda de massa/tempo) de aproximadamente 2,5 %/min e de 7,5 %/min para as temperaturas aproximadas de 75 °C e de 290 °C, respetivamente.

Através da análise da figura 4.6, verifica-se que a perda de massa de ambas as lamas ocorre em três fases distintas. Com o auxílio do software de análise do equipamento

utilizado (*Nexta*[®]) foi analisado em pormenor a temperatura inicial (*set-point*) (T_i) e a temperatura final (T_f) de cada fase. Com estas temperaturas determinadas, foram calculadas as percentagens de perda de massa (PM) nas lamas LM2 e AD1 para as três taxas de aquecimento. Na figura 4.7 são demonstradas as percentagens da perda de massa da lama LM2 para uma taxa de aquecimento de 10°C/min (as restantes curvas são apresentadas no Apêndice E). Na tabela 4.4 são apresentadas as perdas de massa parciais, bem como as perdas de massa totais para as lamas LM2, AD1 e para uma amostra de lama de um estudo realizado por Liu et al., (2021).

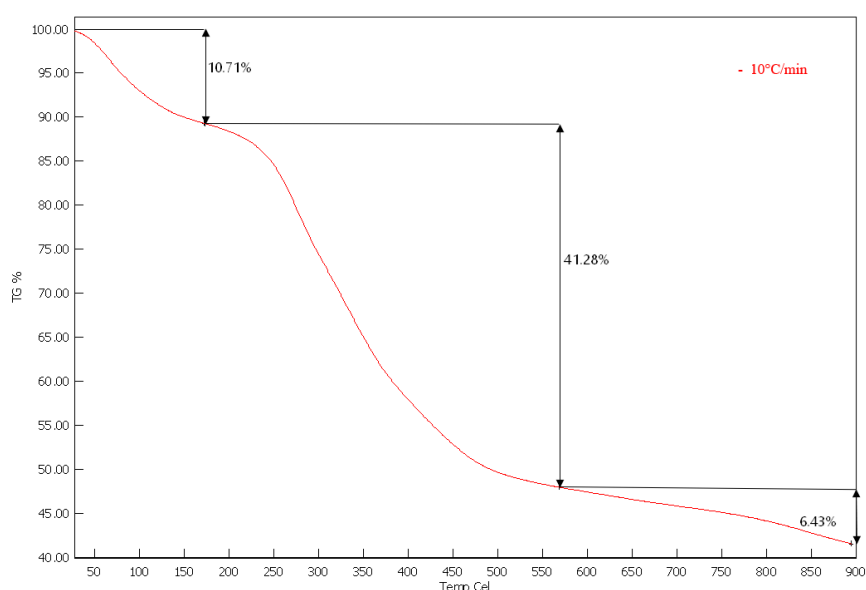


Figura 4.7 Decomposição térmica da lama LM2 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min

Entre a temperatura inicial e 173°C (fase 1) verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 11%, que segundo Hernández et al., (2017) corresponde há perda de humidade presente na amostra.

A partir dos 173°C até os 569°C ocorre a fase 2 onde há uma perda de massa de aproximadamente 41%, designada por decomposição principal onde há a decomposição da matéria orgânica (lípidos e celulose) e a degradação de açúcares e proteínas. Na fase 3, entre os 569°C e os 900°C, decomposição final ocorre devido à decomposição da matéria inorgânica (Liu et al., 2021).

Analisando a tabela 4.4 é possível constatar que a menor perda de massa corresponde à lama estudada por Liu et al., (2021), essa lama foi previamente seca numa estufa a 105°C durante 24h. As lamas LM2 e AD1 apesar de terem sido secas a 60°C, podem

ter adquirido alguma humidade no decurso da manipulação em laboratório antes de ser submetidas ao ensaio de análise térmica.

Tabela 4.4 Temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) da decomposição das amostras de lamas em relação à taxa de aquecimento (β) e as perdas de massa parciais e totais (PM)

Amostra	β (°C/min)	Fase 1			Fase 2			Fase 3			PM total (%)
		T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	
LM2	10	30	173	10,71	173	569	41,28	569	900	6,43	58,42
	20	30	181	10,34	181	587	42,28	587	900	5,71	58,33
	30	30	188	8,96	188	600	40,59	600	900	4,99	54,54
AD1	10	30	176	8,28	176	563	38,23	563	900	8,88	55,39
	20	30	181	8,61	181	589	38,09	589	900	7,67	54,37
	30	30	190	7,67	190	596	38,41	596	900	7,25	53,33
Lama ^[1]	10	50	180	3,35	180	552	33,69	552	900	11,21	48,25
	20	50	188	3,93	188	568	35,62	568	900	11,61	51,16
	30	50	193	3,83	193	574	35,99	574	900	10,93	50,75

^[1] Fonte: Liu et al., (2021)

Fase 1 – Perda de humidade na amostra

Fase 2 – Decomposição da matéria orgânica

Fase 3 – Decomposição da matéria inorgânica

Os resultados apresentados são consistentes com a literatura apresentada não havendo diferenças relevantes nos valores de perda de massa total, nem nos valores de T_i e T_f para cada fase. Estes dados comprovam que as lamas de ETAR apresentam características aproximadas, muito embora a origem e os tratamentos possam ser diferentes. Contudo, uma forma mais completa de descrever a decomposição térmica das lamas passa pela determinação dos parâmetros cinéticos, como a constante pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E_a).

4.2.2. Análise de calorimetria de varrimento diferencial (DSC)

A análise de calorimetria de varrimento diferencial (DSC) foi realizada simultaneamente com a análise TGA para as três taxas de aquecimento. Na figura 4.8 são apresentadas as curvas obtidas na análise de DSC. As curvas apresentadas não foram compiladas como na TGA, devido a estas se sobreporem umas às outras e ficar um gráfico de difícil leitura e compreensão. É possível constatar pela figura 4.8 que as curvas obtidas com a lama LM2 (a1, a2 e a3) e a lama AD1 (b1, b2 e b3) seguem um perfil muito semelhante de variação do fluxo de energia com o aumento da temperatura. Contudo observa-se que as

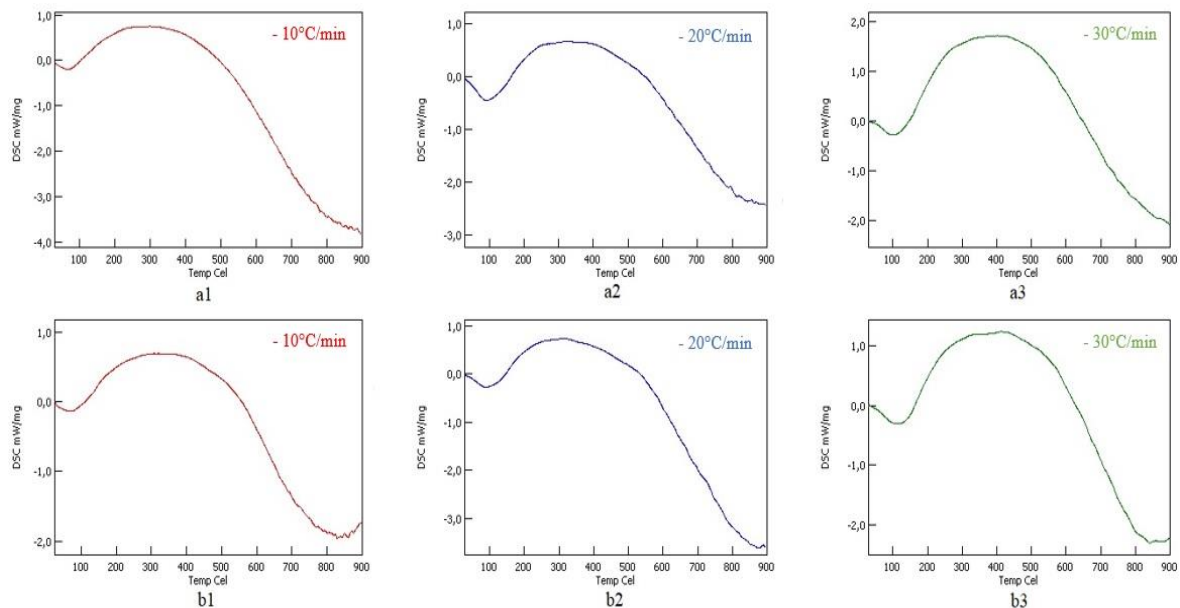


Figura 4.8 Fluxos de energia específica (mW/mg) para a lama LM2 (a1, a2 e a3) e para a lama AD1 (b1, b2 e b3) em função da temperatura (°C) com taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min
 curvas das lamas LM2 seguem um perfil descendente até os 900°C, enquanto as das lamas AD1 invertem o sentido descendente quando atingem temperaturas entre os 850 e 900°C.

De acordo com as definições do software de análise para equipamentos *Nexta*, quando a curva DSC se situa abaixo dos 0 mW/mg é quando ocorre uma reação endotérmica (amostra está num processo de absorção de energia) e quando a curva se situa acima do 0 mW/mg é quando ocorre uma reação exotérmica (amostra está num processo de libertação de energia).

A figura 4.9 demonstra mais detalhadamente as fases onde ocorre absorção e libertação de energia para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

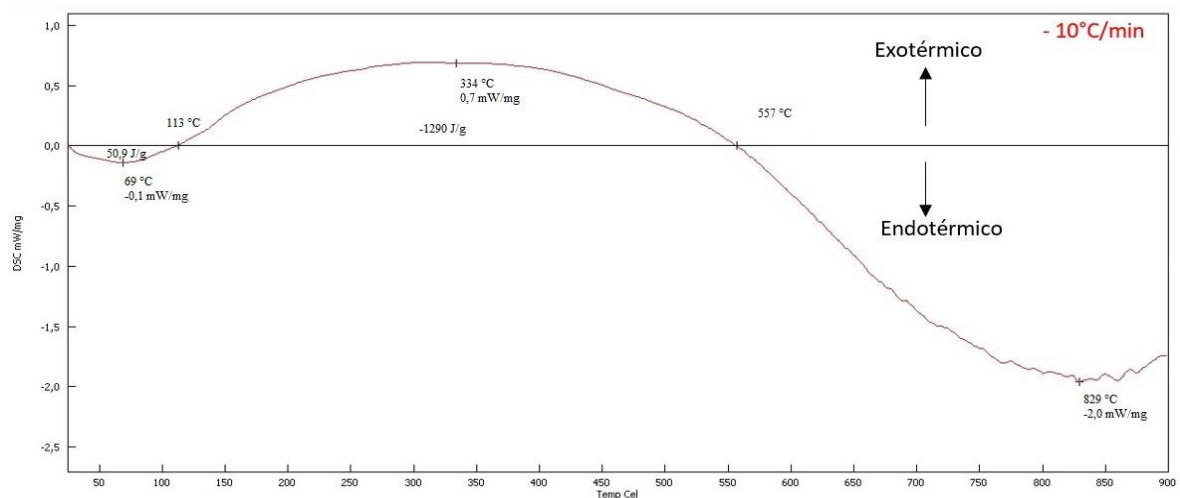


Figura 4.9 Curva de fluxo de energia (mW/mg) para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min

É visível na figura 4.9 existirem três zonas distintas de picos de absorção e libertação de energia da amostra. Numa primeira fase é possível observar que há um processo endotérmico desde 30 °C até 113 °C, com um pico máximo de absorção de -0,1 mW/mg. A segunda fase é um processo exotérmico que ocorre entre 113 °C até 557 °C, com um pico máximo de libertação de energia de 0,7 mW/mg. A terceira fase ocorre a partir de 557 °C até 900 °C sendo esta fase caracterizada por um processo endotérmico contínuo, com um pico máximo de -2 mW/mg.

Gao et al., (2014) referem que a primeira fase, processo endotérmico, corresponde à absorção de energia na evaporação da humidade presente na amostra. A segunda fase, processo exotérmico, é referente à degradação da matéria orgânica. E a terceira fase, processo endotérmico contínuo, é devido à degradação da matéria inorgânica.

A tabela 4.5 apresenta os valores dos picos das reações exotérmicas e endotérmicas, bem como a sua energia (mW/mg) em relação à lama LM2 e AD1 para as três taxas de aquecimento utilizadas (β).

Tabela 4.5 Temperatura de pico (°C), energia de pico (mW/mg) e tipo de processo para as lamas estudadas para as diferentes taxas de aquecimento (β)

Amostra	β (°C/min)	Temperatura de pico (°C)	Energia de pico (mW/mg)	Processo
LM2	10	66	-0,2	Endotérmico
		298	0,8	Exotérmico
		nd	nd	Endotérmico
	20	91	-0,5	Endotérmico
		325	0,7	Exotérmico
		nd	nd	Endotérmico
	30	99	-0,3	Endotérmico
		-0,3	1,7	Exotérmico
		nd	nd	Endotérmico
AD1	10	69	-0,1	Endotérmico
		334	0,7	Exotérmico
		829	-2,0	Endotérmico
	20	89	-0,3	Endotérmico
		311	0,7	Exotérmico
		0,7	-3,6	Endotérmico
	30	109	-0,3	Endotérmico
		412	1,2	Exotérmico
		842	-2,3	Endotérmico

nd – não definido

À semelhança do estudo realizado por Gao et al., (2014) obtiveram-se valores de entalpia (ΔH) no estudo realizado. Gao et al., (2014) obtiveram como primeiro valor 133,6 J/g, associado a uma reação endotérmica, a uma temperatura próxima dos 100 °C. O segundo valor de -169 J/g, correspondente a uma reação exotérmica, a uma temperatura entre os 130 e os 492 °C. E um último valor de 11,22 J/g, associado a uma reação endotérmica, a uma temperatura entre os 492 e os 720 °C. (cf. Cap. 2.2.4.3).

A tabela 4.6 apresenta os valores de entalpia (ΔH) das amostras em estudo, calculados através da área de superfície em relação ao valor 0 da curva de DSC. Da análise da tabela contata-se que os valores são bastante diferentes quando comparados com a literatura, acima referida. Estas diferenças podem ser devido aos métodos de cálculo utilizados e também devido à diferença dos equipamentos de análise, que para o caso em estudo foi um equipamento que realiza em simultâneo a análise de DSC/TGA que determina o fluxo de energia de forma indireta através da diferença de temperaturas entre as duas hastes onde são colocados os cadinhos.

Tabela 4.6 Valores de entalpia (ΔH) para as amostras LM2 e AD1

β (°C/min)	LM2	AD1
	ΔH (J/g)	ΔH (J/g)
10	47,6	50,9
	-1 262	-1 290
20	106	56,5
	-548	-576
30	36,5	49,1
	-1 200	-808

Na figura 4.10, são apresentadas as curvas TG e DSC para a lama LM2 com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo possível pelas duas curvas constatar a relação do fluxo de energia com a respetiva perda de massa. Analisando o termograma, verifica-se que o declive da curva da maior perda de massa da amostra acontece quando está a haver uma reação exotérmica atribuída à degradação da matéria orgânica incorporada da amostra. No Apêndice F são apresentadas as curvas TG e DSC para as lamas LM2 e AD1.

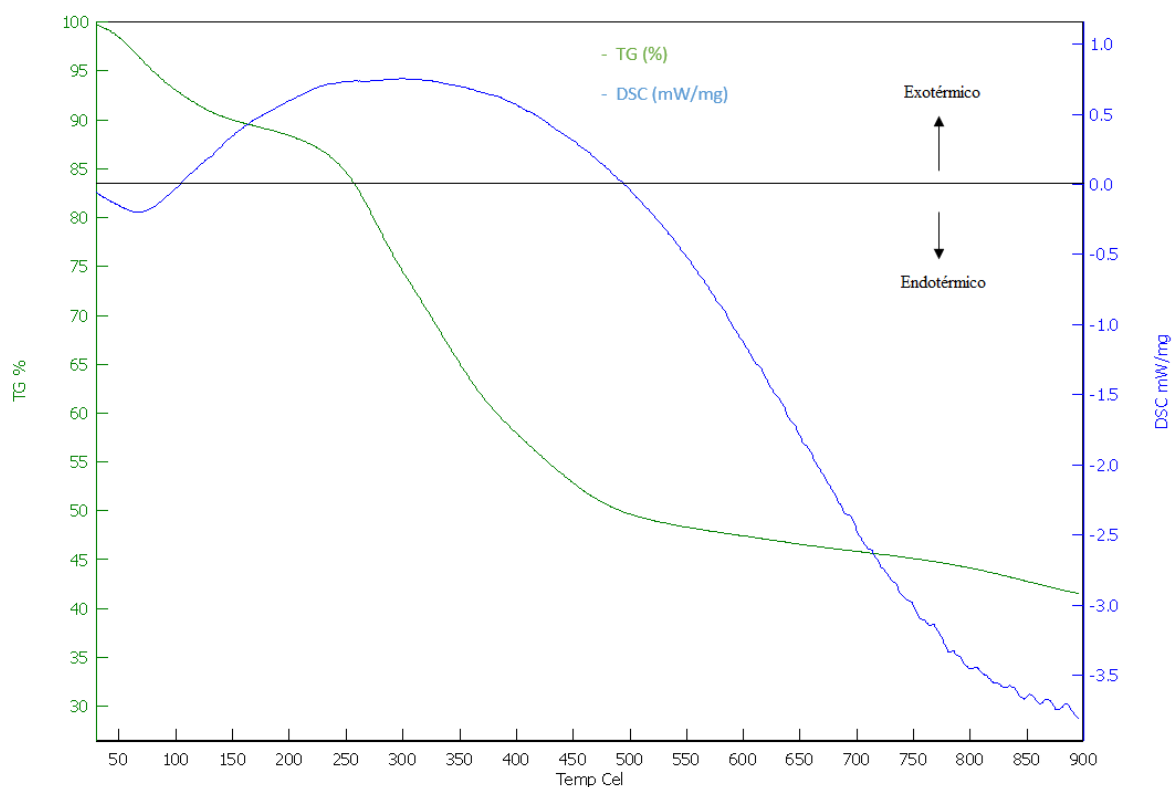


Figura 4.10 Curvas TG e DSC obtidas para a lama LM2 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min

4.3. Análise do potencial energético das lamas relativamente ao gasto energético para reduzir a sua humidade

Numa perspetiva energética importa analisar o ganho da valorização energética das lamas face ao gasto de energia para remover a sua humidade para valores cujo PCI seja considerado competitivo com outros resíduos de biomassa. Para este cálculo é fundamental saber qual a energia necessária para a remoção de água das lamas para se obter 1kg de lama seca ou com uma humidade baixa. Na tabela 4.7 são apresentados os valores de referência da energia necessária para remover 1 kg de água na secagem de lamas de ETAR.

A partir da tabela 4.4, que expressa a perda de massa na análise termogravimétrica, é possível verificar uma perda de humidade na fase 1 da decomposição térmica da lama LM2, de aproximadamente 10%. Tendo por base o valor de PCI médio obtido pela bomba calorimétrica para a lama LM2 e considerando que o mesmo foi obtido com uma humidade de 10% podemos estimar a quantidade de energia necessária para obter

uma amostra com 10% de humidade a partir de uma lama com uma humidade inicial de 90%.

Tabela 4.7 Consumo de energia de diferentes secadores (Adaptado de Gomes et al., 2019)

Tipo de secador	Valores típicos de consumo (KJ/kg _{remoção de água})	Média de consumos (MJ/kg _{remoção de água})
Secador rotativo	4600 - 9200	6,90
Secador de leito fluidizado	4000 - 6000	5,90
Secador flash	4500 - 9000	6,75
Secador de tambor	3200 - 6500	4,85
Secagem por atomização	4500 - 11500	8,00

A tabela 4.8 mostra o consumo de energia necessária para obter 1 kg de lamas com 10% de humidade em relação ao PCI medido.

Tabela 4.8 Valores utilizados para cálculo de saldo energético

Massa (kg)	Humidade (%)	Consumo secador (MJ/kg)	PCI médio (MJ/kg)	Consumo de energia (MJ)
1	10	6,9	12,15	61,4

Através da análise da tabela 4.8 constata-se que o consumo de energia para a remoção da água da amostra inicial de lamas é aproximadamente cinco vezes superior ao valor de PCI pela lama de ETAR urbana analisada. Esta análise, permite concluir do ponto de vista energético que só faz sentido a utilização de lamas como combustível se forem utilizadas energias renováveis ou as próprias lamas como energia para o processo de secagem das mesmas.

5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Este estudo teve como objetivo principal avaliar o potencial de valorização energética das lamas de ETAR em Portugal, a partir do poder calorífico inferior e da decomposição térmica até 900 °C. Em Portugal a valorização de lamas de ETAR é feita maioritariamente através da sua aplicação na correção de solos, sendo desconhecido a sua utilização na produção de energia elétrica e/ou térmica. Tal como acontece noutros países europeus, Portugal, precisa de desenvolver e adotar outras medidas de gestão de lamas de ETAR, designadamente a incineração, de modo a estar preparado com alternativas para eventual aumento de restrições na aplicação em solos. A incineração para além de ser uma boa alternativa na produção de energia também garante a eliminação de organismos patogénicos e uma significativa redução do volume (cerca de 90%).

Do estudo realizado verificou-se que o PCI está diretamente associado a percentagem de carbono e hidrogénio. Um fator também importante é a percentagem de cinzas remanescentes, que no caso das lamas é significativo e por isso obriga a que as tecnologias de incineração tenham isso em conta, no dimensionamento dos sistemas de remoção e recolha de cinzas.

Neste estudo o valor PCI mais elevado foi obtido para uma lama digerida AD2 (13,84 MJ/kg) e o menor foi a lama mista LM1 (9,15 MJ/kg), numa relação com a percentagem de carbono, 33,81% e 22,70% respetivamente. Um fator também importante é a percentagem de cinzas remanescentes, onde uma maior percentagem destas leva a uma diminuição do valor PCI.

O estudo mostrou que as lamas de ETAR estudadas, com percentagens de carbono superiores a 30%, apresentam valores de PCI próximos dos da madeira ou resíduos de madeira, com um PCI médio de aproximadamente 15 MJ/kg.

A análise térmica das lamas de ETAR, permitiu chegar à conclusão de que estas perdem entre 50 a 60% da sua massa inicial quando são sujeitas a pirólise até 900°C.

Os ensaios em regime de pirólise permitiram verificar a existência de três zonas distintas no processo de degradação, sendo a primeira zona referente à perda de humidade,

a segunda zona com a maior taxa de decomposição, compreendida entre os 173°C e os 569°C, devido à decomposição da matéria orgânica e por último a terceira fase entre os 569 e os 900°C correspondente à decomposição da matéria inorgânica.

Tendo em conta os resultados obtidos, conclui-se que independentemente da origem e do tipo de tratamento a que as lamas estão sujeitas, as lamas de ETAR urbanas tendem a seguir um padrão semelhante de decomposição térmica alinhados com os estudos semelhantes evidenciados na literatura.

Do estudo efetuado concluiu-se que a valorização energética de lamas tem potencial pois o PCI está próximo de biomassa, no entanto a elevada energia requerida para remover o conteúdo inicial de água é bastante superior ao PCI, pelo que a solução passa por utilizar na secagem energias renováveis ou resíduos que precisem ser queimados para serem tratados.

Na perspetiva de trabalhos futuros, importa analisar lamas de ETAR industriais, pois podem desde já não reunir os requisitos para valorização como corretor de solos e aí a incineração pode ser uma opção válida. Tendo as cinzas uma percentagem muito relevante no processo de pirólise é importante avaliar a percentagem de elementos como o fósforo (P) e o potássio (K) que estas possam ter, podendo ser encaminhadas para a agricultura como corretor de solos.

A temperatura tem bastante influência na produção de gases em regime de pirólise e de gaseificação, pelo que num futuro, deverão ser realizados ensaios de espectrometria de infravermelhos (FTIR) acoplados aos equipamentos TG/DSC. A utilização de equipamentos de DSCs “puros” ou a aplicação de taxas de aquecimento muito baixas para determinados intervalos de temperatura, torna-se fundamental para a observação mais detalhada dos picos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem durante a decomposição das lamas. Deverão também ser calculados parâmetros cinéticos referentes à conversão e degradação térmica das lamas, como a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), para uma melhor previsão de modelos de simulação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acar, S., & Ayanoglu, A. (2012). Determination of higher heating values (HHVs) of biomass fuels. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 28(2), 749–758.
- APA. (2021). Planos de Gestão de Região Hidrográfica. <https://rea.apambiente.pt/content/águas-residuais-urbanas?language=pt-pt>
- Ayol, A., Tezer Yurdakos, O., & Gurgen, A. (2019). Investigation of municipal sludge gasification potential: Gasification characteristics of dried sludge in a pilot-scale downdraft fixed bed gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(32), 17397–17410. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.014>
- Bancesi, A. M. (2009). Valorização agronómica/energética de lamas de ETAR: Estudo de caso da ETAR de Beirolas. Dissertação Para Obtenção de Grau Metre Em Engenharia Do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior de Agronomia. Lisboa., 106. <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/620/1/TESE ADU.pdf>
- Bringezu, S., Ramaswami, A., Schandl, H., O'Brien, M., Pelton, R., Acquatella, J., Ayuk, E. T., Chiu, A. S. F., Flanegin, R., Fry, J., Giljum, S., Hashimoto, S., Hellweg, S., Hosking, K., Hu, Y., Lenzen, M., Lieber, M., Lutter, S., Miatto, A., ... Zivy, R. (2017). International Resource panel - IRP. In *Assessing Global Resource Use: A systems approach to resource efficiency and pollution reduction*. <https://www.resourcepanel.org/reports/assessing-global-resource-use>
- Cavaleiro, A., & Alves, M. (2020). Digestão anaeróbia. *Revista de Ciência Elementar*, 8(1), 1–6. <https://doi.org/10.24927/rce2020.009>
- Chen, G., Zhang, R., Guo, X., Wu, W., Guo, Q., Zhang, Y., & Yan, B. (2021). Comparative evaluation on municipal sewage sludge utilization processes for sustainable management in Tibet. *Science of the Total Environment*, 765, 142676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142676>
- Coskun, C., Oktay, Z., & Koksall, T. (2020). Co-combustion of municipal dewatered sewage sludge and natural gas in an actual power plant. 211. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118615>
- Decreto-Lei n.º 152-C/2017. (2017). Ministério da Economia e da Inovação. *Diário Da República*, I-Série N. <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/152-c/2017/12/11/p/dre/pt/html>
- Decreto-Lei n.º 8/2021. (2021). PRESIDÊNCIA DO CONSELHO DE MINISTROS. Resolução do Conselho de Ministros 59/2001. *Diário Da República - I Série-B*, 2, 3179–3182. <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/8/2021/01/20/p/dre>
- Decreto-Lei n.º 127/2013. (2013). Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. *Diário Da República*, 1ª Série, 5324–5389. <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/127/2013/08/30/p/dre/pt/html>
- Decreto-Lei n.º 152/97. (1997). Ministério do Ambiente. *Diário Da República*, I-Série A, 4775–4780. <https://dre.pt/application/conteudo/365343>
- Decreto-Lei n.º 348/98. (1998). Ministério do Ambiente. *Diário Da República*, 83(3), 5982–5983. <https://doi.org/10.2307/2977040>
- Despacho n.º 17313/2008. (2008). Ministério da Economia e da Inovação. *Diário Da República*, 2ª série-, 27912–27913.

- Djandja, O. S., Wang, Z. C., Wang, F., Xu, Y. P., & Duan, P. G. (2020). Pyrolysis of municipal sewage sludge for biofuel production: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(39), 16939–16956. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01546>
- Du, J., Zhang, Y., Hu, B., Qv, M., Ma, C., Wei, M., & Zhang, H. (2019). Insight into the potentiality of big biochar particle as an amendment in aerobic composting of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 288(March), 121469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121469>
- Durdević, D., Blečić, P., & Jurić, Ž. (2019). Energy Recovery from Sewage Sludge : The Case. *Energies*, 12(Dm), 1–19.
- EuroStat. (2021). Sewage sludge production and disposal. <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>
- Gao, N., Kamran, K., Quan, C., & Williams, P. T. (2020). Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 79, 100843. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2020.100843>
- Gao, N., Li, J., Qi, B., Li, A., Duan, Y., & Wang, Z. (2014). Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.002>
- Gomes, L. A., Gabriel, N., Gando-Ferreira, L. M., Góis, J. C., & Quina, M. J. (2019). Analysis of potentially toxic metal constraints to apply sewage sludge in Portuguese agricultural soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(25), 26000–26014. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05796-6>
- Hao, Z., Yang, B., & Jahng, D. (2018). Combustion characteristics of biodried sewage sludge. *Waste Management*, 72, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.008>
- Hernández, A. B., Okonta, F., & Freeman, N. (2017). Thermal decomposition of sewage sludge under N₂, CO₂ and air: Gas characterization and kinetic analysis. *Journal of Environmental Management*, 196, 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.036>
- Kelessidis, A., & Stasinakis, A. S. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 32(6), 1186–1195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>
- Khanh Nguyen, V., Kumar Chaudhary, D., Hari Dahal, R., Hoang Trinh, N., Kim, J., Chang, S. W., Hong, Y., Duc La, D., Nguyen, X. C., Hao Ngo, H., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2021). Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel*, 285(April 2020), 119105. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119105>
- Li, S., Li, Y., Lu, Q., Zhu, J., Yao, Y., & Bao, S. (2014). Integrated drying and incineration of wet sewage sludge in combined bubbling and circulating fluidized bed units. *Waste Management*, 34(12), 2561–2566. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.018>
- Li, Y. bei, Liu, T. ting, Song, J. li, Lv, J. hua, & Jiang, J. shao. (2020). Effects of chemical additives on emissions of ammonia and greenhouse gas during sewage sludge composting. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.056>
- Liang, Y., Xu, D., Feng, P., Hao, B., Guo, Y., & Wang, S. (2021). Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control. *Journal of Cleaner Production*, 295, 126456. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126456>
- Liew, C. S., Kiatkittipong, W., Lim, J. W., Lam, M. K., Ho, Y. C., Ho, C. D., Ntwampe, S.

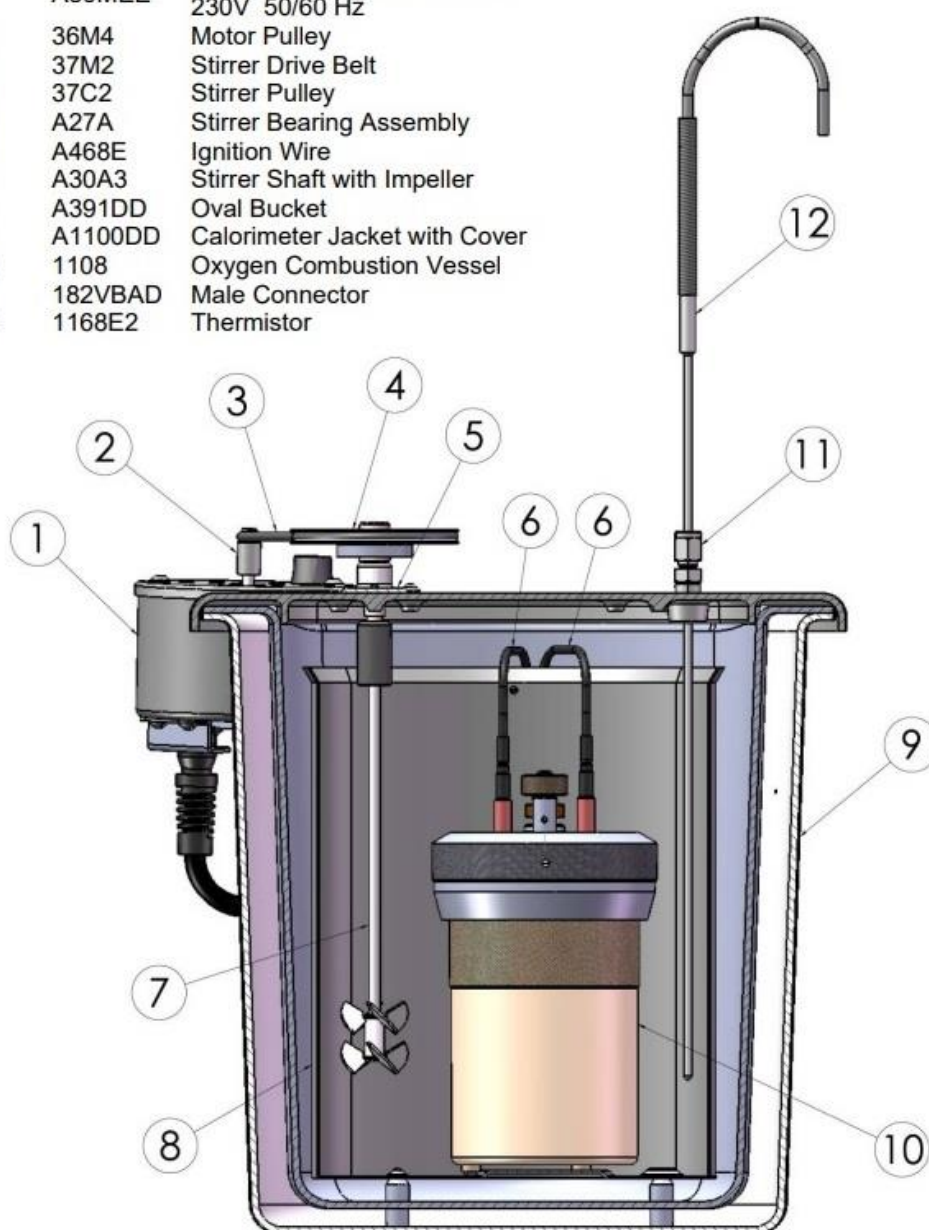
- K. O., Mohamad, M., & Usman, A. (2021). Stabilization of heavy metals loaded sewage sludge: Reviewing conventional to state-of-the-art thermal treatments in achieving energy sustainability. *Chemosphere*, 277, 130310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130310>
- Liu, H., Xu, G., & Li, G. (2021). Pyrolysis characteristic and kinetic analysis of sewage sludge using model-free and master plots methods. *Process Safety and Environmental Protection*, 149, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.044>
- Mininni, G., Blanch, A. R., Lucena, F., & Berselli, S. (2015). EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7361–7374. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3132-0>
- Monte, H. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico. www.ersar.pt
- Moura, A. M., & Velho, J. L. (2012). Recursos Geológicos de Portugal. <https://libros.cc/Recursos-Geologicos-de-Portugal.htm?isbn=9789897032585>
- Nadziakiewicz, J., & Koziol, M. (2003). Co-combustion of sludge with coal. *Applied Energy*, 75(3–4), 239–248. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(03\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(03)00037-0)
- Naqvi, S. R., Tariq, R., Shahbaz, M., Naqvi, M., Amin, A., Khan, Z., Mackey, H., Mckay, G., & Al-Ansari, T. (2021). Recent Developments on Sewage Sludge Pyrolysis and its Kinetics: Resources Recovery, Thermogravimetric Platforms, and Innovative Prospects. *Computers & Chemical Engineering*, 107325. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107325>
- Pais, J. P. (2019). Estudo da decomposição térmica de lamas de ETAR por pirólise e avaliação do poder energético [Universidade de Coimbra]. <http://hdl.handle.net/10316/93527>
- Pulka, J., Manczarski, P., Koziol, J. A., & Bialowiec, A. (2019). Torrefaction of Sewage Sludge : Kinetics and Fuel Properties of Biochars. *Energies*, 1–10. <https://doi.org/10.3390/en12030565>
- Quina, M. J., Soares, M. A. R., & Quinta-Ferreira, R. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.027>
- RASARP. (2020). Relatório anual dos serviços de águas e resíduos em Portugal (Vol. 1).
- Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., & Capurro, M. (1992). Evaluation garbage compost. *Biocycle*.
- Samolada, M. C., & Zabaniotou, A. A. (2014). Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Management*, 34(2), 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.11.003>
- Speyer, F. R. (1993). Thermal analysis of materials. School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology.
- Striugas, N., Valincius, V., Pedisius, N., Poskas, R., & Zakarauskas, K. (2017). Investigation of sewage sludge treatment using air plasma assisted gasification. *Waste Management*, 64, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.024>
- Syed-Hassan, S. S. A., Wang, Y., Hu, S., Su, S., & Xiang, J. (2017). Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80(May), 888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>

- Van de Velden, M., Dewil, R., Baeyens, J., Josson, L., & Lanssens, P. (2008). The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.056>
- Yakamercan, E., Ari, A., & Aygün, A. (2021). Land application of municipal sewage sludge: Human health risk assessment of heavy metals. *Journal of Cleaner Production*, 128568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128568>
- Yang, C., Wang, S., Li, Y., Zhang, Y., & Cui, C. (2020). Thermodynamic analysis of hydrogen production via supercritical water gasification of coal, sewage sludge, microalga, and sawdust. *International Journal of Hydrogen Energy*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.198>
- Yuan, Y., Hu, X., Chen, H., Zhou, Y., Zhou, Y., & Wang, D. (2019). Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge. *Science of the Total Environment*, 694, 133741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133741>
- Zhu, X., Zhao, L., Fu, F., Yang, Z., Li, F., Yuan, W., Zhou, M., Fang, W., Zhen, G., Lu, X., & Zhang, X. (2019). Pyrolysis of pre-dried dewatered sewage sludge under different heating rates: Characteristics and kinetics study. *Fuel*, 255(May), 115591. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.174>

ANEXO A - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA BOMBA CALORIMÉTRICA

Representação esquemática do calorímetro

Key No.	Part No.	Description
1	A50MEB	Motor Assembly with Pulley, 115V 60 Hz
	A50MEE	Motor Assembly with Pulley, 230V 50/60 Hz
2	36M4	Motor Pulley
3	37M2	Stirrer Drive Belt
4	37C2	Stirrer Pulley
5	A27A	Stirrer Bearing Assembly
6	A468E	Ignition Wire
7	A30A3	Stirrer Shaft with Impeller
8	A391DD	Oval Bucket
9	A1100DD	Calorimeter Jacket with Cover
10	1108	Oxygen Combustion Vessel
11	182VBAD	Male Connector
12	1168E2	Thermistor



ANEXO B - FOLHA DE REGISTOS PARA A DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO (COM BASE NA NORMA CEN/TS 14918)

Folha de registo Calorímetro

Registo: ___/___

Data: _____

Operador: _____

antes / depois

Massa cadinho: ___/___

Amostra: _____

% resíduo: _____

Referência da amostra: _____

Humidade relativa da amostra: _____

Massa H₂O: _____

Massa da amostra: _____

Pressão O₂: _____

Tempo (min:seg)	Temp. (°C)	Tempo (min:seg)	Temp. (°C)	Tempo (min:seg)	Temp. (°C)
05:00		14:00		24:00	
05:30		14:30		24:30	
06:00		15:00		25:00	
06:30		15:30		25:30	
07:00		16:00		26:00	
07:30		16:30		26:30	
08:00		17:00		27:00	
08:30		17:30		27:30	
09:00		18:00		28:00	
09:30		18:30		28:30	
*10:00		19:00		29:00	
10:45		19:30		29:30	
11:00		20:00		30:00	
11:15		20:30		30:30	
11:30		21:00		31:00	
11:45		21:30		31:30	
12:00		22:00		32:00	
12:30		22:30		32:30	
13:00		23:00		33:00	
13:30		23:30		33:30	

Quantidade de fio por queimar: _____

PCS: _____ cal/g = _____ KJ/Kg

Observações:

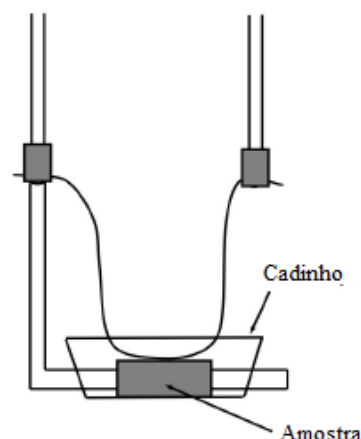
APÊNDICE A - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA BOMBA CALORIMÉTRICA PARR® 1341

Calibração do calorímetro

Utilização de ácido benzoico para as mesmas condições de estudo das amostras

Preparação

- Colocação de $2000 \pm 0,5$ g de água destilada no interior do balde do calorímetro
- A amostra deve ser colocada no cadinho preferencialmente na forma de pastilha. Quando a amostra se encontra na forma de limalhas, lascas ou pós deve-se utilizar um almofariz, onde se mói o material, e seguidamente prensado com recurso a uma prensa.
- A massa de amostra deve ser determinada de forma que a combustão tenha uma produção inferior a 8000cal, no entanto quando o valor não é conhecido:
 - Massa $< 0,6$ g para combustíveis sólidos
 - Massa ≤ 1 g para amostras no geral
- Colocação do cadinho mais amostra no suporte (ver figura)
- Medir 10 cm de fio fusível e colocar de acordo com a figura
- O fio fusível deve somente contactar com a amostra e nunca com o cadinho
- Com recurso a uma pipeta, colocar 1 ml de água destilada na bomba
- Colocar cuidadosamente a tampa na bomba e fechar corretamente
- Pressurizar a bomba com recurso a uma botija de oxigénio (Pressão indicada entre os 20 e 30 bar)
- Colocar o balde com os 2 kg de água destilada dentro do calorímetro
- Colocar a bomba parcialmente dentro do balde de água
- Ligar os cabos da bomba à unidade de ignição (Parr 2901EE) e baixar a bomba até ao fundo do balde
- Colocar a tampa do calorímetro e ligar o agitador



Ensaio

- Esperar 5 minutos até a temperatura da água estabilizar dentro do balde e registar a temperatura
- Após este período, registar a temperatura durante 5 minutos de 30 em 30 segundos
- Passados os 5 minutos, fazer a ignição e registar a temperatura aos 45, 60, 75, 90 e 105 segundos após a ignição
- No final deste período voltar a registar as temperaturas a cada 30 segundos até a temperatura estabilizar

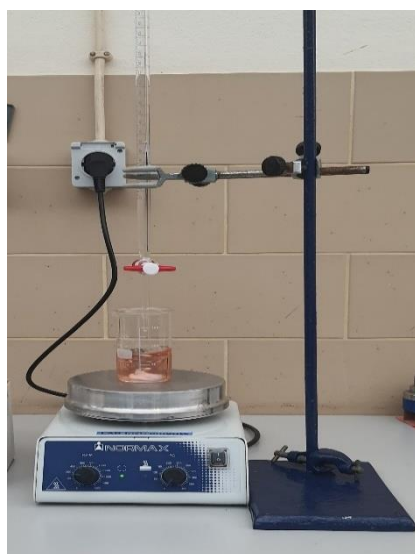
- Quando a temperatura estabilizar, registar os valores durante mais 5 minutos de 30 em 30 segundos

Após o ensaio

- Retirar a bomba cuidadosamente do calorímetro
- Fazer a despressurização lentamente abrindo a válvula de escape, duração de ± 1 minuto
- Abrir a bomba
- Ver no cadinho se ocorreu a combustão completa da amostra ou se existem resíduos
- Contabilizar a comprimento de fio fusível não queimado
- Proceder à limpeza do cadinho com água e secar (sem utilização de produtos abrasivos)

Correção para o calor de formação do ácido nítrico

- Colocar 50 ml de água destilada com o auxílio de um gobelé, dentro da bomba e agitar de forma a dissolver os produtos formados
- Colocar novamente a água dentro do gobelé e adicionar entre duas a três gotas de vermelho de metilo
- Em seguida colocar dentro do gobelé o magneto e posicionar o gobelé em cima do agitador (ver figura)
- Colocar a solução de carbonato de sódio com uma concentração de 0,00709N na bureta
- Ligar o agitador
- Verificar o volume inicial da solução na bureta
- Proceder à titulação cuidadosamente, gota a gota até a solução mudar de cor
- Aquando da mudança de cor (ver figura), verificar o volume final da solução de carbonato de sódio sendo a diferença do volume final e inicial em ml correspondente ao valor em calorias da correção de formação do ácido nítrico



**APÊNDICE B - CONCENTRAÇÃO LIMITE NA EUROPA
E PORTUGAL, DE LAMAS DESTINADAS A USO
AGRÍCOLA, RELATIVOS A METAIS PESADOS**

Metais	mg/kg matéria seca		
	Concentração	Gama admissível UE	Limite admissível Portugal
As	5,6-56,1	SL	SL
Ba	41,5-1 300	SL	SL
Cd	0,83 ± 0,06	20-40	20
Cr	18,6 ± 2,2	SL	1 000
Pb	4,0-429,8	750-1 200	750
Hg	0,1-1,1	16-25	SL
Mo	1,7-75	SL	16
Ni	8,6-420	300-400	300
Se	2	SL	SL
Zn	0,0-7 500	2 500-4 000	2 500
Cu	75,8 ± 7,0	1 000-1 750	1 000
Fonte	Gao et al., 2020	Diretiva 86/278/EEC	Decreto-Lei n.º 276/2009

SL – Sem limite definido

APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS T E W PARA A DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

Para o cálculo da variável t correspondente ao aumento da temperatura da respetiva combustão da amostra estudada é facultada a equação (5) através do manual de operações do calorímetro sendo a seguinte:

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad (5)$$

onde t_c é a temperatura correspondente ao tempo de início, depois do aumento da temperatura, em que esta se mantém constante. A t_a é a temperatura aquando se dá a ignição da amostra. As variáveis r_1 e r_2 correspondem à razão, em unidades de temperatura por minuto, entre o aumento de temperatura e o tempo decorrido até ser dada a ignição no período de 5 minutos e entre a temperatura e o tempo desde que há a estabilização da temperatura até um período de 5 minutos após essa estabilização, respetivamente. A variável a é o momento no qual se deu a ignição da amostra, b corresponde ao tempo em que a temperatura alcança os 60% do aumento total de temperatura, mas como nem sempre esta temperatura é registada há então uma tolerância de 0,1 minutos em relação à temperatura obtida. Por fim a variável c é o tempo inicial no qual o aumento de temperatura estabiliza e mantém-se constante.

A variável W é um procedimento standardizado, que diz respeito à energia equivalente do calorímetro, onde é feito a combustão de uma amostra (ácido benzoico) com entalpia (H) bem definida e conhecida para que assim se possa obter os parâmetros corretos sobre a amostra em estudo em relação ao aumento da temperatura, dada por a seguinte equação (6):

$$W = \frac{Hm + e_1 + e_3}{t} \quad (6)$$

em que as variáveis e_1 , e_3 e t são conhecidas e H é a variável correspondente ao poder calorífico do ácido benzoico, em calorías por grama.

O gráfico referente à calibragem, figura C.0.1, para a determinação da energia equivalente do calorímetro é obtido depois da recolha e tratamento dos dados, em função da temperatura de combustão e do tempo.

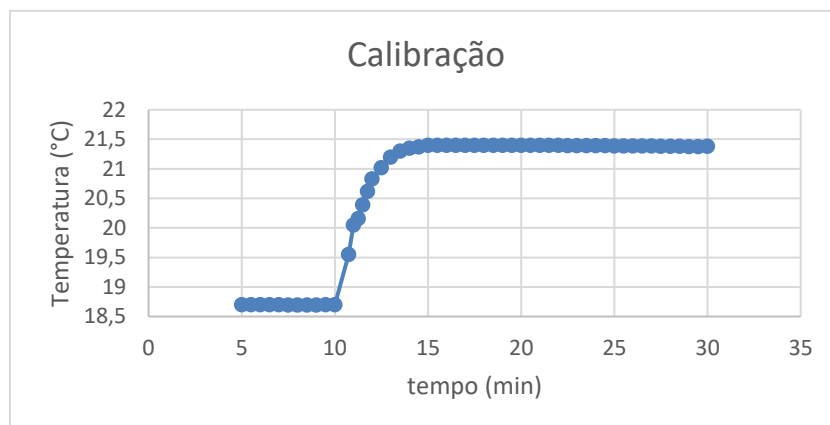


Figura C.1 Gráfico do ensaio realizado para a determinação da energia equivalente do calorímetro (temperatura em função do tempo)

APÊNDICE D – MATERIAL UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

Denominação	Marca/modelo	Sensibilidade
Calorímetro de bomba de oxigénio	Parr model 1341	-
Módulo de ignição	Parr model 2901EE	-
Leitor de temperatura e cronómetro digital	Parr model 6775	-
Prensa	-	-
Fio fusível	Parr 45C10	-
Funil	-	-
Balança	AND E K-6000H	± 0,1 g
Pinça	JP Selecta	-
Balança de precisão	Mettler AE 240	± 0,01 mg
Gobelé 350 ml	Nahita	-
Gobelé 1000 ml	Marienfeld	-
Balão volumétrico 100 ml	Normax	± 0,2 ml
Pipeta de Pasteur	-	-
Bureta 50 ml	Normax	± 0,05 ml
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	-	-
Indicador vermelho di-metilo	-	-
Agitador magnético analógico com aquecimento	Normax 1200	-
Suporte e garras	JP Selecta	-

APÊNDICE E – CURVAS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS LAMAS LM2 E AD1 AO LONGO DE INTERVALOS DE TEMPERATURA

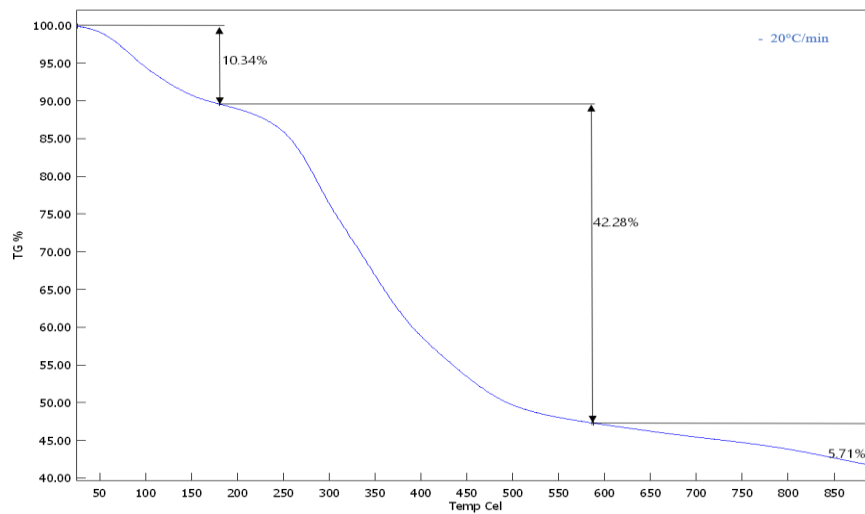


Figura E.1 Decomposição térmica da lama LM2 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 20°C/min

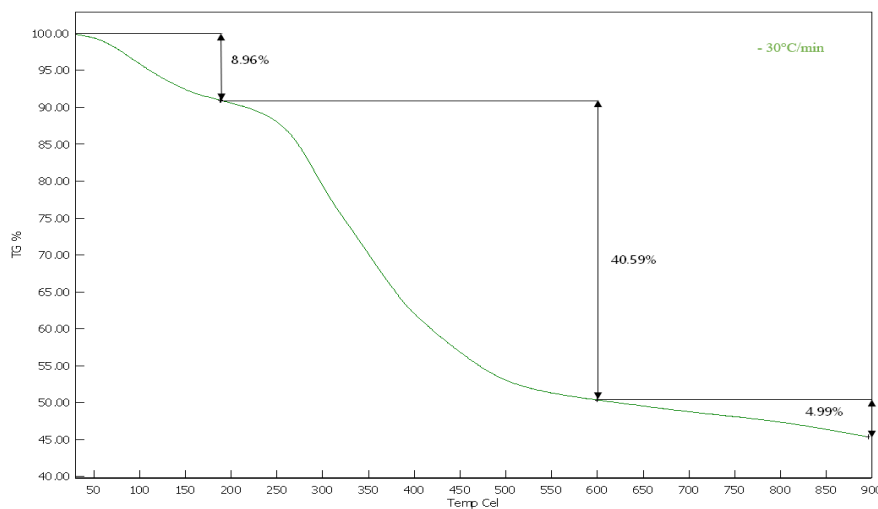


Figura E.2 Decomposição térmica da lama LM2 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 30°C/min

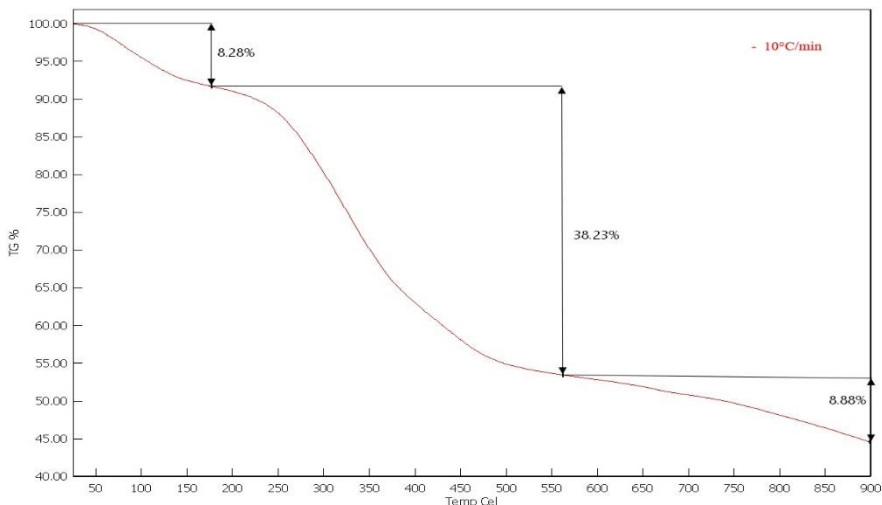


Figura E.3 Decomposição térmica da lama AD1 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 10°C/min

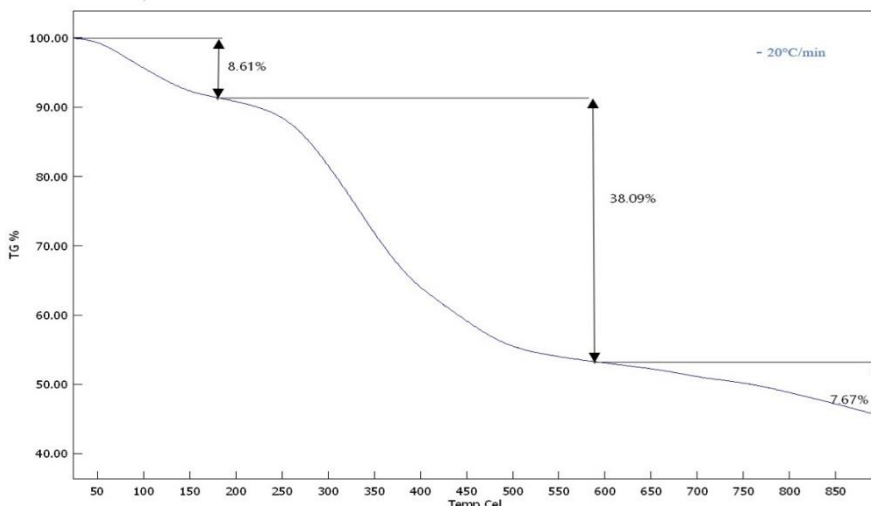


Figura E.4 Decomposição térmica da lama AD1 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 20°C/min

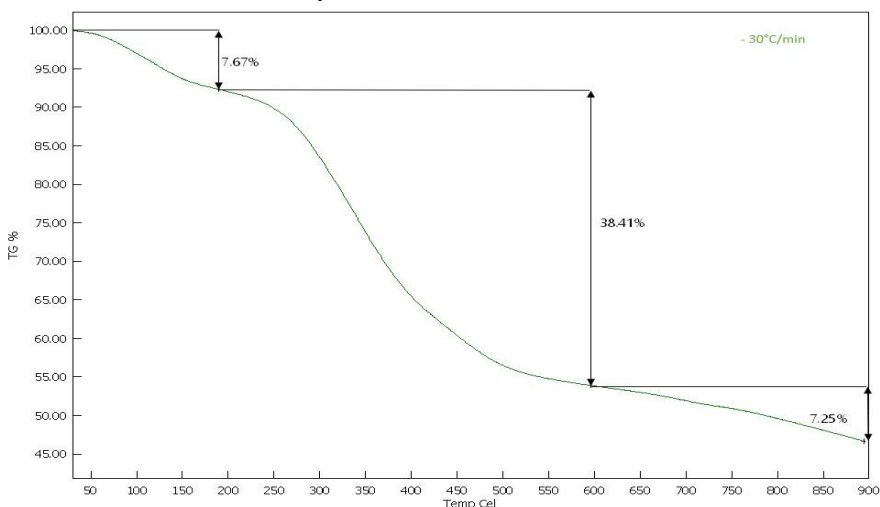


Figura E.5 Decomposição térmica da lama AD1 ao longo de intervalos de temperatura para a taxa de aquecimento de 30°C/min

APÊNDICE F – CURVAS TG E DSC PARA AS LAMAS LM2 E AD1

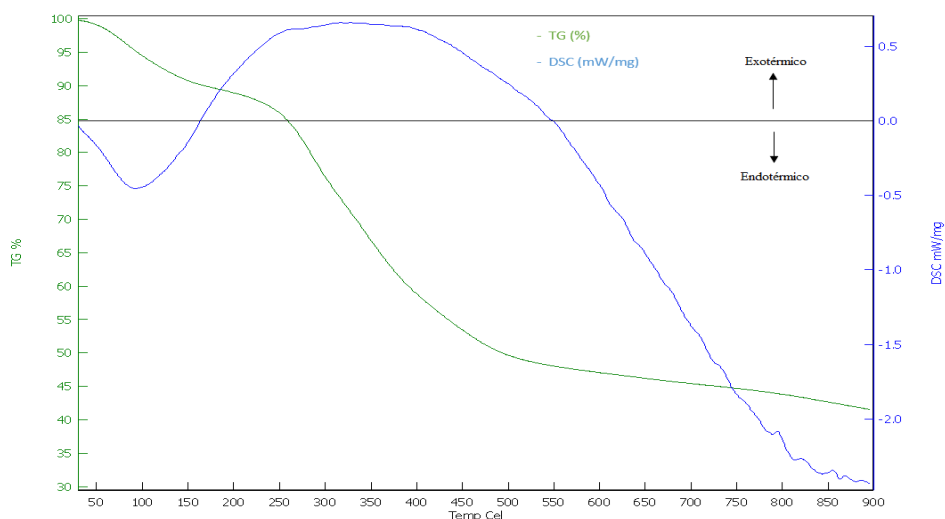


Figura F.1 – Curvas TG e DSC obtidas para a lapa LM2 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min

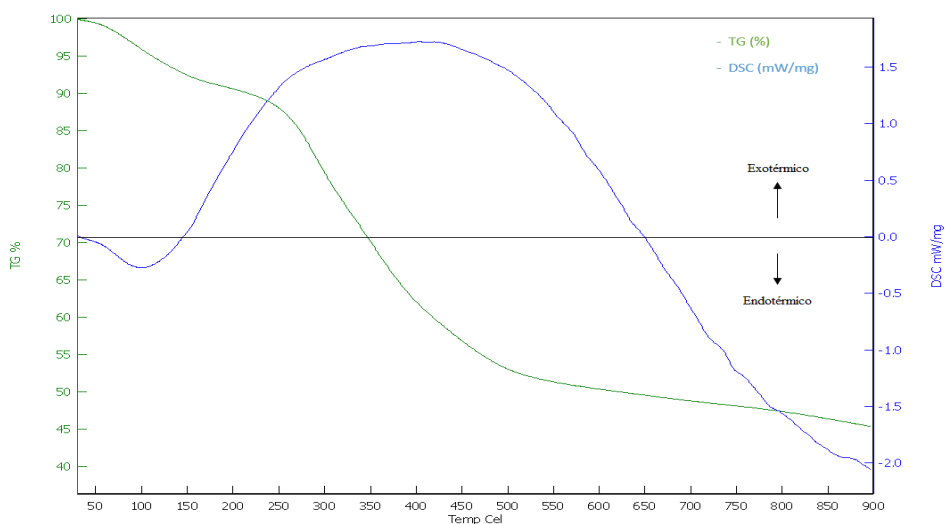


Figura F.2 Curvas TG e DSC obtidas para a lapa LM2 com uma taxa de aquecimento de 30°C/min

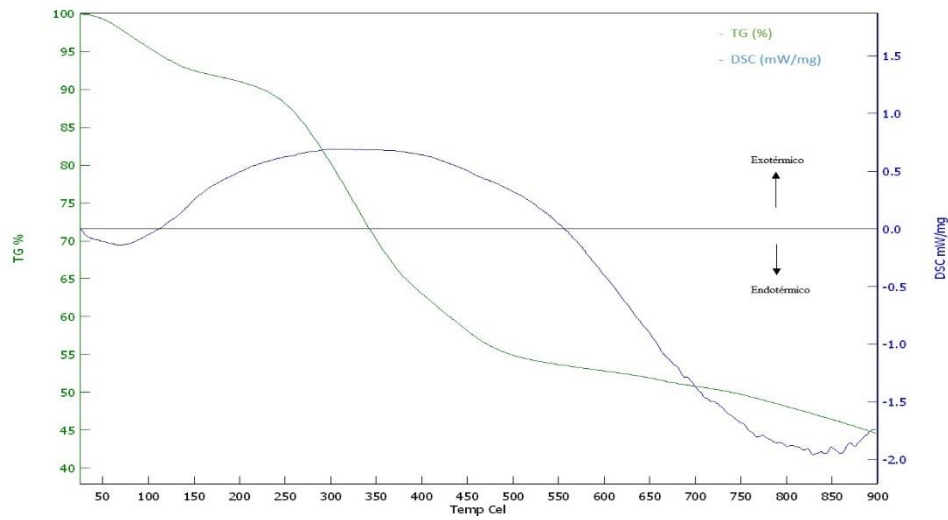


Figura F.3 Curvas TG e DSC obtidas para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min

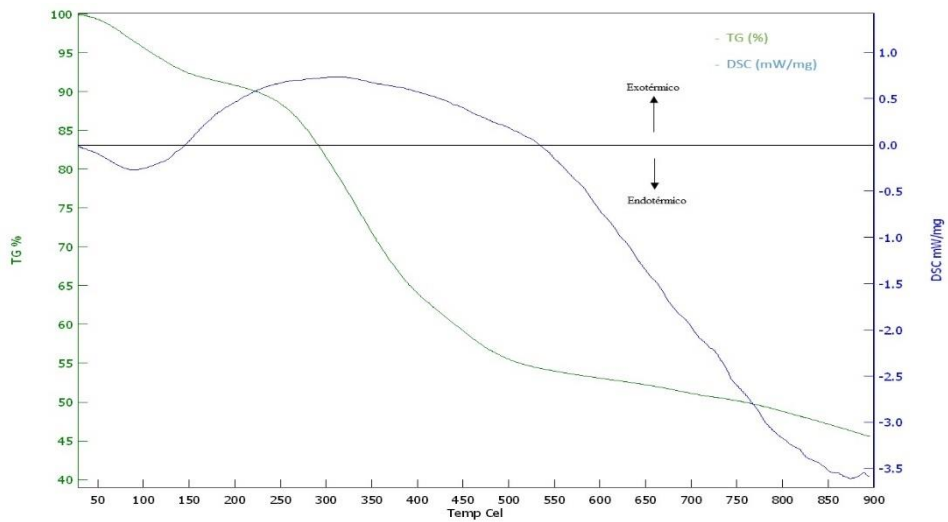


Figura F.4 Curvas TG e DSC obtidas para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min

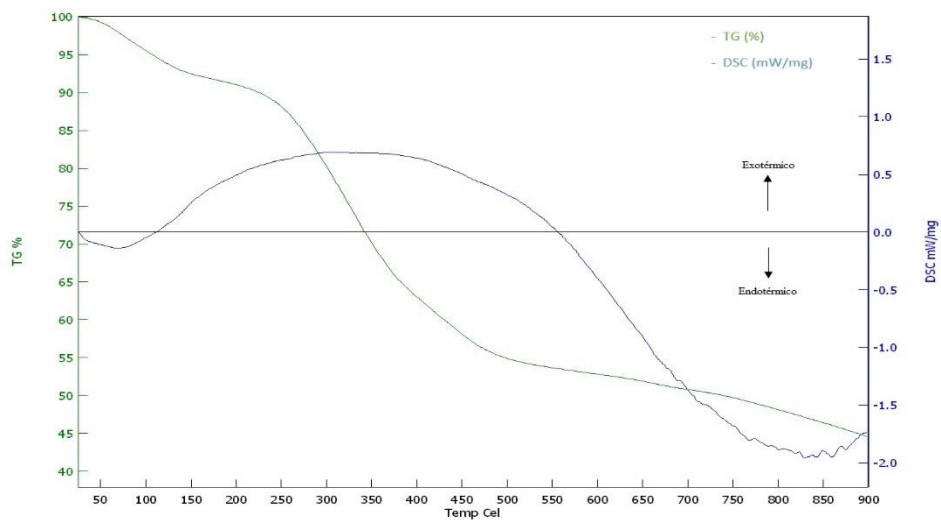


Figura F.5 Curvas TG e DSC obtidas para a lama AD1 com uma taxa de aquecimento de 30°C/min