



**Elsa Marina
Rodrigues Teles**

**Estabilização de resíduos provenientes da indústria de
produção de pasta para papel**



**Elsa Marina
Rodrigues Teles**

**Estabilização de resíduos provenientes da indústria
de produção de pasta para papel**

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

Este trabalho foi realizado no âmbito das atividades do projeto “BiomAshTech – Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” (PTDC/AAC-AMB/116568/2010 – FCOMP – 01 – 0124 – FEDER – 019346), financiado por fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

“Acreditar é essencial, mas ter atitude faz toda a diferença.”

o júri

Presidente

Professora Doutora Maria de Fátima Lopes Alves

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues

Investigadora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro
(Arguente)

agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Gomes, por todo apoio, simpatia e conhecimento transmitido ao longo da realização deste trabalho.

À Dr.^a Diana Patoilo, à Eng.^a Manuela Marques e ao Sr. Nuno, um agradecimento especial por todo o apoio e ajuda prestada ao longo da realização do trabalho laboratorial.

A todos os meus amigos, em especial à Marta por me acompanhar ao longo destes anos e à Diana por ser uma excelente companheira de laboratório.

À minha família, por tudo o que fizeram por mim e por serem o meu porto seguro. Sem ela nada disto seria possível.

Por fim, e não menos importante, ao meu namorado, Luís Moura, pelo carinho, amizade, compreensão e apoio prestado durante os últimos meses.

A todos o meu muito Obrigada.

Palavras-chave

Lamas biológicas, Cinzas Volantes, Água percolante, Compostagem, Grânulos.

Resumo

O setor da indústria de produção de pasta para papel está associado à produção de elevadas quantidades de resíduos sólidos. Anualmente, na União Europeia são produzidas 11 milhões de toneladas de resíduos por este setor. Deste modo, torna-se necessário efetuar uma correta gestão e valorização dos resíduos, reduzindo a quantidade encaminhada para aterro. As cinzas volantes provenientes da queima de biomassa e lamas secundárias resultantes do tratamento de águas residuais industriais são geralmente ricas em nutrientes fundamentais aos solos, podendo a sua aplicação no solo ser uma possibilidade para a gestão dos mesmos.

Este trabalho tem como objetivo principal efetuar a valorização conjunta de cinzas volantes e lamas secundárias através de ensaios de compostagem, com posterior produção de grânulos, de forma a obter um material estabilizado com vista a sua posterior deposição em solos florestais sob a forma de corretivo.

O desenvolvimento do trabalho dividiu-se em duas fases: uma fase sobre o estudo de grânulos expostos às condições atmosféricas e uma fase experimental sobre compostagem e granulação.

A primeira fase consistiu no estudo do comportamento de grânulos constituídos por diferentes quantidades de cinzas volantes e lamas secundárias quando expostos às condições atmosféricas. Para isso, a água da chuva incidente sobre os grânulos foi armazenada com o objetivo de proceder à análise de pH, condutividade e elementos químicos dissolvidos. Na segunda fase do trabalho realizou-se oito ensaios de compostagem, que se diferenciaram na forma e quantidade de cinzas volantes e lamas secundárias utilizada, pH, temperatura e caudal de alimentação. Após ocorrer a estabilização biológica dos materiais procedeu-se à sua granulação.

Como resultado da exposição de grânulos às condições atmosféricas verificou-se que quanto mais cinza estes possuem, mais facilmente se desintegram. Embora ocorram diferença nas frações mobilizadas, verifica-se que, independentemente, da constituição dos grânulos, a fração de elementos solubilizados na água percolante é semelhante, sendo os elementos com maior concentração o Cl^- e o K.

A carbonatação total das misturas atingiu valores de 0,2 a 0,3 ($\text{g CO}_3^{2-}/\text{g}$ seca). O maior incremento total de carbonatos verifica-se nas seguintes condições: i) mistura (lama:cinza = 91:9, base seca) compostada em condições termófilas, seguida de granulação com adição de cinza fresca (50:50, base seca); ii) mistura (lama:cinza = 50:50, base seca) compostada em condições mesófilas, seguida de granulação.

Conclui-se que a pré-estabilização por compostagem favorece o potencial fertilizante dos grânulos no que respeita a K, Na e P.

Globalmente, pode considerar-se que a pré-estabilização por compostagem revelou-se benéfica na valorização material, através da produção de grânulos a partir da lama secundária da indústria de pasta para papel com cinza de biomassa, relativamente à captura de CO_2 e à disponibilização dos nutrientes K, Na e P.

keywords

Biological sludge, Fly ash, Percolation water, Composting, Granules.

abstract

The paper pulp manufacturing sector is associated with the production of high amounts of solid waste. Annually, 11 million tons of waste are produced by this sector in the European Union. Therefore, it is imperative to do a proper management and valorisation of this waste thus reducing the amount being sent to landfill. The ashes derived from the burning of biomass and the industrial wastewater treatment sludge are generally rich in nutrients essential to the soil. Ergo, its application in the soil could be an interesting management possibility.

This work is fundamentally aimed at the mutual valorisation of biomass fly ash and biological sludge through composting trials followed by granule production, in order to obtain a stabilised material for subsequent use in forest soil as an amendment.

In order to achieve this goal, the work was unfolded on two main stages: a stage on the study of the exposure of granules to natural atmospheric conditions and an experimental stage relying on composting and granulation trials. The first consisted on the analysis of the behaviour of granules with different proportions of ash and sludge when exposed to natural atmospheric conditions. In order to do so, the rainwater that fell through the granules was collected and analysed for pH value, conductivity and dissolved chemical elements. In a second stage of the work, eight composting trials were held which differed in the form (either in granules or in its natural state) and amount of ash and sludge used, pH value of the mixture, temperature and feed flow rate. After its biological stabilisation, the compost was shaped into granules.

As a result the exposure to atmospheric conditions of the granules it was found that the more fly ash possess more easily disintegrate. Although there are differences in mobilized fractions, it seems without relation with the constitution of the granules. The fraction of the solubilised elements percolating water is similar, being the elements with the highest concentration Cl⁻ and K.

The total carbonation of the mixtures reached values from 0,2 to 0,3 (CO₃²⁻ g / dry weight). The highest total increase of carbonates occurs under the following conditions: i) mixture (sludge:fly ash = 91: 9, dry weight) composted in thermophilic conditions, followed by granulation with addition of fly ash, as received (50:50, dry weight); ii) mixture (sludge:fly ash = 50:50, dry weight) composted in mesophilic conditions, followed by granulation.

The pre-composting stabilization increased the fertilizing potential of granules with respect to K, Na and P.

Overall, it can be considered that the stabilization by composting proved beneficial in the material recovery process, by producing granules from the biological sludge of the paper and pulp mill industry with biomass ashes, in relation to CO₂ capture and availability of nutrients K, Na and P.

Índice

| | |
|---|-----|
| Índice..... | i |
| Índice de figuras | iv |
| Índice de tabelas..... | vii |
| Abreviaturas | ix |
| Nomenclatura | x |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Indústria Papeleira em Portugal..... | 1 |
| 1.2. Processo de produção de papel | 2 |
| i) Preparação da madeira | 3 |
| ii) Cozimento | 4 |
| iii) Crivagem..... | 4 |
| iv) Lavagem | 4 |
| v) Branqueamento..... | 4 |
| 1.3. Resíduos provenientes da IPP..... | 5 |
| 1.3.1. Cinzas | 6 |
| 1.3.2. Lamas..... | 6 |
| 1.4. Gestão ambiental e valorização de resíduos | 6 |
| 1.5. Objetivos e motivação | 9 |
| 1.6. Estrutura da dissertação..... | 10 |
| 2. Valorização de cinzas e lamas provenientes da IPP..... | 11 |
| 2.1. Características das cinzas e lamas provenientes da IPP | 11 |
| 2.2. Formas de valorização de Ls e Cv provenientes da IPP..... | 14 |
| 2.2.1. Compostagem | 14 |
| 2.2.2. Granulação..... | 19 |

| | | |
|------------|--|----|
| 2.2.2.1. | Granulação em tambor rotativo | 20 |
| 2.2.2.1.1. | Mecanismo de formação de grânulos em tambor rotativo | 21 |
| 2.2.2.1.2. | Variáveis que influenciam a granulação em tambor rotativo..... | 23 |
| 2.2.2.2. | Granulação por extrusão e esferização | 24 |
| 2.2.3. | Estabilização de grânulos | 25 |
| 2.2.4. | Deposição em solos | 26 |
| 2.3. | Enquadramento legislativo | 28 |
| 3. | Metodologia..... | 29 |
| 3.1. | Grânulos de Cv e Ls expostos às condições atmosféricas | 29 |
| 3.2. | Ensaio laboratoriais de compostagem e granulação..... | 31 |
| 3.2.1. | Instalação laboratorial | 31 |
| 3.2.2. | Plano experimental | 36 |
| 3.3. | Testes laboratoriais | 43 |
| 3.3.1. | Determinação do teor de humidade | 44 |
| 3.3.2. | Determinação do teor de sólidos voláteis | 44 |
| 3.3.3. | Determinação do pH | 44 |
| 3.3.4. | Determinação da densidade aparente..... | 45 |
| 3.3.5. | Determinação da densidade a granel..... | 45 |
| 3.3.6. | Condutividade | 46 |
| 3.3.7. | Determinação de carbonatos | 46 |
| 3.3.8. | Ensaio de lixiviação | 46 |
| 3.3.9. | Determinação do teor de fósforo | 47 |
| 3.3.10. | Determinação dos elementos Ca, Mg, Na, K , Fe e Mn | 47 |
| 3.3.11. | Determinação do teor em azoto Kjeldhal | 47 |
| 3.3.12. | Determinação do teor em azoto amoniacal..... | 48 |
| 3.3.13. | Determinação do teor em cloretos | 48 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4. | Apresentação e discussão de resultados..... | 49 |
| 4.1. | Grânulos de Cv e Ls expostos às condições atmosféricas | 49 |
| 4.1.1. | Precipitação, pH e condutividade..... | 49 |
| 4.1.2. | Frações mobilizáveis nas amostras | 53 |
| 4.1.3. | Elementos químicos solúveis presentes na água percolante | 57 |
| 4.1.4. | Elementos químicos solúveis dos grânulos – lixiviação ácida | 59 |
| 4.2. | Ensaio de compostagem e granulação | 64 |
| 4.2.1. | Caraterização inicial da Cv e da Ls da IPP | 64 |
| 4.2.2. | Monitorização dos ensaios de compostagem | 66 |
| 4.2.3. | Caraterização dos “compostos” | 72 |
| 4.2.4. | Teor em carbonatos..... | 76 |
| 4.2.5. | Caraterísticas dos grânulos | 78 |
| 4.2.6. | Elementos químicos solúveis dos grânulos – lixiviação ácida | 81 |
| 5. | Considerações finais | 84 |
| | Referências bibliográficas | 87 |
| | Anexos | 92 |
| | Anexo A – Métodos analíticos..... | 92 |
| | Anexo B – Ensaio de exposição de grânulos às condições atmosféricas, 2013/2014 .. | 103 |
| | Anexo C – Quantificação do teor em carbonatos e validação do método utilizado..... | 104 |
| | Anexo D – Curvas de calibração para a determinação da concentração dos elementos na água percolante e nas lixiviações ácidas | 107 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Fluxograma simplificado da produção de pasta para papel pelo método Kraft (Adaptado de: Piotto, 2003 e Gonçalves <i>et al.</i> , 2007)..... | 3 |
| Figura 2: Representação esquemática do processo Kraft - matérias-primas, insumos e resíduos produzidos (Adaptado de: IPCC, 2013)..... | 5 |
| Figura 3: Produção de resíduos sólidos pela IPP Portuguesa entre 2004 e 2013 (CELPA, 2013)..... | 7 |
| Figura 4: Política da União Europeia para a Gestão de Resíduos (Arroja <i>et al.</i> , 2005)..... | 8 |
| Figura 5: Destino dos resíduos sólidos produzidos pela IPP Portuguesa entre 2004 e 2013 (CELPA, 2013). | 9 |
| Figura 6: Representação esquemática do tratamento de efluentes líquidos provenientes da IPP (Reis, 2013). | 12 |
| Figura 7: Fluxos de entrada e saída de um processo de compostagem (Adaptado de: Gomes, 2015). | 15 |
| Figura 8: Representação esquemática de granuladores industriais: (a) tambor rotativo; (b) leito de jorro; (c) “High Shear” e (d) granulador de leito fluidizado com agitação mecânica (Adaptado de: Tardos <i>et al.</i> , 1997). | 20 |
| Figura 9: Configuração típica de um granulador por tambor rotativo (Adaptado de: Litster & Ennis., 2004)..... | 21 |
| Figura 10: Fases da granulação húmida (Adaptado de: Navickaite <i>et al.</i> , 2010)..... | 22 |
| Figura 11: Curva de granulação (Adaptado de: Navickaite <i>et al.</i> , 2010). | 23 |
| Figura 12: Representação esquemática de um extrusor de pistão (Adaptado de: Santos <i>et al.</i> , 2004). | 24 |
| Figura 13: Mecanismo de formação de grânulos por esferização (Adaptado de: Santos <i>et al.</i> , 2004). | 25 |
| Figura 14: Exemplo de montagem para exposição de grânulos e brancos às condições atmosféricas..... | 31 |

| | |
|--|----|
| Figura 15: Representação esquemática da instalação laboratorial (Adaptado de: Gomes, 2001). | 32 |
| Figura 16: Vista frontal dos quatro reatores de compostagem da instalação. | 33 |
| Figura 17: Unidade de controlo térmico da instalação..... | 33 |
| Figura 18: Unidade de medida da instalação. | 34 |
| Figura 19: Unidade de controlo da instalação. | 35 |
| Figura 20: Computador associado à instalação. | 35 |
| Figura 21: Matriz mistura compostada/cinza para a realização de grânulos com um teor de humidade..... | 39 |
| Figura 22: Representação esquemática da metodologia aplicada ao processo de compostagem e granulação..... | 42 |
| Figura 23: Evolução da precipitação e temperatura média durante o período de estudo. | 50 |
| Figura 24: Valores de pH da água percolante recolhida nas diferentes amostragens, tendo em conta os vários tipos de grânulos de cinza e lama. | 52 |
| Figura 25: Valores de condutividade da água percolante recolhida a partir dos diferentes tipos de grânulos de cinza e lama..... | 53 |
| Figura 26: Frações mobilizáveis nas amostras. 1- Fração de grânulos > 4mm; 2- Fração de grânulos <4 mm; 3- Fração de sólidos não solubilizados > 0.6 mm; 4- Fração de sólidos não solubilizados <0.6 mm; 5- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 6- Fração de elementos solubilizados não contabilizados..... | 55 |
| Figura 27: Dureza nos grânulos de mistura cinza/lama (Adaptado de: Pereira, 2014). | 56 |
| Figura 28: Aspeto dos grânulos do tipo C60_L40_H57 no final da experiência (1) e o aspeto da respetiva fração de sólidos não solubilizados e retidos numa malha com diâmetro médio de 0,6 mm do mesmo tipo (2)..... | 56 |
| Figura 29: Fração mássica lixiviada dos elementos por unidade de massa de grânulos em base seca nos diferentes tipos de grânulos de cinza e lama..... | 58 |
| Figura 30: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C90_L10_H33 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014). | 60 |

| | |
|---|-----|
| Figura 31: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C70_L30_H46 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014))..... | 60 |
| Figura 32: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C60_L40_H57 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014))..... | 61 |
| Figura 33: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C50_L50_H60 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014))..... | 61 |
| Figura 34: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C50_L50_H57 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014))..... | 62 |
| Figura 35: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C30_L70_H53 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014))..... | 62 |
| Figura 36: Fração mássica lixiviada da Cv e da Ls inicial. | 65 |
| Figura 37: Variação da temperatura média e do teor em CO ₂ no gás de exaustão ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase (a abundância de CO ₂ é referida a um caudal de arejamento de 500 cm ³ /min)..... | 68 |
| Figura 38: Variação da temperatura média e do teor em CO ₂ no gás de exaustão ao longo do tempo nos ensaios da 2ª fase (A abundância de CO ₂ é referida a um caudal de arejamento de 100 cm ³ /min)..... | 69 |
| Figura 39: Volume de CO ₂ acumulado ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase..... | 71 |
| Figura 40: Volume de CO ₂ acumulado ao longo do tempo nos ensaios da 2ª fase..... | 72 |
| Figura 41: Massa lixiviada dos elementos por unidade de massa de grânulos em base seca nos diferentes tipos de grânulos. | 83 |
| Figura 42A: Montagem laboratorial para determinação dos carbonatos pelo método Instrumental por Infravermelhos, (adaptado de: Alves, 2013)..... | 95 |
| Figura 43B: Massa dissolvida dos elementos por unidade de massa de grânulo seco, nas amostras de grânulos de cinza (Pereira, 2014). | 103 |

| | |
|---|-----|
| Figura 44C: Representação do pico de CO ₂ e da massa de carbonato formada durante a reação. | 106 |
|---|-----|

Índice de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Caraterização individual dos resíduos (Adaptado de: Reis, 2013) <i>versus</i> valores limite de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação em solo agrícola, de acordo com o decreto lei (DL) 276/2009. | 13 |
| Tabela 2: Características químicas da lama, cinza e mistura inicial (Adaptado de: Hackett <i>et al.</i> , 2000). | 16 |
| Tabela 3: Concentração de metais na mistura inicial e no composto final através de compostagem em leira estática (Adaptado de: Hackett <i>et al.</i> , 2000). | 18 |
| Tabela 4: Nutrientes disponíveis no composto final (Adaptado de: Hackett <i>et al.</i> , 2000). .. | 19 |
| Tabela 5. Nomenclatura utilizada e constituição dos diferentes tipos de grânulos expostos às condições atmosféricas (Adaptado de: Pereira, 2014). | 30 |
| Tabela 6. Condições operacionais dos ensaios de compostagem da primeira fase. | 36 |
| Tabela 7. Condições operacionais dos ensaios de compostagem da segunda fase. | 37 |
| Tabela 8: Condições experimentais dos testes de granulação. | 41 |
| Tabela 9: Testes laboratoriais realizados à cinza, à lama, aos “compostos”, aos grânulos produzidos e aos grânulos expostos às condições atmosféricas. | 43 |
| Tabela 10: Intensidade de precipitação para cada período de amostragem. | 50 |
| Tabela 11: Volume de água percolante recolhida ao longo das datas de amostragem para os diferentes tipos de grânulos. | 51 |
| Tabela 12: Teor de humidade, voláteis, pH, N-N _{KJ} , N-NH ₃ e teor em carbonatos das Ls e das Cv. | 64 |
| Tabela 13: Caraterização das misturas, antes e após o processo de compostagem. | 75 |
| Tabela 14: Caraterização em termos de carbonatos das misturas provenientes de estabilização por compostagem. | 78 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 15: Caracterização dos diferentes tipos de grânulo, antes e após um mês de cura. | 79 |
| Tabela 16: Incremento de carbonatos na compostagem e na cura dos grânulos. | 80 |
| Tabela 17: Massa lixiviada dos elementos por unidade de massa de grânulos em base seca nos diferentes tipos de grânulos. | 81 |
| Tabela 18A: Volumes de solução stock para realização das soluções intermédias. | 98 |
| Tabela 19A: Concentração padrões e volume a pipetar a partir da solução intermédia [ppm]. | 99 |
| Tabela 20C: Valores obtidos através da utilização de CaCO_3 , para validação do método. | 105 |
| Tabela 21D: Curva de calibração para a análise de cálcio para os respetivos padrões. | 107 |
| Tabela 22D: Curva de calibração para a análise de magnésio para os respetivos padrões. | 107 |
| Tabela 23D: Curva de calibração para a análise de sódio para os respetivos padrões. | 108 |
| Tabela 24D: Curva de calibração para a análise de potássio para os respetivos padrões. | 108 |
| Tabela 25D: Curva de calibração para a análise de ferro para os respetivos padrões. . | 109 |
| Tabela 26D: Curva de calibração para a análise de manganês para os respetivos padrões. | 109 |
| Tabela 27D: Curva de calibração para a análise de fósforo para os respetivos padrões. | 110 |

Abreviaturas

| | |
|------------|--|
| IPP | Indústria da Pasta e do Papel |
| LBr | Licor Branco |
| LN | Licor Negro |
| CBO | Carência bioquímica de oxigénio |
| SS | Sólidos suspensos |
| CQO | Carência química de oxigénio |
| P | Fósforo |
| N | Azoto |
| LP | Lamas Primárias |
| Ls | Lamas Secundárias |
| Cf | Cinzas de fundo |
| Cv | Cinzas volantes |
| bs | Base seca |
| PTN | Condições normais de pressão e temperatura |
| VAB | Valor acrescentado bruto |
| PIB | Produto interno bruto |

Nomenclatura

| | |
|--------------------------|--|
| Δ massa seca | variação de massa seca entre o início e fim da compostagem [g] |
| Δ massa SV | variação de massa volátil entre o início e fim da compostagem |
| a | declive da reta de calibração |
| A | AgNO ₃ utilizados na titulação da amostra [mL] |
| B | AgNO ₃ utilizados na titulação do branco [mL] |
| b ₁ | valor da ordenada na origem da reta d calibração |
| C _i | coeficiente do polinómio de calibração, i=1,2 e 3 |
| F (CO ₂) | caudal de molar de CO ₂ [mol CO ₂ /s] |
| F (N ₂) | caudal molar de N ₂ [mol N ₂ /s] |
| Gv,N ₂ | caudal volumétrico de N ₂ (sinal do caudalímetro) [L/min] |
| H | teor de humidade [%] |
| I | teor de sólidos voláteis (%) |
| m | massa de grânulo [kg] |
| M | massa de água bidestilada [g] |
| m SV inicial | massa de sólidos voláteis inicial da mistura [g] |
| m ₁ | massa do cadinho [g] |
| m ₂ | massa do cadinho mais a amostra antes de ir a estufa [g] |
| m ₃ | massa do cadinho mais amostra após as 2 h na estufa [g] |
| m ₄ | massa da amostra colocada no cadinho antes de ir a mufla [g] |
| m ₅ | massa do cadinho mais a amostra após a mufla [g] |
| m ₆ | massa do cadinho mais a amostra antes de ir a mufla [g] |
| M _c | massa da mole do átomo de carbono [g/mol] |
| M _c | massa da mole do átomo de carbono [g/mol] |
| N | normalidade de AgNO ₃ |
| n | instante em que é efetuada a leitura e aquisição dos parâmetros |
| P | pressão de 1 atmosfera [Pa] |
| Q _a | caudal de ar de arejamento [dm ³ PTN/h] |
| r | raio médio do grânulo, resultante da média de cinco medições com o auxílio de uma craveira [m] |
| sinal _{amostra} | sinal digital da leitura de CO ₂ em voltagem [volts] |
| sinal _{padrão} | média do sinal digital da leitura de CO ₂ em voltagem para um |

| | |
|-----------------------------|---|
| | padrão de concentração 2,5 % [v/v] |
| T | (273 + °C) (K) |
| t | tempo de reação [h] |
| V | volume do grânulo [m ³] |
| V CO ₂ acumulado | somatório do CO ₂ gerado ao longo da reação de degradação |
| V ₁ | volume de ácido gasto na titulação do ensaio em branco [mL] |
| V ₂ | Volume de ácido gasto na titulação da amostra [mL] |
| V _{CO2} | volume de CO ₂ gerado [dm ³] |
| W _{CH1} | fração de cinza húmida [kg cinza/kg grânulo húmido] |
| W _{CS} | fração de cinza seca [kg cinza/kg grânulo seco] |
| W _{MH11} | fração de mistura compostada húmida [kg mistura compostada/kg grânulo húmido] |
| W _{MS} | fração de mistura compostada seca [kg mistura compostada/kg grânulo seco] |
| W _{WC} | fração de humidade da cinza |
| W _{WM} | fração de humidade da mistura compostada |
| x | absorvância medida |
| x ₁ | concentração do metal na amostra [mg/L] |
| X _{SV} | grau de conversão |
| Y | coeficiente de degradação da matéria orgânica [dm ³ CO ₂ / Δm SV] |
| y | concentração do metal da amostra [mg/L] |
| Y (CO ₂) | fração volumétrica de CO ₂ |
| y ₁ | absorvância medida |
| y _{CO2} | fração molar de CO ₂ no gás de exaustão [mol CO ₂ /mol gás seco] |
| Y _{lama} | coeficiente de degradação da lama [dm ³ CO ₂ / Δm SV] |
| ρ _A | densidade aparente dos grânulos [kg de grânulo tal e qual/ m ³] |
| ρ _g | densidade a granel dos grânulos [kg de grânulo tal e qual/ m ³] |

1. Introdução

Atualmente, o desenvolvimento sustentável apresenta-se como um dos maiores desafios impostos a nível mundial. O aumento exponencial da população e a procura crescente de recursos estão a exercer pressões cada vez maiores nas reservas de matérias-primas.

O papel e o cartão fazem parte dos materiais mais consumidos mundialmente devido ao grande leque de utilidades que possuem. Como prova deste facto, em 2013, foram produzidas pela indústria da pasta e do papel (IPP) europeia 91,1 milhões de toneladas de papel e cartão, mais 29% do que em 1991 (CEPI, 2013). O setor da IPP está diretamente associado à produção de elevadas quantidades de resíduos sólidos, tais como lamas resultantes do tratamento das águas residuais industriais e cinzas provenientes da conversão térmica de biomassa (CELPA, 2013).

A estabilização e conseqüente valorização material dos resíduos provenientes desta indústria apresenta uma crescente importância, podendo surgir como uma alternativa à sua clássica deposição em aterro. Entende-se por estabilização como qualquer processo que conduz um material a um estado para o qual não são perceptíveis reações físicas, químicas e biológicas, às condições normais de pressão e temperatura.

1.1. Indústria Papeleira em Portugal

Em Portugal, as primeiras fábricas destinadas à produção de papel surgiram no início do séc. XVIII, sendo estas pioneiras na produção de pastas químicas de eucalipto (CELPA, 2014).

O setor da IPP tem vindo a tornar-se um dos principais propulsores da economia portuguesa. Cerca de 5% das exportações de produtos portugueses são devidas à venda de pastas químicas, papel e cartão para escrita, apresentando-se como o principal embaixador dos produtos portugueses nos mercados externos (AICEP, 2014).

Em 2011, o setor representava 1,3% do VAB nacional, 9% do VAB industrial, 4% do PIB e 8% da produção industrial nacional. Já em 2013, num contexto de recessão da economia portuguesa, este setor conseguiu aumentar a produção de pasta, que foi diretamente incluída no processo de produção de papel, em 3,8%. Quanto à produção de

papel, 2013 ficou marcado pelo aumento de 2,7% nas toneladas produzidas face a 2012 (CELPA, 2013).

Estatisticamente, a nível europeu, Portugal mantém-se como o 4º maior produtor de pasta, com 6,7% do total, e como o 3º maior produtor de pastas químicas, com 9,3% da sua produção. Para além disso, Portugal é o 11º maior produtor de papel e cartão (CELPA, 2013).

O grupo Portucel Soporcel é uma das principais empresas portuguesas deste setor, sendo uma das maiores referências mundiais exportando grande parte da sua produção (AICEP, 2014). Atualmente, este grupo apresenta uma capacidade de produção anual de 1,6 milhões de toneladas de papel e de 1,4 milhões de toneladas de pasta (das quais 1,1 milhões integradas em papel), alcançando um volume de negócios anual superior a 1,53 mil milhões de euros (Soporcel, 2014). Quanto ao papel desta empresa na economia Portuguesa, esta representa mais de 3% das exportações nacionais de bens (Soporcel, 2014).

1.2. Processo de produção de papel

O primeiro passo no processo de produção de papel consiste em transformar a madeira em pasta de papel. Para se efetuar esta operação podem ser utilizados processos mecânicos, químicos e físicos, com o objetivo de retirar a lenhina das aparas de madeira, mantendo a resistência das fibras (Castro, 2009).

A produção de pasta de papel pelo processo ao sulfato, ou Kraft (“forte”, em Alemão) é o método mais aplicado nas indústrias papeleiras. Relativamente a outros métodos, este é o que produz menos resíduos (Melo, 2001). Ao longo deste processo o principal subproduto é o licor negro, sendo este posteriormente totalmente reaproveitado (Klock, 2005). Neste, é efetuado o cozimento de estilhas de madeira em digestores na presença de soda (Melo, 2001). Historicamente, este processo foi patenteado em 1884, tendo sido comercialmente utilizado, pela primeira vez em 1885 na Suécia, tomando impulso a nível mundial a partir de 1930 (Klock, 2005).

Como se pode verificar pela Figura 1, o processo Kraft tem início na preparação da madeira obtendo-se, após cozimento, a pasta crua. Posteriormente efetua-se o branqueamento da mesma, seguida de secagem da polpa e produção de papel.

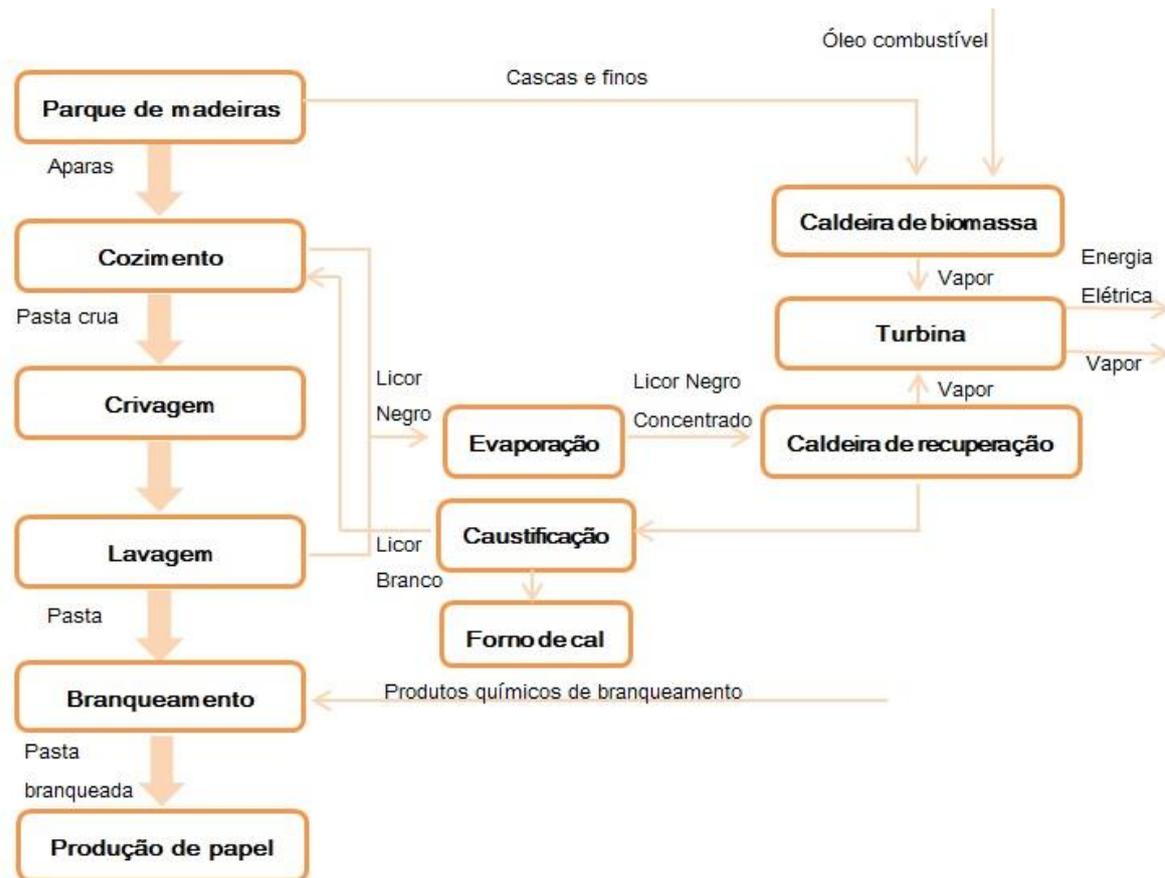


Figura 1: Fluxograma simplificado da produção de pasta para papel pelo método Kraft (Adaptado de: Piotto, 2003 e Gonçalves *et al.*, 2007).

i) Preparação da madeira

Quando a madeira chega à unidade fabril ocorre a sua preparação, isto é, a madeira é descascada, cortada em aparas ou cavacos, classificada e armazenada em pilhas ao ar livre. O principal objetivo deste processo é facilitar o manuseamento e dosagem da madeira no digestor e aumentar a impregnação desta por produtos químicos de cozimento. As aparas devem possuir dimensões limitadas e uniformes para se obter um rendimento elevado no processo (Gonçalves *et al.*, 2007).

As cascas das árvores são pobres em fibras de celulose, não possuindo qualquer tipo de aproveitamento no que diz respeito à produção de pasta de papel. No entanto, a casca pode ser armazenada, designando-se biomassa interna, sendo esta adicionada à unidade de combustão da caldeira de biomassa com o objetivo de produção de energia e calor, originando cinzas (Gonçalves *et al.*, 2007).

ii) Cozimento

A fase de cozimento das aparas (ou cavacos) tem como princípio manter o material aquecido sob pressão estando este em contacto com uma solução rica em produtos químicos, o licor branco (LBr), por um período necessário para que a reação se complete. Esta fase visa separar a lenhina e a celulose por ação de reações químicas entre as aparas de madeira e o LBr. Normalmente os cavacos são pré-aquecidos com vapor antes de entrar no digestor para facilitar a impregnação com o licor de cozimento. O tempo de retenção varia entre 1 a 2 horas, dependendo da temperatura (IPCC, 2013). Os produtos resultantes deste processo são as aparas de madeira que passam a designar-se de pasta, e o licor negro (LN), que contém sólidos dissolvidos da lenhina numa solução de produtos químicos.

iii) Crivagem

Posteriormente ao cozimento, as aparas de madeira são colocadas num tanque sob pressão violenta provocando a desintegração das fibras. Os vapores resultantes são condensados em permutadores de calor onde a água é aquecida para lavagem da polpa. De seguida, ocorre a remoção de nós, incozidos e impurezas (Klock, 2005; IPCC, 2013).

iv) Lavagem

Depois do processo de crivagem ocorre a lavagem. Esta fase tem como objetivo separar o LN das fibras de celulose para que este possa ser encaminhado para o processo de recuperação química. Neste, os produtos químicos de cozimento são recuperados, por sua vez as fibras são enviadas para a etapa seguinte.

v) Branqueamento

O branqueamento consiste em remover a cor acastanhada da pasta obtida a partir dos processos anteriores. Para isso, utilizam-se diferentes produtos químicos para deslenhificar a pasta, sem afetar a estrutura fibrilar da mesma. No final do processo, procede-se à secagem da pasta e fabrico de papel (Gonçalves *et al.*, 2007).

1.3. Resíduos provenientes da IPP

Como foi referido anteriormente, o setor da IPP está diretamente associado à produção de grandes quantidades de resíduos. Em 2005, só na União Europeia foram produzidos 11 milhões de toneladas de resíduos por esta indústria (Monte *et al.*, 2009). Estes resíduos consistem em materiais de diferentes composições que têm origem ao longo do processo de produção e que não são incluídos no produto final.

A quantidade e composição dos resíduos produzidos dependem de diversos fatores, tais como o tipo de papel a produzir, as matérias-primas utilizadas e o processo de transformação. Os resíduos produzidos pelo método Kraft são maioritariamente as lamas provenientes do tratamento de efluentes (resíduos orgânicos) e cinzas provenientes da queima de biomassa (resíduos inorgânicos). Contudo, podem ser contabilizados outros tipos de emissões, como se pode verificar pela Figura 2.

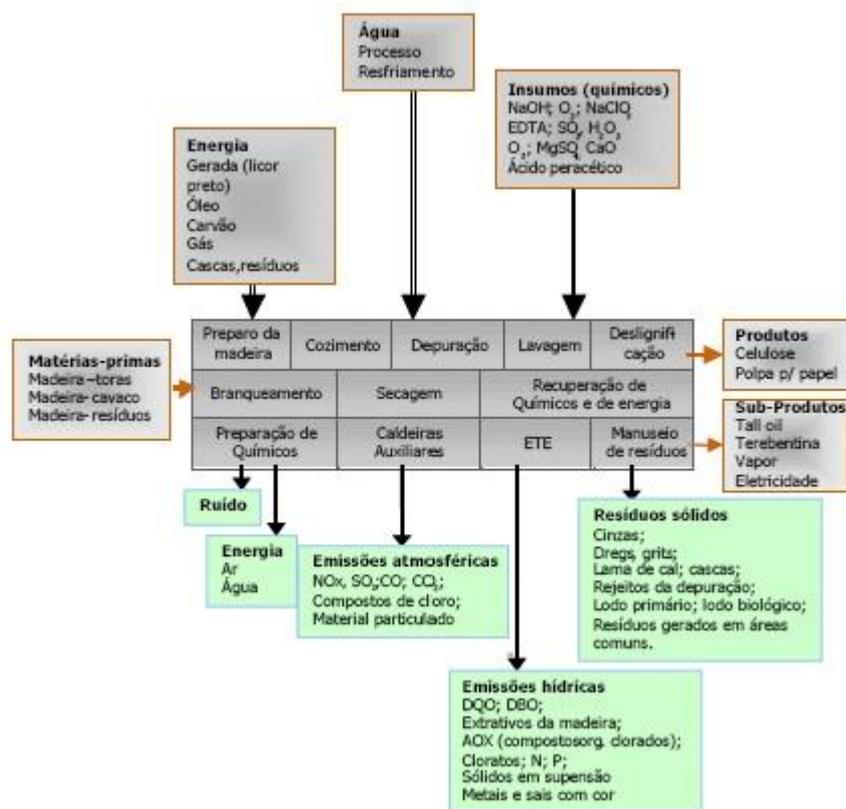


Figura 2: Representação esquemática do processo Kraft - matérias-primas, insumos e resíduos produzidos (Adaptado de: IPCC, 2013).

1.3.1. Cinzas

À semelhança do que sucede com qualquer outro combustível sólido, a conversão termoquímica de biomassa (resíduos originados durante a preparação da madeira) origina cinzas. Esta conversão consiste num processo termoquímico que decorre a altas temperaturas (800 a 1000 °C) durante o qual a matéria orgânica presente nos resíduos é oxidada pelo oxigénio do ar originando gases simples, cinzas e energia térmica (Matos, 2005). Estas cinzas contêm essencialmente material inorgânico, presente na biomassa, que não é passível de ser volatilizado, sendo designadas por cinzas de fundo (retiradas na câmara de combustão) ou cinzas volantes (cerca de 7.5% do total), que são retidas nos despoeiradores do efluente gasoso.

1.3.2. Lamas

A IPP apresenta-se em terceiro lugar no que diz respeito à utilização de água doce por grandes indústrias, depois da extração de metais e das indústrias químicas. O processo de produção de papel gera uma quantidade considerável de águas residuais, aproximadamente 60 m³ por tonelada de papel produzido, possuindo elevados níveis de: carência bioquímica de oxigénio (CBO) (10-40 kg/t de pasta), sólidos suspensos (SS) (10-50 kg/t de pasta), carência química de oxigénio (CQO) (20-200 kg/t pasta), compostos organoclorados (0-4 kg/t de pasta), fósforo (P) e azoto (N). Deste modo, torna-se essencial o seu tratamento de forma a efetuar a remoção de matéria orgânica, sólidos em suspensão e nutrientes com o objetivo de evitar impactes ambientais (IFC,1998; Thompson *et al.*, 2001; Nunes, 2011).

1.4. Gestão ambiental e valorização de resíduos

A atividade da IPP integra quase todo o ciclo de vida dos produtos de papel, estando envolvidas as atividades desde a produção de matérias-primas (gestão e produção florestal), até ao tratamento dos produtos no fim de vida (através de reciclagem ou valorização energética) (CELPA, 2013).

A produção de resíduos sólidos por esta indústria está diretamente relacionada com o tipo de produção de pasta. No entanto, independentemente deste fator, os resíduos de

madeira e do descasque desta constituem a maior fatia de produção de resíduos, seguida da produção de lamas, como se pode verificar pela Figura 3.

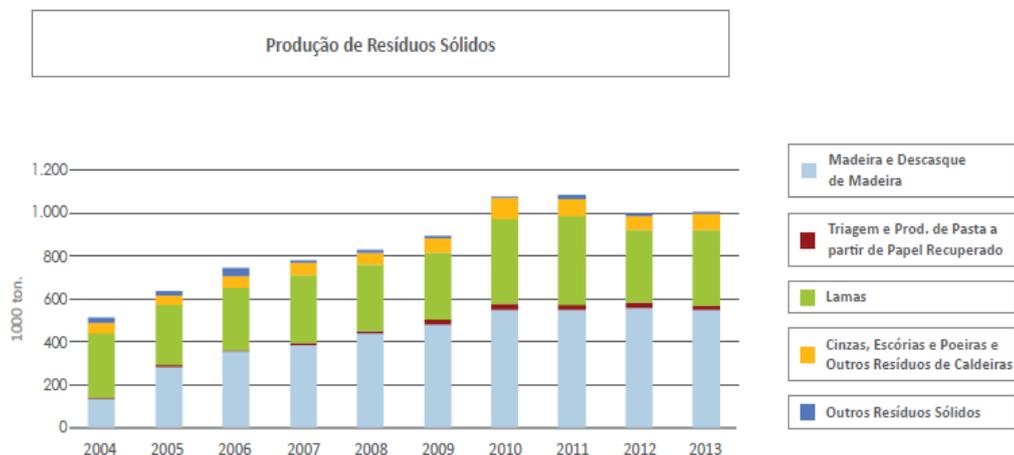


Figura 3: Produção de resíduos sólidos pela IPP Portuguesa entre 2004 e 2013 (CELPA, 2013).

Devido à grande produção de resíduos por parte desta indústria, a gestão ambiental e valorização de resíduos tem ganho cada vez mais importância, tornando-se essencial a prevenção e controlo integrados da poluição de acordo com os princípios enunciados na Diretiva 96/61/CE. As questões ambientais e os aspetos económicos associados à IPP incentivam o desenvolvimento de novas tecnologias para a gestão de resíduos promovendo, principalmente a sua valorização. Para isso, a gestão do fluxo de resíduos passa pela seleção das melhores tecnologias disponíveis (MTD's), isto é pela promoção da minimização de resíduos, recuperação, reciclagem e reutilização sempre que seja possível.

Na IPP com recurso ao processo Kraft, as MTD's são:

- descasque da madeira a seco;
- aumento da deslenhificação a montante da unidade de branqueamento;
- lavagem de elevada eficácia e crivagem em ciclo fechado da madeira não branqueada;
- reciclagem de alguma água do branqueamento, entre outras (IPPC, 2001).

O aterro é considerado o destino final preferencial para os resíduos produzidos pela IPP. Contudo, devido à progressiva saturação das instalações existentes, associada à diminuição da área disponível para novas instalações e ao aumento dos custos

relacionados com a sua deposição em aterro, torna-se necessário ter em consideração cenários alternativos para a gestão destes resíduos. Adicionalmente, o aumento das restrições ambientais devido à implementação em Portugal de legislação europeia (regras mais exigentes para a construção de aterros de resíduos industriais, recolha e tratamento de lixiviados e monitorização de solos e águas subterrâneas) assim como a aplicação de taxas de deposição de resíduos em aterro (mesmo quando os locais de aterro se encontram dentro dos limites das próprias instalações fabris), reforçaram a tomada de posição da indústria no sentido do estabelecimento de uma nova política e na definição de uma estratégia para a gestão dos resíduos industriais (Arroja *et al.*, 2005). Esta estratégia visa estabelecer prioridades de gestão, valorizando em primeiro lugar a minimização de resíduos e por último a deposição em aterro, como se ilustra na Figura 4.



Figura 4: Política da União Europeia para a Gestão de Resíduos (Arroja *et al.*, 2005).

Na Figura 5, é apresentado o destino dos resíduos sólidos produzidos pela IPP Portuguesa entre 2004 e 2013. Como destino alternativo dos resíduos sólidos destaca-se (em 2013), a aplicação de lamas e cinzas resultantes da queima de biomassa na agricultura e na compostagem, correspondente a 13% do total de resíduos. A valorização por outras indústrias e a valorização energética representaram 6% e 58% respetivamente. Quanto à deposição em aterro, 13% dos resíduos produzidos foram inseridos neste, como se pode visualizar na Figura 5 (CELPA, 2013).

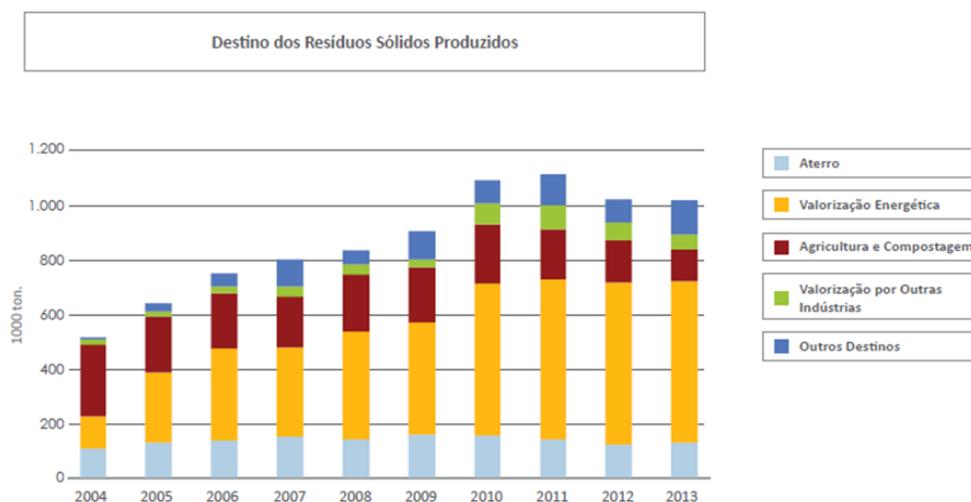


Figura 5: Destino dos resíduos sólidos produzidos pela IPP Portuguesa entre 2004 e 2013 (CELPA, 2013).

1.5. Objetivos e motivação

Como exposto anteriormente, o setor da IPP está diretamente associado à produção de elevadas quantidades de resíduos sólidos como lamas resultantes do tratamento das águas residuais e cinzas provenientes da conversão térmica de biomassa. Devido às emissões atmosféricas e hídricas, produção de resíduos sólidos e consumo de energia, a produção de pasta de papel coloca em causa diversas questões ambientais. Neste sentido, a estabilização e consequente valorização material dos resíduos sólidos provenientes desta indústria torna-se imprescindível, podendo surgir como uma alternativa à sua clássica deposição em aterro.

A utilização de lamas provenientes do tratamento das águas residuais da IPP tem sido alvo de estudo pela comunidade científica (Monte *et al.*, 2009) e o uso das cinzas provenientes da queima de biomassa como corretivo nos solos é uma prática frequente em alguns países (Demeyer *et al.*, 2001). Por outro lado, mais recentemente tem sido investigado o potencial das cinzas de biomassa na captura de CO₂ (Sequeira, 2014). Assim, a realização deste trabalho tem como principal motivação fornecer um contributo quer no estudo de aplicação de lamas e cinzas aos solos quer na avaliação do potencial das cinzas de biomassa na captura de CO₂.

Neste sentido, este trabalho científico tem como objetivo principal efetuar uma experiência de valorização conjunta de cinzas volantes e lamas secundárias provenientes da IPP, através do seu pré-tratamento e produção de grânulos, de forma a obter um

material estabilizado para posterior aplicação em solos florestais sob a forma de corretivo.

Para isso, traçaram-se objetivos específicos, nomeadamente:

- Conhecer o modo como grânulos constituídos por lama e cinza se comportam quando expostos às condições atmosféricas, do ponto de vista físico e químico;
- Avaliar a influência de misturas de cinzas volantes e lamas secundárias obtidas por estabilização microbiológica (compostagem) na produção de grânulos, relativamente à sua estrutura física e potencial fertilizante;
- Avaliar o potencial de carbonatação da cinza constituinte dos grânulos.

1.6. Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos.

No primeiro e presente capítulo é apresentada uma breve introdução sobre a indústria papelreira, produção de pasta para papel e resíduos originados.

No segundo capítulo é apresentado o estado da arte relativo à valorização das cinzas de biomassa e das lamas biológicas, com o objetivo de contextualizar os resultados obtidos, que são posteriormente apresentados.

No terceiro capítulo é apresentada a metodologia aplicada bem como todos os procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho experimental.

O quarto capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos bem como a discussão dos mesmos.

No quinto capítulo são apresentadas as considerações finais obtidas através da análise dos resultados experimentais obtidos.

Por fim, é apresentada uma lista por ordem alfabética de todas as referências bibliográficas consultadas durante a realização deste trabalho.

2. Valorização de cinzas e lamas provenientes da IPP

Conforme se pode observar na Figura 3, os resíduos maioritários da IPP são as lamas e os resíduos resultantes do descasque e preparação da madeira. Contudo estes últimos constituem biomassa interna que pode ser usada como combustível, substituto de combustíveis fósseis, sendo uma prática comum em grande parte dos grupos industriais deste setor. Neste caso, os resíduos maioritários da IPP passam a ser as lamas e as cinzas originadas a partir da combustão de biomassa.

2.1. Características das cinzas e lamas provenientes da IPP

A utilização de biomassa florestal pela IPP apresenta vantagens económicas e ambientais, contudo, a sua utilização com vista à produção de energia produz elevadas quantidades de cinzas.

As cinzas provenientes deste processo apresentam características muito variáveis. Segundo Obernberger *et al.*, (1997) e Vassilev *et al.*, (2013), estas dependem de fatores como:

- tipo de biomassa utilizada (estado, espécie, origem e parte da planta utilizada);
- tecnologia e condições de combustão (combustão em grelha ou leito fluidizado);
- combinação com outras fontes de combustível;
- condições de recolha, transporte e armazenamento;
- tecnologia de despoeiramento utilizada.

As cinzas produzidas através da combustão de biomassa em leito fluidizado podem acumular-se no fundo do reator, designando-se por cinzas de fundo (Cf), ou serem transportadas juntamente com os gases de exaustão, denominando-se por cinzas volantes (Cv), sendo estas recolhidas nos sistemas de tratamento de gases.

Quanto ao tratamento de efluentes líquidos produzidos pela IPP, o principal método utilizado é constituído por sedimentação primária, seguida de tratamento secundário (Thompson *et al.*, 2001). Este método produz dois tipos de lamas: as lamas primárias

(LP) e as lamas secundárias (Ls) ou biológicas. As LP resultam da sedimentação dos sólidos suspensos no efluente, por sua vez, as Ls resultam da clarificação do efluente tratado em decantadores secundários, sendo maioritariamente constituídas por matéria orgânica na forma de biomassa celular. Na Figura 6 é representado um esquema do processo de tratamento de efluentes líquidos da IPP.

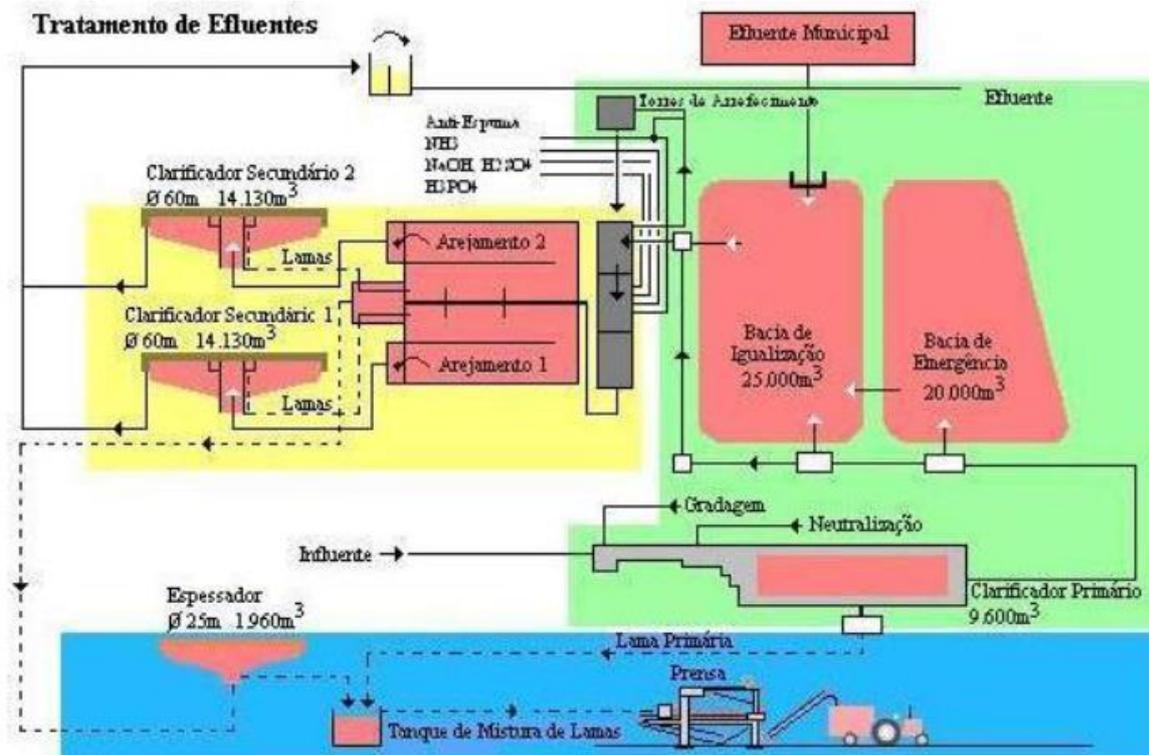


Figura 6: Representação esquemática do tratamento de efluentes líquidos provenientes da IPP (Reis, 2013).

Na Tabela 1 são apresentados resultados de um estudo sobre as características das Ls e Cv da IPP.

As lamas são essencialmente compostas por macronutrientes (C, N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Co, Fe, Mn e Mo) (Nunes, 2011). Geralmente, e como se verifica no estudo apresentado na Tabela 1, as LS apresentam um elevado teor em azoto (formas orgânicas e inorgânicas como o NH_3 e NO_3^-) e fósforo. Este facto deve-se à alta eficiência de remoção de nutrientes do efluente conseguida através do tratamento secundário. É importante salientar que a concentração de nutrientes presentes nas lamas varia significativamente de acordo com o tipo de tratamento utilizado.

Tabela 1: Caracterização individual dos resíduos (Adaptado de: Reis, 2013) *versus* valores limite de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação em solo agrícola, de acordo com o decreto lei (DL) 276/2009.

| Parâmetro | Resíduos | | Valores limite DL 276/2009 |
|---|----------|-------|-------------------------------|
| | Ls | Cv | |
| Humidade (%) | 85,1 | 12,5 | - |
| Matéria Orgânica (%) | 74,1 | 1,5 | - |
| pH | 7,03 | 12,4 | - |
| Azoto total (N, mg/kg) | 40988 | 106 | - |
| Fósforo total (P ₂ O ₅ , mg/kg) | 70709 | 33054 | - |
| Fósforo total (P, mg/kg) | 7714 | 3606 | - |
| Razão C:N | 15 | - | - |
| Hidrogénio (%) | - | - | - |
| Azoto (%) | 2,5 | - | - |
| Carbono (%) | 38 | - | - |
| Potássio total (K ₂ O, g/kg) | 3,7 | 6,3 | - |
| Potássio total (K, g/kg) | 3,1 | 5,2 | - |
| Cálcio total (Ca, g/kg) | 8,2 | 102 | - |
| Magnésio (Mg, g/kg) | 2,7 | 16 | - |
| Boro total (B, mg/kg) | 69 | 61 | - |
| Ambientais | | | |
| Cádmio total (Cd, mg/kg) | 0,78 | 0,9 | 20 |
| Crómio total (Cr, mg/kg) | 31 | 19 | 1000 |
| Cobre total (Cu, mg/kg) | 15 | 28 | 1000 |
| Mercúrio total (Hg, mg/kg) | 0,15 | 1,93 | 16 |
| Níquel total (Ni, mg/kg) | 19 | 17 | 300 |
| Chumbo total (Pb, mg/kg) | 13 | 28 | 750 |
| Zinco total (Zn, mg/kg) | 78 | 60 | 2500 |
| AOX (mg cl/kg) | 1773 | 52 | - |

Geralmente, o pH das Ls provenientes da IPP, apresentam-se na gama neutra situando-se entre 7 e 8.

Quanto às características das Cv, estas apresentam um teor de humidade e matéria orgânica inferior às lamas, devido ao processo de combustão da biomassa.

Quanto ao pH, estas exibem pH alcalino compreendido entre 9 e 13, devido ao elevado teor em cálcio presente, apresentando propriedades semelhantes à cal (Augusto *et al.* (2008)). P e Ca são os nutrientes (macroelementos) que se apresentam em maior concentração nas mesmas, como se pode verificar pela análise da Tabela 1.

Durante a combustão de biomassa o azoto presente é volatilizado, dando origem a óxidos de azoto (N₂O e NO) e, em condições de excesso de ar ou temperaturas muito

elevadas é favorecida a formação de NO_x, por esta razão a concentração em azoto nas Cv é muito baixa quando comprada com as Ls (Matos, 2015).

Segundo Narodoslowsky e Obernberger (1996), os metais pesados estão presentes essencialmente nas Cv, o que torna necessário um estudo prévio, se o objetivo for a sua aplicação aos solos. Comparando os valores limite de concentração de metais pesados referidos no decreto-lei 276/2009, que estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas e presentes na Tabela 1, com os valores de concentração dos metais pesados nas Ls e nas Cv, presentes na mesma tabela, verifica-se que não existem excedências. O decreto-lei 276/2009 também pode ser utilizado como legislação de referência para a aplicação de cinzas no solo, uma vez que em Portugal não existe legislação específica para esta aplicação.

Quanto à caracterização mineralógica, as cinzas provenientes da combustão de biomassa florestal são essencialmente constituídas por SiO₂ no entanto, estas apresentam outros elementos tais como, Al₂O₃ e FeO₃ (Koukouzas *et al.*, 2007).

Além do CaCO₃, as cinzas apresentam em abundância óxidos de cálcio (CaO) que se formam durante a combustão da biomassa, estes vão sendo hidratados e carbonatados quando expostos às condições atmosféricas.

2.2. Formas de valorização de Ls e Cv provenientes da IPP

O aumento do rigor das normas ambientais impostas e a diminuição dos espaços destinados à deposição em aterro, associados à realidade económica atuam como um incentivo para desenvolver novas formas de gestão e valorização dos resíduos da IPP.

No caso das Ls e Cv, diferentes formas de valorização têm sido alvo de estudo como a deposição em solos, compostagem, granulação, produção de materiais para construção civil entre outros. Desta forma, são identificados cada vez mais novos métodos de valorização destes resíduos levando à redução da quantidade depositada em aterro.

2.2.1. Compostagem

A compostagem é uma técnica de valorização de resíduos cada vez mais atraente do ponto de vista económico e ambiental, pois tem o potencial de produzir um produto estável e higienizado que é benéfico para os solos e crescimento das plantas, e de

possível comercialização. Entende-se por compostagem como a decomposição em fase sólida de material orgânico por microrganismos sob condições aeróbias controladas, segundo a seguinte reação química:

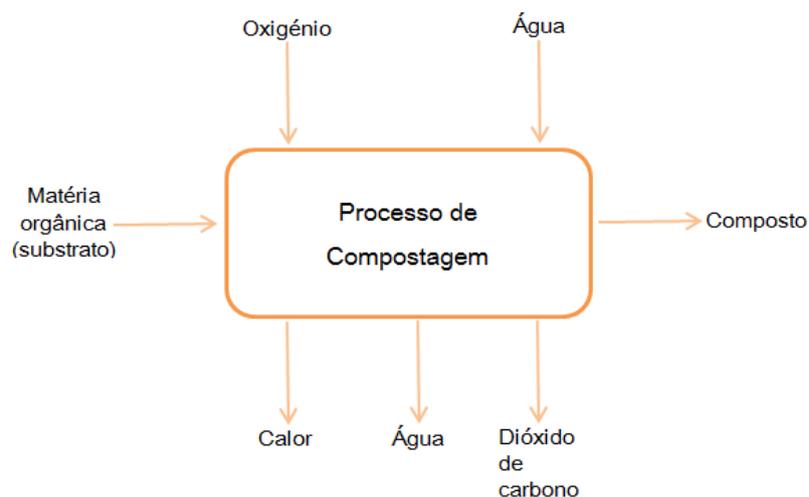
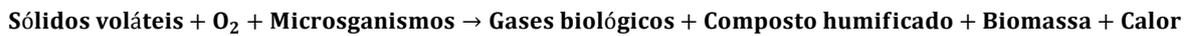


Figura 7: Fluxos de entrada e saída de um processo de compostagem (Adaptado de: Gomes, 2015).

Segundo Hackett *et al.*, (2000), a compostagem de resíduos sólidos apresenta as seguintes vantagens:

- redução de volume;
- estabilização de matéria orgânica;
- elimina agentes patogénicos;
- degrada compostos orgânicos tóxicos;
- degrada compostos orgânicos clorados;
- elimina odores desagradáveis;
- produção de fertilizantes naturais;
- processo pouco dispendioso;
- recupera nutrientes, matéria orgânica e microrganismos necessários à manutenção da fertilidade do solo;

- redução da quantidade de resíduos a depositar em aterro sanitário.

A viabilidade da co-compostagem de Ls e Cv provenientes da IPP tem vindo a ser verificada por diversos autores. As Cv e as Ls quando combinadas entre si servem para promover a compostagem e consequente estabilização de dois resíduos ao mesmo tempo.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de um estudo de compostagem conjunta de cinzas e lamas provenientes de uma IPP em proporção 1:1 com respetiva análise da mistura inicial.

Tabela 2: Características químicas da lama, cinza e mistura inicial (Adaptado de: Hackett *et al.*, 2000).

| | Resíduo | | Mistura |
|----------------------|---------|-------|---------|
| | Lama | Cinza | 1:1 L:C |
| Teor de humidade [%] | 77,1 | 41 | 53,4 |
| pH | 6,7 | 9 | 8,9 |
| C:N | 16,1 | 167 | 70,1 |
| Carbono [%] | 47,8 | 35,1 | 35,1 |
| Azoto [%] | 2,9 | 0,2 | 0,5 |

A duração e eficiência do processo de compostagem estão dependentes da tecnologia e do tipo de resíduos utilizados. Contudo, existem diversos fatores ambientais e operacionais que influenciam este processo.

Segundo Hackett *et al.*, (2000) e Gomes (2015) a temperatura, na compostagem, deve situar-se na gama 45-60°C de forma a:

- promover o crescimento de uma ampla gama de microrganismos necessários à degradação biológica;
- operar no máximo de velocidade reacional;
- eliminar microrganismos patogénicos;
- favorecer a evaporação da humidade em excesso.

Para que seja possível a atividade metabólica, é necessário que o meio reacional possua uma humidade compreendida entre 50-60% de modo que o material biológico permaneça coberto por um filme de água (Gomes, 2015). Por outro lado, a humidade não deverá ser

superior a este valor visto que impede a difusão de O_2 promovendo a anaerobiose do processo.

Ao longo do processo de compostagem observa-se uma grande variação do pH do composto, este fenómeno pode ser devido a diversos fatores como:

- tipo de substrato;
- processo de compostagem utilizado;
- forma como o processo de compostagem decorre;
- influência da autorregulação do pH realizado pelos microrganismos.

No entanto, independentemente destes fatores, na maioria dos compostos o pH encontra-se na gama 5,5 – 8,0 (Gomes, 2015).

Devido à atividade microbiana torna-se necessário o equilíbrio de nutrientes (N e P), de N em especial. Relativamente ao carbono biodegradável, para o arranque do processo de compostagem é aconselhável uma razão C/N entre 35 – 40. Para uma razão < 30 , parte do azoto pode ser perdido para a atmosfera na forma gasosa NH_3 . No caso da razão C/N > 80 , a degradação termófila é impedida pela deficiência em azoto. O valor de pH afeta a perda de azoto, visto que acima de $pH \sim 7$ dá-se a libertação de NH_3 de solução de amónia aquosa para a fase de vapor. A zona de C/N mais conveniente para o composto final apresenta-se na gama 12 – 20. Valores demasiado elevados desta razão levam a que o composto final consuma o azoto do solo após a sua aplicação (Gomes, 2015).

Quanto ao P na compostagem, este geralmente não é limitante, já que os microrganismos consomem este elemento numa proporção mais baixa que N ($75 < C/P < 150$) (Gomes, 2015).

No início da compostagem, a granulometria do material é um dos parâmetros a ter em consideração. Este deve ser moído até 2-7 cm de tamanho para assegurar uma boa transferência de massa (oxigénio) e de calor (uniformidade de temperatura). É de esperar que a granulometria do material vá diminuindo ao longo da compostagem devido à atividade dos microrganismos.

O arejamento, ao longo da compostagem, idealmente deve estar presente para que as atividades metabólicas dos microrganismos e consequente degradação da matéria orgânica sejam rápidas. O arejamento é necessário durante a compostagem aeróbia por três razões:

- fornece o oxigénio necessário à atividade biológica;

- remove calor evitando temperaturas excessivas;
- remove humidade em excesso da massa em compostagem.

Um arejamento insuficiente (falta de O₂) pode ter como consequência processos anóxicos e anaeróbios indesejáveis. Mesmo quando a compostagem ocorre em condições de arejamento adequado, a natureza heterogénea dos resíduos provoca a criação de pequenas bolsas anóxicas, levando à libertação de NH₃ e H₂S. Assim, o caudal de ar deve de ser tal que a concentração de oxigénio não baixe além de 14-17% (v/v), o que equivale a não exceder 3-6% (v/v) de CO₂.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de um estudo de concentração de metais na mistura inicial e no composto final através de compostagem em pilha estática de lamas e cinzas provenientes da IPP.

Tabela 3: Concentração de metais na mistura inicial e no composto final através de compostagem em leira estática (Adaptado de: Hackett *et al.*, 2000).

| Elemento [mg/kg] | Mistura | Composto final |
|------------------|---------|----------------|
| | 1:1 L:C | Pilha estática |
| Sb | < 2 | < 2 |
| As | < 2 | 3,5 |
| Ba | 144 | 197 |
| Cd | 0,5 | 0,06 |
| Cr | 16,3 | 28,6 |
| Cu | 31,5 | 34,8 |
| Hg | 0,23 | 0,07 |
| Ni | 14,9 | 17,7 |
| Se | < 2 | < 2 |
| Ag | <0,5 | < 0,5 |
| Sn | < 1 | < 2 |
| Zn | 61,4 | 64,5 |

É de salientar que a digestão da matéria orgânica durante o processo de compostagem causa um aumento na concentração dos metais nos produtos de compostagem finais (Hackett *et al.*, (2000)). No entanto, comparando os valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola presentes no DL

276/2009 (Tabela 1) e os valores presentes na Tabela 3, verifica-se que tanto na mistura inicial como no composto final todos os valores são inferiores.

Na Tabela 4, são apresentadas as concentrações de nutrientes disponíveis no composto final onde se pode verificar uma alta concentração dos nutrientes necessários ao crescimento de plantas (N,P, K e Ca).

Tabela 4: Nutrientes disponíveis no composto final (Adaptado de: Hackett *et al.*, 2000).

| Elemento | Composto final |
|-------------|----------------|
| | Leira estática |
| P [ppm] | 100 |
| K [ppm] | 870 |
| Ca [ppm] | 3500 |
| Mg [ppm] | 540 |
| Cu [ppm] | 0,6 |
| Zi [ppm] | 10,6 |
| Fe [ppm] | 3 |
| Mn [ppm] | 205 |
| Na [ppm] | 810 |
| Al [ppm] | 70 |
| N total [%] | 0,55 |
| M.O [%] | 63,1 |

A concentração de nutrientes presentes no composto final é muito importante, especialmente o teor de matéria orgânica e a concentração de N que é assimilável pelas plantas no caso de o composto ser aplicado ao solo.

2.2.2. Granulação

A estabilização de Cv em conjunto com Ls provenientes da IPP tem vindo a ganhar relevância ao longo do tempo. Estes resíduos contêm propriedades que, quando aplicados aos solos, funcionam como corretivo fornecendo nutrientes e diminuindo a acidez dos mesmos. A aplicação de cinzas aos solos é uma prática efetuada em diversos países. Suécia e Dinamarca são exemplos de países onde já existe legislação própria para esta aplicação.

O pré-tratamento de Cv e Ls através da formação de grânulos tem como objetivo evitar os problemas associados à deposição de cinzas e lamas nos solos bem como a incorporação de dois resíduos da IPP nos grânulos, diminuindo desta forma a quantidade depositada em aterro.

A granulação, também conhecida como aglomeração ou peletização, é um processo de aglomeração de partículas entre si, em agregados maiores (Litster., 2003). Existem diversos processos de granulação, no entanto, o processo mais utilizado é o processo de granulação por via húmida. Este consiste na pulverização de um líquido (agente ligante) à medida que o pó é agitado.

A eficácia da granulação depende de:

- propriedades do material a granular;
- propriedades do líquido ligante;
- tipo de granulador;
- parâmetros de funcionamento.

2.2.2.1. Granulação em tambor rotativo

Segundo Tardos *et al.*, (1997), existem diversos tipos de granuladores a nível industrial, como se pode verificar pela Figura 8.

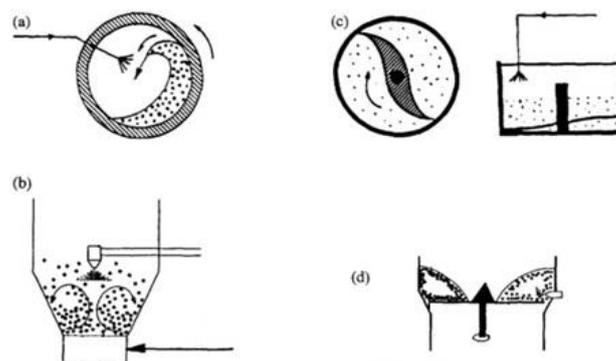


Figura 8: Representação esquemática de granuladores industriais: (a) tambor rotativo; (b) leito de jorro; (c) "High Shear" e (d) granulador de leito fluidizado com agitação mecânica (Adaptado de: Tardos *et al.*, 1997).

Em granulação de fertilizantes, o tambor rotativo é o equipamento contínuo mais utilizado. Neste, a aglomeração ocorre devido às colisões das partículas em movimento

rotativo. Segundo Litster & Ennis (2004), um tambor rotativo de granulação consiste num cilindro inclinado que pode ser aberto ou equipado com anéis de retenção, como se ilustra na Figura 9. Este apresenta no seu interior barras que evitam que o material granulado se deposite nas paredes do mesmo. Por outro lado, as barras dificultam o deslizamento das partículas e diminui o volume útil do equipamento. Além disso, aplicam-se essas barras com o objetivo de deixar uma fina camada de granulado que irá favorecer o rolamento das partículas. Nas grandes indústrias de fertilizantes, utilizam-se batedores externos ao tambor para evitar que o material adira nas paredes.

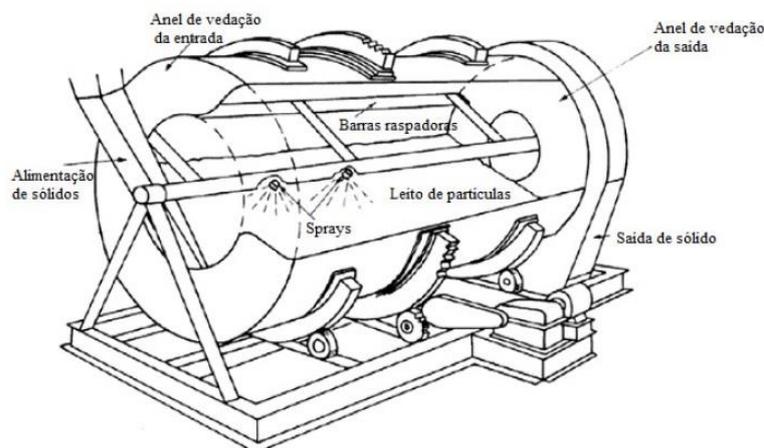


Figura 9: Configuração típica de um granulador por tambor rotativo (Adaptado de: Litster & Ennis., 2004).

No final do processo, geralmente existe uma grande quantidade de grânulos acima e abaixo do tamanho inicialmente desejado, sendo esta a principal desvantagem verificada na granulação em tambor rotativo.

2.2.2.1.1. Mecanismo de formação de grânulos em tambor rotativo

De acordo com Litster (2003), o processo de formação de grânulos é realizado em três passos:

- humectação e nucleação;
- crescimento e consolidação;
- atrito e quebra.

O passo inicial, em todos os processos de granulação por via húmida é a humectação e nucleação que consiste na aderência de umas partículas às outras formando pequenos

aglomerados. O líquido ligante entra em contato com as partículas e o tamanho das gotas em relação ao tamanho destas irá influenciar o mecanismo de nucleação, que poderá ser por imersão ou por distribuição. No mecanismo de distribuição assume-se que este líquido se dispersa no meio uniformemente, cobrindo as partículas com uma fina camada por toda sua superfície.

O processo de crescimento e consolidação, também designado como processo de coalescência, inicia-se logo após a distribuição de um líquido ligante através do material a granular. Neste, ocorre a junção de dois grânulos formados após nucleação, enquanto que a aderência dos materiais finos sobre a superfície de grânulos grandes pré-existentes é muitas vezes denominado por crescimento em camadas (Navickaite *et al.*, 2010). Na Figura 10, são esquematizadas as três fases da granulação húmida.

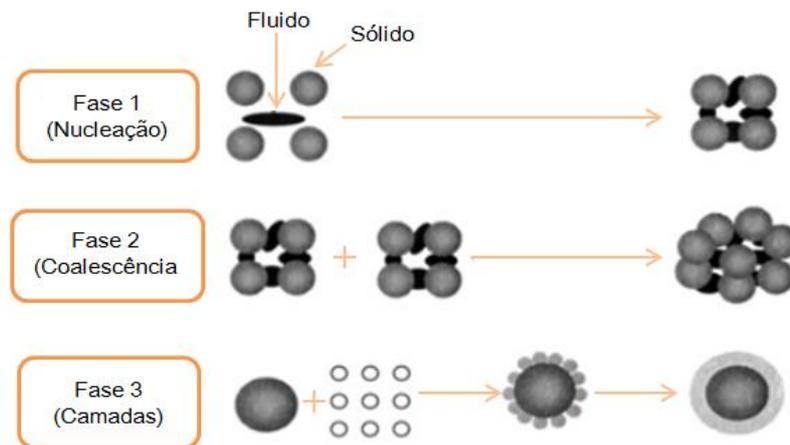


Figura 10: Fases da granulação húmida (Adaptado de: Navickaite *et al.*, 2010).

O crescimento em camadas é observado essencialmente em granuladores do tipo tambor rotativo, devido à adição de pós finos da alimentação, aos grânulos já consolidados. O aumento no tamanho dos grânulos ocorre à medida que eles vão sendo revestidos progressivamente.

Segundo Iveson *et al.*, (2001), existem dois fenómenos na quebra dos grânulos. O primeiro é a quebra de grânulos húmidos devido ao impacto com a parede do granulador e, o segundo é relativo ao atrito ou fratura de grânulos secos no granulador ou no seu manuseamento. Em alguns casos, a quebra é usada para limitar o tamanho máximo dos grânulos ou para ajudar na distribuição de um fluido ligante viscoso. Por outro lado, o atrito entre os grânulos secos pode produzir poeiras. Como o objetivo da granulação, em muitos casos, é a remoção dessas partículas finas, esta situação costuma ser evitada.

2.2.2.1.2. Variáveis que influenciam a granulação em tambor rotativo

Teoricamente, para cada mistura há uma percentagem de fase líquida na qual a eficiência de granulação é ótima. Pode assim dizer-se que o teor de humidade influencia a qualidade dos grânulos formados. Assim, a granulação deve ser controlada pela adição de água e/ou vapor. A fase líquida é constituída pelo teor de humidade, juntamente com os sais dissolvidos. Quanto maior for a temperatura, maior é a solubilidade destes sais (Navickaite *et al.*, 2010). Deste modo, para qualquer mistura existe um teor de humidade ótimo para cada temperatura, o que pode ser descrito por uma curva tal como é apresentado na Figura 11.

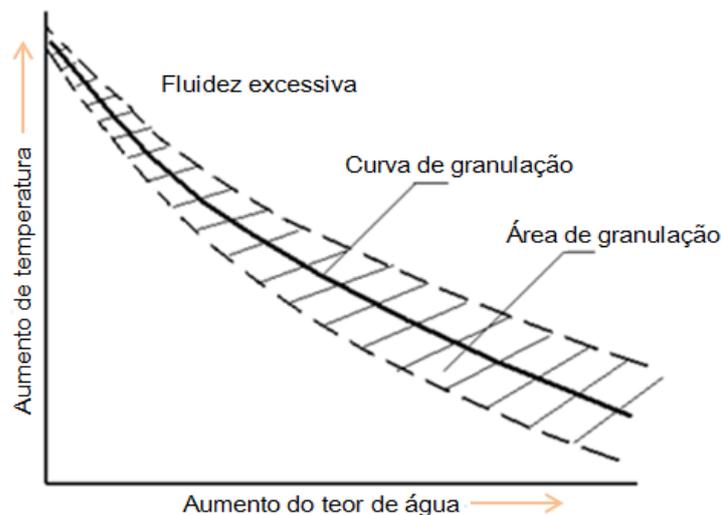


Figura 11: Curva de granulação (Adaptado de: Navickaite *et al.*, 2010).

Segundo Navickaite *et al.*, (2010), a plasticidade dos componentes da mistura é uma propriedade bastante importante para a granulação. As cinzas possuem uma plasticidade baixa e, portanto são muito difíceis de granular sozinhas, no entanto a insuficiência desta característica pode ser corrigida através da adição de aditivos, tais como argilas, sendo necessário um menor teor de humidade da mistura.

A formação de grânulos através de tambor rotativo é influenciada essencialmente por:

- teor de humidade do material a granular;
- tamanho das partículas primárias;
- distribuição granulométrica da matéria-prima;
- características do fluido ligante;
- forma de adição do fluido ligante;
- velocidade de rotação do tambor.

2.2.2.2. Granulação por extrusão e esferização

Hoje em dia, existem diversas técnicas de produção de grânulos. Contudo, uma das técnicas que vem sendo mais utilizada na indústria da produção de fertilizantes consiste na produção de grânulos por extrusão e esferização.

Inicialmente, o material sujeito a granulação é humedecido para se efetuar a extrusão. Uma vez obtida uma mistura homogénea, segue-se a fase da extrusão, na qual a massa humedecida sofre compactação, sendo modelada sob uma forma cilíndrica de diâmetro uniforme. Esta fase tem início com a alimentação da massa no interior do aparelho de extrusão, sendo forçada a passar por compressão numa placa de orifícios. Segundo Santos *et al.*, (2004), o comprimento do produto de extrusão irá variar consoante as características físicas da massa e da finalidade do mesmo. Na Figura 12, é representado um exemplo de um tipo de extrusor, neste caso, extrusor de pistão.

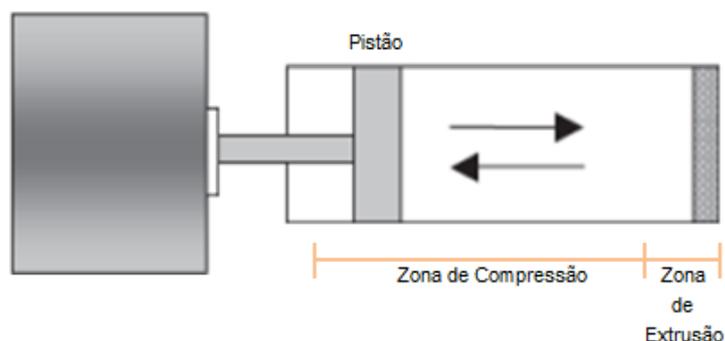


Figura 12: Representação esquemática de um extrusor de pistão (Adaptado de: Santos *et al.*, 2004).

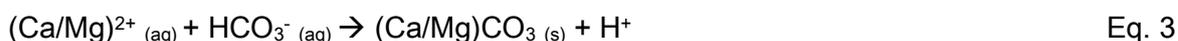
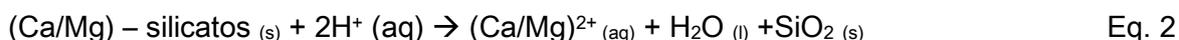
A esferização é realizada num equipamento denominado esferizador. Este, segundo Santos *et al.*, (2004) é constituído por um motor com velocidade regulável e um prato onde é colocado o produto de extrusão. Com a fricção do material sobre o prato em movimento ocorre a mudança da forma de cilindro para esfera. O processo tem início quando, por ação da placa de esferização, o produto de extrusão é quebrado em compartimentos uniformes e moldado gradualmente em forma esférica. É necessário ter em consideração que o trabalho com placas de esferização de grandes dimensões pode representar uma desvantagem neste método, uma vez que a sua remoção e limpeza podem ser trabalhosas. Na Figura 13, é apresentado um esquema do mecanismo de formação de grânulos por esferização.



Figura 13: Mecanismo de formação de grânulos por esferização (Adaptado de: Santos *et al.*, 2004).

2.2.3. Estabilização de grânulos

A estabilização de grânulos é uma das principais fases na sua produção. As Cv provenientes da queima de biomassa apresentam características pozolânicas, sendo ricas em óxidos de cálcio e magnésio. Estas características influenciam a carbonatação dos grânulos, através das seguintes reações:



Segundo Pereira (2014), a carbonatação influencia o processo de endurecimento do grânulo, aumentando desta forma a sua resistência ao impacto, redução de poeiras e diminuição da lixiviação rápida.

Um dos agentes limitantes na carbonatação de grânulos é o teor em humidade uma vez que afeta a hidratação dos óxidos, desta forma, a adição de Ls às Cv com posterior formação do grânulo pode ser uma sinergia.

Outro agente limitante é a pressão parcial em dióxido de carbono a que estão expostos, como apresentado na equação Eq. 1, o CO₂ faz parte da reação de formação de carbonatos, podendo ser uma opção de estabilização com captura de dióxido de carbono.

2.2.4. Deposição em solos

De entre as opções de valorização de cinzas e lamas provenientes da IPP, a sua reciclagem como aditivo para solo florestal é uma das alternativas em consideração, pois permite incorporar nutrientes no solo e corrigir a acidez. Neste contexto, é importante analisar em que medida as propriedades das misturas Cv/Ls poderão condicionar a sua aplicação. Este condicionamento, diz respeito a eventuais impactos sobre o meio ambiente e quais as necessidades de processamento para que se possa realizar de forma apropriada a operação de valorização.

A produção de lamas, dada a sua natureza e composição, pode apresentar um importante recurso desde que se salvaguardem algumas questões ambientais.

Atualmente, a reciclagem das lamas através da sua valorização agrícola apresenta-se como a mais comum, sendo a via de escoamento privilegiada na união europeia, face ao destino final em aterro ou incineração (Nunes, 2011). No caso de Portugal, os solos são maioritariamente pobres em matéria orgânica e nos principais nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas, sobretudo azoto e fósforo. A aplicação de Ls como fonte destes elementos fertilizantes pode permitir a correção dessas deficiências, tornando-os mais férteis e produtivos. Contudo, o seu difícil manuseamento, o risco de contaminação por metais pesados, compostos orgânicos refratários, agentes patogénicos, libertação de odores e as dificuldades de armazenamento, tornam-na pouco atrativa para o seu utilizador que mais facilmente opta pela utilização de fertilizantes químicos nos seus planos de fertilização (Nunes, 2011).

Como referido anteriormente, as lamas provenientes do tratamento biológico de águas residuais da IPP são constituídas essencialmente por matéria orgânica e nutrientes. Estas características são consideradas de extrema relevância no que diz respeito à deposição destes resíduos no solo como forma de corretivo orgânico e estabilização de

solos pobres em nutrientes. Sendo que, para além dos efeitos anteriormente mencionados, a matéria orgânica incorporada no solo aumenta a capacidade de retenção de água e nutrientes, arejamento e permeabilidade.

Ao longo dos últimos anos, a aplicação de cinzas provenientes da queima de biomassa tem vindo a ser cada vez mais utilizada, sendo considerada como uma forma de valorização, evitando o seu envio para aterro.

O principal benefício associado à aplicação de Cv ao solo centra-se no seu pH. Como visto anteriormente, o pH das cinzas de biomassa varia entre 9 e 13, apresentando propriedades semelhantes à cal (Augusto *et al.*, (2008)).

Assim, segundo esta característica, as Cv são consideradas como um corretivo dos solos ácidos, aumentando o pH dos mesmos. Este aumento de pH do solo traduz-se em vantagens como a redução da mobilidade de elementos como o Fe e o Al, agentes de toxicidade e limitantes do crescimento das plantas.

Analisando as características das Ls e das Cv, verifica-se que existe complementaridade destes dois resíduos no que diz respeito à deposição conjunta em solos.

Associada à deposição conjunta destes dois resíduos no solo, está a correção de deficiências nutricionais provocada pela remoção de floresta. A fertilização dos solos por cinzas pode compensar as perdas de nutrientes fornecendo fosforo e potássio, bem como outros elementos, mas em menor quantidade. No entanto, devido à combustão da biomassa estas são pobres em N, sendo este o principal elemento assimilado pelas plantas para o seu crescimento (Matos, 2015). A insuficiência deste nutriente torna-se assim num agente limitante no que diz respeito ao crescimento das plantas. Contudo, as Ls são ricas neste elemento, apresentando ainda altas concentrações de outros nutrientes necessários ao crescimento das plantas como C, P, K, Ca e Mg (Nunes, 2011).

Posto isto, a junção destes dois resíduos pode resultar num fertilizante com capacidade para fornecer nutrientes aos solos e corrigir a sua acidez.

2.3. Enquadramento legislativo

Em Portugal, a aplicação de cinzas, ou misturas de cinzas e lama, em solos agrícolas e florestais, não possui legislação específica.

No entanto, valorização de lamas na agricultura é de licenciamento obrigatório de acordo com o disposto no Decreto-Lei nº 276/2009 de 2 de Outubro. Este, além de definir as regras que regulamentam esta atividade, garante a preservação do ambiente na vertente de proteção de água e solos, bem como na saúde pública.

O Regulamento (CE) n.º 2003/2003, alterado pelo Regulamento (CE) n.º 1020/2009, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 28 de Outubro de 2009, relativo aos adubos, impôs a modificação da legislação nacional sobre fertilizantes. Destes, surgiu o Decreto-Lei nº 190/2004 que estabelece as regras a que se deve obedecer, relativamente à colocação de adubos e dos corretivos agrícolas no mercado. Recentemente este foi revogado pelo Decreto-Lei n.º 103/2015 cujo objetivo é disponibilizar um quadro legislativo com maior clareza jurídica, que permita uma mais correta colocação no mercado das matérias fertilizantes, estabelecendo as regras e assegurando, simultaneamente, a execução na ordem jurídica interna das obrigações decorrentes do Regulamento (CE) n.º 2003/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de outubro de 2003, relativo aos adubos.

3. Metodologia

De forma a cumprir os objetivos especificados no ponto 1.5, os ensaios experimentais realizados foram divididos em duas fases. Numa fase preliminar, grânulos de Cv e Ls foram expostos às condições atmosféricas de forma a analisar a interação dos grânulos com a água da chuva e a resultante solução percolante. Desta forma, foi possível identificar parâmetros como a massa de grânulos final, a quantidade de sólidos mobilizados, entre outros.

Numa segunda fase, misturas de Cv e Ls foram submetidas a um pré-tratamento de estabilização, através do processo de compostagem. A partir dos produtos obtidos foram produzidos novos grânulos de forma a:

- Compreender a influência do pré-tratamento efetuado na produção dos mesmos;
- Avaliar o potencial de carbonatação da cinza que constitui os grânulos.

Nos subcapítulos seguintes será apresentada a metodologia aplicada a estas duas fases.

3.1. Grânulos de Cv e Ls expostos às condições atmosféricas

A exposição de grânulos de Cv e Ls às condições atmosféricas tem como objetivo a recolha de água percolante e a sua caracterização físico-química, bem como, avaliar a integridade física dos grânulos. Estes grânulos foram elaborados por Hugo Pereira entre Fevereiro e Março de 2014 no âmbito da dissertação “Valorização de resíduos provenientes da indústria de produção de papel” (Pereira, 2014), sendo esta parte do trabalho laboratorial a continuação do estudo realizado por este.

Os grânulos são constituídos por Cv provenientes da caldeira de biomassa e Ls da estação de tratamento de águas residuais industriais, ambos da IPP. Estes foram elaborados através da junção de diferentes percentagens de cinza e lama de acordo com a composição e nomenclatura apresentada na Tabela 5.

Nesta fase do trabalho laboratorial, os grânulos foram expostos às condições atmosféricas no telhado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro localizado de acordo com as seguintes coordenadas geográficas 40°37'57,56"N 8°39'34,54"W.

Cada conjunto de grânulos foi colocado sobre uma rede de plástico que por sua vez era suportada por um filtro de malha 0,6×0,6 mm. Estes foram colocados sobre funis, sustentados por frascos de um litro, com o objetivo de recolher a água da chuva percolante através dos grânulos. A experiência incluiu três brancos (sem amostra) como referência.

Tabela 5. Nomenclatura utilizada e constituição dos diferentes tipos de grânulos expostos às condições atmosféricas (Adaptado de: Pereira, 2014).

| Grânulos de Cinza e Lama | Nomenclatura |
|---|---------------------|
| Grânulos com 90% de cinzas e 10% lamas em base seca e 33% de humidade | C90_L10_H33 |
| Grânulos com 70% de cinzas e 30% lamas em base seca e 46% de humidade | C70_L30_H46 |
| Grânulos com 50% de cinzas e 50% lamas em base seca e 60% de humidade | C50_L50_H60 |
| Grânulos com 50% de cinzas e 50% lamas em base seca e 57% de humidade | C50_L50_H57 |
| Grânulos com 60% de cinzas e 40% lamas em base seca e 57% de humidade | C60_L40_H57 |
| Grânulos com 30% de cinzas e 70% lamas em base seca e 53% de humidade | C30_L70_H53 |

Na Figura 14 é apresentado um exemplo de montagem para a exposição de grânulos e respetivos brancos, às condições atmosféricas.

A duração da experiência foi aproximadamente 5 meses, tendo início no dia 18 de novembro de 2014 e fim no dia 23 de abril de 2015, altura em que passou a chover com pouca frequência, atendendo à estação do ano. A recolha da água percolante foi efetuada sempre que os frascos de 1 L atingiam um volume aproximado de 0,5 L, estando dependente da precipitação durante os meses de estudo, tendo sido realizada aos 30, 65, 107 e 156 dias.

No final da experiência, todo o sistema foi desmontado procedendo-se à contabilização das diferentes frações de material proveniente dos grânulos.



Figura 14: Exemplo de montagem para exposição de grânulos e brancos às condições atmosféricas.

3.2. Ensaio laboratorial de compostagem e granulação

Conforme já foi referido, submeteu-se misturas de Cv e Ls a um processo de estabilização microbiológica por compostagem. Este, teve lugar numa instalação pré-existente, que é descrita no ponto 3.2.1. As misturas estabilizadas foram utilizadas para produzir novos grânulos, de acordo com o plano experimental descrito no ponto 3.2.2.

3.2.1. Instalação laboratorial

A instalação laboratorial é composta por cinco unidades fundamentais interligadas entre si. Estas funcionam em simultâneo de forma a garantir o controlo e a monitorização da operação. Efetua-se assim o controlo da temperatura e arejamento, possibilitando a monitorização do processo relativamente aos caudais de entrada e saída, emissões de CO₂ e temperatura no interior do reator. De acordo com a Figura 15 as unidades da instalação laboratorial são:

- 4 Reatores (A);
- Unidade de controlo térmico (B);
- Unidade de medida (C);
- Unidade de controlo (D);
- Computador (E).

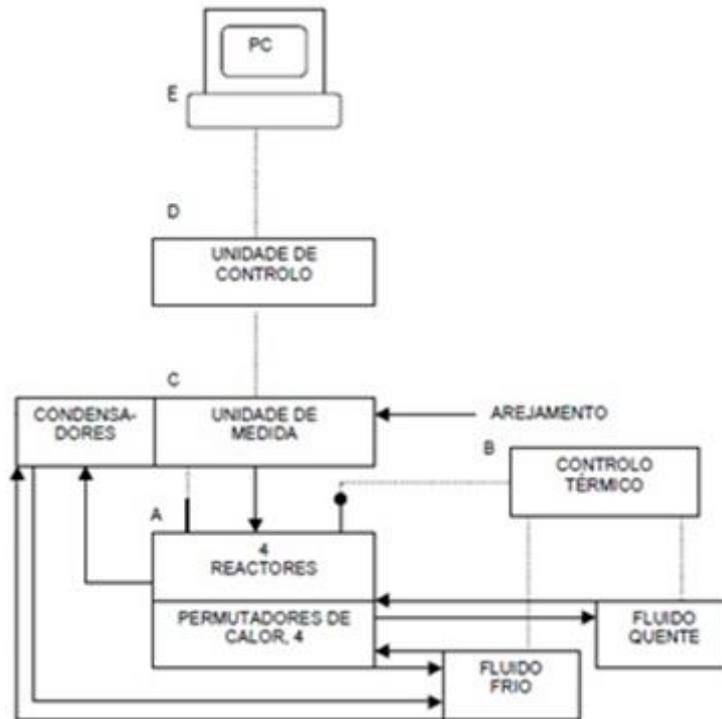


Figura 15: Representação esquemática da instalação laboratorial (Adaptado de: Gomes, 2001).

O centro da instalação representado por (A) consiste num sistema de reatores que operam em paralelo, sendo independentes uns dos outros, Figura 16. Cada reator exhibe uma constituição cilíndrica, apresentando um volume vazio de 300 mm de altura por 140 mm de diâmetro. Possuem ainda uma tampa em vidro acrílico de 30 mm de espessura onde se encontram acopladas sondas de temperatura, e a entrada e saída de ventilação/arejamento. A parede dos reatores é constituída por uma parede dupla em aço inox, que forma uma bainha com uma espessura de 3 mm onde circula o fluido quente (água), funcionando como permutador de calor. Estes reatores funcionam sem agitação, deste modo é necessário um revolvimento periódico do substrato, o que implica a paragem do processo. Assim, em todos os reatores existe fornecimento de ar forçado através de um tubo vertical no centro dos mesmos, com o objetivo de favorecer o contacto entre o ar e o substrato (Gomes, 2001).



Figura 16: Vista frontal dos quatro reatores de compostagem da instalação.

Associado aos reatores está a unidade de controlo térmico assinalada pela letra B, e é ilustrada na Figura 17. Esta unidade permite controlar a temperatura da massa em compostagem nos quatro reatores através de uma sonda inserida até meia altura em cada um destes. Cada sonda está ligada a um controlador, onde se fixa previamente a temperatura operacional desejada em cada um dos reatores durante o processo de compostagem.

Com este mecanismo, é possível manter a temperatura do substrato no reator constante, isto é sempre que a temperatura deste se encontrar abaixo da temperatura desejada é feita a admissão de um fluido quente proveniente dos banhos de água. Nestes banhos, a temperatura também é controlada, podendo considerar-se que a temperatura do reator é mantida constante através da transferência de calor através da parede do reator (Gomes, 2001).



Figura 17: Unidade de controlo térmico da instalação.

Associado aos reatores está ainda a unidade de medida (C), Figura 18. Esta é constituída por: quatro rotâmetros providos de quatro válvulas de agulha; um analisador de CO_2 , (Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide Module GMM111), um medidor de fluxo mássico (AALBORG, 0-2000 cm^3/min) e, 17 válvulas eletromagnéticas de três vias que tem como

objetivo realizar a amostragem do ar de entrada e exaustão (saída) dos reatores bem como controlar o sentido do arejamento.



Figura 18: Unidade de medida da instalação.

Todo este processo pode ser efetuado de forma manual ou automática, sendo realizado automaticamente pela unidade de controlo (D), Figura 19.

Esta é uma peça fundamental em todo o processo, visto que estabelece a ligação entre placas e é constituída por:

- interface de multiplexagem, especifica da aplicação;
- duas placas PCLD 786 de SSR's e relay's para comando das electroválvulas;
- uma placa PCLD 889 com circulação de junção fria, para ligação a termopares;
- uma ramificação para o analisador de CO₂, Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide Module GMM111 (até 20% de CO₂);
- ramificação para o computador, através de uma placa de aquisição nele instalada, PCL 818, que converte os sinais analógicos em digitais (Gomes, 2001).



Figura 19: Unidade de controlo da instalação.

A gestão da unidade de controlo, bem como o registo e armazenamento cronológico dos dados devolvidos pelos termopares, pelo medidor de fluxo mássico e pelo analisador de CO₂, é feito pelo computador associado à instalação, Figura 20. Esta aquisição de dados é efetuada com o auxílio de um programa concebido especificamente para o efeito, com o qual se pode interagir através de comandos simples num editor de texto (Gomes, 2001).



Figura 20: Computador associado à instalação.

3.2.2. Plano experimental

Os ensaios de compostagem foram realizados de forma acelerada, isto é, o intervalo de tempo do processo de degradação dos materiais é inferior ao necessário em leira ou pilha (estáticas). Nesse sentido, foi efetuado o controlo das variáveis do processo (arejamento, temperatura, pH e teor de humidade do substrato).

Neste estudo, os ensaios de compostagem são agrupados em duas fases. Na primeira fase, o critério de seleção da mistura foi o pH. Uma vez que a lama apresenta um pH aproximadamente neutro, a adição de Cv origina misturas de pH alcalinas. Assim, o primeiro conjunto de ensaios destinou-se a determinar a gama de pH a que é possível estabilizar as Ls e as Cv, sem que ocorra inibição da atividade microbiológica.

A Tabela 6 apresenta as misturas sujeitas a compostagem na primeira fase. A mistura 1 designada por M_1, é constituída apenas por lama de forma a avaliar o grau de biodegradabilidade durante o processo de compostagem sem adição de cinza. A mistura M_2 foi selecionada por possuir um pH de 8,24 apresentando-se próximo da gama de valores recomendados de pH para processos de compostagem acelerada. Por sua vez, a mistura M_3 foi selecionada com o objetivo de verificar se o processo de degradação se mantinha com um valor de pH mais alto (9,19), por esse motivo, neste caso foi efetuada uma réplica deste reator designada M_3*. Nesta primeira fase o critério para a preparação das misturas foi o seu pH

Tabela 6. Condições operacionais dos ensaios de compostagem da primeira fase.

| 1ª Fase | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| | M_1 | M_2 | M_3 | M_3* |
| Grânulos | Não | Não | Não | Não |
| Fração de lama [%, btq] | 100 | 99,3 | 98,6 | 98,6 |
| Fração de cinza [%, btq] | 0 | 0,7 | 1,4 | 1,4 |
| Fração de lama [%, bs] | 100 | 97,6 | 90,9 | 90,9 |
| Fração de cinza [%, bs] | 0 | 2,4 | 9,1 | 9,1 |
| Temperatura média [°C] | 50 | 50 | 50 | 50 |
| pH da mistura | 7,28 | 8,24 | 9,19 | 9,19 |

* A mistura M_3* é uma réplica da mistura M_3.

Durante a primeira fase, a compostagem de todas as misturas realizou-se de forma isotérmica, na qual todos os reatores foram mantidos a uma temperatura média de 50°C. Esta foi escolhida por se apresentar dentro da gama ótima de temperaturas para processos de compostagem acelerada, isto é, na gama termófila.

A segunda fase foi planeada tendo em consideração os resultados obtidos na fase anterior. Esta, apresenta diferenças significativas, nomeadamente o teste de misturas iguais para todos reatores, sendo constituídas por 50% de Cv e 50% Ls em base seca, como se apresenta Tabela 7. Esta fração de materiais foi escolhida pois, segundo Pereira (2014), grânulos formados a partir de uma mistura de Cv e Ls numa razão de 50:50 são os que apresentam melhor granulação e maior resistência à compressão. Assim, optou-se usar esta mistura também com o objetivo de utilizar uma maior quantidade de Cv, o que não aconteceu na primeira fase. É de notar que na segunda fase ultrapassou-se consideravelmente a gama de pH recomendado no processo de compostagem assumindo o risco de eventual inativação.

Nos ensaios de compostagem realizados nesta fase, alterou-se a temperatura do material no reator (30 ou 50°C) e a forma como a mistura é inserida no mesmo (na forma de grânulo ou não). Este procedimento visa verificar a influência destas características na produção de grânulos.

Tabela 7. Condições operacionais dos ensaios de compostagem da segunda fase.

| 2ª Fase | | | | |
|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | M_4 | M_5 | M_6 | M_7 |
| Grânulos | Não | Sim | Não | Sim |
| Fração de lama [%, btq] | 71,9 | 71,9 | 71,9 | 71,9 |
| Fração de cinza [%, btq] | 28,1 | 28,1 | 28,1 | 28,1 |
| Fração de lama [%, bs] | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Fração de cinza [%, bs] | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Temperatura média [°C] | 50 | 50 | 30 | 30 |
| pH da mistura | 11,85 | 11,89 | 11,89 | 11,89 |

A Tabela 7, mostra que os quatro ensaios realizaram-se com misturas de igual composição alterando a a temperatura e a forma como a mistura foi introduzida no reator. Na mistura M_6 e M_7 a temperatura manteve-se nos 30°C com o objetivo de verificar se com temperatura mesófila ocorreria ou não degradação da matéria orgânica. Outro facto

a notar nesta fase é que as misturas M_5 e M_7 foram colocadas nos reatores em forma de grânulos no sentido de verificar se ocorre diferenças entre a estabilização em forma de grânulo ou não.

Posteriormente às fases de compostagem, procedeu-se à formação de grânulos a partir de “composto”⁽¹⁾, cinza e lama fresca de acordo com a Tabela 8. Para proceder à realização de grânulos, às misturas obtidas na primeira fase da compostagem foram adicionadas diferentes quantidades de cinza. É de salientar que, a partir das misturas provenientes da primeira fase da compostagem foram produzidos grânulos em tambor rotativo, contudo, verificaram-se desvantagens na sua utilização como: grânulos formados com uma granulometria diversa e libertação de poeiras. Por esta razão, às misturas utilizadas da segunda fase da compostagem foi aplicada granulação por extrusão e esferização, eliminando as limitações anteriores.

Para a formação de grânulos a partir da mistura M_1 e M_2 teve-se em consideração as conclusões obtidas por Pereira (2014), segundo o qual, grânulos 50:50 e 60:40 de cinza:lama, base seca, são os que apresentam melhor granulação oferecendo maior resistência à compressão.

Assim, para proceder à formação dos grânulos foi necessário utilizar uma matriz que permite relacionar facilmente a percentagem em base seca e em base tal e qual dos componentes (lama, “composto”, cinza volante) necessários, para formar grânulos com uma determinada humidade. Na Figura 21, é apresentada a matriz cinza/mistura compostada para a realização de grânulos com um teor de humidade, em que W_{CS} e W_{MS} , são os valores em base seca da cinza e da mistura compostada, respetivamente, enquanto, W_{CH} e W_{MH} são os valores em base tal e qual da cinza e da mistura compostada. Impondo os valores de humidade da cinza (W_{WC}) e da mistura (W_{WM}), a referida matriz revela-se útil, uma vez que, definindo a composição para os grânulos em base seca e consultando a matriz se determina as massas equivalentes, referidas em base tal e qual. Automaticamente será conhecida a humidade com que os grânulos são produzidos.

(1) Por questão de simplificação a lama ou misturas compostadas serão designadas de composto, apesar das suas características não satisfazerem por completo as características típicas de um composto.

| Mistura compostada / Cinzas | | W_{CS} | 0,00 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,80 | 0,90 | 1,00 |
|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | W_{CH} | W_{CH1} | W_{CH2} | W_{CH3} | W_{CH4} | W_{CH5} | W_{CH6} | W_{CH7} | W_{CH8} | W_{CH9} | W_{CH10} | W_{CH11} |
| W_{MS} | W_{MH} | | | | | | | | | | | | |
| 0,00 | W_{MH1} | | | | | | | | | | | | T_{HG1} |
| 0,10 | W_{MH2} | | | | | | | | | | | T_{HG2} | |
| 0,20 | W_{MH3} | | | | | | | | | T_{HG3} | | | |
| 0,30 | W_{MH4} | | | | | | | | T_{HG4} | | | | |
| 0,40 | W_{MH5} | | | | | | | T_{HG5} | | | | | |
| 0,50 | W_{MH6} | | | | | | T_{HG6} | | | | | | |
| 0,60 | W_{MH7} | | | | | T_{HG7} | | | | | | | |
| 0,70 | W_{MH8} | | | T_{HG8} | | | | | | | | | |
| 0,80 | W_{MH9} | | T_{HG9} | | | | | | | | | | |
| 0,90 | W_{MH10} | | T_{HG10} | | | | | | | | | | |
| 1,00 | W_{MH11} | T_{HG11} | | | | | | | | | | | |

Figura 21: Matriz mistura compostada/cinza para a realização de grânulos com um teor de humidade.

As Eq's 4,5 e 6 exemplificam a formulação de cálculo da humidade dos grânulos, quando feitos.

$$W_{MH11} = \frac{\frac{W_{MS}}{(1 - W_{WM})}}{W_{MS} \left((1 - W_{WM}) + \left(\frac{W_{CS}}{1 - W_{WC}} \right) \right)} \quad \text{Eq. 4}$$

$$W_{CH1} = \frac{\frac{W_{CS}}{(1 - W_{WC})}}{W_{MS} \left((1 - W_{WM}) + \left(\frac{W_{CS}}{1 - W_{WC}} \right) \right)} \quad \text{Eq. 5}$$

$$W_{WG11} = (W_{MH11} \times W_{WM}) + (W_{CH1} \times W_{WC}) \quad \text{Eq. 6}$$

Em que,

W_{MH11} = fração de mistura compostada húmida, kg mistura compostada/kg grânulo húmido;

W_{CH1} = fração de cinza húmida, kg cinza/kg grânulo húmido;

W_{MS} = fração de mistura compostada seca, kg mistura compostada/kg grânulo seco;

W_{CS} = fração de cinza seca, kg cinza/kg grânulo seco;

W_{WM} = fração de humidade da mistura compostada;

W_{WC} = fração de humidade da cinza.

Os grânulos produzidos a partir da mistura M_3 e da sua réplica M_3* foram formados a partir da melhor mistura verificada para granulação em tambor rotativo, isto é 53% de mistura estabilizada para 47% de cinza em base seca. Os grânulos produzidos a partir da mistura M_4 e M_6 foram produzidos por extrusão e esferização, sem mais adição de cinza. Como mencionado anteriormente, as misturas M_5 e M_7 foram introduzidas nos ensaios de compostagem na forma de grânulo, não precisando de granulação nesta fase.

Todos os grânulos, após a sua formação, tiveram um período de maturação de um mês.

Na Figura 22, é apresentada de forma esquemática toda a metodologia aplicada ao processo de compostagem e granulação.

Tabela 8: Condições experimentais dos testes de granulação.

| Nomenclatura | Material inicial constituinte dos grânulos | | | | | | |
|-----------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Composto | | | | | Material fresco | |
| | G-M ₁ 50_C50 | G-M ₂ 40_C60 | G-M ₃ 53_C47 | G-M ₄ 100 | G-M ₆ 100 | G-M ₅ | G-M ₇ |
| Método de fabrico | Tambor rotativo | Tambor rotativo | Tambor rotativo | Extrusão e esferização | Extrusão e esferização | Extrusão e esferização | Extrusão e esferização |
| Mistura | M_1 | M_2 | M_3, M_3* | M_4 | M_6 | M_5 | M_7 |
| Fração de Mistura [%, btq] | 71 | 63,9 | 73 | 100 | 100 | - | - |
| Fração de Cinza [%, btq] | 29 | 36,1 | 27 | 0 | 0 | - | - |
| Fração de Mistura [%, bs] | 50 | 40 | 53 | 100 | 100 | - | - |
| Fração de Cinza [%, bs] | 50 | 60 | 47 | 0 | 0 | - | - |
| Humidade [%] | 41 | 40,8 | 39,8 | 45,4 | 50,3 | 35,8 | 41,7 |

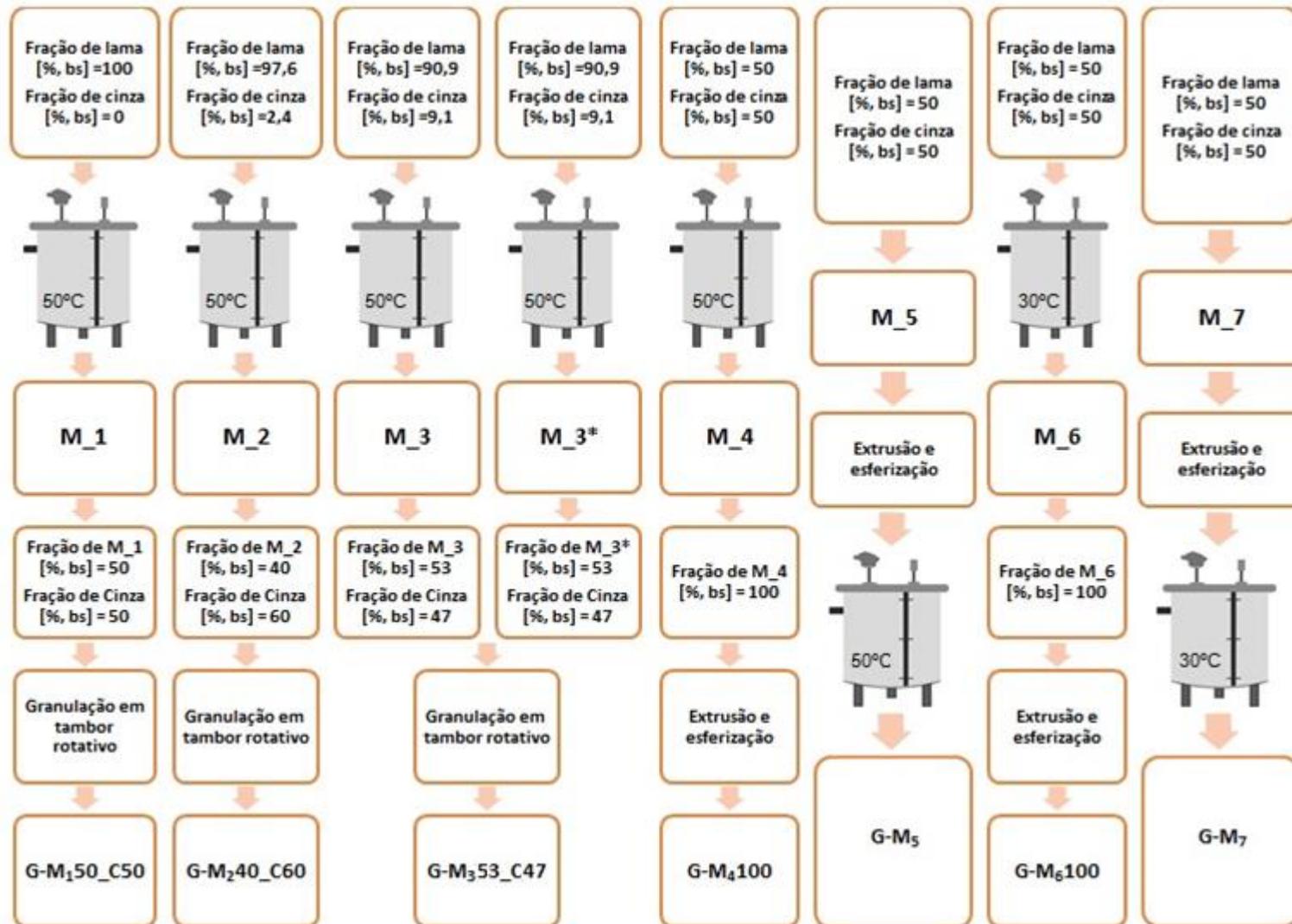


Figura 22: Representação esquemática da metodologia aplicada ao processo de compostagem e granulação.

3.3. Testes laboratoriais

Os testes laboratoriais efetuados e respetivos métodos utilizados encontram-se resumidos na Tabela 9. Os procedimentos adotados associados ao respetivo protocolo podem ser consultados com mais detalhe no anexo A.

Tabela 9: Testes laboratoriais realizados à cinza, à lama, aos “compostos”, aos grânulos produzidos e aos grânulos expostos às condições atmosféricas.

| Parâmetros a analisar | Cinza | Lama | Composto | Grânulos produzidos | Grânulos expostos às condições atmosféricas | Protocolo |
|---|-------|------|----------|---------------------|---|----------------------------------|
| Humidade | X | X | X | X | - | CEN/TS 14774-3:2004 |
| Sólidos voláteis | X | X | X | X | - | CEN/TS 14775:2004 |
| pH | X | X | X | X | - | ISO 10390:2005 |
| Densidade a granel | - | - | - | X | - | |
| Densidade aparente | - | - | - | X | - | |
| Carbonatos | X | X | X | X | - | |
| Ensaio de Lixiviação ácida | X | X | - | X | X | EPA Method 1310B |
| Azoto Kjeldahl | X | X | X | X | - | Foss Application Note 300/2009 |
| Azoto amoniacal | X | X | X | X | - | |
| Água percolante | | | | | | |
| pH | - | - | - | - | X | |
| Condutividade | - | - | - | - | X | |
| Fosfatos dissolvidos | - | - | - | - | X | Std. Methods-Protocolo 4500-P E |
| Ca,Mg,Na,K,Fe,Mn dissolvidos | - | - | - | - | X | Std. Methods-Protocolo 3111-A |
| Solução lixiviante proveniente da extração com ácido acético | | | | | | |
| pH | X | X | - | X | - | |
| Condutividade | X | X | - | X | - | |
| Fosfatos dissolvidos | X | X | - | X | - | Std. Methods-Protocolo 4500-P E |
| Cloretos dissolvidos | X | X | - | X | X | Std. Methods-Protocolo 4500-Cl B |
| Ca,Mg,Na,K,Fe,Mn dissolvidos | X | X | - | X | - | Std. Methods-Protocolo 3111-A |

3.3.1. Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma CEN/TS 14774-3:2004.

Três réplicas de cada amostra húmida com cerca de 7 g cada foram colocadas numa estufa a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$, durante duas horas. De seguida, as amostras foram retiradas da estufa, colocadas num exsiccador e pesadas após atingirem a temperatura ambiente.

3.3.2. Determinação do teor de sólidos voláteis

A determinação do teor de sólidos voláteis foi efetuada de acordo com o procedimento descrito na norma CEN/TS 14775:2004. Esta, determina o peso de amostra necessário, o procedimento para elevação da temperatura da mufla até aos $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ e o período de tempo em que deve permanecer nesta. Após calcinação durante 2 h as amostras devem ser retiradas, colocadas num exsiccador e pesadas quando atingirem a temperatura ambiente, determinando-se a perda de peso por calcinação.

A determinação foi realizada sobre as amostras secas resultantes da determinação do teor de humidade.

3.3.3. Determinação do pH

A determinação do pH foi efetuada de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 10390:2005. Este consiste em realizar uma suspensão de sólido em água numa proporção 1:5 v/v, partindo de aproximadamente 5 cm^3 de sólido. De seguida, é necessário agitar vigorosamente durante $1\text{h}\pm 10\text{min}$ e posteriormente, deixar repousar pelo menos 1h e não mais do que 3h. O pH é obtido por medição no clarificado através de um aparelho Denver Instrument Model 25.

A medição de pH nos lixiviados é efetuada diretamente, não necessitando de qualquer procedimento.

3.3.4. Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente dos grânulos é efetuada através do conhecimento da massa e volume de amostras de grânulos, sendo determinada analiticamente a partir da Eq. 7:

$$\rho_A = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde,

ρ_A = densidade aparente dos grânulos, em kg de grânulo tal e qual por m³;

m = massa de grânulo, em kg;

V = volume do grânulo em m³.

O volume do grânulo é determinado através de uma aproximação à forma esférica, através da Eq. 8:

$$V = \frac{4 \times \pi * r^3}{2} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde,

V = volume do grânulo em m³;

r = raio médio do grânulo em m, resultante da média de cinco medições com o auxílio de uma craveira.

3.3.5. Determinação da densidade a granel

A determinação da densidade a granel é efetuada com recurso a uma proveta e a uma balança, obtendo a massa e o volume da amostra. Desta forma, através da Eq. 9 é possível determinar a densidade a granel dos grânulos.

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde,

ρ_g = Densidade a granel dos grânulos, em kg de grânulo tal e qual por m³;

m = massa de grânulos, em kg;

V = volume de grânulos, em m³.

3.3.6. Condutividade

A condutividade foi determinada na água percolante de forma direta, através de um aparelho designado Consort C861 multi-parameter analyser.

3.3.7. Determinação de carbonatos

O método para determinação de carbonatos consiste na reação de ácido ortofosfórico (H₃PO₄) com os carbonatos presentes na amostra a analisar, seguida de método instrumental por infravermelho (IR). Por acidificação da amostra, o CO₂ libertado é arrastado por uma corrente de azoto até a uma célula de infravermelhos. Por intermédio de uma placa de aquisição, o computador adquire sinais proporcionais ao caudal mássico de azoto e à concentração volumétrica de CO₂. Posteriormente, estes dados são trabalhados em Excel com o objetivo de se determinar a massa de carbonato presente nas amostras.

3.3.8. Ensaio de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram efetuados com recurso à extração com ácido acético, com base no método EPA 1310B. Este método é usado para determinar se um resíduo apresenta características de toxicidade quando sujeito a um procedimento de extração. É um procedimento que também pode ser usado para simular a lixiviação a que um resíduo fica sujeito, quando é depositado em aterro. No presente estudo foi escolhido este procedimento por se entender que também seria adequado para simular situação dum material depositado no solo e sujeito à ação da água da chuva.

As amostras, inicialmente, são colocadas em contacto com água bidestilada, numa proporção sólido/líquido 1:16, sendo a massa utilizada cerca de 15 g. Posteriormente impõe-se um pH de 5 ±0,2 à amostra lixiviada através da adição gradual de ácido acético.

No final das extrações, é medido o pH. De seguida, a fase sólida é separada da fase líquida por filtração, de forma a ser possível a análise dos elementos químicos solúveis no lixiviado.

3.3.9. Determinação do teor de fósforo

O teor em fósforo foi determinado seguindo o procedimento descrito no protocolo 4500-P E do Standard Methods (Clescerl *et al.*, 1999). Este procedimento tem como princípio a reação em meio ácido de tartarato antimónio e potássio, molibdato de amónio e ortofosfato, dando origem a ácido fosfomolibdico, que posteriormente é reduzido pelo ácido ascórbico formando um complexo azul cinzento. Após um repouso de 10 minutos e não superior a 30 minutos, as amostras são analisadas por absorvância com recuso a um espectrofotómetro designado Campspec.

3.3.10. Determinação dos elementos Ca, Mg, Na, K , Fe e Mn

O teor de nutrientes e metais foi determinado por espectrofotometria de emissão e absorção atómica seguindo o procedimento descrito no protocolo 3111 do Standard Methods (Clescerl *et al.*, 1999). Apenas o sódio e o potássio foram determinados por emissão atómica.

De forma a facilitar a realização dos padrões foram efetuadas duas soluções intermédias de padrões combinados, uma para Na, Ca, K, e Mg e outra para Fe e Mn.

Não foi realizada a determinação dos metais pesados, uma vez que os resultados da caracterização de Ls e Cv provenientes da mesma unidade de IPP, presentes na Tabela 1 (Reis, 2013), revelam que estes se encontram abaixo dos limites máximos recomendados pela legislação.

3.3.11. Determinação do teor em azoto Kjeldhal

A determinação do teor em azoto de Kjeldhal tem por base o protocolo Foss Application Note 300. Segundo este, as amostras (1g base seca) devem ser colocadas a digerir por aquecimento (420°C) após a adição de um catalisador e ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, à solução digerida é adicionado 50 mL de água destilada e NaOH, com o

objetivo de proceder à sua destilação. Por fim, a solução destilada é recolhida numa solução de ácido bórico sendo de seguida titulado com ácido sulfúrico, determinando desta forma a quantidade de NH_3 presente.

3.3.12. Determinação do teor em azoto amoniacal

Para efetuar a determinação do teor em azoto amoniacal, às amostras húmidas (1g base seca) foi adicionado 50 mL de água destilada e NaOH, com o objetivo de proceder à sua destilação, recolhendo o amoníaco em ácido bórico sendo de seguida titulado com ácido sulfúrico e determinando desta forma a quantidade de amoníaco presente.

3.3.13. Determinação do teor em cloretos

O teor em cloretos foi determinado segundo o método argentométrico, procedimento descrito no protocolo 4500-Cl⁻ B do Standard Methods (Clescerl *et al.*, 1999). Neste procedimento os iões cloreto são determinados por titulação com solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3), na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador, precipitando o cloreto de prata.

4. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de todo o trabalho laboratorial efetuado, relativo a:

- i) exposição de grânulos de Cv e La (pré-estabilizados) às condições atmosféricas;
- ii) ensaios de compostagem e granulação;
 - caracterização da Cv e da Ls recebidas da IPP;
 - ensaios de compostagem e granulação.

4.1. Grânulos de Cv e Ls expostos às condições atmosféricas

A exposição de grânulos de cinza e lama, com tempo de cura (lenta estabilização por exposição às condições de pressão e temperatura normais) após a sua formação de cerca de 8 meses, às condições atmosféricas e conseqüentemente à água da chuva, permite simular uma lixiviação ácida (pH água chuva \approx 6). A água da chuva após atingir os grânulos é recolhida em frascos de plástico com o objetivo de posteriormente realizar a sua análise. Esta água adquire assim a designação de água percolante. Associados às amostras expostas às condições atmosféricas estão três brancos (sem amostra) que permitem obter uma referência da experiência ao longo do tempo.

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir da exposição de diferentes tipos de grânulos de lama e cinza expostos às condições atmosféricas. Destes resultados fazem parte os valores de precipitação e temperatura média diária para o período de estudo, bem como, os valores de pH, condutividade, elementos químicos dissolvidos na água percolante e avaliação da integridade física dos grânulos.

4.1.1. Precipitação, pH e condutividade

Na Tabela 10, é apresentada para cada período de tempo de amostragem a quantidade de precipitação e a intensidade de precipitação média diária.

Tabela 10: Intensidade de precipitação para cada período de amostragem.

| Intervalo de tempo (dia) | [0-30] | [30-65] | [65-107] | [107-156] |
|---|--------|---------|----------|-----------|
| Precipitação (mm) | 82,2 | 75,7 | 75,3 | 32,6 |
| Intensidade de precipitação média diária (mm/dia) | 2,74 | 2,16 | 1,79 | 0,67 |

Pela análise dos valores obtidos para cada período de amostragem pode verificar-se que a quantidade de precipitação bem como a intensidade de precipitação média diária diminuem desde o primeiro até ao último período de amostragem. Na Figura 23 são apresentados os valores de precipitação acumulada diária e temperatura média diária durante o período de estudo. Os dados foram recolhidos pela “Torre: Tempo e Clima”, torre meteorológica da Universidade de Aveiro.

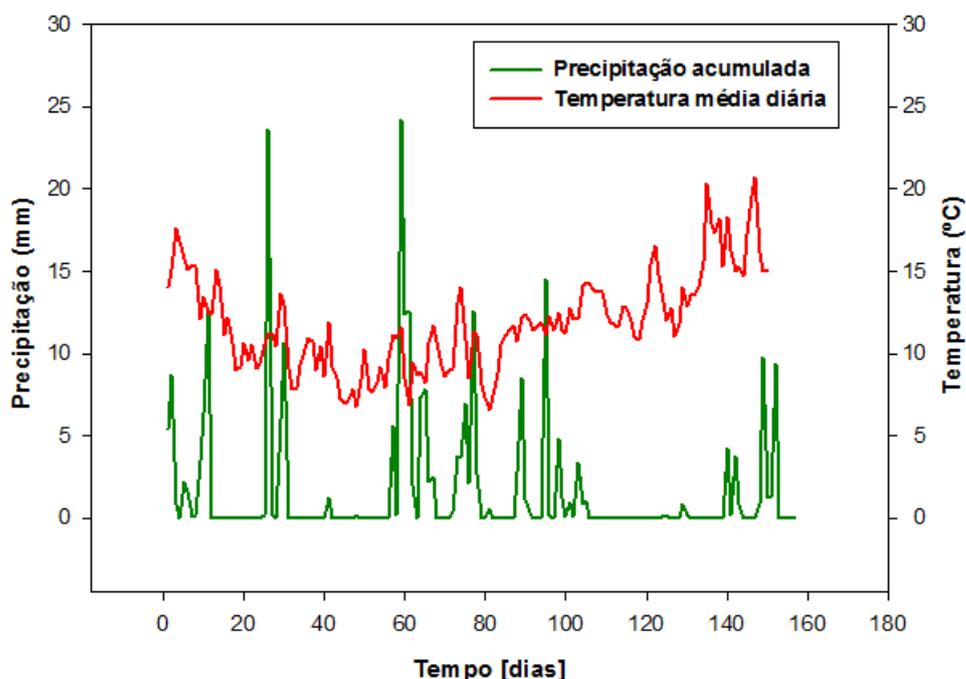


Figura 23: Evolução da precipitação e temperatura média durante o período de estudo.

Como se pode verificar na Figura 23, antes dos dias de amostragem 30, 65, 107 e 156 ocorrem valores de precipitação acumulada diária altos, pelo que permitiu a recolha da água percolante nos dias mencionados de acordo com a Tabela 11. Verifica-se ainda que ao longo do tempo a precipitação diminui e a temperatura aumenta, razão pela qual se decidiu dar por terminada a experiência ao fim de 156 dias de exposição.

Através da análise da Tabela 11, para a primeira, terceira e quarta amostragem pode verificar-se que vários volumes de água percolante recolhidos foram inferiores a 500 mL. Este procedimento foi necessário pois, devido à baixa precipitação ocorrida entre amostragens poderia ocorrer alteração das amostras. Pelo contrário, na segunda amostragem todos os valores são superiores a 500 mL pois, nos dias anteriores a precipitação verificada foi elevada.

Tabela 11: Volume de água percolante recolhida ao longo das datas de amostragem para os diferentes tipos de grânulos.

| Tipologia de grânulo | Volume recolhido [mL] | | | |
|---|-----------------------|---------|----------|----------|
| | 30 dias | 65 dias | 107 dias | 156 dias |
| C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃ | 165 | 660 | 375 | 150 |
| C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆ | 440 | 665 | 450 | 175 |
| C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀ | 480 | 745 | 560 | 225 |
| C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ | 260 | 530 | 425 | 82 |
| C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ | 280 | 560 | 450 | 115 |
| C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃ | 300 | 590 | 350 | 170 |

Verifica-se ainda que nas últimas duas amostragens, com a diminuição da intensidade da precipitação, são recolhidos sucessivamente menores volumes de água percolante.

Na Figura 24, são representados os valores de pH obtidos através da análise efetuada à água percolante das sucessivas amostragens, para cada tipo de grânulos de Ls e Cv expostos às condições atmosféricas.

Os resultados obtidos mostram que em geral ocorre um ligeiro decréscimo com posterior aumento do pH para todas as amostras de água percolante ao longo dos períodos de recolha. O ligeiro aumento verificado nas duas últimas amostragens poderá ser devido à diminuição da quantidade de água percolante disponível, resultado da diminuição da intensidade de precipitação.

Relativamente ao pH das amostras de água percolante, estas apresentam caráter alcalino variando entre 7,3 e 8,2. Este facto pode ser explicado pelo caráter altamente alcalino das cinzas, conferindo elevados valores de pH à água percolante. Como

consequência deste facto as amostras com maior teor em cinza C90_L10_H33 e C70_L30_H46 são as que apresentam em média valores de pH mais elevados.

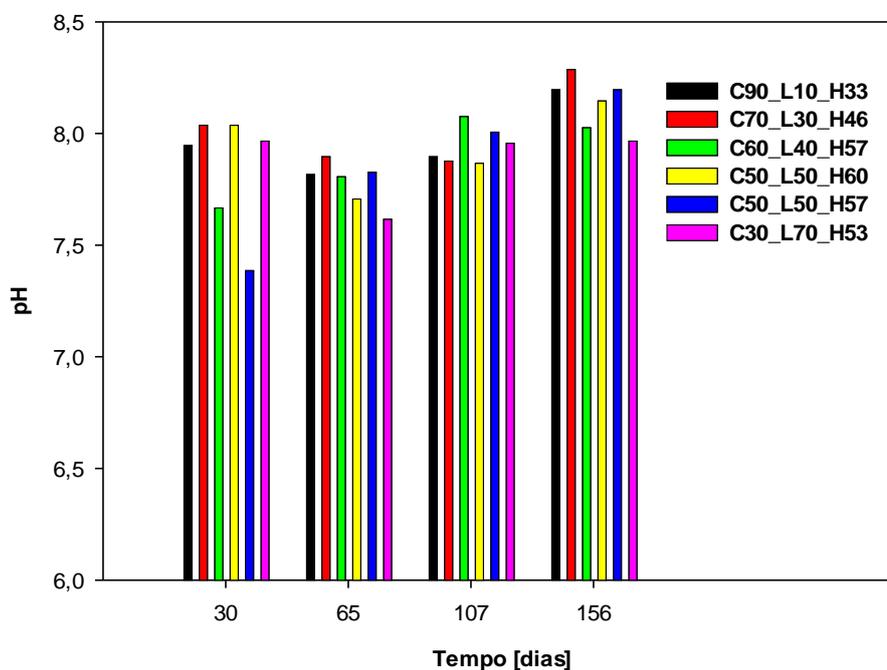


Figura 24: Valores de pH da água percolante recolhida nas diferentes amostragens, tendo em conta os vários tipos de grânulos de cinza e lama.

A Figura 25 representa os valores de condutividade de cada amostra de água percolante recolhida ao longo dos diferentes períodos de amostragem.

A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 25, verifica-se que para todos os tipos de grânulos, as amostras de água percolante da primeira recolha são as que apresentam maior condutividade, verificando-se uma tendência de diminuição ao longo do tempo. Esta, pode ser explicada pela diminuição de deslocamento de elementos solúveis para a água percolante ao longo da exposição. Verifica-se ainda que os tipos de grânulos com maior quantidade de cinza, C90_L10_H33, C70_L30_H46 e C60_L40_H57 são os que apresentam, em média, maior condutividade ao longo do tempo de amostragem. A condutividade da água percolante varia entre 1056 e 410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ que, quando comparados com a condutividade da água da chuva ($\approx 90 \mu\text{S}/\text{cm}$) verifica-se que são valores superiores o que sugere maior quantidade de elementos dissolvidos.

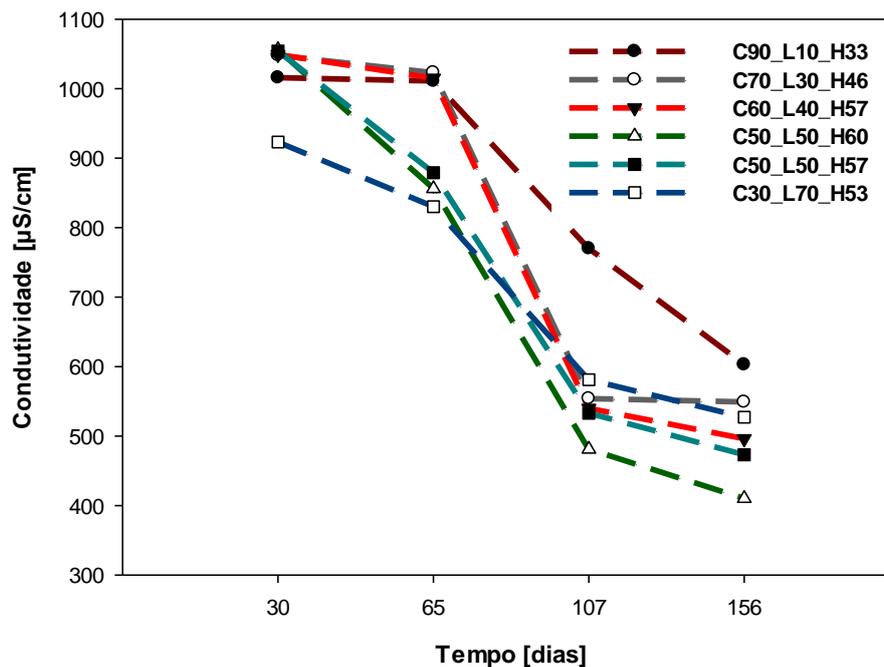


Figura 25: Valores de condutividade da água percolante recolhida a partir dos diferentes tipos de grânulos de cinza e lama.

4.1.2. Frações mobilizáveis nas amostras

Como referido anteriormente, quando os grânulos de cinza e lama são expostos às condições atmosféricas entram em contacto com a água da chuva. Esta, atua como um agente lixiviante mobilizando os constituintes presentes nas amostras. Através da realização de análises à água percolante das diferentes amostragens e efetuando um balanço mássico, no final da experiência, ou seja ao fim de 156 dias é possível determinar os seguintes parâmetros para cada tipologia de grânulos:

- Fração de grânulos que ficou intacta com um diâmetro médio maior do que 4 mm;
- Fração de grânulos que ficou intacta com um diâmetro médio menor do que 4 mm;
- Fração total de sólidos mobilizados;
- Fração de sólidos não solubilizados e retidos numa malha com diâmetro médio de 0,6 mm;
- Fração de sólidos não solubilizados com diâmetro médio menor do que 0,6 mm;

- Fração de elementos solubilizados contabilizados (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, P e Cl⁻);
- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.

É importante salientar que os parâmetros acima referidos são influenciados pelas condições atmosféricas presentes, isto é, incidência e intensidade de precipitação, variação e velocidade do vento, que poderão ser diferentes entre as amostras.

A Figura 26 ilustra a forma como a massa inicial de grânulos se distribui pelas diferentes frações (acima referidas) no final da experiência.

Pela análise da Figura 26, verifica-se que em todas as amostras grande parte dos grânulos iniciais ficou intacta. Os grânulos de cinza e lama constituídos maioritariamente por cinza designados por C90_L10_H33 e C70_L30_H46 são os grânulos com maior fração de sólidos mobilizados, 38 e 30% respetivamente e maior fração de grânulos <4 mm, 19 e 22% respetivamente. Analisando a Figura 27, estes grânulos são os que apresentam menor resistência à compressão, ou seja são menos duros e por sua vez apresentam maior facilidade em se desagregar pela ação da água da chuva. Como tal, são ainda as que apresentam a maior fração de sólidos não solubilizados > 0,6 mm e < 0,6 mm. Por sua vez os grânulos da amostra C50_L50_H60 foram os únicos que se mantiveram fisicamente íntegros entre o início e o fim da experiência, não apresentando grânulos com diâmetro inferior a 4 mm.

Quanto à fração de sólidos não solubilizados < 0,6 mm verifica-se que em todas as amostras estes não ultrapassam 2%. A fração de elementos solubilizados contabilizados foi idêntica para todas as amostras variando entre 1 e 2%, sendo maior nos grânulos C90_L10_H33 e C70_L30_H46. A fração de elementos solubilizada não contabilizada foi maior nos grânulos C70_L30_H46 e C50_L50_H57 (10%) e menor nos grânulos C50_L50_H60 (5%). A fração elevada de elementos solúveis não contabilizados pode ser explicada pela presença de elementos maioritários que não foram analisados tais como Al, Si e Ti.

Apesar dos grânulos com mais cinza (C90_L10_H33 e C70_L30_H46) terem sofrido um maior grau de desintegração física, isso não fez com que a fração de elementos solubilizados na água da chuva fosse discrepante, da dos restantes grânulos.

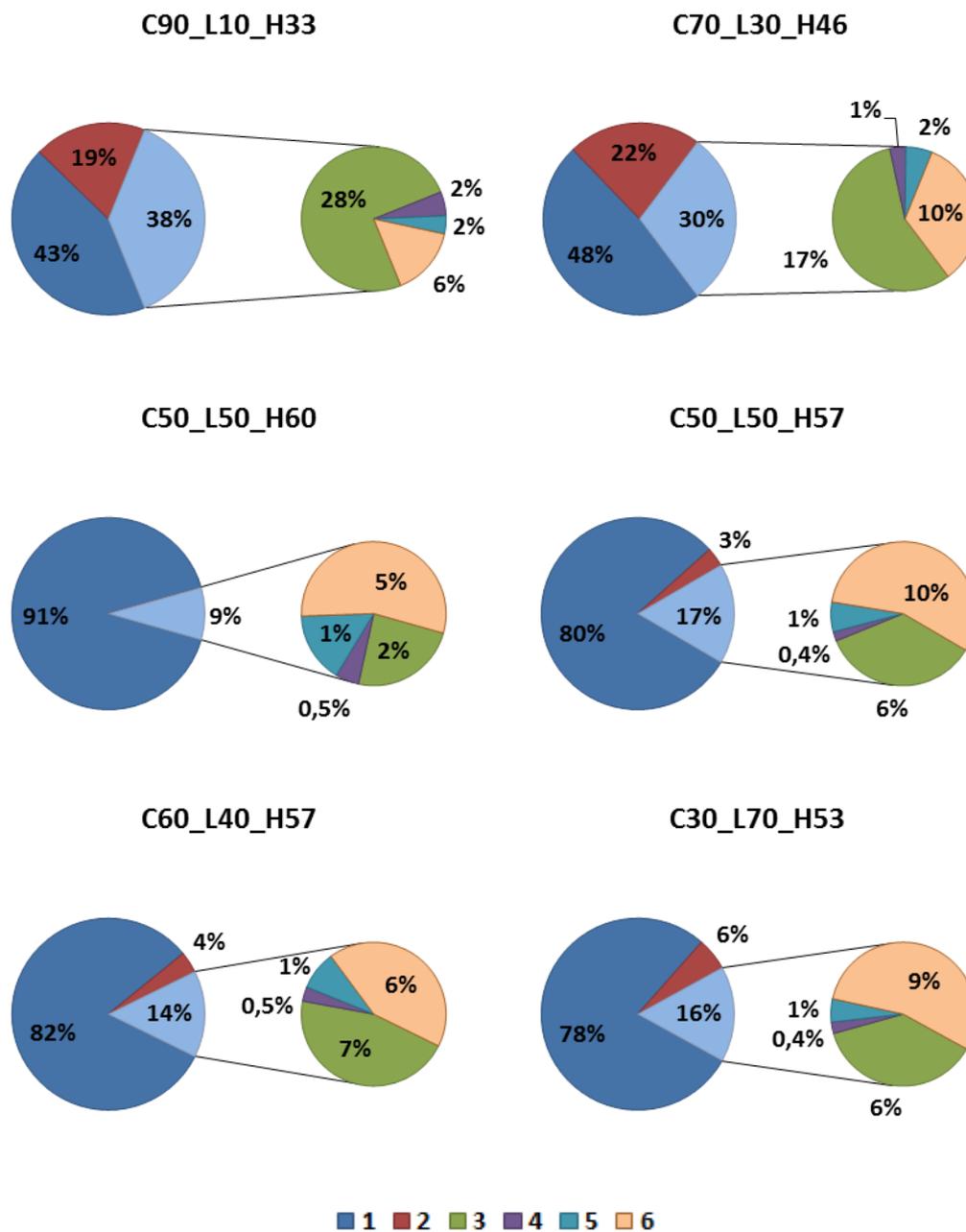


Figura 26: Frações mobilizáveis nas amostras. 1- Fração de grânulos > 4mm; 2- Fração de grânulos < 4 mm; 3- Fração de sólidos não solubilizados > 0.6 mm; 4- Fração de sólidos não solubilizados < 0.6 mm; 5- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 6- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.

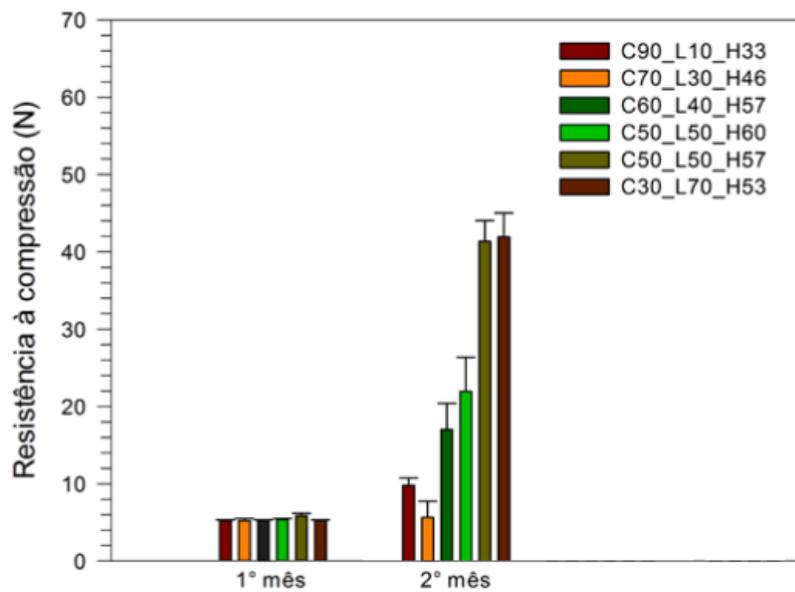


Figura 27: Dureza nos grânulos de mistura cinza/lama (Adaptado de: Pereira, 2014).

Na Figura 28, para os grânulos do tipo C60_L40_H57 é apresentado o seu aspeto no final da experiência e aspeto da respetiva fração de sólidos não solubilizados e retidos numa malha com diâmetro médio de 0,6 mm.



Figura 28: Aspeto dos grânulos do tipo C60_L40_H57 no final da experiência (1) e o aspeto da respetiva fração de sólidos não solubilizados e retidos numa malha com diâmetro médio de 0,6 mm do mesmo tipo (2).

4.1.3. Elementos químicos solúveis presentes na água percolante

Após a recolha da água percolante nos respetivos dias (ver Tabela 11), procedeu-se à análise e quantificação de elementos químicos solúveis. Os elementos analisados foram o Ca, Mg, Na, K, Mn, Fe, P e o ião Cl^- , apresentando-se os resultados obtidos na Figura 29. Todos os valores apresentados na Figura 29 são o resultado da média de três réplicas. A precisão dos resultados foi avaliada pelo coeficiente de variação que, globalmente se registou na gama 1% - 8%.

Verifica-se que todos os elementos apresentam maior concentração na primeira recolha, apresentando uma diminuição ao longo do tempo. Relativamente ao Ca verifica-se que as amostras com maior concentração provêm dos grânulos que possuem maior teor em cinzas isto é, C90_L10_H33 (2418 mg/kg amostra, bs) e C70_L30_H46 (2938 mg/kg amostra, bs). Nas três primeiras amostragens pode verificar-se que a abundância em Ca diminui ligeiramente, verificando-se apenas na última amostragem uma diminuição abrupta.

Quanto à concentração em Mg na água percolante na primeira recolha, verifica-se que todas as amostras apresentam valores próximos (entre 332 e 514 mg/kg amostra, bs), verificando-se ainda que estas concentrações diminuem de forma gradual ao longo do tempo. Valores referentes ao Na mostram que a maior concentração deste elemento para todas as amostras é observada na primeira recolha, na amostra C70_L30_H46 (2535 mg/kg amostra, bs) e, tal como no Mg, estas concentrações diminuem de forma gradual ao longo do tempo.

Em todas as amostras os elementos com maior concentração foram o K e o ião Cl^- . No que diz respeito à concentração de Cl^- , a amostra com maior abundância na primeira recolha foi a C30_L70_H53 (8484 mg/kg amostra, bs) seguida da amostra C50_L50-H60 (4596 mg/kg amostra, bs).

Quanto ao K, verifica-se que em todas as amostras este é o elemento em maior abundância exceto na amostra C30_L70_H53 (2817 mg/kg amostra, bs). A maior concentração de K foi verificada na primeira recolha na amostra C70_L30_H46 (8774 mg/kg amostra, bs). As concentrações de Cl^- e K diminuem de forma abrupta ao longo das recolhas de água percolante efetuadas. Este facto pode ser explicado pela elevada solubilidade destes elementos quando estão em contacto com a água da chuva.

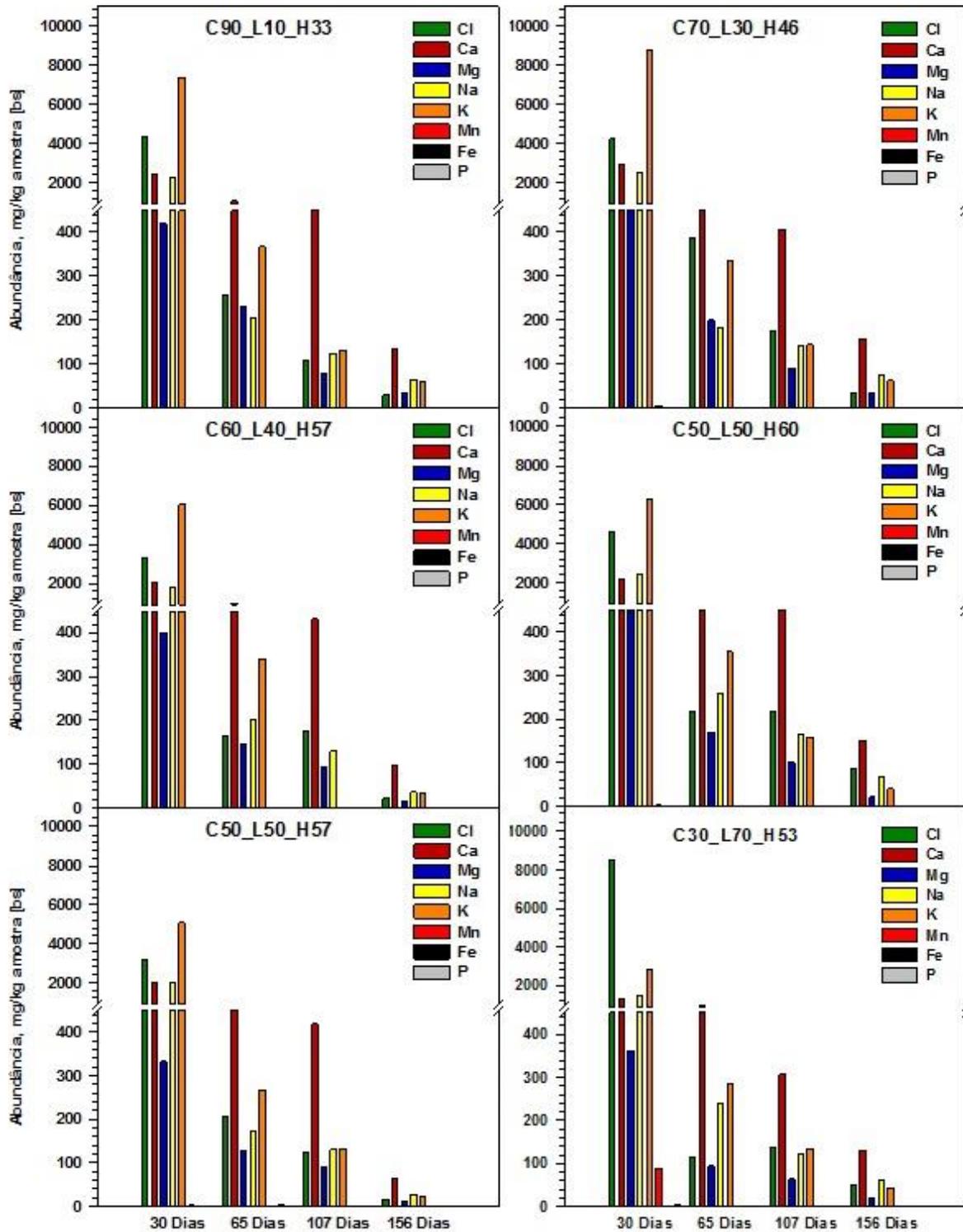


Figura 29: Fração mássica lixiviada dos elementos por unidade de massa de grânulos em base seca nos diferentes tipos de grânulos de cinza e lama.

O Mn e o P apresentam concentrações vestigiais em todas as amostras e em todas as recolhas. Quanto ao Mn, a maior concentração deste elemento pertence à amostra

C70_L30_H46 (4,71 mg/kg amostra, bs), na primeira recolha. Relativamente ao P, a maior concentração verifica-se na terceira recolha na amostra C50_L50_H60 (1,55 mg/kg amostra, bs).

Em todas as amostras de grânulos, a concentração de Fe encontra-se abaixo do limite de deteção (LD Fe = 17 mg/kg amostra, bs).

A Figura 43B, presente no Anexo B, apresenta os resultados de uma análise de elementos químicos solúveis presentes na água percolante, de grânulos compostos exclusivamente por cinza proveniente da IPP obtidos por Pereira (2014).

Comparando Figura 29 e a Figura 43B, observa-se que os únicos elementos que apresentam variação substancial são o K e o Ca, no entanto, pode verificar-se que independentemente da adição de lamas nos grânulos, não se verifica uma variação significativa na quantidade de nutrientes.

4.1.4. Elementos químicos solúveis dos grânulos – lixiviação ácida

Após a experiência da exposição dos grânulos à água da chuva, estes foram sujeitos a uma lixiviação ácida (pH=5), no sentido de contabilizar a abundância de elementos que não sofreram mobilização às condições atmosféricas.

Da Figura 30 até à Figura 35, apresenta-se a concentração dos elementos químicos solúveis obtidos através das lixiviações ácidas dos grânulos, bem como da Cv e Ls que os formaram. Parte dos resultados presentes nestas figuras, reportam-se ao estudo efetuado por Pereira (2014), e são aqui repescados para servirem de comparação com os resultados provenientes da lixiviação ácida (pH=5) após a exposição às condições atmosféricas (14º mês). Os valores apresentados para a lixiviação ácida ao 14º mês em todas figuras são o resultado da média de três réplicas. A precisão dos resultados foi avaliada pelo coeficiente de variação que, globalmente se registou na gama 1% - 6%, exceto para o elemento Ca em que foi necessário efetuar diluições elevadas.

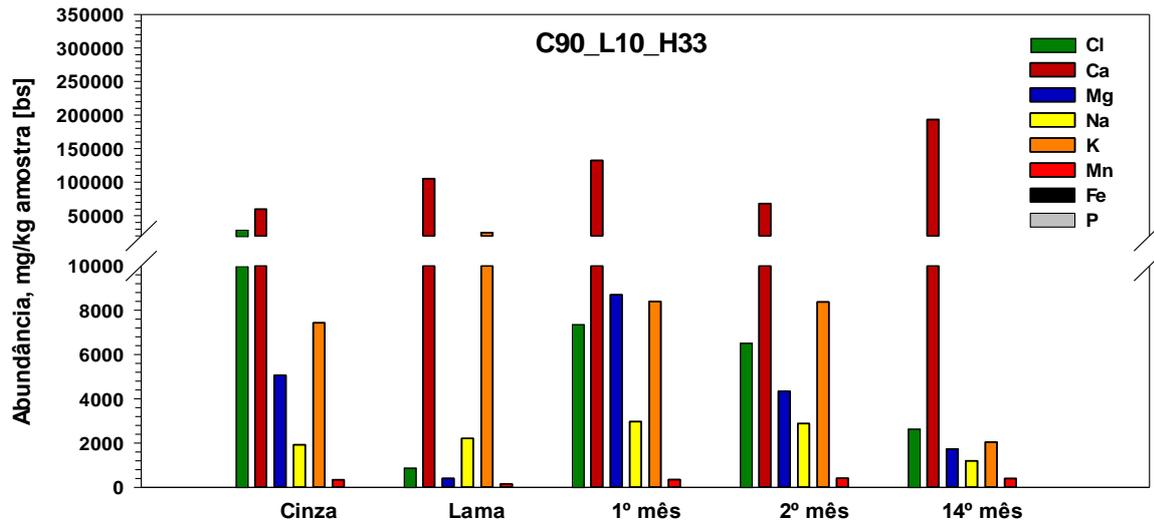


Figura 30: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C90_L10_H33 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014).

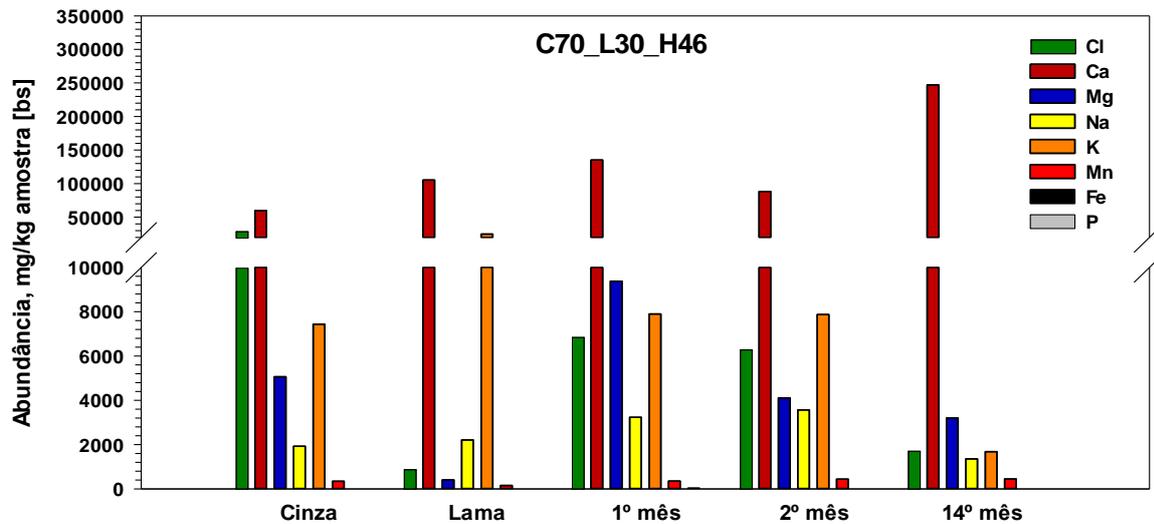


Figura 31: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C70_L30_H46 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014).

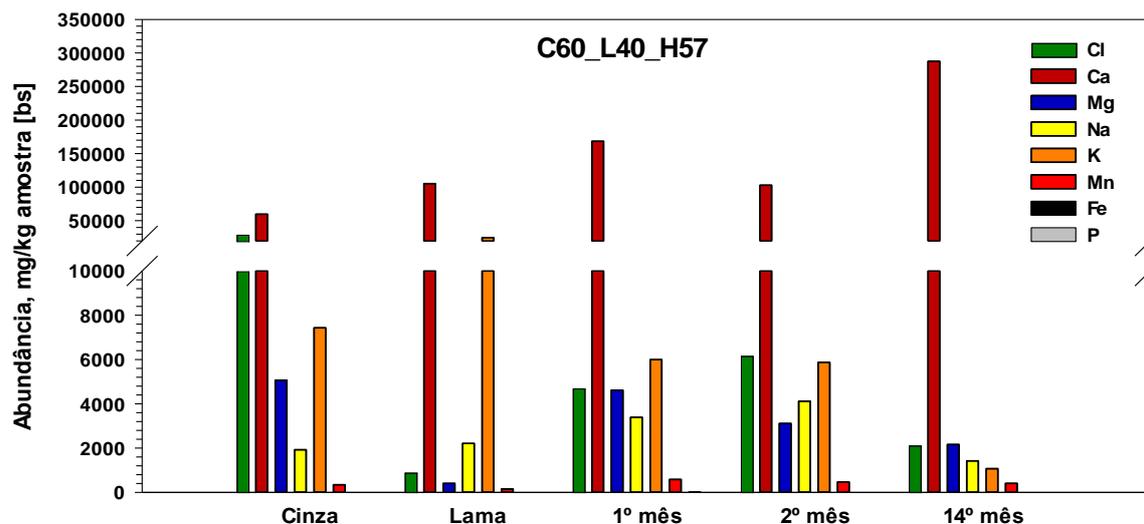


Figura 32: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C60_L40_H57 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014).

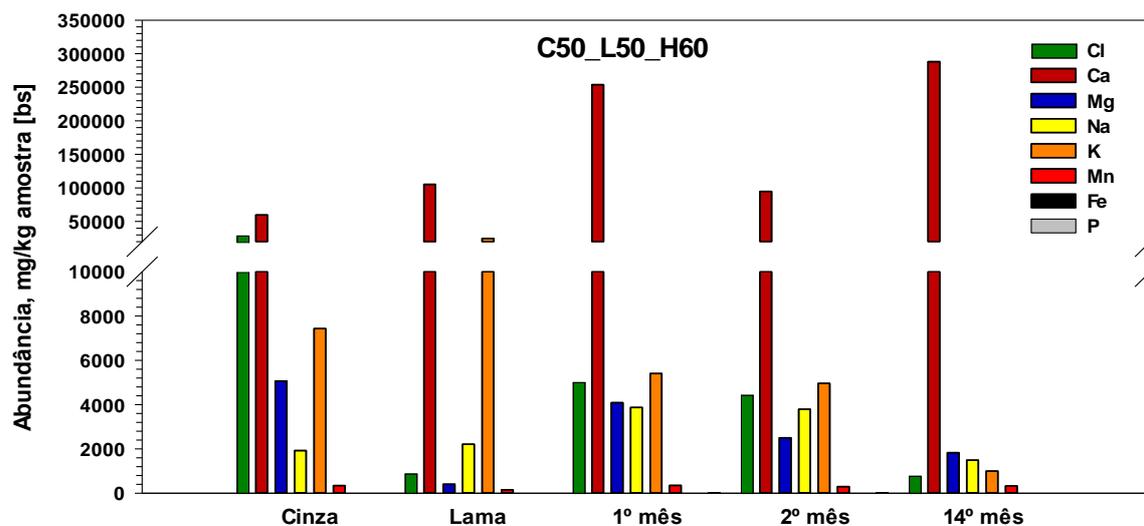


Figura 33: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C50_L50_H60 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014).

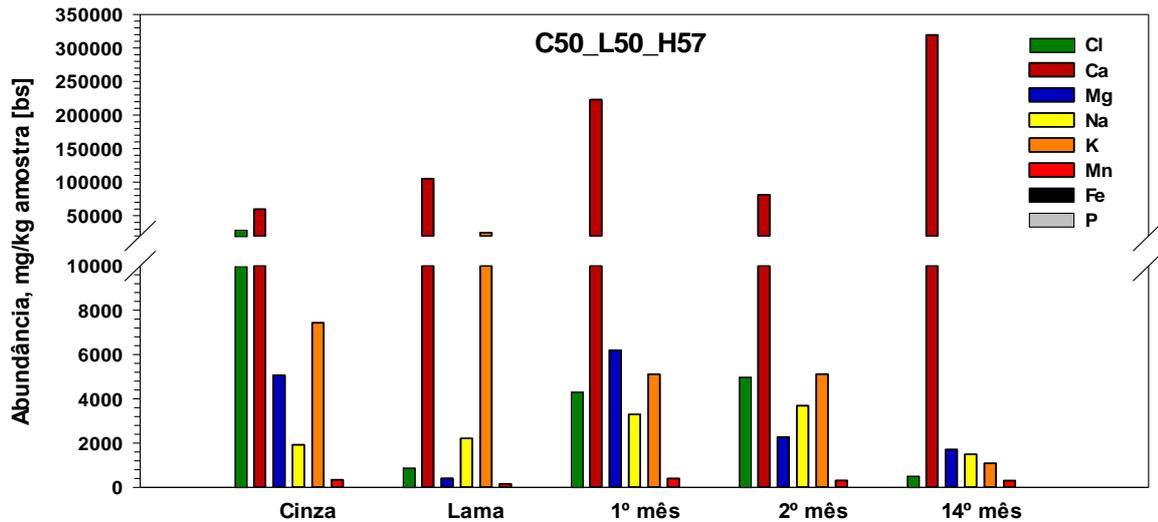


Figura 34: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C50_L50_H57 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014)).

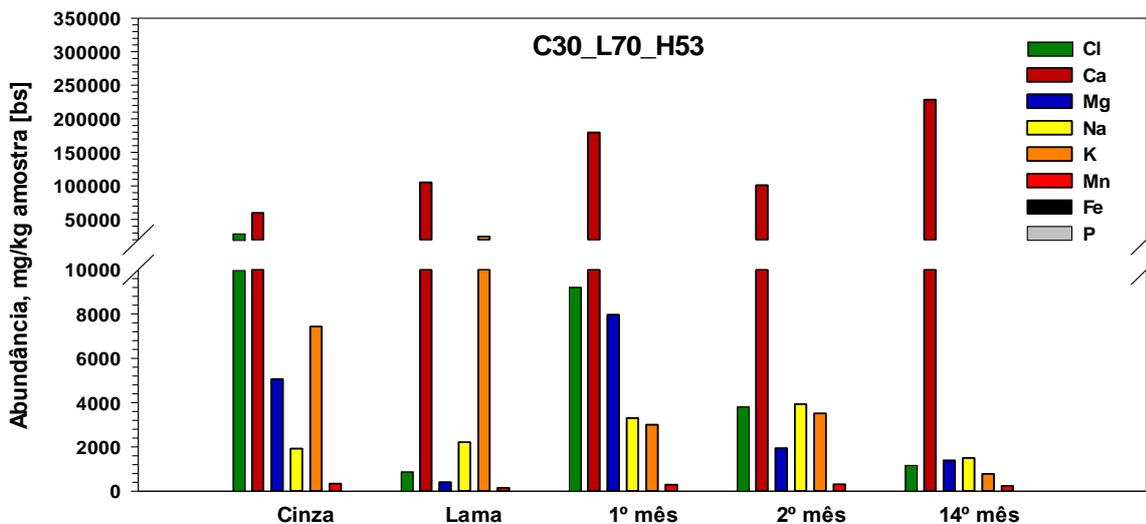


Figura 35: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulos seco do tipo C30_L70_H53 (resultados de cinza, lama, 1º e 2º mês (Adaptado de: Pereira, 2014)).

Através da observação das Figuras 30 até 35, para a análise dos elementos químicos solúveis na lama e na cinza, verifica-se que o elemento em maior concentração é o Ca (59745 mg/kg cinza, bs e 105356 mg/kg lama, bs, respetivamente). Da mesma forma, para todos os tipos de grânulos independentemente do mês de análise, o elemento em maior concentração é o Ca. No que diz respeito às cinzas, estas apresentam também altas concentrações de Cl- e K (29601 mg/kg cinza, bs e 7424 mg/kg cinza, bs,

respetivamente). Quanto à lama, além do Ca o elemento em maior abundância é o K (24912 mg/kg lama, bs).

A lixiviação ácida efetuada aos grânulos permite observar que, as concentrações de Ca diminuem do primeiro para o segundo mês de análise em todos os tipos de grânulos. A maior concentração de Ca no primeiro mês é observada nos grânulos do tipo C50_L50_H60 (253819 mg/kg amostra, bs) e C50_L50_H57 (222952 mg/kg amostra, bs). Por sua vez, no segundo mês a maior concentração de Ca é observada nos grânulos do tipo C60_L40_H57 (102889 mg/kg amostra, bs) e a menor concentração em C90_L10_H33 (68115 mg/kg amostra, bs). Quanto à lixiviação efetuada ao 14º mês após formação dos grânulos, a análise dos elementos químicos solúveis mostra que a concentração de Ca aumentou consideravelmente para todos os tipos de grânulos. Nesta lixiviação, a amostra com maior concentração de Ca foi a C50_L50_H57, seguida da C50_L50_H60 e C60_L40_H57.

Quanto aos restantes elementos químicos solúveis contabilizados, verifica-se que as concentrações de Cl, Mg, Na e K apresentam uma tendência de diminuição ao longo dos meses para todos os tipos de grânulos. No entanto, é de verificar que ao longo do tempo, para os grânulos com maior teor em cinza, C90_L10_H33 e C70_L30_H46, apresentam maiores concentrações destes elementos do que os tipos de grânulos com menor teor em cinza.

Relativamente ao K e ao Na, verifica-se que para todos os tipos de grânulos, para o 1º e 2º mês a sua concentração encontra-se praticamente constante, enquanto que no 14º mês estas concentrações apresentam uma diminuição significativa. Este facto sugere que estes elementos foram solubilizados ao longo da exposição dos grânulos às condições atmosféricas.

Observando as concentrações de Mn, para todos os tipos de grânulos, verifica-se que a sua concentração em média mantém-se constante ao longo do tempo.

O elemento P, é o elemento que apresenta menor concentração em todos os tipos de grânulos ao longo do tempo, estando abaixo do limite de deteção para diversas amostras (LD P = 3 mg/kg amostra, bs).

Em todas as amostras de grânulos, para o 14º mês a concentração de Fe encontra-se abaixo do limite de deteção (LD Fe = 17 mg/kg amostra, bs).

Observando a Figura 29, pode verificar-se que a concentração dos elementos obtidos através da água percolante é inferior aos da lixiviação ácida.

4.2. Ensaio de compostagem e granulação

Conforme referido na metodologia, na fase da compostagem realizaram-se ensaios com diferentes razões de cinza e lama. A monitorização destes, tem como principal objetivo verificar a ocorrência ou não da degradação da matéria orgânica e consequente libertação de CO₂. No entanto, de forma a efetuar um estudo mais pormenorizado do processo, realizou-se a monitorização de variáveis como, a temperatura, caudal de arejamento e de exaustão, o teor em CO₂, e ainda, a determinação dos parâmetros que nos permitem caracterizar de uma forma pormenorizada o substrato orgânico no início e ao longo do processo de compostagem, mas também o “composto final”, como, o teor de sólidos voláteis, o teor em azoto Kjeldahl e amoniacal, o teor de carbonatos e o pH.

Como referido, esta monitorização tem como objetivo quantificar o grau de degradação e de estabilização das lamas e das cinzas avaliando as modificações ocorridas no substrato ao longo de todo o processo, sendo possível posteriormente efetuar uma comparação entre os diversos ensaios.

4.2.1. Caracterização inicial da Cv e da Ls da IPP

A caracterização inicial dos resíduos em estudo consistiu na análise do teor de humidade, teor de sólidos voláteis, pH, concentração de azoto de Kjeldahl e azoto amoniacal e teor em carbonatos.

Na Tabela 12 são apresentados os dados referentes à caracterização efetuada.

Tabela 12: Teor de humidade, voláteis, pH, N-N_{KJ}, N-NH₃ e teor em carbonatos das Ls e das Cv.

| Amostra | Teor de humidade [%] | Teor de sólidos voláteis [%] | pH | N-N _{KJ} [mg/kg, bs] | N-NH ₃ [mg/kg, bs] | Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g sólido bs] |
|---------|----------------------|------------------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Ls | 72,15 | 33,87 | 7,28 | 4968 | 759 | 0,3310 |
| Cv | 0,25 | 1,64 | 12,43 | 76 | - | 0,0789 |

Pela análise da Tabela 12, verifica-se que o teor de humidade das Ls (prensadas) é muito superior ao das Cv provenientes da queima de biomassa. No que diz respeito ao teor de sólidos voláteis, as Ls apresentam um valor superior às Cv, visto que estas já sofreram combustão ocorrendo a volatilização da matéria orgânica. É importante notar que o teor em sólidos voláteis das Ls provenientes da IPP (33.87%, bs) é bastante inferior quando comparado com outras lamas, com a mesma origem ($\approx 60\%$, bs), este facto pode ser explicado por uma alteração no processo de fabrico, em que as Ls são misturadas com uma corrente rica em carbonato de cálcio, sendo esta uma das causas para a elevada concentração de carbonatos na lama, comparativamente com a cinza.

As cinzas apresentam um pH alcalino enquanto que as lamas apresentam carácter neutro. Pela observação da tabela é ainda possível verificar que a concentração de azoto nas Cv é muito inferior ao das Ls, visto que este elemento volatiliza durante a combustão. A concentração de azoto presente nas lamas está dependente do tipo de tratamento que lhe é conferido, sendo de notar que neste caso, 15% do azoto Kjeldahl se encontra na forma amoniacal.

Na Figura 36, é apresentada a concentração dos elementos químicos solúveis através da lixiviação ácida da Ls e da Cv, usadas nos ensaios de compostagem e granulação.

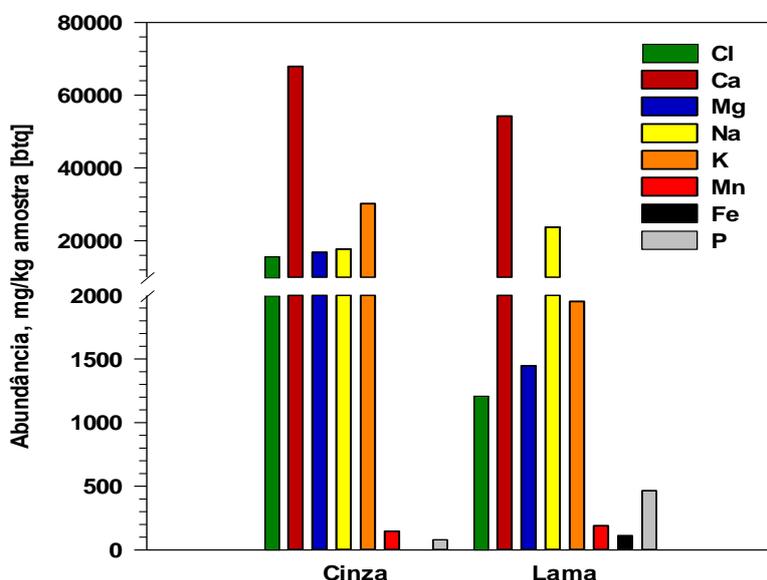


Figura 36: Fração mássica lixiviada da Cv e da Ls inicial.

Através da análise da Figura 36, pode verificar-se que o elemento em maior concentração tanto nas cinzas como nas lamas é o Ca (67916 mg/kg cinza, bs e 54254

mg/kg lama, bs, respetivamente). Verifica-se que a concentração de Cl, Mg e Na não apresenta grande diferença, sendo os valores de Cl e Mg na cinza, superiores aos da lama. As cinzas apresentam ainda grandes quantidades de K (30198 mg/kg cinza, bs), enquanto que as lamas apresentam maior concentração de Na (23731 mg/kg lama, bs).

Relativamente ao elemento químico Mn este apresenta concentrações semelhantes tanto na lama como na cinza.

Quanto ao Fe, nas cinzas este elemento encontra-se abaixo do limite de detenção (LD =17 mg/kg amostra, bs) e nas lamas apresenta uma baixa concentração (112 mg/kg lama, bs).

Analisando as concentrações em fósforo verifica-se que tanto as cinzas como as lamas apresentam baixas concentrações deste elemento (78 mg/kg cinza, bs e 464 mg/kg lama, bs, respetivamente), contudo, ele é mais abundante na lama.

Excluindo o facto do Ca e o Na serem abundantes nos dois materiais, constata-se que a Cv e Ls são complementares em parte das suas características.

4.2.2. Monitorização dos ensaios de compostagem

Como referido na metodologia apresentada no ponto 3.2, com recurso a um analisador de CO₂ e a sondas de temperatura inseridas nos reatores, foi possível determinar o volume de CO₂ libertado ao longo do processo de compostagem e a temperatura média verificada ao longo do mesmo.

As Figuras 37 e 38 expõem as representações gráficas da temperatura média e do teor de CO₂ presente no gás de exaustão para os diferentes ensaios realizados na 1ª e 2ª fase da compostagem, respetivamente.

Os quatro ensaios de compostagem da 1ª fase foram operados com os reatores em modo isotérmico, na gama termófila, sendo o valor médio de temperaturas registadas, 50°C.

O caudal de arejamento fornecido aos reatores variou na gama 500-200 cm³/min, impondo-se patamares sucessivamente menores de acordo com a cinética microbiológica e por forma a garantir que o teor de CO₂ não ultrapasse 9% (v/v).

No ensaio M_1, o teor de CO₂ apresentou um valor inicial de 1,73% (v/v), aumentando gradualmente ao longo de oito horas até aos 9,63% (v/v) apresentando neste ponto o

pico máximo de CO₂ presente no gás de exaustão. Durante este aumento, ocorre a assimilação das formas solubilizadas, dando origem a um intenso fenómeno de metabolismo e crescimento biológico com a formação de CO₂ e H₂O e libertação de calor, razão pela qual, aquando da ocorrência do pico máximo de CO₂ existe também um pico de temperatura. Deste ponto, até ao final do ensaio, verifica-se uma diminuição gradual do teor de CO₂, até ao ponto em que se atinge valores próximos de zero, ou seja, até ao ponto em que se verifica a diminuição da intensidade da reação até à eventual exaustão da matéria de fácil degradação.

É necessário verificar que no ensaio M_1, tal como acontece em todos os restantes ensaios, ocorrem períodos de abertura dos reatores para amostragens da fase sólida e paragens nas leituras de dados devido a fins de semana. Por estes motivos, é que se encontram falhas no registo de dados e diminuições repentinas de temperatura dos reatores.

Ao contrário do que se verifica no ensaio M_1, no ensaio M_2, o teor de CO₂ apresenta um valor inicial próximo de 0% (v/v). Apenas decorridas 17 horas desde o início da compostagem, começa a ocorrer a degradação da matéria orgânica presente. Este facto indica que o período de adaptação dos microrganismos ao meio, ocorreu mais lentamente do que no ensaio M_1. A partir deste momento, o teor em CO₂ aumentou gradualmente atingindo um pico a 4,3% (v/v). De seguida ocorre a diminuição gradual da intensidade da reação, o que tal como no ensaio M_1 significa a degradação completa da matéria orgânica de fácil degradação.

Pela análise das réplicas M_3 e M_3*, verifica-se que inicialmente estas apresentam um período de adaptação dos microrganismos ao meio. Após este período, ambos os ensaios apresentam um aumento do teor de CO₂ apresentando picos de 4,3% e 3,92% (v/v) respetivamente. Nestes, tal como nos ensaios M_1 e M_2 aquando do pico máximo de CO₂ verifica-se um aumento na temperatura, por razões já acima explicadas. De seguida, em ambos os ensaios ocorre o decréscimo gradual do teor de CO₂, até à exaustão da degradação da matéria orgânica. De forma análoga à 1ª fase, os ensaios da 2ª fase, M_4 e M_5, decorreram de forma isotérmica a uma temperatura média de 50°C. Os ensaios M_6 e M_7 decorreram de forma isotérmica a uma temperatura média de 30°C por razões já especificadas anteriormente (ver Figura 22). O caudal de arejamento utilizado nesta fase foi ajustado em patamares decrescentes na gama 200-50 cm³/min, valor bastante inferior ao da 1ª fase visto que a massa de matéria orgânica disponível para degradação foi inferior

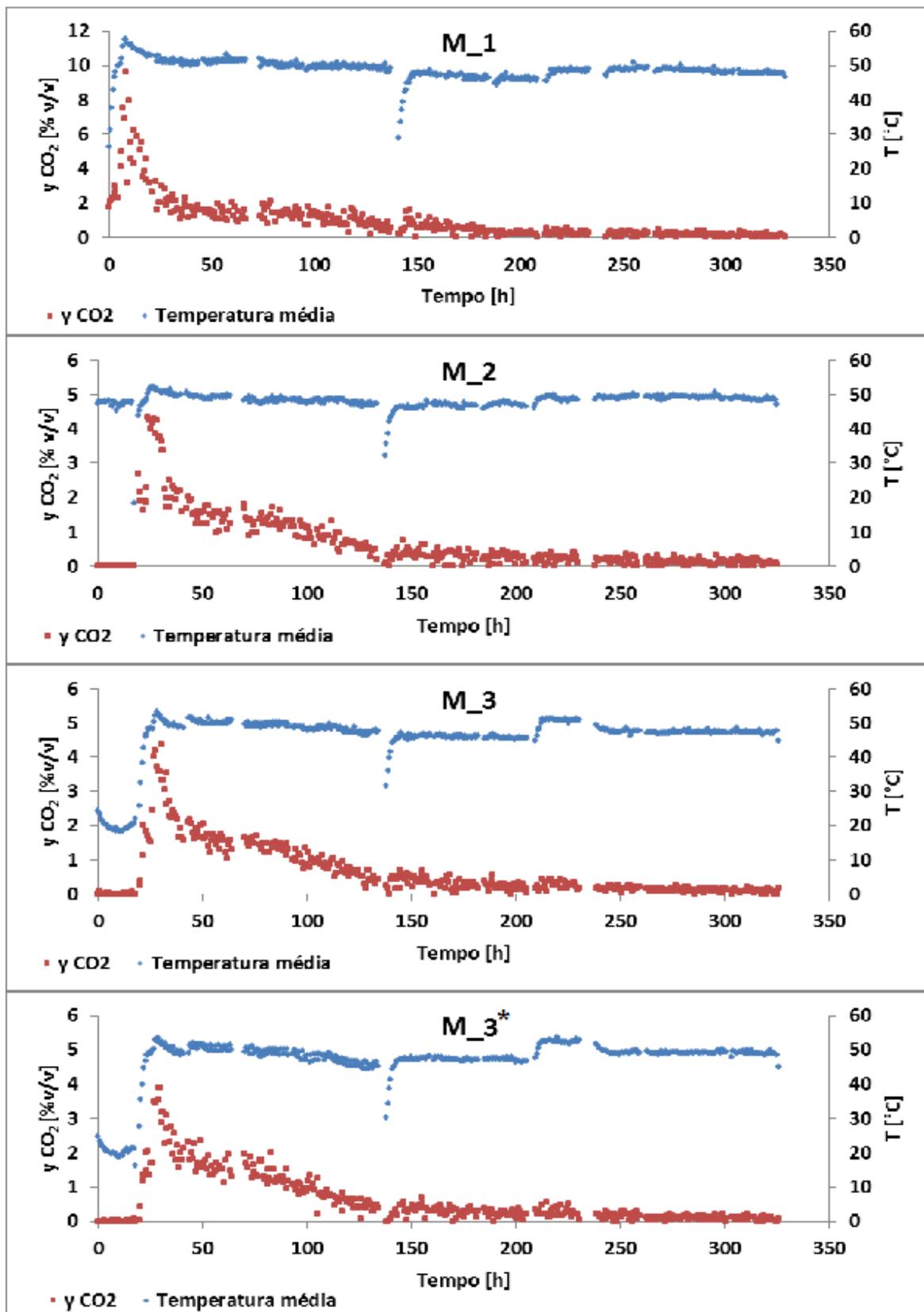


Figura 37: Variação da temperatura média e do teor em CO₂ no gás de exaustão ao longo do tempo nos ensaios da 1ª fase (a abundância de CO₂ é referida a um caudal de arejamento de 500 cm³/min).

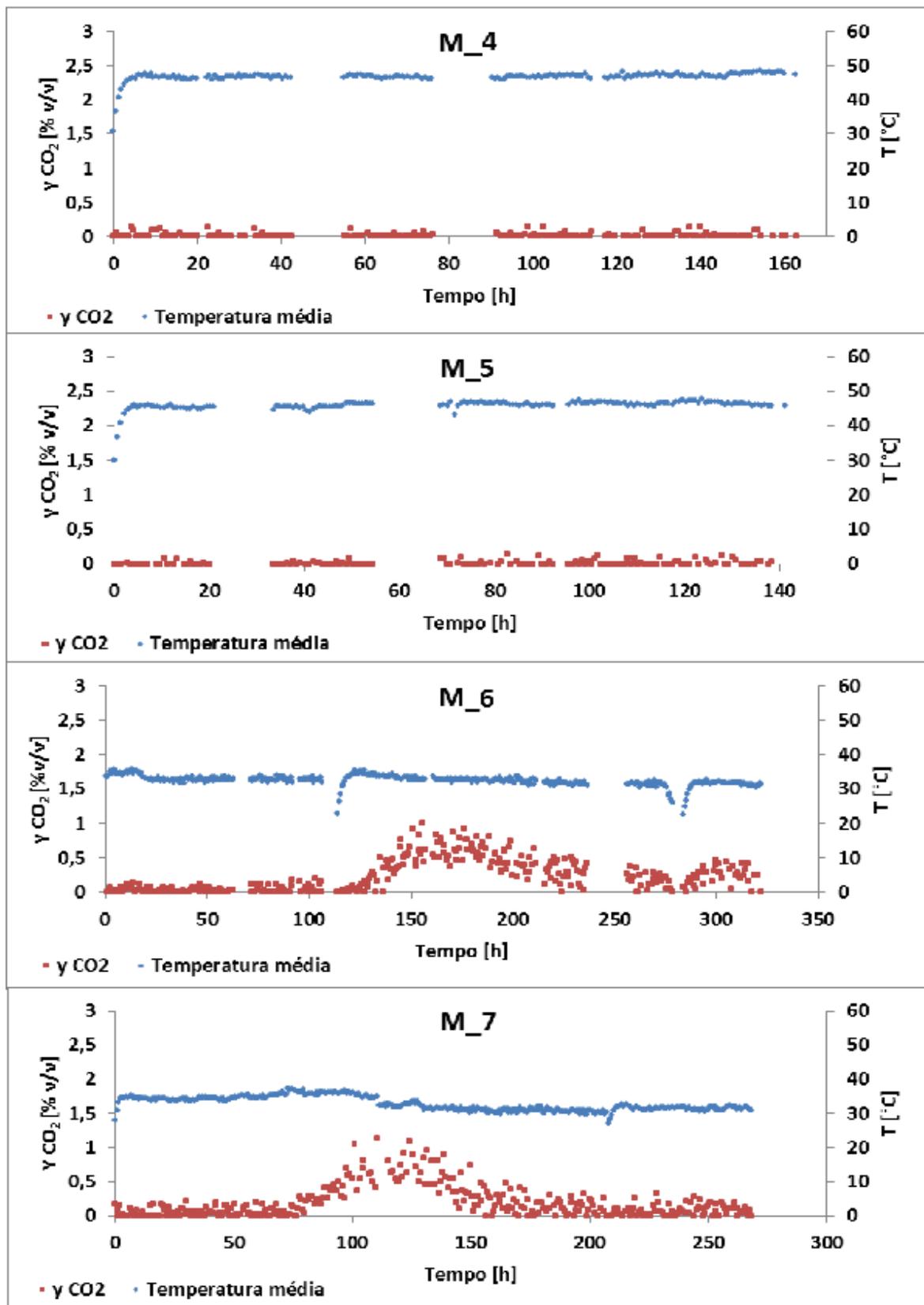


Figura 38: Variação da temperatura média e do teor em CO₂ no gás de exaustão ao longo do tempo nos ensaios da 2ª fase (A abundância de CO₂ é referida a um caudal de arejamento de 100 cm³/min).

Observando os resultados obtidos dos ensaios M_4 e M_5 na Figura 38, verifica-se que quase não ocorreu degradação da matéria orgânica presente. Este facto pode ser explicado pelo elevado pH dos substratos; 11,85 e 11,89 respetivamente, uma vez que os microrganismos que atuam na compostagem têm uma faixa ótima de desenvolvimento de pH entre 5,5 a 8,0, houve clara inibição da atividade microbiológica.

Contrariamente ao que se sucedeu nos ensaios M_4 e M_5, nos ensaios M_6 e M_7 ocorre degradação da matéria orgânica. Nestes, o valor inicial de pH do substrato foi de 11,89 e por analogia com M_4 e M_5, devido ao elevado valor de pH também não deveria ocorrer degradação da matéria orgânica. Contudo, a temperatura destes ensaios foi mantida nos 30°C inferior em 20°C aos ensaios M_4 e M_5. Com esta diminuição de temperatura, os microrganismos presentes encontram-se em fase mesófila. Nesta, as bactérias vão lentamente metabolizando, principalmente os nutrientes mais facilmente biodegradáveis, ou seja, as moléculas mais simples, modificando o substrato. Desta forma, o pH vai diminuindo gradualmente até que se atingiu o pH de 8,9 (experimental), tolerável, permitindo o desenvolvimento de mais microrganismos e assim começa a degradação da matéria orgânica. No ensaio M_6 esta fase durou 115 horas, ocorrendo às 155 o pico de degradação máxima com um teor de CO₂ de 0,99% (v/v). De seguida estes valores diminuem até um teor de CO₂ de 0,25% (v/v), correspondendo à diminuição da intensidade da reação e assim ao esgotamento da matéria orgânica de fácil degradação. No ensaio M_7 a fase de estabilização dos microrganismos demorou 73,5 horas atingindo um pico máximo de CO₂ de 1,13% (v/v) às 111 horas. Tal como acontece nos restantes ensaios de seguida ocorre a diminuição da degradação da matéria orgânica e consequente diminuição do teor de CO₂ produzido.

Os diferentes resultados dos conjuntos M_4 e M_5 e M_6 e M_7, indicam que na gama de temperaturas mesófilas os microrganismos conseguem adaptar-se a valores de pH elevados e, embora com um período de latência grande, ultrapassam esse efeito inibidor.

No final de cada ensaio de compostagem, o volume de CO₂ gerado é estimado pela expressão presente na Eq.10:

$$V_{CO_2} [dm^3 PTN] = \sum_{n=1}^n \frac{(y_{CO_2n-1} \times Q_{a_{n-1}} + y_{CO_2n} \times Q_{a_n})}{2} \times (t_n - t_{n-1}) \quad \text{Eq.10}$$

Sendo,

y_{CO_2} = fração molar de CO_2 no gás de exaustão [mol CO_2 /mol gás seco];

Q_a = caudal de ar de arejamento [dm^3 PTN/h];

t = tempo de reação [h];

n = instante em que é efetuada a leitura e aquisição dos parâmetros.

Nas Figuras 39 e 40, é apresentado o volume de CO_2 gerado acumulado ao longo do tempo para os diversos ensaios nas duas fases.

Tendo em consideração a Figura 39, os ensaios M_1 e M_2 foram os que atingiram maior teor de CO_2 acumulado, comparativamente com os restantes ensaios. Contudo, os ensaios M_6 e M_7, presentes na Figura 40 revelam que é possível estabilizar misturas de cinza e lama numa fração 50:50, bs, quer na forma granulada quer não granulada.

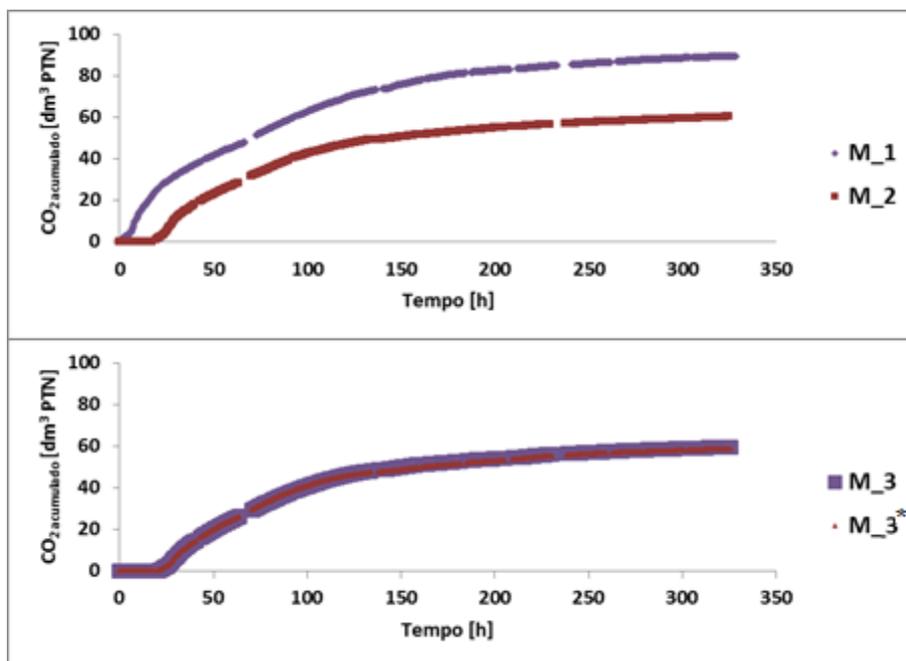


Figura 39: Volume de CO_2 acumulado ao longo do tempo nos ensaios da 1^a fase.

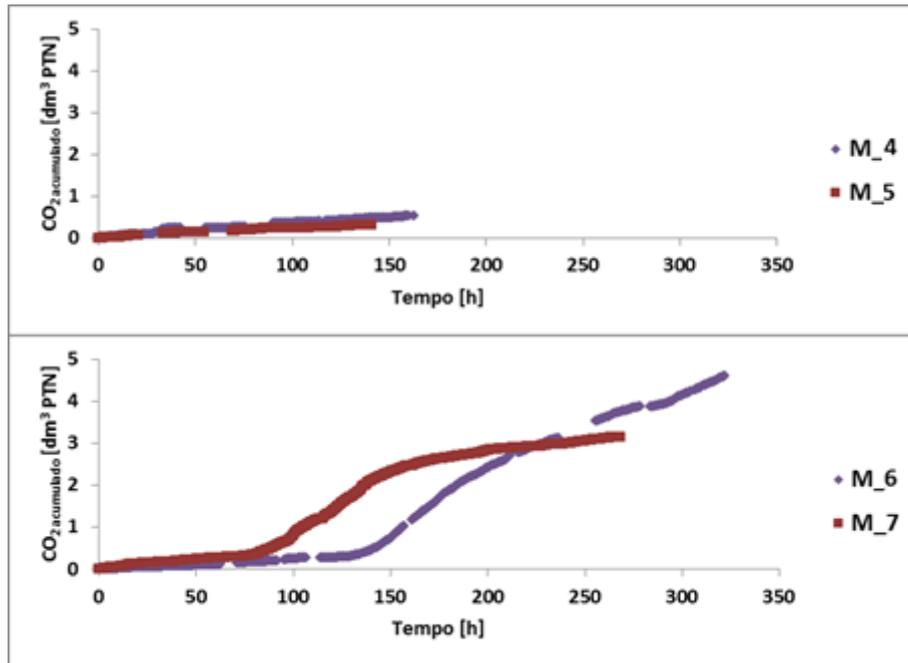


Figura 40: Volume de CO₂ acumulado ao longo do tempo nos ensaios da 2^a fase.

Comparando os ensaios M_6 e M_7, o primeiro atinge 4,59 dm³ PTN de CO₂ acumulado enquanto que o ensaio M_7 apenas atinge os 3,15. Desta forma, pode concluir-se que a colocação dos materiais em forma de grânulos na compostagem não traz vantagens no que diz respeito a degradação da matéria orgânica.

Analisando as misturas M_6 e M_7, observa-se que o processo de estabilização após granulação ocorre mais rápido.

4.2.3. Caracterização dos “compostos”

No final de cada ensaio de compostagem, verificou-se que o aspeto geral das misturas e dos grânulos apresentavam uma textura heterogênea, podendo visualizar-se pequenos aglomerados de cinza.

No geral, as misturas apresentam um aspeto seco e acastanhado, tendo sido eliminado o seu odor inicial. É importante notar que as misturas em que se efetuou compostagem através de grânulos se apresentavam bastante mais secas e com uma cor mais clara.

Na Tabela 13, são apresentados os resultados da caracterização das misturas, antes e após o processo de compostagem, tendo-se obtido o grau de conversão e o coeficiente de degradação através da Eq. 11 e 12, respetivamente:

$$X_{SV} = \frac{\Delta \text{ massa seca}}{m \text{ SV inicial}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde,

X_{SV} = grau de conversão;

Δ massa seca = variação de massa seca entre o início e fim da compostagem [g];

m SV inicial = massa de sólidos voláteis inicial da mistura [g].

$$Y = \frac{V \text{ CO}_2 \text{ acumulado}}{\Delta \text{ massa SV}} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde,

Y = coeficiente de degradação da matéria orgânica [$\text{dm}^3 \text{ CO}_2 / \Delta \text{m SV}$];

V CO_2 acumulado = somatório do CO_2 gerado ao longo da reação de degradação [dm^3];

Δ massa SV = variação de massa volátil entre o início e fim da compostagem [g].

Através da análise da Tabela 13, verifica-se que em todos os ensaios há uma tendência de variação de pH para a gama de valores recomendados na compostagem ($5,5 < \text{pH} < 8,0$). Atingindo-se um pH de 8,8 exceto nos ensaios M_4 e M_5 em que a reação microbiologia ocorreu em muito pequena extensão.

Comparando os teores de humidade iniciais e finais para as diferentes misturas, observa-se que as misturas da primeira fase da compostagem (M_1, M_2, M_3 e M_3*) apresentam teores de humidade dentro da gama ótima, no entanto o mesmo não acontece para as restantes. É de notar que ao longo do processo foi adicionada água com o objetivo de manter as misturas com um teor de humidade favorável à degradação biológica, no entanto, nas misturas M_4, M_5, M_6 e M_7 atingia-se a capacidade de campo antes da adição de toda a água necessária.

Quanto ao teor em azoto Kjeldahl presente, verifica-se que no início da compostagem este varia entre 4523 e 4968 [mg/kg, bs] nas misturas da primeira fase, enquanto que as misturas da segunda fase apresentam uma concentração de 2522 [mg/kg, bs]. É de notar que em todas as misturas no início da compostagem, 15% do azoto Kjeldahl encontra-se na forma amoniacal. Após a realização da compostagem, constata-se que em M_1, 60% do azoto Kjeldahl encontra-se na forma amoniacal e ocorreu uma perda de azoto da ordem dos 37%. Nas restantes misturas, o teor em azoto amoniacal representa cerca de 30% do azoto Kjeldahl e não se detetou perda de azoto. No entanto, as misturas M_4 e

M_5 revelam que apenas 7% do azoto se encontra na forma amoniacal, pois devido à temperatura imposta (50°C) parte do azoto pode ter-se perdido na forma gasosa.

Verifica-se que as misturas M_6 e M_7, correspondentes a misturas não granuladas e granuladas, respetivamente, não apresentam diferenças notórias relativamente aos parâmetros: comportamento do azoto, variação de massa seca e grau de conversão da matéria orgânica.

Através da análise da Figura 40 e da Tabela 13, verifica-se que durante a compostagem o volume de CO₂ produzido acumulado para as misturas M_4 e M_5 foi reduzido, o que leva a concluir que nestes reatores a degradação da matéria orgânica foi quase nula, não tendo sido possível quantificar variações de massa no tempo útil. No entanto, já se previa que este facto pudesse acontecer devido à existência dos seguintes inibidores:

- o pH das variou apenas de 11,89 para 10,56 e 11,89 para 10,62 na mistura M_4 e M_5 respetivamente;
- teor de humidade inferior ao teor de humidade recomendado visto que estas misturas não apresentavam capacidade para reter a água;
- a temperatura foi mantida em 50°C, que em conjunto com os restantes fatores inibidores potencia a inativação da atividade microbológica.

Analisando os valores obtidos de pH das misturas M_1 e M_2 observa-se que estes se apresentam durante toda a compostagem próximos da gama recomendada de pH, podendo este facto ser uma razão para a elevada variação de massa seca.

Analisando a Figura 40, e os dados de pH dos ensaios efetuados na segunda fase da compostagem, verifica-se que quanto maior for o pH no início da compostagem, maior é o período de adaptação dos microrganismos ao meio.

Os ensaios com maior variação de massa seca, como seria de esperar são os ensaios com maior quantidade de lama, M_1, M_2, M_3 e M_3*. Por sua vez, os mesmos reatores apresentam elevadas quantidades de CO₂ acumulado e maiores graus de conversão.

Os ensaios M_6 e M_7 registaram um grau de conversão de 20%, menor que nos ensaios da primeira fase devido aos efeitos inibidores apresentados acima. Contudo uma vez que a temperatura imposta foi 30°C, eles revelaram atividade biológica ao contrário do M_4 e M_5.

Tabela 13: Caracterização das misturas, antes e após o processo de compostagem.

| Parâmetro | Mistura | | | | | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | M_1 | M_2 | M_3 | M_3* | M_4 | M_5 | M_6 | M_7 |
| pH _{inicial} | 7,3 | 8,2 | 9,2 | 9,2 | 11,9 | 11,9 | 11,9 | 11,9 |
| pH _{final} | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,7 | 10,6 | 10,6 | 8,8 | 8,8 |
| TH _{inicial} [%] | 60,7 | 60,1 | 58,4 | 58,4 | 43,8 | 43,8 | 43,9 | 43,9 |
| TH _{final} [%] | 58,4 | 62,5 | 55,7 | 60,2 | 47,0 | 36,3 | 51,5 | 41,7 |
| N-N _{KJ} _{inicial} [mg/kg, bs] | 4968 | 4856 | 4523 | 4523 | 2522 | 2522 | 2522 | 2522 |
| N-N _{KJ} _{final} [mg/kg, bs] | 3708 | 6745 | 7473 | 6883 | 4772 | 6156 | 3159 | 2969 |
| N-NH ₃ _{inicial} [mg/kg, bs] | 759 | 741 | 690 | 690 | 380 | 380 | 380 | 380 |
| N-NH ₃ _{final} [mg/kg, bs] | 2369 | 1808 | 2125 | 2125 | 347 | 411 | 1234 | 778 |
| Massa seca _{inicial} [g] | 830,6 | 595,3 | 643,7 | 638,8 | 697,6 | 459,6 | 686,0 | 463,4 |
| Massa seca _{final} [g] | 701,3 | 487,5 | 557,1 | 551,5 | - | - | 657,4 | 444,3 |
| Δ massa seca [g] | 129,3 | 107,8 | 86,6 | 87,3 | - | - | 28,6 | 19,1 |
| m SV _{inicial} [g] | 281,3 | 197,0 | 199,1 | 197,7 | 111,6 | 80,8 | 121,8 | 85,3 |
| m SV _{final} [g] | 152,0 | 89,2 | 112,6 | 110,5 | - | - | 93,2 | 66,2 |
| X _{SV} | 0,46 | 0,55 | 0,43 | 0,44 | - | - | 0,23 | 0,22 |
| V CO ₂ _{acumulado} [dm ³] | 109,0 | 62,4 | 63,8 | 59,9 | 0,8 | 0,8 | 4,9 | 8,3 |
| Y [dm ³ CO ₂ / Δ m SV] | 0,84 | 0,58 | 0,74 | 0,69 | - | - | 0,17 | 0,43 |

A razão entre o volume de CO₂ gerado e a massa de sólidos voláteis degradados fornece o coeficiente de degradação da matéria orgânica, Y (dm³ CO₂/ Δm SV), presente na Tabela 13. O valor deste coeficiente para mistura M₁ fornece a estequiometria da degradação da lama, e como nos restantes ensaios o único material que se degrada é a lama, o coeficiente Y deveria ser semelhante.

De forma a analisar estatisticamente estes valores, foi aplicado o teste t-student aos valores de Y das misturas M₂, M₃ e M₃* relativamente ao à mistura M₁. Com 99,7% de confiança é possível dizer que os valores de Y das misturas M₂, M₃ e M₃* são diferentes (inferiores) ao de M₁, constituída só por lama. Sendo assim, o mesmo se pode dizer relativamente aos valores de Y das misturas M₆ e M₇.

As diferenças verificadas em Y apontam que poderá haver incorporação de carbono por carbonatação da cinza.

4.2.4. Teor em carbonatos

Na Tabela 14, é apresentada a caracterização das misturas provenientes da estabilização por compostagem em termos de carbonatação. No Anexo C, é apresentado o método de quantificação do teor em carbonatos bem como a sua validação.

De forma a analisar se durante a reação de estabilização das misturas ocorreu ou não incorporação do C, foram calculados os parâmetros definidos pela Eq. 13, 14, 15 e 16:

$$i) \text{ Carbono libertado [g]} = V_{CO_2} \times 10^{-3} \times \frac{P}{R \times T} \times M_C \quad \text{Eq. 13}$$

Sendo:

V_{CO₂} = volume de CO₂ gerado [dm³] calculado segundo a Eq.10;

P = pressão de 1 atmosfera (Pa);

T = temperatura de 273 K;

M_C = massa da mole do átomo de carbono (g/mol).

$$ii) \text{ Carbono libertado previsto [g]} = Y_{lama} \times \Delta m_{SV} \times \frac{P}{R \times T} \times M_C \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

Y_{lama} = coeficiente de degradação da lama, valor experimental de 0,84 em $[dm^3 CO_2 / \Delta m SV]$;

$\Delta m SV$ = variação da massa de SV degradados [g];

P = pressão de 1 atmosfera (Pa);

T = temperatura de 273 K;

M_C = massa da mole do átomo de carbono (g/mol).

$$iii) \Delta C [g] = \text{carbono libertado previsto [g]} - \text{carbono libertado [g]} \quad \text{Eq. 15}$$

$$iv) \text{ Incremento total carbono [g]} \\ = \text{Incremento } CO_3^{2-} \left(\frac{g CO_3^{2-}}{g amostra bs} \right) \\ \times \text{ massa seca final (g)} \quad \text{Eq. 16}$$

Analisando a Tabela 14, verifica-se que em todas as misturas ocorre incremento de CO_3^{2-} . As misturas M_3, M_3* e M_6 são as que apresentam maior incremento (0,13 g CO_3^{2-}/g amostra, bs), isto é, houve alguma carbonatação da cinza.

Comparando a Tabela 6, a Tabela 7 e a Tabela 14, verifica-se que as misturas com maior teor em cinza, são as que apresentam maior incremento em termos de carbonatos, excepto as misturas M_4 e M_5. Observando a Tabela 13, verifica-se que nestas como não ocorreu degradação da matéria orgânica, foram libertados volumes vestigiais de CO_2 , ocorrendo a carbonatação em menor extensão.

O incremento de CO_3^{2-} está presente na Tabela 14 e a massa seca final na Tabela 13. No que diz respeito à variação mássica em termos de carbono e ao seu incremento total na cinza, seria de esperar que estes valores fossem iguais, ou seja, todo o carbono libertado deveria incorporar na cinza. Como se constata, este facto não ocorre, não havendo coerência entre os dados. No entanto, podem ser levantadas hipóteses para este facto como:

- representatividade das amostras;
- estimativa do CO_2 libertado é realizado com base no coeficiente de degradação da lama, tendo sido realizado apenas um ensaio;
- diferenças na estequiometria da reação, na presença de cinza.

No entanto, com base nos resultados obtidos pode concluir-se que ocorre carbonatação da cinza durante a compostagem, retendo o CO₂ libertado na degradação da matéria orgânica.

Tabela 14: Caracterização em termos de carbonatos das misturas provenientes de estabilização por compostagem.

| Parâmetro | Mistura | | | | | | | |
|--|---------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
| | M_1 | M_2 | M_3 | M_3* | M_4 | M_5 | M_6 | M_7 |
| Concentração inicial [g CO ₃ ²⁻ /g amostra bs] | 0,33 | 0,34 | 0,21 | 0,21 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Concentração final [g CO ₃ ²⁻ /g amostra bs] | 0,34 | 0,40 | 0,34 | 0,34 | 0,21 | 0,18 | 0,28 | 0,25 |
| Incremento CO ₃ ²⁻ [g CO ₃ ²⁻ /g amostra bs] | 0,01 | 0,06 | 0,13 | 0,13 | 0,06 | 0,03 | 0,13 | 0,10 |
| Carbono libertado [g] | 58,38 | 33,41 | 34,20 | 32,09 | 0,45 | 0,41 | 2,64 | 4,43 |
| Carbono libertada previsto [g] | 58,38 | 48,67 | 39,10 | 39,39 | 0,05 | 0,05 | 12,91 | 8,62 |
| ΔC [g] | 0,00 | 15,26 | 4,90 | 7,30 | - | - | 10,27 | 4,20 |
| Incremento total carbono [g] | 1,49 | 6,73 | 17,29 | 16,94 | - | - | 19,39 | 8,81 |

4.2.5. Características dos grânulos

Na Tabela 15, é apresentada a caracterização dos grânulos, antes e após um mês de cura.

Observando os teores de humidade iniciais e finais apresentados na Tabela 15, verifica-se que quando os grânulos são expostos à temperatura ambiente, estes sofrem secagem, diminuído consideravelmente o seu teor de humidade.

Em relação ao pH seu pH, constam-se diferenças ligeiras entre o início e o fim do tempo de cura.

Analisando os valores de azoto obtidos, verifica-se que nos grânulos G-M₁50_C50, G-M₂40_C60 e G-M₃53_C47 ocorre perda de azoto, sendo que após um mês de cura cerca de 7% do azoto Kjeldahl é constituído por azoto amoniacal. Este facto pode dever-se à volatilização do azoto ou à diluição do azoto efetuada pela adição de cinza. Quanto aos

grânulos G-M₄100, G-M₅, G-M₆100 e G-M₇ verifica-se que durante o tempo de cura estes não sofreram nenhuma alteração, não ocorrendo perda de azoto amoniacal.

Tabela 15: Caraterização dos diferentes tipos de grânulo, antes e após um mês de cura.

| Parâmetro | Tipo de grânulo | | | | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| | G-M ₁ 50_C50 | G-M ₂ 40_C60 | G-M ₃ 53_C47 | G-M ₄ 100 | G-M ₅ | G-M ₆ 100 | G-M ₇ |
| TH _{inicial} [%] | 32,9 | 40,8 | 39,8 | 45,4 | 36,0 | 50,3 | 41,7 |
| TH _{final} [%] | 3,8 | 3,4 | 4,0 | 3,6 | 4,0 | 3,4 | 4,0 |
| pH _{inicial} | 9,1 | 10,8 | 9,0 | 10,6 | 10,6 | 8,8 | 8,8 |
| pH _{final} | 9,5 | 9,9 | 9,3 | 9,5 | 9,4 | 8,6 | 8,3 |
| N-N _{Kl} [mg/kg, bs] | 11240 | 4479 | 5013 | 4796 | 6157 | 3946 | 2969 |
| N-NH ₃ [mg/kg, bs] | 701 | 378 | 386 | 349 | 411 | 1095 | 778 |
| ρ granel [kg/m ³] | 543 | 573 | 491 | 456 | 433 | 490 | 463 |
| ρ aparente [kg/m ³] | 1835 | 1852 | 1294 | 1530 | 1341 | 1495 | 1320 |
| Concentração inicio cura [g CO ₃ ²⁻ /g amostra bs] | 0,209 | 0,206 | 0,220 | 0,214 | 0,181 | 0,279 | 0,253 |
| Concentração final cura [g CO ₃ ²⁻ /g amostra bs] | 0,251 | 0,243 | 0,240 | 0,228 | 0,208 | 0,299 | 0,273 |
| Δ Carbonatos cura [g CO ₃ ²⁻ /g amostra bs] | 0,041 | 0,038 | 0,021 | 0,014 | 0,026 | 0,019 | 0,020 |

Os resultados obtidos de densidade a granel e aparente podem ser agrupados em dois grupos:

- G-M₁50_C50, G-M₂40_C60 produzidos em tambor rotativo, a partir de “composto” com elevado grau de degradação, apresentando os valores superiores;
- G-M₄100, G-M₅, G-M₆100 e G-M₇ foram realizados por esferização e extrusão, a partir de “composto” com baixo grau de degradação, apresentando os valores inferiores.

Destes grupos destaca-se o tipo de grânulos G-M₃53_C47 que embora produzidos em tambor rotativo, a partir de “composto” com elevado grau de degradação, possuem menor fração de cinza não tendo correspondência com nenhum dos grupos anteriores.

Analisando a variação de carbonatos entre a sua produção e após um mês de cura, verifica-se que a cinza existente nos mesmos não estava toda carbonatada, ocorrendo ainda carbonatação ao longo do tempo de cura.

Como seria de esperar, os grânulos G-M₁50_C50, G-M₂40_C60 e G-M₃53_C47 apresentam maior variação de carbonatos (0,041, 0,038 e 0,02 [g CO₃²⁻/g amostra bs], respetivamente) pois, a estas misturas foi adicionada uma grande quantidade de cinza fresca.

No sentido de avaliar o potencial de carbonatação dos materiais nas fases de estabilização, apresenta-se na Tabela 16, o incremento em carbonatos sofrido pelos materiais no processo de compostagem e no processo de granulação. Verifica-se que através de qualquer um dos processos de estabilização ocorre um incremento do teor de carbonatos.

Após estabilização por compostagem, as misturas M₃, M₆ e M₇ são as que apresentam maior incremento em carbonatos. No entanto, embora a mistura M₃ fosse formada por uma menor fração de cinza do que M₆ e M₇, estas últimas foram sujeitas a um menor tempo de reação e atingiram um menor grau de conversão da matéria orgânica. Durante o período de cura, os grânulos que foram produzidos adicionando cinza fresca tiveram o dobro de incremento relativamente aos que vieram do processo de compostagem com a mesma fração de cinza (50%).

Tabela 16: Incremento de carbonatos na compostagem e na cura dos grânulos.

| | Ensaio de compostagem | | | | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| | M_1 | M_2 | M_3; M_3* | M_4 | M_5 | M_6 | M_7 |
| Incremento [g CO ₃ ²⁻ /g amostra, bs] | 0,01 | 0,06 | 0,13 | 0,06 | 0,03 | 0,13 | 0,10 |
| | Cura dos grânulos | | | | | | |
| | G-M ₁ 50_C50 | G-M ₂ 40_C60 | G-M ₃ 53_C47 | G-M ₄ 100 | G-M ₅ | G-M ₆ 100 | G-M ₇ |
| Incremento [g CO ₃ ²⁻ /g amostra, bs] | 0,041 | 0,038 | 0,021 | 0,014 | 0,026 | 0,019 | 0,02 |
| Incremento total [g CO ₃ ²⁻ /g amostra, bs] | 0,051 | 0,098 | 0,151 | 0,074 | 0,056 | 0,149 | 0,12 |

Finalizando, o maior incremento total de carbonatos verificou-se nos grânulos G-M₃53_C47 e G-M₆100, sendo a compostagem o processo com maior contributo.

4.2.6. Elementos químicos solúveis dos grânulos – lixiviação ácida

A Tabela 17 apresenta a massa lixiviada dos elementos analisados, por unidade de massa de grânulo em base seca, para os diferentes tipos de grânulos, após um mês de cura em ambiente interior (laboratório com temperatura na gama 15-20°C). Todos os valores apresentados nesta figura são o resultado da média de três réplicas. A precisão dos resultados foi avaliada pelo coeficiente de variação que, globalmente se registou na gama 4% - 9%. É importante realçar que para todos os tipos de grânulos, a concentração em Fe apresentava-se abaixo do limite de deteção (LD Fe= 17 mg/kg amostra, bs). A Figura 41 ilustra os resultados.

Tabela 17: Massa lixiviada dos elementos por unidade de massa de grânulos em base seca nos diferentes tipos de grânulos.

| Tipo de grânulo | Concentração do elemento [mg/kg amostra, bs] | | | | | | | |
|-------------------------|--|--------|------|-------|-------|-----|----|-----|
| | Cl | Ca | Mg | Na | K | Mn | Fe | P |
| G-M ₁ 50_C50 | 7762 | 56769 | 6659 | 13222 | 16766 | 308 | ND | 122 |
| G-M ₂ 40_C60 | 9102 | 59813 | 8185 | 14097 | 19036 | 431 | ND | 86 |
| G-M ₃ 53_C47 | 9379 | 59403 | 7487 | 14391 | 19358 | 385 | ND | 115 |
| G-M ₄ 100 | 10127 | 110660 | 5533 | 5613 | 11101 | 487 | ND | 67 |
| G-M ₅ | 9569 | 151748 | 3993 | 6370 | 11062 | 338 | ND | 100 |
| G-M ₆ 100 | 9965 | 149085 | 5509 | 6115 | 10382 | 467 | ND | 53 |
| G-M ₇ | 10139 | 199515 | 5372 | 6873 | 11187 | 537 | ND | 91 |

Analisando a Tabela 17 e a Figura 41, verifica-se que a concentração de elementos obtida através de lixiviação ácida, independentemente do tipo de grânulo, é semelhante.

Comparando as concentrações de Ca entre os diferentes tipos de grânulos, constata-se que este é o elemento que apresenta maior concentração, sendo máximo nos grânulos do tipo G-M₇ (199515 mg/kg amostra, bs) e mínimo nos grânulos do tipo G-M₁50_C50 (56769 mg/kg amostra, bs). Tal como ocorre no Ca, concentração do ião Cl⁻ é máxima nos grânulos do tipo G-M₇ (10139 mg/kg amostra, bs) e mínima nos grânulos do tipo G-M₁50_C50 (7762 mg/kg amostra, bs).

Quanto ao teor em Mg, este varia entre 8185 e 3993 mg/kg amostra, bs, sendo superior nos grânulos do tipo G-M₂40_C60 e inferior nos grânulos G-M₇.

Em todos os tipos de grânulo, depois do Ca, o K é o elemento em maior concentração, sendo superior nos grânulos do tipo G-M₃53_C47 (19358 mg/kg amostra, bs) e inferior no tipo de grânulo G-M₆100 (10382 mg/kg amostra, bs)

Analisando a Tabela 17, verifica-se que os grânulos em que foi adicionada cinza não estabilizada apresentam concentrações superiores em Na. Os grânulos do tipo G-M₃53_C47 apresentam concentração máxima de 14391 mg/kg amostra, bs.

O Mn e o P, em relação aos restantes elementos analisados apresentam concentrações inferiores. O Mn, apresenta uma variação entre 537 e 308 mg/kg amostra, bs, enquanto que o P, apresenta uma variação entre 122 e 53 mg/kg amostra, bs.

Efetuada uma comparação entre a concentração de elementos obtidos através de lixiviação ácida dos grânulos do tipo G-M₂40_C60 presente na Figura 41, com a concentração de elementos obtidos através de lixiviação ácida dos grânulos C60_L40_H57 após um mês presente na Figura 32, verifica-se que a concentração de todos os elementos contabilizados excepto Ca e Mn, são superiores nos grânulos que sofreram estabilização biológica por compostagem. No entanto as variações de Mn, podem considerar-se pouco significativas visto que este elemento apresenta baixas concentrações nos dois tipos de grânulos.

Comparando a concentração de elementos nos restantes tipos de grânulos com as concentrações de elementos obtidas através de lixiviação ácida dos grânulos C50_L50_H60 e C50_L50_H57 realizadas no primeiro mês de cura por Pereira, (2014), presentes na Figura 33 e Figura 34, respetivamente, verifica-se que os grânulos que sofreram pré-tratamento apresentam concentrações superiores dos seguintes elementos: Cl, K, Na e P.

Quanto às concentrações em Mg, e Mn, estas apresentam-se semelhantes nos diversos tipos de grânulos, independentemente de ter sofrido ou não pré-tratamento.

Relativamente à concentração em Ca, os grânulos do tipo C50_L50_H60 e C50_L50_H57 apresentam 253819 e 222952 mg/kg amostra, bs. Comparando com a concentração obtida para os grânulos que sofreram pré-tratamento, verifica-se que os primeiros apresentam maior concentração.

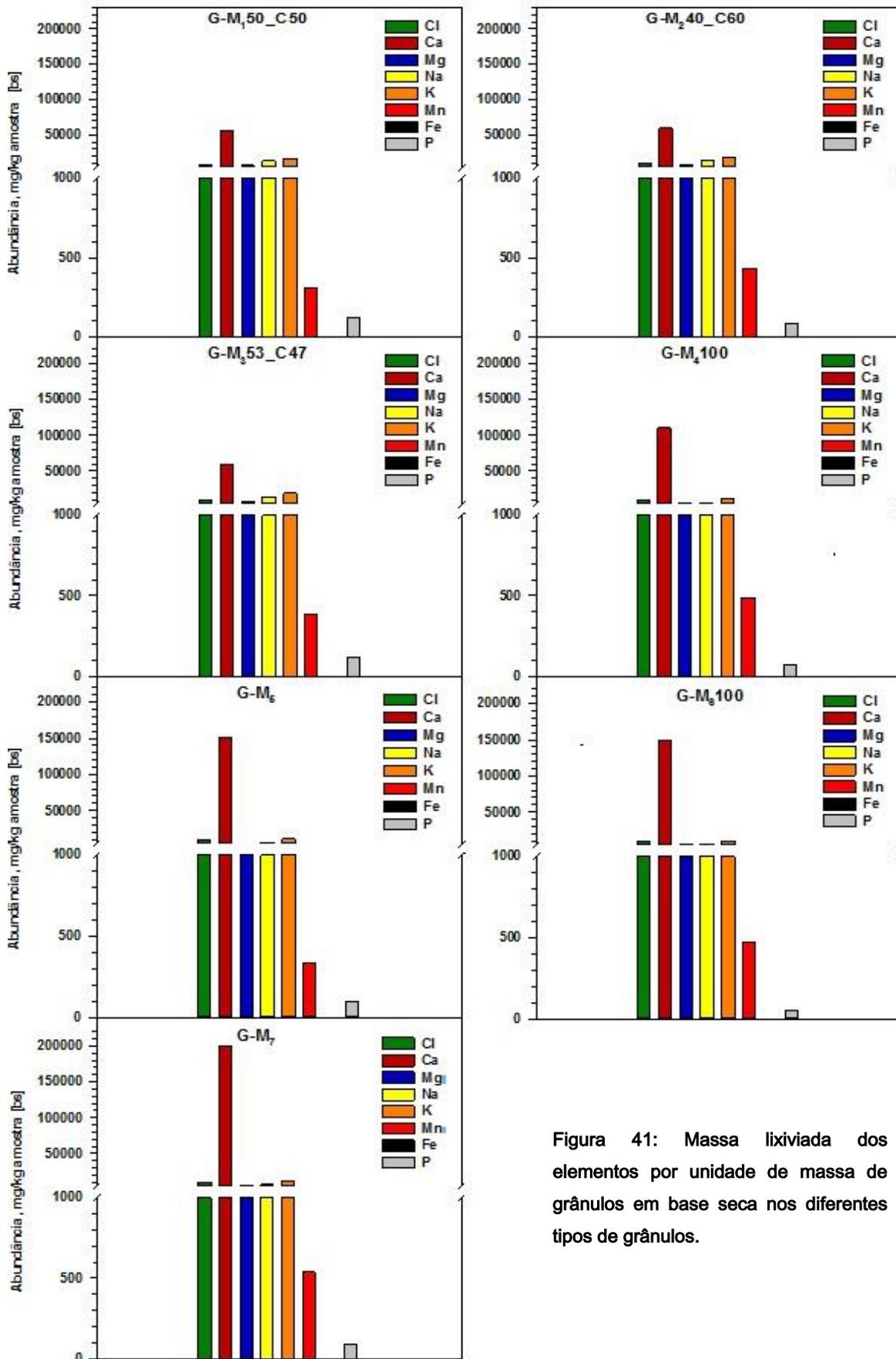


Figura 41: Massa lixiviada dos elementos por unidade de massa de grânulos em base seca nos diferentes tipos de grânulos.

5. Considerações finais

O setor da IPP está associado à produção de elevadas quantidades de resíduos sólidos. Deste modo, torna-se necessário efetuar uma correta gestão e valorização dos resíduos, reduzindo a quantidade encaminhada para aterro. As Cv provenientes da queima de biomassa e as Ls resultantes do tratamento de águas residuais industriais são geralmente ricas em nutrientes fundamentais aos solos, podendo a sua aplicação no solo ser uma possibilidade para a gestão dos mesmos, permitindo o retorno dos nutrientes aos solos de produção florestal.

O desenvolvimento do trabalho dividiu-se em duas fases: uma sobre o estudo de grânulos expostos às condições atmosféricas e outra sobre compostagem e granulação.

A primeira fase consistiu no estudo do comportamento de grânulos constituídos por diferentes quantidades de Cv e Ls quando expostos às condições atmosféricas. Para isso, a água da chuva incidente sobre os grânulos foi armazenada com o objetivo de proceder à análise de pH, condutividade e elementos químicos dissolvidos.

A análise dos grânulos (pré-estabilizados) expostos às condições atmosféricas permitiu observar que quanto maior é a fração de cinza que os incorporam, maiores são os valores de pH (entre 7,3 e 8,2) e de condutividade (entre 1056 e 410 $\mu\text{S}/\text{cm}$), que conferem à água percolante. O valor de pH apresenta-se uma unidade acima do valor mais usual em substratos fertilizantes comerciais, por sua vez os valores de condutividade obtidos apresentam-se na gama de condutividade para esses mesmos fertilizantes (0,6 a 1,2 mS/cm).

Conforme verificado por Pereira, (2014), os grânulos com maior teor em cinza apresentam menor resistência à compressão (2º mês cura) e conseqüentemente menor dureza. No presente estudo são estes grânulos (C90_L10_H33 e C70_L30_H46) que se desintegram mais facilmente apresentando uma fração de sólidos mobilizados de 38 e 30% respetivamente. No entanto, estes não apresentam diferenças significativas no que diz respeito à abundância de elementos (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn e P) solubilizados, quer contabilizados, quer não contabilizados.

Atendendo às diferenças de resultados obtidos para as frações mobilizadas nos grânulos expostos às condições atmosféricas, verifica-se que independentemente da constituição dos grânulos, a fração de elementos solubilizados na água percolante é semelhante.

Considerando os resultados obtidos através da análise dos elementos químicos solúveis presentes na água percolante, conclui-se que em média a sua concentração diminuiu de forma gradual ao longo das amostragens. Relativamente ao Ca, verifica-se que as amostras com maior concentração são as provenientes dos grânulos que possuem maior teor em Cv. Em todas as amostras os elementos com maior concentração foram o Cl⁻ e o K. Comparando estes resultados, com os resultados obtidos por Pereira, (2014), conclui-se que independentemente da adição de Ls aos grânulos, não se verifica variação significativa na quantidade de nutrientes.

No que diz respeito à aplicação nos solos, a alta concentração de K é benéfica, embora a concentração de Cl⁻ possa trazer alguns constrangimentos. O Regulamento (adubo CE) nº 1020/2009, indica que para culturas arbóreas e arbustivas a concentração de Cl⁻ não deve ultrapassar 0,3%, no entanto, os valores experimentais do presente trabalho são superiores (embora da mesma ordem de grandeza). As concentrações elevadas de Cl⁻ contribuem para valores elevados de condutividade e de salinidade, prejudiciais à maioria das culturas.

Na segunda fase do trabalho foram utilizadas Cv e Ls, previamente caracterizadas, para realizar oito ensaios de compostagem, que se diferenciaram na forma e quantidade de Cv e Ls utilizadas, pH, temperatura, teor de humidade e caudal de arejamento.

Através dos resultados obtidos, verificou-se que o pH do substrato afeta a degradação da matéria orgânica, sendo que, quanto maior é o teor em Cv, maior é o seu pH e por consequência maior é o período de adaptação dos microrganismos ao meio. No entanto, este facto pode ser minimizado com a diminuição da temperatura da reação. Os microrganismos desta forma conseguem lentamente modificar o substrato, ultrapassando os efeitos inibidores. Por fim, verifica-se que entre os ensaios com maior quantidade de Cv, a 30°C, o ensaio em que ocorre maior degradação é aquele em que os materiais não entram na forma de grânulos. Assim, pode concluir-se que a colocação em compostagem de Cv e Ls em forma de grânulo não traz vantagens no que diz respeito à degradação da matéria orgânica. No entanto, é de salientar que o processo de estabilização na forma de grânulo ocorre mais rapidamente.

Após a estabilização de todos os materiais, foi analisado o seu teor em carbonatos, desta forma, verifica-se que quanto maior for o teor em cinza presente no “composto” maior é o teor em carbonato formado. A degradação da matéria orgânica e consequente teor de

CO₂ produzido, também afeta a quantidade de carbonatos formados ao longo da compostagem.

A segunda parte da estabilização consistiu na cura dos grânulos, verificando-se que nesta fase ocorre um acréscimo de carbonatação que é superior nos grânulos a que foi adicionada cinza fresca.

A carbonatação total das misturas atingiu valores de 0,2 a 0,3 (g CO₃²⁻/g bs) mostrando-se superior ao valor máximo atingido por Pereira, (2014), 0,12 (g CO₃²⁻/g bs) no seu trabalho de granulação sem realizar uma prévia compostagem.

Finalizando, o maior incremento total de carbonatos verifica-se nas seguintes condições:

- mistura (Ls:Cv = 91:9, bs) compostada em condições termófilas, seguida de granulação com adição de cinza fresca (50:50, bs);
- mistura (Ls:Cv = 50:50, bs) compostada em condições mesófilas, seguida de granulação.

Quanto aos elementos químicos lixiviáveis (a pH=5), e por comparação com os resultados obtidos por Pereira, (2014), verificou-se que a compostagem antes da granulação faz com que as concentrações em Cl⁻, K, Na e P sejam superiores no lixiviado, enquanto que a concentração de Ca é menor. Concluindo, verifica-se que a pré-estabilização por compostagem favorece o potencial fertilizante dos grânulos no que respeita a K, Na e P.

Globalmente, pode considerar-se que a pré-estabilização por compostagem revelou-se benéfica na valorização material, através da produção de grânulos a partir da lama secundária da indústria de pasta para papel com cinza de biomassa, relativamente à captura de CO₂ e à disponibilização dos nutrientes K, Na e P.

Referências bibliográficas

Bibliografia

AICEP (2014). Liderar pela inovação e qualidade. Disponível em: <http://www.portugalglobal.pt/PT/ComprarPortugal/Setores/Paginas/CelulosePapeleCortica.aspx>. [Acedido a 9/11/2014]

Alves, S. (2013). Aplicação de cinzas de biomassa na remoção de CO₂. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e ordenamento. Universidade de Aveiro.

Arroja, L., Louro, M., Capela, I. (2005). Gestão integrada de resíduos em fábricas de pasta para papel em Portugal. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Augusto, L., Bakker, M., Meredieu, C., (2008). Wood ash applications to temperate forest ecosystems—potential benefits and drawbacks. *Plant and Soil*. 306(1-2), pp.181-198.

Castro, H.F. (2009). Papel e Celulose. Universidade de São Paulo. São Paulo. pp. 5-8.

CELPA (2013). Boletim estatístico - Indústria Papeleira Portuguesa. Lisboa. Disponível em: <http://www.celpa.pt/FileGet.aspx?FileId=4465>

CELPA (2014). A História do Papel. Disponível em: <http://www.celpa.pt/Default.aspx?PagId=227&MenuId=455>. [Acedido a 9/11/2014]

CEPI (2013). Key Statistics European Pulp and Paper Industry. Brussels. Disponível em: <http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2014/Final%20Key%20statistics%202013.pdf>

Demeyer, A., Nkana, J., Verloo, M., (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*. 77(3), pp. 287-295

Gomes, A (2001). Fundamentos da compostagem de resíduos sólidos. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Gomes, A (2015). Apontamentos de Técnicas de Gestão de Resíduos Sólidos - Fundamentos da Compostagem. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento. [Acedido a: 12/02/2015]

Gonçalves, H., Carapina, P., Silva, R., Freitas, S. (2007). Estudo preliminar de uma unidade de produção de pasta branca para papel - Processo Kraft. Universidade de Aveiro. Departamento de Química.

Hackett, G., Easton, C., Duff, S., (2000). Composting of pulp and paper mill fly ash with wastewater treatment sludge. *Bioresource Technology*. 70(1999), pp.217-224

IFC (1998). Pulp and paper mills. *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. pp. 396-399

IPCC (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board.

IPPC (2001). Documento de referência sobre as melhores tecnologias disponíveis na indústria da pasta de papel e do papel.

Iveson, S., Wauters, P., Forrest, S., Litster, J., (2001). Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation. *Powder Technology*. 117(1-2), pp.83-97.

Klock, H. (2005). Processo Kraft. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Paraná

Koukouras, N., Härmäläinen, J., Ketikidis, C., Papanikolaou, D., Tremouli, A., (2007). Definition of mineral and chemical composition of fly ash derived from CFB combustion of coal with biomass.

Litster, J., (2003). Scaleup of wet granulation processes: science not art. *Powder technology*. 130(1-3), pp. 35-40

Litster, J., Ennis, B., (2004). Particle technology series - The science and engineering of granulation processes. Kluwer academic publishers. pp. 179-219

Matos, M. (2015). Apontamentos de Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos do MIEA - Tratamento Termoquímico. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento. [Acedido a 4/3/2015]

Matos, M. (2005). Apontamentos de Processos Termoquímicos do MIEA da Universidade de Aveiro. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Melo, M., Gouveia, M. (2001). Pasta e Papel em Portugal - Perspetivas para o Setor. Lisboa. pp. 4

Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A., Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*. 29(1), pp. 293-308.

Narodoslawsky, M., Obernberger, I. (1996). From waste to raw material-the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. pp.157-158

Navickaite, G., Paleckiene, R., Sviklas, A., Slinksiene, R., (2010). Molasses Influence on Ash Granulation Process and Quality Parameters. *Materials Science*. 16(4), pp. 373-379.

Nunes, I. (2011). Apontamentos de Poluição da Água - Usos da Água do MIEA da Universidade de Aveiro. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente.

Obernberger , I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*. 12(3), pp.221-224

Paleckiene, R., Sviklas, A., Slinksiene, R., Streimikis, V., (2012) Processing of Rape Straw Ash into Compound Fertilizers Using Sugar Factory Waste. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(4), pp.993-999

Pereira, H (2014). Valorização de resíduos provenientes da indústria de produção de papel. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e ordenamento. Universidade de Aveiro.

Piotto, Z. (2003). Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de caso. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

Reis, A (2013). Estabilização de misturas de resíduos para aplicação florestal. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e ordenamento. Universidade de Aveiro.

Santos, H., Veiga, F., Pina, M., Sousa, J., (2004). Obtenção de pellets por extrusão e esferonização farmacêutica. Parte I. Avaliação das variáveis tecnológicas e de formulação. 40(4), pp.455-470.

Sequeira, A (2014). Aplicação de cinzas de combustão de biomassa na remoção de dióxido de carbono. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e ordenamento. Universidade de Aveiro.

Soporcel (2014). O Grupo Portucel Soporcel. Disponível em: <http://www.portucelmocambique.com/Portucel-Mocambique/Grupo-Portucel-Soporcel>. [Acedido a 9/11/2014]

Tardos, G., Khan, M., Mort, P., (1997). Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. Powder technology. 94(3), pp.245-258

Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. Bioresource Technology. pp. 275 - 286.

Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. Fuel. pp. 40-76

Documentos legais

Decreto-Lei nº 190/2004, de 17 de Agosto. Diário da Republica nº 193 – I série A. Ministério do Ambiente, do Ordenamento, e do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.

Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro. Diário da Republica nº 192/2009 – I série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento, e do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.

Diretiva 96/61/CE, do Parlamento Europeu e do Concelho, de 24 de Setembro de 1996, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição. Jornal Oficial da União Europeia.

Regulamento nº 1020/2009, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 28 de Outubro de 2009, relativo aos adubos. Jornal Oficial da União Europeia.

Normas analíticas e referências protocolares

Clescerl, S., Greenberg, E., Eaton, D. (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association.

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

Technical specification CEN/TS14775:2004. Solid biofuels – Method for the determination of ash content. Swedish standard institute

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

Test method for evaluating solid waste SW846, (1986). Method 1310B, Extraction procedure (EP) toxicity test method and structural integrity test. EPA

Anexos

Anexo A – Métodos analíticos

A1 – Determinação do teor de humidade (Metodologia adaptada da norma CEN/TS 14774-3:2004)

Material laboratorial:

- Cadinhos;
- Balança analítica;
- Espátula;
- Exsicador;
- Estufa.

Procedimento experimental:

1. Colocar previamente todos os cadinhos, durante uma hora, na estufa;
2. Seguidamente transferir os cadinhos com as amostras para o exsicador, e deixar arrefecer até a temperatura ambiente;
3. Pesar todos os cadinhos, m_1 ;
4. Colocar em cada cadinho +/- 7 g de amostra e registar os pesos, m_2 ;
5. Colocar os cadinhos na estufa a $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$, e retirar ao fim de 2 horas;
6. Transferir os cadinhos para o exsicador, deixar arrefecer e voltar a pesar, m_3 .

Cálculos:

$$H = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \quad \text{Eq. 17A}$$

Onde:

H = teor de humidade [%];

m_1 = massa do cadinho [g];

m_2 = massa do cadinho mais a amostra antes de ir a estufa [g];

m_3 = massa do cadinho mais amostra após as 2 h na estufa [g].

A2 – Determinação do teor de sólidos voláteis (Metodologia adaptada da norma CEN/TS 14775:2004)

Material Laboratorial:

- Cadinho de material inerte;
- Mufla;
- Balança que permita uma pesagem do cadinho, contendo a amostra, com uma precisão de 0,1 mg;
- Exsicador;
- Tenaz;
- Luva resistente ao calor.

Procedimento experimental:

1. Aquecer os cadinhos vazios na mufla a 550 ± 10 °C durante pelo menos 60 min.
2. Retirar os cadinhos da mufla. Deixar arrefecer numa placa resistente ao calor durante 5 a 10 min, e transferir para um exsicador. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Quando os cadinhos estiverem frios, pesar com uma precisão de 0,1 mg;
3. Colocar cerca de 5 g no cadinho e espalhar de modo a cobrir toda a base. Pesar o cadinho e a amostra com uma precisão de 0,1 mg;
4. Colocar o cadinho (com a amostra) na mufla fria. Aquecer a mufla de acordo com o seguinte procedimento:
 - a) Aumentar a temperatura a mufla até 250°C durante um período de 50 min (i.e. aumentar 5°C/min). Manter esta temperatura durante 50 min para permitir que os voláteis se libertem antes da ignição;
 - b) Continuar a incrementar a temperatura da mufla até 550 ± 10 °C, durante um período de 60 min, ou aumentar 5 °C/min. Manter esta temperatura neste nível pelo menos durante 120 min;
5. Retirar o cadinho com o seu conteúdo da mufla. Deixar o cadinho + conteúdo a arrefecer numa placa resistente ao calor durante 5 a 10 min. Transferir para um exsicador e deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Pesar a cinza e o cadinho, com uma precisão de 0,1 mg, o mais brevemente possível após terem atingido a temperatura ambiente;

Cálculos:

$$I = \frac{m_6 - m_5}{m_4} \times 100 (\%) \quad \text{Eq. 18A}$$

Onde:

I = teor de sólidos voláteis (%);

m₄ = massa da amostra colocada no cadinho antes de ir a mufla [g];

m₅ = massa do cadinho mais a amostra após a mufla [g];

m₆ = massa do cadinho mais a amostra antes de ir a mufla [g].

A3 – Determinação de pH de sólidos (Procedimento experimental adaptado da ISO 10390:2005 – Soil quality)

Material laboratorial:

- Equipamento de agitação ou mistura;
- Medidor de pH com controlo de temperatura;
- Frasco de amostra, rolhado, com capacidade de pelo menos 50 mL;
- Colher de medida, de pelo menos 5,0 mL.

Procedimento experimental:

1. Tomar uma porção (pelo menos 5 mL) de amostra usando uma colher de medida;
2. Colocar a porção teste num frasco de amostra e adicionar 5 vezes o volume de água;
3. Agitar ou misturar a suspensão durante 60 min ± 10 min, usando um agitador mecânico ou um misturador, e esperar pelo menos 1 h mas não mais de 3 h;
4. Efetuar a calibração do medidor de pH de acordo com o manual do fabricante;
5. Medir o pH da suspensão a 20 °C ± 2 °C imediatamente após ou enquanto está a ser agitada. A agitação deve ser tal que permita uma suspensão razoavelmente homogénea das partículas, mas a entrada de ar deve ser evitada. Ler o valor de pH após se atingir a estabilização do valor.

A4 – Determinação de pH de líquidos

A medição do pH de líquidos como a água percolante, não necessita de qualquer procedimento, sendo a sua leitura realizada de forma direta.

A5 – Determinação do teor em carbonatos

Material laboratorial:

- Garrafa de N₂;
- Seringa com ácido ortofosfórico (H₃PO₄) concentrado;
- Frasco de vidro com tampa roscada (vaso reacional);
- Agitador magnético;
- Analisador de CO₂;
- Rotâmetro;
- Célula de leitura;
- Medidor mássico de caudal;
- Computador.

Na Figura 42A, é apresentado o esquema realizado em laboratório para a determinação do teor em carbonatos.

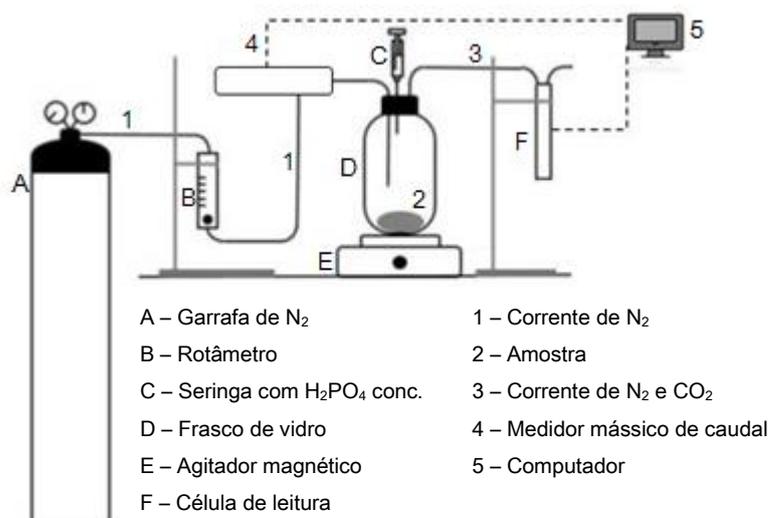


Figura 42A: Montagem laboratorial para determinação dos carbonatos pelo método Instrumental por Infravermelhos, (adaptado de: Alves, 2013).

Procedimento experimental:

1. Inserir cerca de 0,5 g de amostra no frasco de vidro;
2. Fazer a corrente de N₂ atravessar o frasco de vidro com a amostra, com o intuito de arrastar o CO₂ presente na atmosfera inicial;
3. Quando a leitura por parte do analisador de CO₂ corresponder a zero de CO₂, injetar cerca de 7 mL de H₃PO₄;

4. Quando a leitura por parte do analisar de CO₂ voltar a corresponder a zero de CO₂, terminar o programa de aquisição de dados.

A6 – Ensaio de lixiviação (Procedimento experimental adaptado do método EPA 1310B)

Material laboratorial:

- Ácido acético 0,5 N;
- Papel de filtro;
- Água bidestilada;
- Agitador orbital;

Procedimento experimental:

1. À amostra em análise deverá ser adicionada água bidestilada na razão sólido/água de 1:16, em massa.
2. Antes de iniciar a agitação, anotar o pH. Se este for menos ou igual a 4,8, não deverá ser alterado; se for maior que 4,8, deverá ser corrigido para $5,0 \pm 0,2$ mediante adição de solução de ácido acético 0,5 N. A quantidade máxima de ácido acético a ser adicionada deverá ser menor ou igual a 4,0 ml/g do material sólido da amostra.
3. Após a correção inicial do pH, a mistura deverá ser colocada em agitação por um período de 24 horas.
4. Iniciada a agitação, o pH deverá ser medido três vezes a intervalos de quinze minutos; se não houver variação deverá ser medido a intervalos de trinta minutos; se ainda não houver variação, deverá ser medido três vezes a intervalos de sessenta minutos. Se, ainda assim, não houver variação, não serão necessárias novas medições até o final da agitação.
5. Em caso de variação de pH em qualquer uma das etapas mencionadas, corrigi-lo para $5,0 \pm 0,2$ e repetir a etapa correspondente até que ocorra a estabilização.
6. Finda a agitação, adicionar uma quantidade M de água destilada calculada pela Eq. 19A:

$$M = 4 P - A$$

Eq. 19A

Onde:

M = massa de água bidestilada, em gramas;

P = massa de amostra submetida ao ensaio, em gramas;

A = massa da solução do ácido acético adicionado, em gramas.

7. Após a adição de água bidestilada, a fase líquida da mistura deverá ser separada da fase sólida, utilizando um papel de filtro.
8. As fases líquidas obtidas, segundo os itens anteriores, deverão ser misturadas e homogeneizadas. A solução assim obtida constitui o lixiviado, o qual deverá ser submetido à análise para determinação de sua composição química.

A7 – Determinação do teor em fósforo (Procedimento experimental adaptado do protocolo 4500 – P do Standard Methods)

Reagentes

- Ácido sulfúrico 5N;
- Solução de tartarato antimonil de potássio;
- Solução de molibdato de amónio;
- Ácido ascórbico 0,1 M;
- Solução stock de fosfato (50 mgPO₄²⁻/L);
- Reagente combinado;

Procedimento experimental:

1. Preparação de padrões para digestão
 - a) Preparar padrões de 0,0 / 0,15 / 0,30 / 0,60 / 0,90 / 1,2 mg P/L, a partir da solução stock de fosfato (50 mgPO₄²⁻/L), em balões de 50 mL;
2. Preparação de amostras, padrões e branco para espectrofotometria
 - a) Transferir 25 mL de amostra/padrão/branco para um copo. Adicionar uma gota de fenolftaleína. Se se desenvolver a cor rosa, adicionar H₂SO₄ 5N, gota a gota até a cor desaparecer;
 - b) Transferir a solução anterior para um balão volumétrico de 50 mL e perfazer com água destilada até à marca;
 - c) Transferir 25 mL, da solução anterior, para um copo e adicionar 4,0 mL de reagente combinado. Agitar e deixar repousar 10 min e não mais de 30 min;
 - d) Medir a absorvância da solução anterior a 880 nm;
 - e) Verificar se os valores das absorvâncias das amostras se encontram dentro da gama dos padrões. Caso seja superior, proceder à diluição adequada das amostras e repetir o procedimento a partir de c).

A8 – Determinação de elementos químicos solúveis (Procedimento experimental adaptado do protocolo 3111 do Standard Methods)

Material laboratorial:

- Espectrofotómetro de absorção e emissão atómica
- Lâmpadas de Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na.
- Balões volumétricos
- Micropipeta e macropipeta
- Água bidestilada para a preparação de soluções
- Água destilada para lavar o material laboratorial
- Água acidificada para a preparação dos padrões de calibração e como água de diluição para os metais; 1,5 mL de HNO₃/L água bidestilada
- Ar- acetileno
- Solução stock de Ca (1000 ppm)
- Solução stock de Mg (1000 ppm)
- Solução stock de Na (1000 ppm)
- Solução stock de K (1000 ppm)
- Solução stock de Fe (1000 ppm)
- Solução stock de Mn (1000 ppm)
- Solução de lantânio

Procedimento experimental:

1. Preparar as soluções intermédias de acordo com a Tabela 18A.

Tabela 18A: Volumes de solução stock para realização das soluções intermédias.

| Solução intermédia (mista) | | vol sol. Stock (1000 ppm) para 100 ml |
|-----------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| [Ca] [ppm]= | 50,0 | 5 |
| [Na] [ppm]= | 100,0 | 10 |
| [K] [ppm]= | 100,0 | 10 |
| [Mg] [ppm]= | 10,0 | 1 |
| [Fe] [ppm]= | 60,0 | 6 |
| [Mn] [ppm]= | 20,0 | 2 |

2. Fazer uma gama de padrões combinados de 100 mL, usando água acidificada para perfazer os balões de acordo com a Tabela 19A.

Tabela 19A: Concentração padrões e volume a pipetar a partir da solução intermédia [ppm].

| | Balão de diluição 1 | Balão de diluição 2 | Balão de diluição 3 | Balão de diluição 4 | Balão de diluição 5 | Balão de diluição 6 |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| V_{pipetar} [mL] | 1 | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| V_f [mL]= | 100 | | | | | |
| *[Ca] [ppm]= | 0,50 | 1,50 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 |
| [Na] [ppm]= | 1,00 | 3,00 | 4,00 | 6,00 | 8,00 | 10,00 |
| [K] [ppm]= | 1,00 | 3,00 | 4,00 | 6,00 | 8,00 | 10,00 |
| *[Mg] [ppm]= | 0,10 | 0,30 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 1,00 |
| [Fe] [ppm]= | 0,60 | 1,80 | 2,40 | 3,60 | 4,80 | 6,00 |
| [Mn] [ppm]= | 0,20 | 0,60 | 0,80 | 1,20 | 1,60 | 2,00 |

Nota:

* Imediatamente antes de proceder à análise no espectrofotómetro de AA, adicionar 1mL de solução de lantânio a cada 10mL de amostra/padrão

** Para amostras ricas em ferro deve ser adicionado, imediatamente antes de proceder à análise no espectrofotómetro de AA, 1mL de solução de cloreto de amónio a cada 10mL de amostra/padrão

3. Proceder à otimização da leitura do espectrofotómetro através dos padrões de ajuste;
4. Fazer as diluições necessárias e perfazer com água acidificada, caso a leitura das amostras ultrapasse a absorvância medida no padrão com maior concentração;

Cálculos:

- Cálculo para determinar a concentração dos metais nas amostras, em mg/L:

$$x_1 = \frac{y_1 - b_1}{a} \quad \text{Eq. 20A}$$

Onde,

x_1 = concentração do metal na amostra [mg/L];

y_1 = absorvância medida;

a = declive da reta de calibração;

b_1 = valor da ordenada na origem da reta d calibração.

$$y = c_3 \times x^2 + c_2 \times x + c_1 \quad \text{Eq. 21A}$$

Onde:

y = concentração do metal da amostra [mg/L];

x = absorvância medida;

C_i = coeficiente do polinómio de calibração, i=1,2 e 3;

A9 – Determinação de Azoto de Kjeldahl (Procedimento experimental adaptado de Foss Application Note AN300)

Material laboratorial:

- Tubos de digestão de 250 mL;
- Digestor;
- Kjelttec;
- Erlenmeyer;
- Balança de precisão (0,001 g).

Procedimento experimental:

1. Em diferentes tubos de digestão de 250 mL, colocar as quantidades mencionadas na tabela seguinte:

| Amostra | Padrão | Branco |
|---|-----------------------|-------------|
| 1 g (bs) | 0,2 g ácido glutâmico | 1 g glucose |
| 1 Kjeltab | | |
| 10 mL de H ₂ SO ₄ conc. | | |

2. Depois de adicionar cuidadosamente a Kjeltab e o ácido sulfúrico, levar a digerir a 420°C (com extração de vapores) até o conteúdo no interior dos tubos de digestão ficar translúcido;
3. Num erlenmeyer colocar 25 mL de H₃BO₃ + 5 mL de Na₂CO₃ 0,05 N + 100 mL de H₂O;
4. Titular a solução anterior com H₂SO₄;
5. Diluir cada uma das soluções digeridas com 50 mL de água destilada;
6. Colocar o tubo no destilador Kjelttec e adicionar 50 mL de NaOH a 35%, de modo a obter um pH > 11;
7. Recolher o destilado num erlenmeyer de 250 mL, contendo 25 mL de solução absorvente de ácido bórico a 4%;

8. Dar por concluída a destilação quando o volume de solução no erlenmeyer atingir aproximadamente 150 mL;
9. Titular cada uma das soluções anteriores com a solução aferida de H₂SO₄ até atingir a cor cinzenta/lavanda.

Cálculos:

$$Teor\ em\ N_{kjeldhal} = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.01401}{M} \times 100 \quad \text{Eq. 22A}$$

Onde:

V₁=volume de ácido gasto na titulação do ensaio em branco, mL;

V₂ = Volume de ácido gasto na titulação da amostra mL;

M = massa da amostra seca, g

A10 – Determinação de Azoto de Amoniacal

Material laboratorial:

- Tubo de digestão de 250 mL;
- Kjelttec;
- Erlenmeyer.

Procedimento experimental:

1. Num tubo de digestão de 250 mL, colocar as amostras;
2. Diluir cada amostra com 50 mL de água destilada;
3. Colocar o tubo no destilador Kjelttec e adicionar 50 mL de NaOH a 35%, de modo a obter um pH > 11;
4. Recolher o destilado num erlenmeyer de 250 mL, contendo 25 mL de solução absorvente de ácido bórico a 4%;
5. Dar por concluída a destilação quando o volume de solução no erlenmeyer atingir aproximadamente 150 mL;
6. Titular cada uma das soluções anteriores com a solução aferida de H₂SO₄ até atingir a cor cinzenta/lavanda.

A11 – Determinação do teor em cloretos (Procedimento Experimental adaptado do protocolo 4500 – Cl⁻ B do Standard Methods)

Material laboratorial:

- Erlenmeyers de 250 mL
- Bureta de 50 mL

Reagentes:

- Solução indicadora de cromato de potássio
- Solução padronizada de nitrato de prata
- Solução-padrão de cloreto de sódio
- NaOH, 1 N
- H₂SO₄, 1 N

Procedimento experimental:

1. Retirar uma porção de 100 mL de amostra para um erlenmeyer;
2. Ajustar o pH da amostra entre 7 e 10 adicionando H₂SO₄ ou NaOH;
3. Adicional 1 mL da solução indicadora de cromato de potássio;
4. Titular a amostra com a solução de nitrato de prata até se desenvolver uma cor amarela rosada
5. Efetuar a titulação de um branco de acordo com o procedimento descrito para as amostras.

Cálculos:

$$mg\ Cl^{-} = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{mL\ de\ amostra} \quad Eq. 23A$$

Onde:

A = mL de AgNO₃ utilizados na titulação da amostra;

B = mL de AgNO₃ utilizados na titulação do branco;

N = normalidade de AgNO₃.

$$mg\ NaCl/L = (mg\ Cl^{-}/L) \times 1,65 \quad Eq. 24A$$

Anexo B – Ensaios de exposição de grânulos às condições atmosféricas, 2013/2014

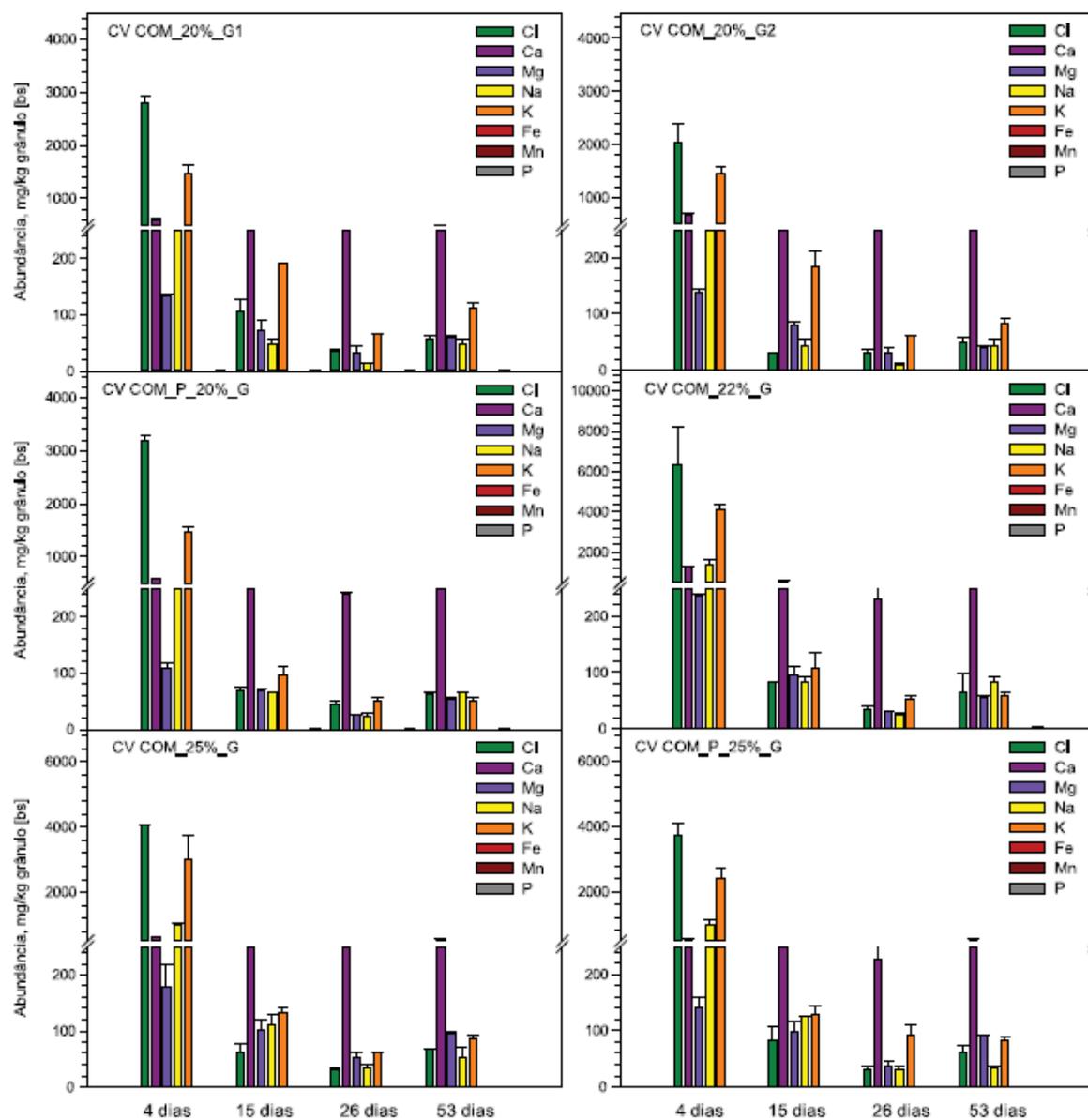


Figura 43B: Massa dissolvida dos elementos por unidade de massa de grânulo seco, nas amostras de grânulos de cinza (Pereira, 2014).

Anexo C – Quantificação do teor em carbonatos e validação do método utilizado

A determinação do teor em carbonatos foi realizada de acordo com o procedimento apresentado em A5. Os dados recolhidos e armazenados em computador, num software MS-DOS, foram trabalhados em excel, integrando a curva de resposta ao longo do tempo, para assim obter a massa de carbonato presente nas amostras de cinzas.

Os cálculos efetuados realizaram-se de acordo com as seguintes equações:

- Fração volumétrica de CO₂, Y (CO₂) (v/v):

$$Y(\text{CO}_2) = \text{sinal}_{\text{amostra}} \times 0,025 / \text{sinal}_{\text{padrão}} \quad \text{Eq. 25C}$$

Sendo:

Y (CO₂) = Fração volumétrica de CO₂;

sinal_{amostra} = sinal digital da leitura de CO₂ em voltagem (volts);

sinal_{padrão} = média do sinal digital da leitura de CO₂ em voltagem para um padrão de concentração 2,5 % (v/v).

- Caudais molares de N₂ e CO₂:

$$F(N_2) = \frac{G_{v,N_2} \times 10^{-3}}{60} \times \frac{P}{(273 + ^\circ C) \times 8.314} \quad \text{Eq. 26C}$$

$$F(\text{CO}_2) = \frac{Y(\text{CO}_2)}{(1 - Y(\text{CO}_2))} \times F(N_2) \quad \text{Eq. 27C}$$

Onde:

F (N₂) = caudal molar de N₂ (mol N₂/s);

F (CO₂) = caudal de molar de CO₂ (mol CO₂/s);

G_{v,N₂} = caudal volumétrico de N₂ (sinal do caudalímetro) (L/min);

P = 101300 (N/m²);

$$T = (273 + ^\circ\text{C}) \text{ (K)}.$$

Por fim, vem a massa de CO_3^{2-} [g] obtida pela equação seguinte:

$$\text{Massa}(\text{CO}_3^{-2}) = \sum_{n=1}^n \frac{(F(\text{CO}_2)_{t_{n-1}} + F(\text{CO}_2)_{t_n})}{2} (t_n - t_{n-1}) \times Mr(\text{CO}_3^{-2}) \quad \text{Eq. 27C}$$

com

$Mr(\text{CO}_3^{-2}) = 60 \text{ g/mol}$;

$t = \text{tempo de análise (s)}$;

$n = \text{instante em que é efetuada a leitura dos parâmetros}$.

De forma a verificar a veracidade do método instrumental utilizado para a determinação do teor em carbonatos, utilizou-se um padrão de CaCO_3 como amostra em vez de cinza e, o procedimento experimental utilizado foi o mesmo (Ver A5). Na Tabela 20C, apresenta-se um conjunto de resultados obtidos durante a aferição do método, a título de exemplo.

Tabela 20C: Valores obtidos através da utilização de CaCO_3 , para validação do método.

| Réplicas | m CaCO_3 pesado [g] | m CaCO_3 contabilizado [g] | Erro[%] |
|----------|---------------------------------|---|---------|
| # 1 | 0,1053 | 0,1056 | 0,3% |
| # 2 | 0,1096 | 0,1102 | 0,5% |
| # 3 | 0,1064 | 0,1089 | 2,3% |

Observando a Tabela 20C, verifica-se que este método apresenta um erro inferior a 5%.

A título de exemplo, na Figura 44C, apresenta-se a evolução da concentração de CO_2 em função do tempo de análise, bem como a massa de carbonato formado durante a reação.

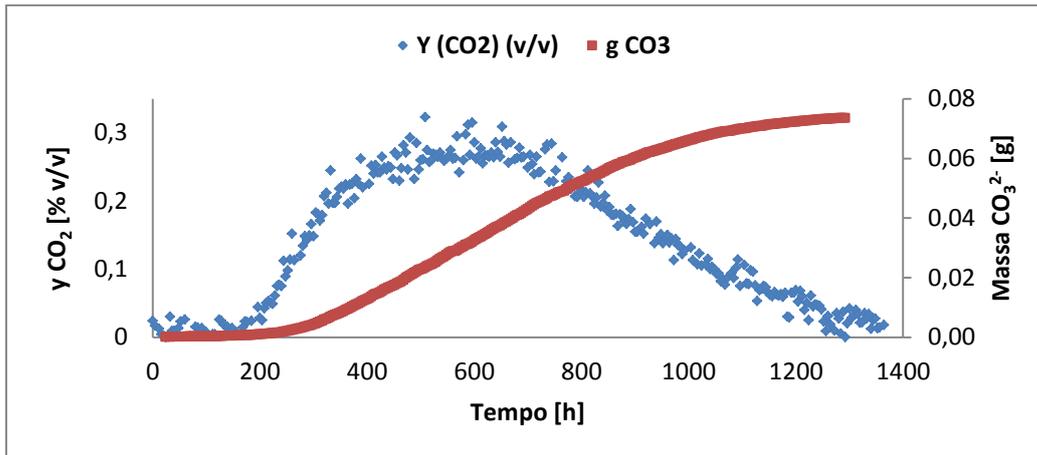


Figura 44C: Representação do pico de CO₂ e da massa de carbonato formada durante a reação.

Anexo D – Curvas de calibração para a determinação da concentração dos elementos na água percolante e nas lixiviações ácidas

Tabela 21D: Curva de calibração para a análise de cálcio para os respetivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------|--------------|---------------|-------------|---|
| Cálcio | Calibração 1 | 0,00 | -0,016 | Abs= 0,088 C (mg/L) - 0,0091 R ² =0,9976 |
| | | 0,50 | 0,035 | |
| | | 1,50 | 0,122 | |
| | | 2,00 | 0,177 | |
| | | 3,00 | 0,264 | |
| | | 4,00 | 0,331 | |
| | | 5,00 | 0,431 | |
| | Calibração | 0,00 | 0,020 | Abs= 0,0923 C (mg/L) + 0,0221 R ² =0,9957 |
| | | 0,50 | 0,081 | |
| | | 1,50 | 0,153 | |
| | | 2,00 | 0,190 | |
| | | 3,00 | 0,314 | |
| | | 4,00 | 0,390 | |
| | | 5,00 | 0,483 | |

Tabela 22D: Curva de calibração para a análise de magnésio para os respetivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------|--------------|---------------|-------------|--|
| Magnésio | Calibração 1 | 0,00 | 0,015 | Abs= 1,4306 C (mg/L)+ 0,0247 R ² =0,9972 |
| | | 0,10 | 0,169 | |
| | | 0,30 | 0,478 | |
| | | 0,40 | 0,605 | |
| | | 0,60 | 0,876 | |
| | | 0,80 | 1,118 | |
| | | 1,00 | 1,490 | |
| | Calibração 2 | 0,00 | 0,022 | Abs= 1,1504 C (mg/L)+ 0,0428 R ² =0,9919 |
| | | 0,10 | 0,182 | |
| | | 0,30 | 0,373 | |
| | | 0,40 | 0,489 | |
| | | 0,60 | 0,745 | |
| | | 0,80 | 1,029 | |
| | | 1,00 | 1,141 | |

Tabela 23D: Curva de calibração para a análise de sódio para os respectivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------|--------------|---------------|-------------|---|
| Sódio | Calibração 1 | 0,00 | 432 | $\text{Abs} = -330,53 C (\text{mg/L})^2 + 6701,1 C (\text{mg/L}) + 2079,3$ $R^2 = 0,9905$ |
| | | 1,00 | 9965 | |
| | | 3,00 | 20154 | |
| | | 4,00 | 24135 | |
| | | 6,00 | 29170 | |
| | | 8,00 | 33456 | |
| | | 10,00 | 36979 | |
| | Calibração 2 | 0,00 | 738 | $\text{Abs} = -303,26 C (\text{mg/L})^2 + 5978,4 C (\text{mg/L}) + 2124,7$ $R^2 = 0,9903$ |
| | | 1,00 | 8937 | |
| | | 3,00 | 18563 | |
| | | 4,00 | 21448 | |
| | | 6,00 | 25815 | |
| | | 8,00 | 29789 | |
| | | 10,00 | 32357 | |

Tabela 24D: Curva de calibração para a análise de potássio para os respectivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------|--------------|---------------|-------------|--|
| Potássio | Calibração 1 | 0,00 | 9 | $\text{Abs} = -278,7 C (\text{mg/L})^2 + 5866,9 C (\text{mg/L}) + 1618,2$ $R^2 = 0,9895$ |
| | | 1,00 | 8718 | |
| | | 3,00 | 17790 | |
| | | 4,00 | 20793 | |
| | | 6,00 | 25753 | |
| | | 8,00 | 29750 | |
| | | 10,00 | 33269 | |
| | Calibração 2 | 0,00 | 194 | $\text{Abs} = -243,4 C (\text{mg/L})^2 + 5118,9 C (\text{mg/L}) + 1585,9$ $R^2 = 0,99$ |
| | | 1,00 | 8013 | |
| | | 3,00 | 15290 | |
| | | 4,00 | 18013 | |
| | | 6,00 | 23347 | |
| | | 8,00 | 25897 | |
| | | 10,00 | 29144 | |

Tabela 25D: Curva de calibração para a análise de ferro para os respetivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------|--------------|---------------|-------------|--|
| Ferro | Calibração 1 | 0,00 | 0,000 | Abs= 0,0697 C (mg/L)+ 0,0126 R ² =0,9956 |
| | | 0,60 | 0,051 | |
| | | 1,80 | 0,147 | |
| | | 2,40 | 0,189 | |
| | | 3,60 | 0,272 | |
| | | 4,80 | 0,351 | |
| | | 6,00 | 0,417 | |
| | Calibração 2 | 0,00 | -0,018 | Abs= 0,0451 C (mg/L)+ 0,0124 R ² =0,9974 |
| | | 0,60 | 0,012 | |
| | | 1,80 | 0,072 | |
| | | 2,40 | 0,102 | |
| | | 3,60 | 0,156 | |
| | | 4,80 | 0,202 | |
| | | 6,00 | 0,253 | |

Tabela 26D: Curva de calibração para a análise de manganês para os respetivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------|--------------|---------------|-------------|---|
| Manganês | Calibração 1 | 0 | 0,001 | Abs= 0,1972 C (mg/L)+ 0,0066 R ² =0,9982 |
| | | 0,2 | 0,043 | |
| | | 0,6 | 0,128 | |
| | | 0,8 | 0,168 | |
| | | 1,2 | 0,253 | |
| | | 1,6 | 0,322 | |
| | | 2 | 0,393 | |
| | Calibração 2 | 0,00 | -0,004 | Abs= 0,1334 C (mg/L) - 0,0014 R ² =0,9987 |
| | | 0,20 | 0,023 | |
| | | 0,60 | 0,080 | |
| | | 0,80 | 0,108 | |
| | | 1,20 | 0,163 | |
| | | 1,60 | 0,214 | |
| | | 2,00 | 0,260 | |

Tabela 27D: Curva de calibração para a análise de fósforo para os respetivos padrões.

| Elemento | Calibração | Padrão [mg/L] | Absorvância | Curva de calibração |
|----------------|--------------|---------------|-------------|---|
| Fósforo | Calibração 1 | 0,00 | 0,003 | Abs= 0,6867 C (mg/L) + 0,0142 R ² =0,9919 |
| | | 0,10 | 0,110 | |
| | | 0,20 | 0,143 | |
| | | 0,30 | 0,216 | |
| | | 0,40 | 0,290 | |
| | | 0,50 | 0,336 | |
| | | 0,6 | 0,440 | |
| | | 0,7 | 0,498 | |
| | Calibração 2 | 0,00 | 0,008 | Abs= 0,8568 C (mg/L) + 0,021 R ² =0,9931 |
| | | 0,10 | 0,116 | |
| | | 0,20 | 0,189 | |
| | | 0,30 | 0,299 | |
| | | 0,40 | 0,367 | |
| | | 0,50 | 0,424 | |
| | Calibração 3 | 0,6 | 0,543 | Abs= 0,7498 C (mg/L) + 0,0039 R ² =0,9979 |
| | | 0,00 | 0,008 | |
| | | 0,15 | 0,110 | |
| | | 0,30 | 0,228 | |
| | | 0,45 | 0,330 | |
| | | 0,60 | 0,453 | |
| | | 0,75 | 0,573 | |
| | | 0,90 | 0,700 | |
| | | 1,05 | 0,805 | |
| | | 1,20 | 0,877 | |

