



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Análise das características físico-químicas e térmicas de diferentes resíduos biodegradáveis numa perspetiva de valorização energética

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

Autor

Adriana Alexandra Sousa Araújo

Orientadores

José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro

José Carlos Miranda Góis

Júri

Presidente Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutora Margarida Maria João de Quina
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais Professor Doutor José Carlos Miranda Góis
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



SSBioenergias

Coimbra, Julho, 2014

“O degrau da escada não foi feito para repousar, mas apenas para sustentar o pé o tempo necessário para que o homem coloque o outro pé um pouco mais alto.”

Aldous Huxley

Agradecimentos

Ao professor José Baranda, pela orientação, apoio, disponibilidade e por todo o acompanhamento durante a realização deste trabalho.

Ao professor José Góis, meu orientador, que se disponibilizou, apoiou e partilhou opiniões e conhecimentos.

À SSBioenergias, em especial ao engenheiro Nuno Gabriel por ter demonstrado completa disponibilidade para me trazer as amostras ao DEM e para o esclarecimento de qualquer assunto ou dúvida que surgisse durante o trabalho.

Ao Bruno Tavares, um obrigada pelo apoio, disponibilidade e ajuda na realização de ensaios laboratoriais como teor de humidade e poder calorífico superior.

À assistente técnica Dulce Pancas dos laboratórios do DEQ, um obrigada pelo apoio e explicação da moagem das amostras.

À engenheira Maria João Bastos, responsável laboratorial do CIEPQPF do Departamento de Engenharia Química um obrigada pela disponibilidade e ajuda nos ensaios de composição elementar e análise termogravimétrica.

Aos meus colegas de curso e/ ou universidade pelo companheirismo, amizade, apoio e ajuda ao longo dos cinco anos aqui passados na universidade.

Aos pais, um grande obrigada pois é graças a eles que segui este percurso agora terminado.

A toda a minha família, que esteve lá nos momentos em que eram precisos sem que lhes pedisse.

Um muito obrigada a todos os que me acompanharam direta ou indiretamente neste percurso académico.

Resumo

No presente trabalho são estudados três resíduos, lamas urbanas, lamas celulósicas e borras de café, na perspectiva da viabilidade de valorização energética. Apesar de existirem diferentes alternativas de gestão para estes resíduos, a valorização energética é vista como uma possível solução para os períodos em que não há escoamento suficiente para as outras alternativas e/ou quando os resíduos em causa não reúnem as condições necessárias para esse efeito. Para tal foram realizados ensaios experimentais para determinação do teor de humidade, composição elementar, poder calorífico, percentagem de resíduo resultante da combustão e da análise térmica.

Dada a elevada humidade das lamas, estas foram previamente submetidas a um processo de compostagem (em pilha ao ar livre), das quais foram sendo retiradas amostras em tempos distintos, de modo a avaliar a influência deste processo nos parâmetros usados para estudar a valorização energética.

Os resultados obtidos das diferentes amostras de lamas da pilha de compostagem situam-se entre 52 a 86%. No que respeita à composição elementar, as borras de café são dos três tipos de resíduo estudados, as que apresentam valores mais elevados dos teores de carbono, hidrogénio e oxigénio, sendo de aproximadamente 53, 7 e 28 %, respetivamente. A combustão em bomba de oxigénio e a análise termogravimétrica, em regime de pirólise, revelou a existência de um resíduo final de cerca de 10 e de 40% em média, respetivamente para as lamas celulósicas. O poder calorífico das borras de café, 24759 kJ/kg mostrou-se superior ao das lamas celulósicas, 22906 kJ/kg, sendo as lamas urbanas as que apresentam menor valor, 21046 kJ/kg. Os resultados da análise termogravimétrica mostraram-se bastante idênticos para os três resíduos (lamas urbanas, lamas celulósicas e borras de café), com perda de massa devido à evaporação da água até cerca dos 200 °C e entre este valor e sensivelmente até 600 °C, uma acentuada perda de massa devido à degradação térmica (pirólise) dos principais constituintes: da celulose, lenhina, hemicelulose e xilano.

Palavras-chave: Resíduos biodegradáveis, lamas residuais urbanas, lamas celulósicas, borras de café, compostagem, valorização energética.

Abstract

Three type of wastes are studied, urban sludge, cellulosic sludge and coffee dregs, under an energetic recovery viability point of view. Although different treatment options exist for these wastes, the energetic valorization is understood as a solution when there is not enough commerce for the other alternatives and/or when the wastes have not the required conditions for this purpose. To achieve that goal, several tests were performed to determine the humidity, the elementary composition, the heat value, and the amount of residue from the combustion and the thermal analysis.

With the purpose to reduce the high level of humidity the sludge were previously submitted to a composting process (stacked outdoors) and samples were collected at different times in order to assess the influence of this pre-processing on the parameters selected to study energetic recovery.

The humidity of the sludge samples collected from composting pre-processing are in the range 52 86%. The coffee dregs show the highest mass fraction of carbon, hydrogen and oxygen, 53, 7% and 28%, respectively. The stoichiometric combustion of cellulosic sludge in the oxygen pump and thermogravimetric analysis, under pyrolysis, reveal the existence of a final residue of about 10 and 40% average, respectively. The heat value of the coffee dregs, 24759 kJ/kg is higher to the cellulosic sludge, 22906 kJ/kg, the urban sludge presents the lowest value, 21046 kJ/kg. The results of thermogravimetric analysis are almost identical for the three type of samples (urban sludge, cellulosic sludge and coffee dregs) showing a mass loss due to water evaporation to about 200 ° C and between this value and 600 ° C, a sharp mass loss due to thermal degradation of the main parts: cellulose, lignin, and hemicellulose xylan.

Keywords Biodegradable waste, urban sludge, cellulosic sludge, coffee dregs, composting, energetic recovery.

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Siglas	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento e oportunidade do tema	1
1.2. Objetivos	5
1.3. Estrutura	6
2. CARACTERIZAÇÃO E OPÇÕES DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS EM ANÁLISE	7
2.1. Caracterização, origem e produção de lamas de ETAR e borras de café	7
2.1.1. Lamas urbanas	7
2.1.2. Lamas celulósicas	12
2.1.3. Borras de café	17
2.2. Tratamentos de lamas de ETAR e borras de café	19
2.2.1. Tratamentos das lamas de ETAR's	19
2.2.2. Tratamento biológico – processo de compostagem	23
2.3. Opções de destino final/valorização	32
2.3.1. Lamas urbanas e celulósicas	33
2.3.2. Borras de café	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. Identificação das amostras e do pré-tratamento	42
3.2. Procedimento experimental e equipamentos utilizados	44
3.2.1. Teor de humidade	44
3.2.2. Composição elementar	45
3.2.3. Poder calorífico	46
3.2.4. Quantidade de resíduo resultante da combustão	50
3.2.5. Análise térmica simultânea de DSC/TGA	51
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	52
4.1. Teor de humidade	52
4.2. Composição elementar	53
4.3. Quantidade de resíduo resultante da combustão	56
4.4. Poder calorífico	57
4.5. Análise térmica simultânea de DSC/TGA	60
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE – IMAGENS DO REVOLVIMENTO DA PILHA DE COMPOSTAGEM ..	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema das etapas típicas do processo de tratamento de efluentes urbanos. (Adaptado de Gonçalves, 2013).	10
Figura 2.2. Distribuição do tipo de tratamento das ETAR por região hidrográfica para o ano de 2009 (INSAAR, 2011).	10
Figura 2.3. Variação anual da desagregação dos resíduos sólidos produzidos pela indústria da pasta e do papel. (CELPA, 2012).	13
Figura 2.4. Esquema de tratamento de efluentes líquidos da indústria de pasta e papel. (Adaptado de Scoot e Smith, 1995).	14
Figura 2.5. Consumo de café em Portugal ao longo dos últimos anos (Adaptado de European Coffee, 2012).	17
Figura 2.6. Fluxograma típico do tratamento de lamas numa ETAR. (Adaptado de Berco, 2013).	23
Figura 2.7. Transformações microbiológicas e perfis de temperatura e pH durante um processo de compostagem devidamente controlado (Adaptado de Neto e Mesquita, 1992, citado em Martinho e Gonçalves, 2002). Teor de humidade.	28
Figura 2.8. Corte transversal de um apilha de compostagem com as temperaturas típicas das diferentes camadas (Merillot, 1995 e Sonega, 1991 citado em Gonçalves, 2005).	29
Figura 2.9. Destino dos resíduos sólidos produzidos (CELPA, 2012).	35
Figura 3.1. Imagem ilustrativa do aspeto visual dos resíduos estudados: a) lamas urbanas; b) lamas celulósicas; c) borras de café.	43
Figura 3.2. Imagem das amostras secas e moídas: a) lamas urbanas; b) lamas celulósicas.	45
Figura 3.3. Analisador da Fisons Instruments, modelo EA1108.	46
Figura 3.4. Conjunto do equipamento para determinação do poder calorífico superior no laboratório de Termodinâmica do DEM: a) Suporte do cadinho; b) Parr 1341 Plain Oxygen Bomb Calorimeter; c) Parr 2901 EE Ignition Unit 230/50/60; d) Termómetro digital Parr Model 67; e) Suporte da tampa do calorímetro.	47
Figura 3.5. Bomba de oxigénio do equipamento calorímetro Parr 1341.	47
Figura 3.6. Representação esquemática do equipamento Parr 1341 (Alfaiate, 2009).	47
Figura 3.7. Exemplo de curva típica de elevação da temperatura (lama celulósica, 1ª recolha).	48
Figura 3.8. Exemplo do resíduo que fica no cadinho no final do processo de combustão das lamas celulósicas, 1ª recolha, na bomba de oxigénio.	50

Figura 3.9. Calorímetro diferencial de varrimento e termogravímetro SDT Q600 V20.9 Build utilizado na caracterização térmica das amostras.	51
Figura 4.1. Curvas DSC de alguns constituintes: a) madeira; b) celulose; c) xilano; d) lenhina em atmosfera de azoto (Adaptado de Alfaiate, 2009).	60
Figura 4.2. Curva DSC/TGA da 1ª recolha de lamas urbanas.	61
Figura 4.3. Curva DSC/TGA da 2ª recolha de lamas urbanas.	62
Figura 4.4. Curva DSC/TGA da 3ª recolha de lamas urbana.	62
Figura 4.5. Curva DSC/TGA da 4ª recolha de lamas urbanas.	63
Figura 4.6. Curva DSC/TGA da 1ª recolha de lamas celulósicas.	64
Figura 4.7. Curva DSC/TGA da 2ª recolha de lamas celulósicas.	65
Figura 4.8. Curva DSC/TGA da 3ª recolha de lamas celulósicas.	65
Figura 4.9. Curva DSC/TGA da 4ª recolha de lamas celulósicas.	66
Figura 4.10. Curva DSC/TGA das borras de café.	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Quantidade de lamas urbanas produzidas na União Europeia de 2009 a 2011 (Adaptado do portal de estatística europeu Eurostat, Eurostat, 2014).	7
Tabela 2.2. Composições características de lamas de ETAR's urbanas.	8
Tabela 2.3. Designações dadas às lamas urbanas consoante o teor de humidade e o teor de sólidos (Myers, 1998, citado em Mendes, 2014).	11
Tabela 2.4. Características físicas das lamas urbanas primárias e secundárias (Adaptado de Quasim, 1999, citado em Moura, 2012).	12
Tabela 2.5. Características das lamas primárias e secundárias, resultantes do tratamento de águas residuais da indústria de pasta e papel.	16
Tabela 2.6. Valores típicos da composição das borras de café.	18
Tabela 2.7. Controlo dos parâmetros operacionais no processo de compostagem (Adaptado de Mendes, 2009).	25
Tabela 2.8. Resumo da legislação sobre a gestão e valorização/ destino final das lamas. ...	32
Tabela 2.9. Produção de lamas urbanas e respetiva solução de destino final (adaptado do portal de estatística europeu, Eurostat, 2014).	33
Tabela 3.1. Identificação das diferentes recolhas de amostras.	42
Tabela 4.1. Teor de humidade para as diferentes amostras caracterizadas.	52
Tabela 4.2. Valores do teor de humidade ideais para o processo de compostagem disponíveis na literatura.	52
Tabela 4.3. Composições elementares das lamas urbanas e celulósicas.	54
Tabela 4.4. Composição química elementar das lamas urbanas e celulósicas (Borges et al., 2008).	54
Tabela 4.5. Composição química elementar das borras de café.	55
Tabela 4.6. Composição química elementar da literatura (José et al., 2010, citado em Pacioni, 2013).	55
Tabela 4.7. Razão C/N no início do processo de compostagem.	56
Tabela 4.8. Quantidade de resíduo resultante da combustão.	56
Tabela 4.9. Poder calorífico superior e inferior das amostras por unidade de massa da amostra seca.	57
Tabela 4.10. Poder calorífico das amostras por unidade de massa de matéria orgânica seca.	58
Tabela 4.11. Poder calorífico de biomassa e combustíveis (Brito et al., 2010).	59

SIGLAS

ARU – Água Residual Urbana

BC – Borrás de café

CIEPQPF – Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta

DEM- Departamento de Engenharia Mecânica

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DSC – Calorimetria de Varrimento Diferencial

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

INSAAR – Inventário Nacional de Abastecimento de Águas e de Águas Residuais

LC – Lamas celulósicas

LU – Lamas urbanas

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PERSU – Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos

RUB – Resíduos Urbanos Biodegradáveis

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

TCD – Detetor de Condutividade Térmica

TGA – Termogravimetria

UC – Universidade de Coimbra

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e oportunidade do tema

Ao longo das últimas décadas, o desenvolvimento de novas indústrias e tecnologias, com relativa velocidade, culminou em melhorias na qualidade de vida das populações mas também num aumento expressivo no que respeita à produção de resíduos.

Posto isto, sabemos que os resíduos causam diversos problemas ambientais e custos significativos para os operadores económicos sobre os quais é necessário uma forte componente de prevenção, recuperação de produtos que apresentem valor e destino final adequado.

A eliminação dos resíduos produzidos pela sociedade, quer pela quantidade, quer pelas características diversificadas que apresentam, representam uma problemática, à qual é necessário dar resposta sem esquecer o adequado enquadramento ambiental e sustentável (Piedade *et al.*, 2010).

Entre os diferentes tipos de resíduos, os biodegradáveis (RUB) assumem um peso significativo na composição dos resíduos urbanos. A deposição de RUB em aterro sanitário deve ser feita apenas quando as outras soluções não são sustentáveis, incentivando a valorização dos mesmos. Segundo o Plano Estratégico para Resíduos Urbanos (PERSU 2020, 2014), em 2012, a percentagem de RUB colocados em aterro ascendeu a 63%, relativamente ao valor de referência de 1995. Desta forma, em julho de 2020, Portugal deve assegurar que a quantidade de RUB encaminhados para aterro seja reduzida para 35% da quantidade total, em peso, das 2253 kg de RUB produzidos em 1955. Os resíduos biodegradáveis podem ser valorizados por decomposição anaeróbica ou aeróbia permitindo produzir biogás ou um composto para aplicação na agricultura como corretor de solos (Oliveira, 2011). Assim, o recurso a práticas e procedimentos adequados e ambientalmente sustentáveis para a gestão deste tipo de resíduo garante o destino final adequado para os mesmos e ainda ajuda no cumprimento de metas legais estabelecidas.

Com a continuada construção de estações de tratamento de águas residuais (ETAR's) urbanas e industriais tem-se assistido a um contínuo aumento da produção de lamas, apesar da melhoria dos processos de tratamento.

As lamas de ETAR's podem apresentar diferentes características relacionadas com a composição das águas residuais e dos tratamentos a que são sujeitas, dividindo-se, nomeadamente, em três tipologias: lamas primárias, secundárias e terciárias. As lamas primárias são geradas nos decantadores primários, onde se dá a primeira sedimentação dos efluentes. As lamas secundárias são resultantes dos processos secundários nos quais predominam os tratamentos biológicos que têm por base o potencial de transformação da matéria orgânica pelo metabolismo microbiano. Por fim temos as lamas terciárias, resultantes do processo físico-químicos e/ou biológicos que conduzem à remoção de nutrientes (azoto e fósforo) bem como de sólidos suspensos totais (Sousa, 2005).

Segundo o INSAAR 2010, dados relativos a 2010 (último inventário realizado), revela que o volume de águas residuais urbanas produzido nesse ano foi de 506×10^6 m³ e foram produzidas nas ETAR's Portuguesas $1,27 \times 10^6$ t de lamas. Isto leva a concluir que nesse ano, por cada m³ de água residual urbana tratada tivemos uma produção de lamas de 2,5 kg. Dada a grande quantidade de lamas produzidas a sua gestão é um problema aquando, por exemplo, do seu armazenamento ou deposição final. O destino final das lamas em aterro sanitário é assim visto como um problema, havendo por isso legislação específica no sentido do desenvolvimento de tratamentos que sejam menos prejudiciais para o ambiente. As possíveis alternativas dependem de vários fatores como por exemplo: o custo, os impactes ambientais e a aceitação por parte da comunidade científica e das organizações ambientalistas. Até à presente data as principais alternativas à deposição em aterro, tem sido a valorização agrícola e a valorização energética. Em Portugal, dados mais recentes apontam que aproximadamente 66% das lamas produzidas são encaminhadas para valorização agrícola e 7% para aterro, não havendo informação acerca dos restantes 37% (Portal de estatística europeu Eurostat, 2014).

A aplicação de lamas provenientes das ETAR's como corretor de solos é a opção bastante usada na União Europeia, dado os solos serem pobres em termos de matéria orgânica. Contudo, esta prática será cada vez menor no futuro, pois, muito embora seja reconhecido o poder fertilizante e corretivo, algumas dessas lamas contêm elementos como metais pesados, micro poluentes orgânicos e organismos patogénicos (Sousa, 2005).

Em alternativa, a valorização energética pode constituir uma importante contribuição para desviar estes resíduos da deposição em aterro. Neste tipo de valorização é importante o teor de humidade, pois este pode representar um problema, havendo necessidade de utilizar um combustível auxiliar para evaporar a água. As lamas obtidas através dos métodos tradicionais de tratamentos de águas residuais contêm geralmente um elevado teor de humidade (Spellman, 2000, citado em Rasquilha, 2010). Durante a combustão ocorre a libertação de gases poluentes e produção de cinzas, às quais se tem de dar um destino final adequado. Apesar de todos estes inconvenientes esta alternativa de valorização apresenta-se como uma solução para as lamas que não cumprem os valores-limite para aplicação em solos agrícolas, sendo no entanto necessário controlar uma série de parâmetros que podem dar origem à libertação para a atmosfera de produtos altamente perigosos, sobretudo contendo metais pesados (Sousa, 2005).

Além das lamas de ETAR's urbanas existem também as lamas celulósicas resultantes do tratamento dos efluentes da indústria de pasta de papel. As lamas resultantes deste sector industrial são tipicamente produzidas após o tratamento dos efluentes produzidos por sedimentação primária, seguida de tratamento secundário de natureza biológica (lamas ativadas) e ainda, por vezes, processos de tratamento terciário que tem por objetivo a eliminação da cor (Thompson *et al.*, 2001). Por exemplo, as lamas primárias podem possuir cerca de 40-50% de glucose e 50-70% de hidratos de carbono (celulose e hemicelulose), em base seca (Kerstetter *et al.*, 1997, citado em Macedo, 2012).

A indústria da pasta e do papel tem um peso significativo na economia portuguesa, em particular na Região Centro, sendo a madeira de eucalipto a principal matéria-prima. De forma global, o sector da pasta e do papel foi capaz de se adaptar ao novo enquadramento económico e encontrou novos mercados, tendo aumentado o seu volume de vendas em cerca de 6%, atingindo os 2300 milhões de euros. O consumo de pastas para produção de papel cifrou-se, em 2012, em $1,8 \times 10^6$ t, menos 1,8% do que no ano anterior (CELPA, 2012).

A produção de resíduos no sector da pasta e papel tem vindo a apresentar um acentuado crescimento, designadamente com a adoção de sistemas de tratamento dos próprios efluentes por parte das empresas produtoras que dão origem às lamas celulósicas, podendo o destino de tal resíduo passar pela deposição em aterro, pela sua utilização como corretor na agricultura ou então pela sua valorização energética (Campos *et al.*, 1998). Em

Portugal, em média, são produzidas cerca de 3×10^5 t/ano (matéria húmida) de lamas no sector da Indústria de pasta e papel (Simão, 2011). Atendendo ao valor de lamas produzidas, em média para este sector, e a produção de pasta e papel, acima referida, em 2012 por cada tonelada de pasta e papel foram produzidas cerca de 170 kg de lamas.

Para além das lamas urbanas e celulósicas temos ainda a produção de borras de café. As borras de café são maioritariamente produzidas na Europa e Estados Unidos da América, onde o consumo de café é bastante elevado (António, 2008). Em Portugal, cerca de 80% da população consome café tendo, em 2011, sido registado um consumo 802×10^3 sacas de café, sendo que cada saca tem 60 kg de café (European Coffee, 2012).

Estudos realizados evidenciaram que somente 6% da colheita de café é utilizada na preparação da bebida. Esses 6% vão dar origem a um segundo resíduo, a borra de café (Matos, 2003). Portugal, sendo um dos países importadores de café é co-responsável pelos resíduos gerados nesta atividade. Este resíduo representa uma produção de 40×10^3 t/ano em Portugal. Já a nível mundial, estima-se que anualmente sejam produzidas cerca de 6 milhões de toneladas de borras de café (Tokimoto *et al.*, 2005). A separação na fonte, em cafés, restaurantes e locais similares de maior produção deste resíduo e a recolha seletiva constitui um fator essencial para a qualidade dos produtos obtidos a partir deste material/resíduo, além de contribuir para o alcance das metas a que Portugal se comprometeu no PERSU 2020 (Oliveira, 2011). Atendendo ao valor de produção anual média de borras de café e ao consumo em 2011, por cada saca de 60 kg de café consumida foram produzidos aproximadamente 50 kg de borras de café.

No contexto da valorização das borras de café, segundo a literatura, estas podem ser usadas como substrato de cultivo de cogumelos, para a remoção de iões de chumbo presentes na água potável, como corretor dos solos, incorporadas nas rações dos animais, como combustível e reaproveitadas para a geração de vapor mais recentemente. Todas estas possibilidades serão aprofundadas durante o capítulo seguinte (*cf* 2.4.2).

Tendo em conta as quantidades significativas de lamas residuais e borras de café produzidas em Portugal, o estudo da possibilidade de valorização energética dos mesmos sustenta o interesse da presente dissertação de mestrado

1.2. Objetivos

A presente dissertação tem como principal objetivo a análise das características físico-químicas e térmicas de três resíduos biodegradáveis: lamas urbanas, lamas celulósicas e borras de café tendo em vista a valorização energética dos mesmos.

As referidas amostras serão disponibilizadas pela empresa SSBioenergias, empresa que aceitou colaborar comigo na elaboração desta dissertação de mestrado e tem como principal atividade a valorização de resíduos pecuários, agrícolas e industriais em energias renováveis e fertilizantes agrícolas, dando resposta às necessidades de escoamento de lamas de ETAR, tanto industriais como urbanas. Relativamente às amostras de borras de café, estas são provenientes da Delta.

A caracterização realizada ao longo do presente trabalho tem como finalidade o estudo da viabilidade da valorização energética. Esta alternativa de destino final dos resíduos surge como uma opção atrativa face às outras existentes, pois apresenta inúmeras vantagens como: a possibilidade de aproveitar a energia através de sistemas de recuperação do calor da combustão, redução do volume final dos resíduos a tratar (cinzas) e com isto a redução dos custos associados ao transporte e manuseamento e a destruição de constituintes indesejáveis dos resíduos como é o caso de organismos patogénicos.

De maneira a atingir o objetivo principal respeitante aos dois tipos de lamas, acompanhou-se o processo de compostagem das lamas urbanas e celulósicas com 50% de biomassa provenientes de ramadas e bicadas estilhadas do corte florestal. O processo de compostagem das lamas foi realizado ao longo de cinco semanas, nas instalações e sob responsabilidade da SSBioenergia, não tendo tido a UC qualquer intervenção direta no processo. Relativamente às borras de café a caracterização será realizada a partir do material assim como ele é entregue à SSBioenergia.

A caracterização dos resíduos teve como objetivo avaliar o seu potencial para valorização energética e envolveu a os seguintes parâmetros:

- Teor de humidade;
- Composição elementar;
- Poder calorífico superior e inferior;
- Quantidade de resíduo resultante da combustão;
- Análise térmica.

1.3. Estrutura

Esta tese está dividida em cinco capítulos.

No presente capítulo, capítulo 1, é feito o enquadramento, enfatizada a oportunidade do tema, definidos os objetivos e por fim a estrutura que será seguida durante a elaboração da presente dissertação de mestrado.

No capítulo 2 é realizada uma breve resenha, estado da arte, relativa aos resíduos em estudo. Assim, neste capítulo são apresentados valores típicos respeitantes à produção e parâmetros relevantes, tipos de tratamentos a que os resíduos são submetidos para poderem ser valorizados, nomeadamente o processo de compostagem, enquadramento legal e os diferentes destinos finais, ou seja, diferentes opções de valorização.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e os métodos experimentais, sendo feita nomeadamente uma pequena descrição das condições em que as amostras foram recebidas no laboratório. Este capítulo conta ainda com a descrição de todos os procedimentos/passos respeitantes aos diferentes métodos de ensaio experimental.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos tendo em conta a metodologia experimental aplicada e a comparação com outros resultados consultados na literatura.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e propostos possíveis caminhos para prosseguir esta investigação, ou seja, sugestões para trabalhos futuros.

2. CARACTERIZAÇÃO E OPÇÕES DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS EM ANÁLISE

2.1. Caracterização, origem e produção de lamas de ETAR e borras de café

2.1.1. Lamas urbanas

O tratamento das águas residuais do consumo doméstico leva à formação de um resíduo sólido designado por lamas urbanas. A quantidade produzida deste resíduo é significativa e varia consoante o país em questão. No caso de Portugal, a produção de lamas urbanas em 2009 foi de 344×10^3 t (Portal de estatística europeu Eurostat, 2014). A Tabela 2.1 contempla a quantidade de lamas produzidas na União Europeia no intervalo 2009 - 2011 e mostra que Portugal apresenta valores elevados por comparação com outros países com um valor de população muito semelhante (Bélgica, Grécia e República Checa).

Tabela 2.1. Quantidade de lamas urbanas produzidas na União Europeia de 2009 a 2011 (Adaptado do portal de estatística europeu Eurostat, Eurostat, 2014).

Países Europeus	Produção de lamas (10 ³ t)		
	Ano 2009	Ano 2010	Ano 2011
Alemanha	1958,35	1779,96	-
Áustria	-	262,81	-
Bélgica	-	176,32	-
Bulgária	39,37	49,76	51,80
Chipre	9,16	8,12	-
Croácia	29,61	30,34	31,04
Dinamarca	108,00	141	-
Eslováquia	58,58	54,76	58,72
Eslovénia	27,26	29,86	26,04
Espanha	1205,12	1205,12	-
Estónia	21,77	-	18,28
Finlândia	149,00	-	-
França	-	966,38	-
Grécia	151,51	-	146,95
Hungria	149,30	170,34	168,33
Irlanda	-	90	85,65
Itália	-	1102,65	-
Letónia	22,37	-	-
Lituânia	50,16	51,31	51,85

Países Europeus	Produção de lamas (10 ³ t)		
	Ano 2009	Ano 2010	Ano 2011
Luxemburgo	-	9,74	-
Malta	0,82	1,24	6,06
Holanda	350,12	350,95	-
Polónia	563,30	526,70	519,20
Portugal	344,25	-	-
Reino Unido	1760,59	1400,06	-
República Checa	207,21	196,29	217,89
Roménia	120,48	82,07	114,10
Suécia	212,44	203,52	-

As lamas provenientes de ETAR's urbanas caracterizam-se por um elevado teor de humidade e podem conter certos componentes indesejáveis, incluindo as substâncias orgânicas, inorgânicas tóxicas, bem como micro-organismos patogénicos ou causadores de doenças. Na Tabela 2.2 são apresentadas duas composições características deste tipo de lamas.

Tabela 2.2. Composições características de lamas de ETAR's urbanas.

	Tipo de lama [1]		Tipo de lama [2]				
	Unidades	Residuais urbanas	Unidades	Primária (grande carga)	Secundária (baixa carga)	Secundária (baixa e média carga)	Mista
pH	-	6,25	-	6	7	7	6,5
Matéria orgânica	%	47,9	-	-	-	-	-
N total	g/kg	26,7	-	-	-	-	-
P2O5	mg/kg	81295	-	-	-	-	-
Cd	mg/kg	1,8 *	-	-	-	-	-
Cu	mg/kg	302 *	-	-	-	-	-
Cr	mg/kg	64 *	-	-	-	-	-
Fe	g/kg	106,6 *	% MS	2	2	2	2
K	g/kg	1 *	-	0,3	0,3	0,3	0,3
Zn	mg/kg	1780 *	-	-	-	-	-
Mn	mg/kg	110 *	-	-	-	-	-
Pb	mg/kg	132 *	-	-	-	-	-
Ni	mg/kg	36 *	-	-	-	-	-
Matéria seca (MS)	-	-	g/L	12	9	7	10
Sólidos voláteis (SV)	-	-	% MS	65	67	77	72
C	-	-	%SV	51,5	52,5	53	51
H	-	-	%SV	7	6	6,7	7,4
O	-	-	%SV	35,5	33	33	33
N	-	-	%SV	4,5	7,5	6,3	7,1

Tipo de lama [1]			Tipo de lama [2]				
Unidades	Residuais urbanas	Unidades	Primária (grande carga)	Secundária (baixa carga)	Secundária (baixa e média carga)	Mista	
C/N	-	-	-	11,4	7	8,7	7,2
Cl	-	-	% MS	0,8	0,8	0,8	0,8
Al	-	-	% MS	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca	-	-	% MS	10	10	10	10
Mg	-	-	% MS	0,6	0,6	0,6	0,6
Gordura	-	-	% MS	18	8	10	14
Proteínas	-	-	% MS	24	36	34	30
Poder calorífico	-	-	kWh/t MS	4200	4100	4800	4600

[1] – Gonçalves e Castro, 2004; [2] – Berco, 2013; (*) – Os valores de concentrações totais foram determinadas por digestão em água régia, ou seja, com uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico.

Nas ETAR's tradicionais, o tratamento das águas residuais compreende quatro etapas: o pré-tratamento, o tratamento primário, o tratamento secundário e, por fim, o tratamento terciário. O pré-tratamento ou tratamento preliminar destina-se a remover o material grosseiro contido nas águas residuais, e que poderiam causar entupimentos e desgaste do equipamento da linha de tratamento, nomeadamente em tubagens, bombas hidráulicas e equipamentos de mistura. O material separado nesta etapa é usualmente enviado para aterro, não devendo ser misturado com as lamas produzidas nos processos subsequentes. Seguidamente as lamas sofrem o tratamento primário, no decantador primário, fase na qual é retirada a maioria da matéria suspensa. Depois deste tratamento o tratamento biológico ou secundário tem como principal objetivo estabilizar a matéria orgânica e remover o material coloidal não sedimentado. Por fim temos o tratamento terciário que se destina a remover, do efluente resultante do tratamento secundário, substâncias que o classificam como impróprio para descarga ou outro fim (Mendes, 2009).

Na Figura 2.1 é apresentado um esquema representativo das etapas típicas do processo de tratamento de efluentes urbanos e, na Figura 2.2, é apresentada a distribuição dos diferentes tipos de tratamentos por região hidrográfica.

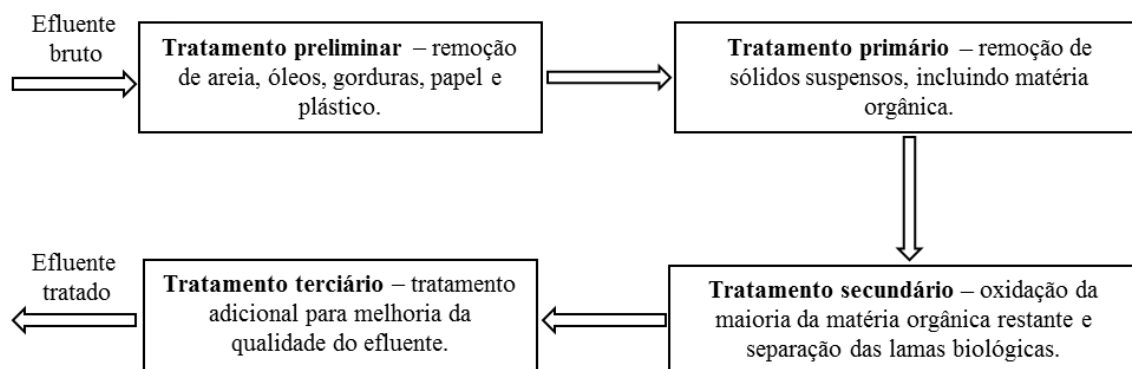


Figura 2.1. Esquema das etapas típicas do processo de tratamento de efluentes urbanos. (Adaptado de Gonçalves, 2013).

Como se pode ver por análise da Figura 2.2 o tipo de tratamento mais usado na Região Autónoma da Madeira é o preliminar, representando cerca de 85 % dos casos. Já o tratamento secundário é o mais utilizado nas ETAR's do Continente, tendo maior representatividade nas regiões do Minho e Lima e das Ribeiras do Algarve. Por fim, relativamente ao tratamento terciário verifica-se aparentemente uma baixa representatividade comparativamente ao tratamento secundário.

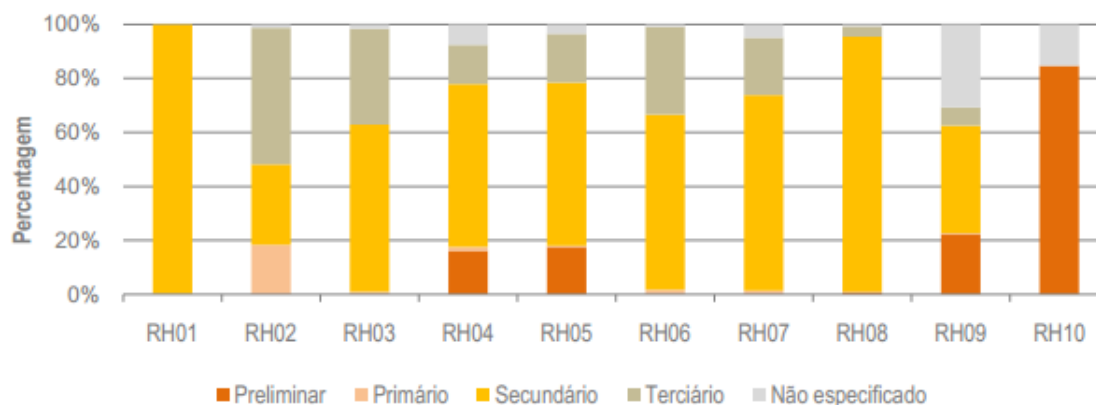


Figura 2.2. Distribuição do tipo de tratamento das ETAR por região hidrográfica para o ano de 2009 (INSAAR, 2011).

Em síntese, pode-se dizer que as lamas primárias são constituídas principalmente por sólidos sedimentáveis, apresentando um elevado teor de matéria orgânica que tem a sua origem principalmente em fezes, legumes, frutas, têxteis etc.

A sua aparência é idêntica a de um líquido com uma percentagem de água entre 92 e 96%, uma percentagem de sólidos suspensos voláteis (SSV) entre 60 a 70 % e apresenta uma coloração cinzenta, sendo na maioria dos casos acompanhada por um odor

extremamente forte (Qasim, 1999, citado em Rasquilha, 2010). As lamas primárias apresentam ainda um elevado teor em matéria orgânica biodegradável, com razões Carbono (C) /Azoto (N) em geral elevadas (Santos, 2001, citado em Bancensi, 2009).

No que respeita às lamas secundárias ou biológicas, estas contêm uma percentagem de SSV entre 70 a 80% quando provenientes de um tratamento de lamas ativadas e entre 60 a 75 % quando provenientes do tratamento em leito percolado (Qasim, 1999, citado em Rasquilha, 2010). Estas lamas apresentam uma razão C/N mais baixa quando comparadas com as lamas primárias e o elemento azoto (N) encontra-se maioritariamente na forma orgânica (Santos, 2001, citado em Bancensi, 2009).

Segundo Azevedo (2004), as lamas geradas no tratamento terciário são geralmente produzidas em pequenas quantidades e as lamas primárias e secundárias são obtidas normalmente como uma mistura no decantador primário.

Segundo Spellman (2003), citado em Moura (2012), as lamas são essencialmente constituídas por água sendo, habitualmente, as lamas secundárias, provenientes dos decantadores secundários, são mais densas e conseqüentemente, mais difíceis de processar quando comparadas com as lamas primárias. A quantidade de sólidos presentes varia com o modo de operação da ETAR. Tendo em conta o teor de humidade e o seu teor de sólidos, podem ser atribuídas diferentes designações, conforme o que é apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Designações dadas às lamas urbanas consoante o teor de humidade e o teor de sólidos (Myers, 1998, citado em Mendes, 2014).

Designação	Teor de humidade (%)	Teor de sólidos (%)
Líquida	90 – 98	2 – 10
Fina, lamas viscosas	80 – 90	10 – 20
Bolo	65 – 80	20 – 35
Seca ao ar	30 – 50	50 – 70
Seca termicamente	<10	>90

Segundo Berco (2013), a análise dos parâmetros físicos dos vários tipos de lamas permitem constatar que as lamas primárias apresentam um maior valor no que respeita ao teor de sólidos. Segundo o mesmo autor, quando o aflúente chega a uma ETAR raramente é homogéneo, é uma mistura de afluentes industriais e águas pluviais.

Na Tabela 2.4 são apresentadas as características das lamas provenientes dos diversos tipos de tratamento de forma resumida.

Tabela 2.4. Características físicas das lamas urbanas primárias e secundárias (Adaptado de Quasim, 1999, citado em Moura, 2012).

Tipo de lamas	Quantidade de lama produzida por unidade de ARU tratada (g/m ³)	Descrição	Características		
			% Sólidos	Massa específico dos sólidos (g/cm ³)	Massa específico da lama (g/cm ³)
Primária	105-165	Cinzenta e fina com odor forte. Facilmente digeridas por processos aeróbios ou anaeróbios.	4 - 8	1,4	1,02
Secundária (lamas ativadas)	700 - 1000	Sólidos biológicos, lama com aparência castanha e floculenta. Quando fresca possui um cheiro terroso. Torna-se escura e séptica rapidamente e fica com um cheiro desagradável. Facilmente digeridas em digestores aeróbios e anaeróbios.	0,8 – 2,0 (após decantação) 0,2 – 0,6 (após tanque de arejamento)	1,25	1,005

ARU- Água Residual Urbana.

Através da análise da Tabela 2.4 é possível verificar a existência de maior percentagem de sólidos nas lamas primárias quando comparadas com as lamas secundárias ou lamas ativadas que advêm de um processo em que uma cultura microbiana de enriquecimento, constituída por micro e macro organismos metaboliza as substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nos efluentes, transformando-os em lamas. No final do tratamento secundário, tanque de arejamento, as lamas apresentam um decréscimo na % de sólidos compreendido entre 3,8 a 7,4% relativamente às lamas primárias. Assim, o tratamento progressivo das águas residuais leva a uma maior degradação das impurezas presentes nas mesmas, incluindo a % de sólidos. Por fim, uma variação na % de sólidos leva a uma variação do peso específico de sólidos e das lamas, menos acentuada neste último.

2.1.2. Lamas celulósicas

A “ indústria papelreira” é a designação geral dada a um conjunto de entidades relacionadas com a produção de pastas para papel e de diferentes tipos de papéis. Na realidade, a atividade desta indústria expande-se por quase todo o ciclo de vida dos produtos de papel, estando envolvida desde a produção de matérias-primas (produção florestal) até ao tratamento dos produtos no fim de vida (reciclagem ou valorização energética de papéis velhos). Estamos, portanto, perante um tipo de indústria de características bastante únicas

no panorama industrial português e mundial. A atividade principal desta indústria está relacionada com as várias etapas do processo produtivo do papel, iniciando-se na produção de madeira (a indústria papelreira portuguesa é responsável pela gestão direta de cerca de 2×10^5 hectares de floresta), a sua exploração e transformação em pasta para papel e diferentes tipos de papel (CELPA, 2012).

A atividade de produção de pasta e/ou papel geram uma ampla gama de resíduos, que incluem na sua maioria resíduos florestais, resíduos provenientes do processo de caustificação e resultantes do transporte de materiais e cinzas das caldeiras (Scott e Smith, 1995). É constatável na Figura 2.3 que a produção de resíduos sólidos resultantes do processo industrial está diretamente relacionada com o padrão de produção de pastas de papel e papel.

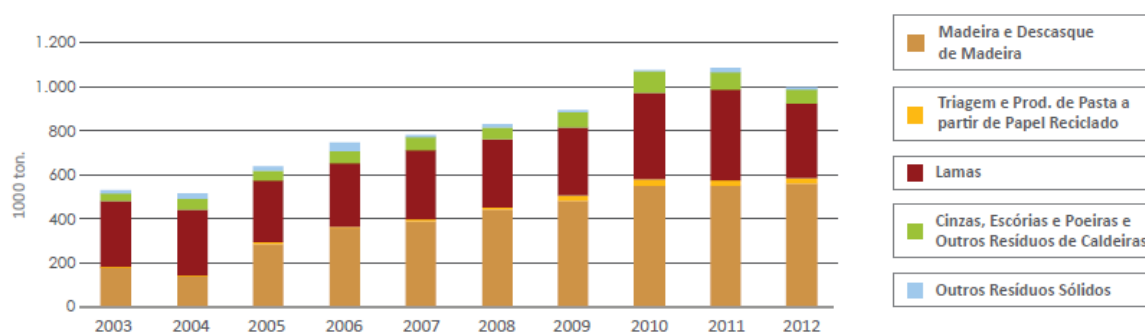


Figura 2.3.Variação anual da desagregação dos resíduos sólidos produzidos pela indústria da pasta e do papel. (CELPA, 2012).

A maioria dos resíduos produzidos nesta atividade industrial diz respeito ao descasque da madeira e às lamas resultantes do tratamento dos efluentes industriais da mesma.

As lamas primárias resultam do processo de sedimentação do efluente e são altamente ricas em fibras celulósicas, em compostos minerais resultantes dos agentes químicos usados no processo de cozimento, e compostos coloidais resultantes da degradação de compostos provenientes da matéria-prima (Hynninen, 1999, citado em Sequeira, 2005). Posteriormente a água do processo que deu origem às lamas primárias é direcionada para um clarificador secundário, que por ação biológica, promove a assimilação de efluentes. Os sólidos obtidos sofrem nova clarificação primária e as lamas primárias e secundárias são juntas por forma a serem desidratadas e armazenadas (Scott e Smith, 1995). A maioria das fábricas utiliza no tratamento secundário sistemas de lamas ativadas, onde são retirados os sólidos biodegradáveis por ação microbiológica, sendo o processo favorecido com a adição

de potássio (K) e de azoto (N) os quais provocam uma maior degradação microbiana (Thompson *et al.*, 2001). Assim, na Figura 2.4 é apresentado um esquema demonstrativo da sequência dos tratamentos anteriormente mencionados bem como o local onde ocorrem e ainda um processo de estabilização, a desidratação/secagem.

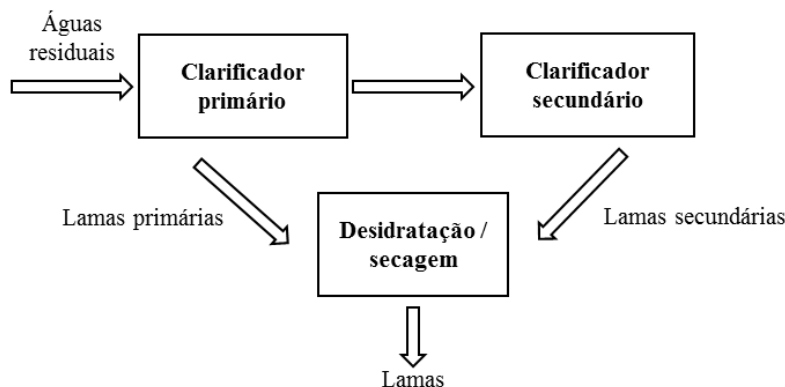


Figura 2.4. Esquema de tratamento de efluentes líquidos da indústria de pasta e papel. (Adaptado de Scoot e Smith, 1995).

Segundo a EPA (2001), citada em Oliveira (2009), por cada tonelada de pasta e papel produzida são normalmente gerados entre 50-150 kg de lamas, um valor significativo a que acresce uma composição que evidencia a presença de compostos organoclorados, que apresenta um pH muito alcalino, que tem elevado teor em matéria orgânica e uma produção diária distribuída pela faixa litoral Centro (Santos, 1993; Falcão, 1988, citado em Oliveira, 2009), o que faz das lamas celulósicas um significativo problema ambiental. É de referir que a quantidade e as características das lamas produzidas estão relacionadas com o tratamento do efluente, as características dos sistemas de tratamento e o método de processamento das lamas (Mahmood e Elliot, 2006), para além de serem ainda afetadas pelas condições climáticas. Em Portugal, são geradas cerca de 4×10^4 t/ano de lamas secas, o equivalente a mais de 12×10^4 t/ano de lamas frescas que representa 4,3 % do produto final no caso das fábricas de papel normal e de 20-40 % para fábricas de papel reciclado (Oliveira, 2009). Com o crescimento anual previsto de 2,5% para o sector papelero, a produção de lamas irá aumentar, havendo um aumento de 2,5 milhões de toneladas para o ano de 2050 que requerem uma eliminação adequada (Rashid *et al.*, 2006).

As lamas celulósicas caracterizam-se quimicamente pelo seu teor de sólidos, pH, teor de cinzas, presença de hemiceluloses e celulose, pelo teor de lenhina (solúvel e

insolúvel) e compostos extratáveis. Estudos revelaram que as lamas primárias possuem entre 40-50% de glucose e 50-75% de hidratos de carbono, celulose e hemicelulose, em teor de massa seca (Kerstetter *et al.*, 1997, citado em Macedo, 2012). Na Tabela 2.5, são compilados alguns dos valores típicos das características das lamas biológicas primárias e secundárias resultantes do tratamento de águas residuais da indústria de pasta e papel encontrados na bibliografia.

Tabela 2.5. Características das lamas primárias e secundárias, resultantes do tratamento de águas residuais da indústria de pasta e papel.

Parâmetros	[1]		[2]		[3]		[4]			
	Unidades		Unidades		Unidades	Lamas primárias	Lamas biológicas	Unidades	Lama primária	Lama secundária
Humidade	%, a 100°C	7,74	%, 105°C	66,98	%	63,20	85,90	%	73,50	86,60
pH		7,30		7,90	-	-	-	-	-	-
Matéria orgânica	%	84,43	%	74,00	-	-	-	-	-	-
N	%	0,31	%	0,05	-	-	-	% resíduo seco	0,20	0,10
K	%	0,26	%	0,26	%	0,09	0,28	mg/kg	0,00	0,20
Ca	%	2,49	%	5,86	%	13,5	3,90	mg/kg	8,30	4,40
Mg	%	0,22	%	0,24	%	0,26	0,21	mg/kg	0,10	0,30
Na	%	0,13	%	0,16	%	0,61	0,77			
Cu	ppm	46,30	mg/kg	14,00	-	13,5	27,3	mg/kg	12,40	23,80
Fe	ppm	4200,00	%	0,34	%	0,19	0,43			
Zn	ppm	74,00	mg/kg	91,60	mg/kg	35,7	71,40	mg/kg	24,30	89,60
Mn	ppm	263,00	-	-	%	0,04	0,04	-	-	-
C/N	-	157,97		200,00	-	-	-	-	-	-
C/P	-	212,93		-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	mg/100g	74,55	-	-	-	-	-	-
P	-	-	%	vestígios	-	-	-	% resíduo seco	0,20	0,50
Al	-	-	-	-	%	0,28	0,790	mg/kg	0,10	0,20
Ni	-	-	-	-	mg/kg	10,5	31,30	mg/kg	15,20	35,20
Pb	-	-	-	-	mg/kg	<10,0 lq	22,30	-	-	-
Cd	-	-	-	-	mg/kg	1	5,60	mg/kg	1,90	1,90
Hg	-	-	-	-	mg/kg	0,12	0,320	mg/kg	0,30	0,80
Cr	-	-	-	-	mg/kg	17	34,10	mg/kg	14,40	27,63
Co	-	-	-	-	mg/kg	1,4	3,10	mg/kg	6,10	5,50
Carbono total	-	-	-	-	%	30,40	46,20			
Sólidos totais	-	-	-	-	% peso bruto, 105+- 3°C	36,80	14,10	% peso bruto	26,50	13,40
Sólidos totais fixos					%, 550+-25°C	57,70	17,20			
Sólidos totais voláteis					%, 550+-25°C	42,30	82,80			
Fibra					% resíduo seco	58,2	-			

[1] – Carneiro e Santos, 1995; [2] – Campos *et al.*,1998; [3] – Pinto, 2005; [4] – Arroja *et al.*,2001;

Em resumo sabemos que as lamas primárias da indústria da pasta e do papel contêm um elevado teor em sólidos, 20-45 %, constituídos por cerca de 85% de fibras de madeira como componente orgânico principal e uma elevada razão C/N (Trutscheler, 1999, citado em Oliveira, 2009).

Segundo Santos (2001), citado em Oliveira (2009), a composição das lamas secundárias reflete o resultado do tratamento das lamas primárias pelo que apresentam menos teor de azoto e uma razão C/N muito baixa.

2.1.3. Borrás de café

Atualmente, o café é uma bebida bastante consumida a nível mundial e um dos produtos agrícolas de maior importância no comércio mundial, sendo maioritariamente produzido nas regiões tropicais e consumido, principalmente, nos Estados Unidos da América e na Europa (António, 2008). Em Portugal, o imposto de valor agregado para o café (torrado e solúvel) é de 23%, pois não há impostos especiais de consumo para o café e cerca de 80% da população consome café tendo, em 2011, sido registado um consumo 802 mil sacas de café, em que uma saca tem 60 kg de café (European Coffee, 2012). Entre as principais razões para o consumo do café, reside o facto de ter um efeito estimulante e um sabor e aroma agradável. A Figura 2.5 mostra o consumo de café em Portugal ao longo dos últimos anos, registando-se um aumento até 2011 – último ano com dados disponíveis.

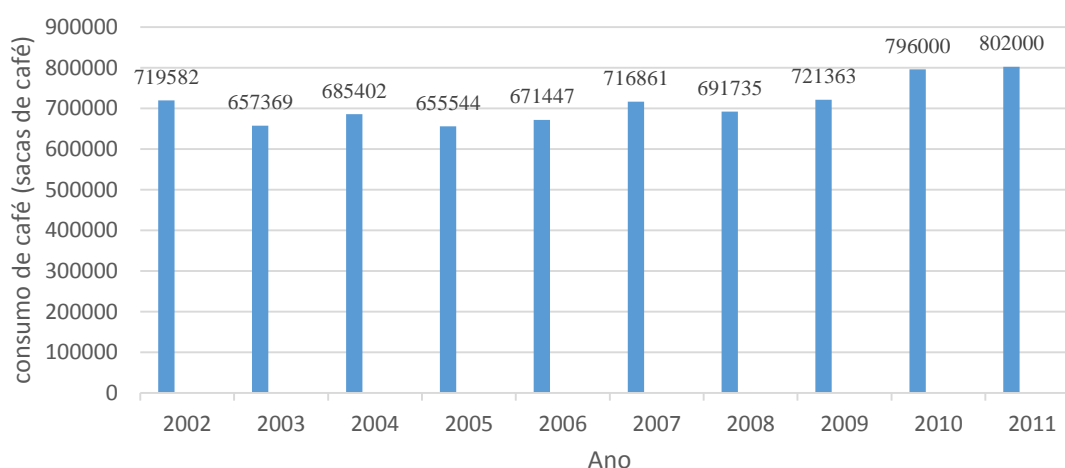


Figura 2.5. Consumo de café em Portugal ao longo dos últimos anos (Adaptado de European Coffee, 2012).

Ao consumo de café está associada a produção de resíduos como no processo de obtenção da bebida de café, a borra de café e este tipo de resíduo contém elevadas concentrações de açúcares, matéria orgânica, compostos orgânicos e inorgânicos que podem causar graves problemas no meio ambiente sem tratamento (Ferreira, 2011). O processo de extração de café em estabelecimentos e restauração tem gerado quantidades significativas de borras de café, as quais são consideradas como um resíduo orgânico sem valor comercial, mas que pode ser valorizando de alguma forma, evitando a sua deposição no aterro sanitário (Arruda, 2006, citado em Ferreira, 2011). Ainda segundo Arruda (2006), citado em Ferreira (2011), por cada quilograma de café torrado são produzidos 2 kg de borras de café. Estima-se uma produção de 40×10^3 t/ano de borras de café em Portugal. Já a nível mundial, estima-se que anualmente sejam produzidas cerca de 6×10^6 t de borras de café (Tokimoto *et al.*, 2005).

Perante a massa de borras de café anteriormente referida é da maior importância a recolha deste resíduo que, preferencialmente, devia ser separado na fonte produtora. Contudo, em Portugal a recolha deste tipo de resíduo nem sempre é feita de forma seletiva (Neves, 2011). Na Tabela 2.6 são apresentados alguns dos valores típicos da composição das borras de café tendo por base a literatura disponível.

Tabela 2.6. Valores típicos da composição das borras de café.

Parâmetros	[1]	Unidades	[2]		[3]	[4]
	(g/100g)		Moagem fina	Moagem grossa	%	%
P	ND*	-	-	-	0,42	0,15
K	0,1204	-	-	-	1,26	0,35
Ca	0,0389	-	-	-	-	0,08
Mg	0,0448	-	-	-	-	0,13
C/N	20/1	-	19,30 – 23,99	16,14 – 17,68	22/1	22/1
Humidade	-	g/100g	62,33 – 65,23	62,37 – 64,79	-	-
Matéria orgânica	-	g/100g MS	97,27 – 98,23	97,00 – 98,29	90,46	90,46
pH	-	-	5,55 – 5,85	5,46 – 5,71	-	-
Condutividade eléctrica	-	mS/cm	0,58 – 0,90	1,88 – 2,25	-	-
N	1,45	g/100g MS	2,05 – 2,55	2,74 – 3,04	2,30	2,30
Fe	-	-	-	-	-	0,01
Al	-	-	-	-	-	0,03

[1] – Starbucks, 1995, Citado por Ferreira, 2011; [2] – Arruda, 2006, citado por Ferreira, 2011; [3] – Nogueira e Costa, data não identificada; [4] – Ferreira, 2011; (*) – indica que o teor da amostra é inferior ao limite de deteção; (MS) – Matéria Seca.

A partir da análise da tabela acima indicada podemos verificar que as borras de café apresentam uma grande percentagem de matéria orgânica, apresentando muito pouca variação entre a moagem fina e a grossa. O pH deste resíduo pode levar a classificá-lo como ácido. Face aos dados expostos anteriormente, a valorização das borra de café deve ser uma prioridade para os países consumidores de café, podendo contribuir para um maior ganho ambiental, económico e social (Ferreira, 2011).

2.2. Tratamentos de lamas de ETAR e borras de café

2.2.1. Tratamentos das lamas de ETAR's

As lamas são um produto inevitável do tratamento de águas residuais, resultantes essencialmente da acumulação dos produtos em suspensão na água residual afluente que, habitualmente são transformados durante o tratamento pelos microrganismos presentes (Berco, 2013). Estas devem ser tratadas para que possam ser enviadas para o destino final adequado. Segundo Moreira (2013), este tratamento permite a diminuição do volume de lamas e a sua estabilização, possibilitando menores custos de transporte e melhores condições de armazenamento nas instalações das ETAR's. Para um tratamento eficaz é importante conhecer previamente as características das lamas pois estas dependem, do efluente tratado bem como do processo utilizado nas estações de tratamento.

A concentração de sólidos nas lamas primárias varia entre 2% e 7%, valor muito superior ao verificado no caso das lamas secundárias que varia entre 0,5% e 1,5% (Metcalf e Eddy, 1991). No entanto, as lamas primárias apresentam menor teor em humidade quando comparadas com as secundárias e por isso são facilmente espessadas graviticamente, ao contrário das lamas secundárias que normalmente necessitam de processos mecânicos ou de flotação por ar. Estes processos são complexos e caros, chegando a representar 50% dos custos de funcionamento de uma ETAR (Rasquilha, 2010).

A fração de sólidos voláteis varia entre 60% e 80% nas lamas primárias e entre 59% e 88% nas lamas secundárias (Metcalf e Eddy, 1991).

Tratamento preliminar

O tratamento preliminar, tal como o próprio nome indica, inclui as operações de tratamento prévio das lamas, e tem o objetivo de facilitar tratamentos a jusante, garantir um caudal constante e homogéneo bem como diminuir os custos do tratamento da fase sólida nas ETAR's (Sousa, 2005). As operações preliminares mais comuns são a trituração, a gradagem, a mistura prévia e o armazenamento prévio. A trituração garante a desintegração parcial do material de grandes dimensões ou filamentosos, reduzindo conseqüentemente o risco de obstrução do equipamento. A gradagem efetua a separação da fase mineral, ou seja, areia e orgânica das lamas. A mistura prévia é também uma das operações preliminares e proporciona um conteúdo uniformizado de lamas primárias e secundárias, podendo ocorrer nos decantadores primários, nas condutas ou ainda nos tanques de mistura implementados para o efeito. Por fim o armazenamento prévio permite estabilizar os desequilíbrios de caudais de lamas a tratar, garantindo uma constância na operacionalidade do processo e ainda possibilita que as lamas sejam tratadas em horas de menor consumo de energia, levando a um impacto muito positivo na fatura energética das ETAR's (Berco, 2013).

Espessamento

O espessamento consiste na remoção da parte de fração líquida das lamas que leva à conseqüente diminuição de volume e aumento da concentração de sólidos. O espessamento é geralmente efetuado por processos de natureza física (Spellman, 1999, citado em Rasquilha, 2010). Os processos existentes para o espessamento das lamas são o espessamento gravítico, a flotação por ar dissolvido e o espessamento mecânico, devendo a escolha do processo mais indicado ter em conta as características e a quantidade de lamas a tratar (Moreira, 2013). O espessamento gravítico é normalmente a solução mais adequada para o tratamento de lamas com uma elevada concentração de sólidos, como é o caso das lamas primárias mais densas ou a flotação para o caso das lamas secundárias, menos densas. O espessamento por ar dissolvido consiste na injeção de ar na lama afluyente e mantido a uma pressão, superior à pressão atmosférica, e, normalmente usada para espessamento do excesso das lamas activadas. O espessamento mecânico é usado para espessar e desidratar lamas sendo uma versão acelerada dos processos de decantação e é mais adequado para utilização nas ETAR de grande dimensão (Berco, 2013).

Estabilização

A estabilização das lamas geradas no tratamento de águas residuais visa inibir o potencial de putrefação das lamas, eliminar odores e reduzir a quantidade de organismos patogénicos presentes nas mesmas (Simões *et al.*, 2008). Este processo de estabilização pode ser realizado por via biológica, química e física (Moreira, 2013). A necessidade de estabilização está relacionada com o destino final das lamas. Se as lamas forem destinadas a incineração, é comum a prática de omissão da etapa de estabilização por razões económicas. Se se optar pela utilização de lamas na agricultura, a estabilização será um processo indispensável, tendo a redução de patogénicos como o principal objetivo (Berco, 2013).

A estabilização biológica pode ser realizada em condições anaeróbias ou aeróbias (Moreira, 2013). A adição de cal é o processo mais utilizado para a estabilização química das lamas, no qual há a adição de cal numa razão de 1/3 kg de cal por kg de matéria seca de lamas. A alcalinidade que a cal transmite, torna o meio menos atrativo para o crescimento de microrganismos patogénicos, possibilitando também a eliminação de maus odores e a precipitação de metais tóxicos (Sousa, 2005). No caso da aplicação futura em terrenos com elevada acidez, a alcalinidade fornecida pela adição de cal torna as lamas num corretor de pH eficaz, aumentando o seu valor comercial. A adição de cal permite aumentar a quantidade de matéria seca nas lamas, tornando assim mais fácil a operação de armazenamento e encaminhamento das lamas para destino final adequado (EC, 2001). A estabilização física pode ser realizada através de pasteurização, que consiste num tratamento térmico que visa a eliminação dos organismos patogénicos presentes (Moreira, 2013).

Em conclusão, existe um menor custo de operação associado à estabilização biológica, em condições aeróbias mas um maior no que respeita ao sistema de arejamento. Assim, os processos que recorrem à utilização de cal e à digestão anaeróbia são mais utilizados (Florindo, 2009).

Desidratação

A desidratação das lamas tem como principal objetivo a diminuição do volume total de lamas, através da redução do teor de humidade presente, diminuindo assim os custos de armazenamento, transporte e destino final das lamas (maior quantidade de lamas por viagem efetuada), maior facilidade na manipulação e em alguns casos a remoção do excesso de humidade é uma necessidade para que as lamas não libertem odores e não se tornem tão facilmente putrescíveis (Baptista, 2008). Segundo o mesmo autor, a desidratação pode ser

natural ou mecânica pelo que a desidratação natural refere-se aos métodos de evaporação natural, por gravidade ou por drenagem induzida, e são processos menos complexos e por isso de maior facilidade de operação. Por outro lado, temos os processos mecânicos que dependem apenas das condições climáticas e de mão-de-obra intensiva e gastam maiores quantidades de energia quando comparados com os processos naturais.

Secagem térmica

Depois da realização do processo de desidratação, as lamas devem sofrer um processo de secagem por ação do calor com o objetivo de fazer evaporar a água, reduzindo cada vez mais o teor de humidade das lamas, os custos de transporte e aumentando a capacidade de armazenamento (Baptista, 2008). Analogamente aos processos de desidratação, os processos de secagem também podem ocorrer ao ar livre, ou então com recurso a equipamentos mecânicos. Visto que a secagem depende exclusivamente do fenómeno evaporativo, uma das formas de acelerar o processo é através da utilização de misturadores mecânicos de forma a arejar as lamas, permitindo uma maior exposição ao sol e ao ar (Baptista, 2008).

A secagem térmica das lamas de ETAR's é um processo utilizado quando se pretende atingir concentração de sólidos superiores aos verificados nos processos de desidratação, pois as temperaturas atingidas permitem apenas remover a humidade presente na lama, mantendo assim parte da quantidade inicial de sólidos. Este processo tem especial importância quando o destino final das lamas é a incineração (Metcalf e Eddy, 1991).

Após terem sido apresentadas as noções essenciais de cada um dos tipos de tratamento das lamas é apresentado, na Figura 2.6, um diagrama de fluxo típico do tratamento das mesmas numa ETAR em forma de esquema. Nesta mesma figura é observável o encadeamento entre os diferentes tipos de tratamento bem como o que resulta de cada um deles, havendo algumas semelhança no caso do espessamento, estabilização e desidratação neste ponto. No final temos a etapa da secagem térmica, posterior à desidratação que precede o encaminhamento das lamas para o destino final.

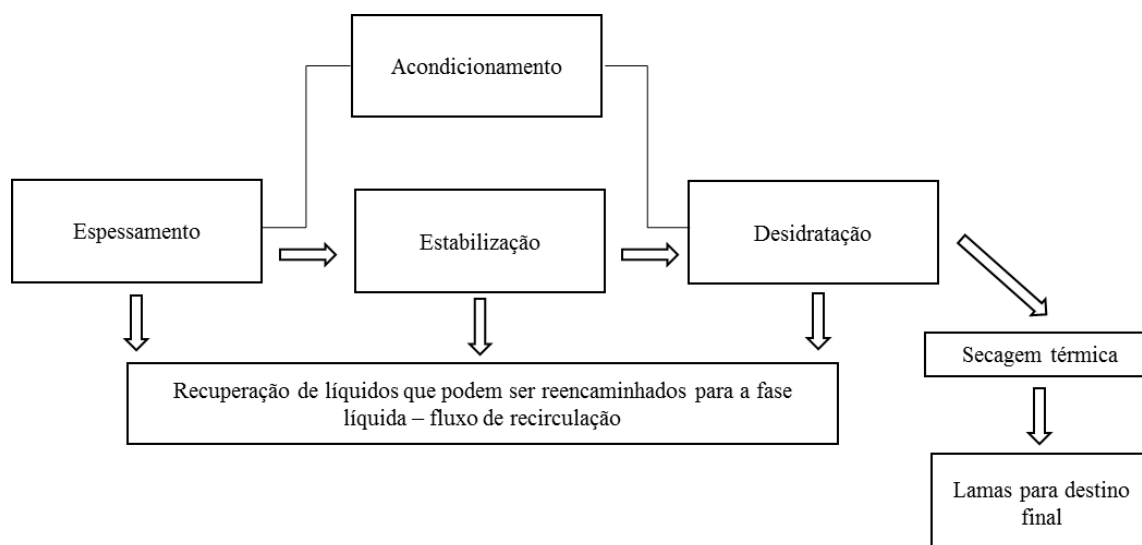


Figura 2.6. Fluxograma típico do tratamento de lamas numa ETAR. (Adaptado de Berco, 2013).

2.2.2. Tratamento biológico – processo de compostagem

Segundo Zucconi e Bertoldi (1987), o processo de compostagem pode ser definido como a degradação biológica controlada em condições aeróbias dos resíduos orgânicos até à sua estabilização, podendo ser acelerado pelo Homem. É um processo de oxidação biológica através da qual os microrganismos decompõem os materiais, ao mesmo tempo que, libertam dióxido de carbono, vapor de água e energia sobre a forma de calor (citado em Brito, 2005). Este processo é efetuado por uma população heterogénea de microrganismos, como é o caso de, bactérias, fungos e alguns protozoários que atuam em várias etapas. Destes microrganismos, alguns deles podem ser patogénicos (Martinho e Gonçalves, 2002). Segundo Martinho e Gonçalves (2002), a compostagem é um processo importante para a obtenção de um produto suficientemente estabilizado, o composto, capaz de ser armazenado em segurança ou ser aplicado por exemplo no solo sem impactes no ambiente ou na saúde pública. Para isso, é necessário e fundamental o controlo de diversos fatores durante o processo, como é o caso: relação C/N, temperatura e a taxa de oxigenação além da seleção criteriosa dos resíduos iniciais, pois é muito importante a quantidade de materiais fermentáveis.

No caso das lamas das ETAR's estas apresentam um elevado índice de humidade e uma razão C/N reduzida, tendo por referência os valores ótimos definidos para um processo de compostagem eficiente. No entanto, esta contrariedade pode ser ultrapassada com a adição de material que contenha uma elevada concentração de carbono e reduzido teor de

humidade, com a mistura com casca de pinheiro e do serrim, levando a custos mais reduzidos nos casos de serem refugos resultantes dos processos industriais (Moreira,2013).

As borras de café, à semelhança de outros resíduos orgânicos, podem ser submetidas ao processo de compostagem por forma a melhorar as suas características e possibilitar o uso do resíduo em segurança, por exemplo, como fertilizante orgânico (Ferreira, 2011). Segundo Queda (1999), citado em Cordeiro (2010), a compostagem pode ser vista como uma tecnologia adequada ao tratamento, valorização e reciclagem de frações orgânicas de resíduos sólidos urbanos, resíduos orgânicos de origem agropecuária, agroindustriais e florestais.

A cinética da compostagem pode ser avaliada tendo por base a decomposição dos resíduos orgânicos e a sua eficiência é determinada pelas características do substrato. O substrato desempenha um papel crucial no processo de compostagem uma vez que é ele, todo o suporte físico do processo, quem retém a água, garante as trocas gasosas, fornece energia e nutrientes essenciais aos microrganismos envolvidos no processo e ainda assegura a manutenção do calor necessário à diversidade, sobrevivência e controlo dos mesmos.

Queda (2009), citado em Cordeiro (2010), defendia que o processo de compostagem apresenta diversas vantagens entre elas, a redução do volume, da massa e do teor de humidade dos resíduos tratados, a estabilização química e biológica dos materiais putrescíveis e a obtenção de produtos de interesse como é o caso do composto usado na agricultura. Contudo, como em tudo, segundo Russo (2003), o processo de compostagem também apresenta limitações ou desvantagens como a necessidade de uma grande área disponível e a maior utilização de mão-de-obra. Todavia é importante referir que em certas circunstâncias, a maior utilização de mão-de-obra poderá não ser vista como uma desvantagem, mas exatamente o contrário, por absorver mão-de-obra, quase sempre não especializada.

O processo de compostagem resume-se a três operações essenciais: preparação, decomposição e maturação. A primeira operação, de preparação da amostra, tem como objetivo a separação dos resíduos indesejáveis e conseguir as condições necessárias para possibilitar uma adequada compostagem, nomeadamente, o tamanho das partículas, relação C/N e a homogeneização do material. No que respeita à decomposição da mistura, decomposição aeróbia, esta poderá ser realizada através de uma compostagem lenta, em pilhas ou medas, ou acelerada através de um reator (Martinho e Gonçalves, 2002). Os

reatores têm por objetivo funcionar como catalisadores, ou seja, acelerar o processo de degradação. Segundo Diaz *et al.* (1993), citado em Martinho e Gonçalves (2002), a compostagem acelerada demora menos tempo do que a lenta como era de prever, podendo variar de 1 a 6 dias, necessitando de posterior maturação em pilhas de compostagem a fim de serem utilizadas na agricultura sem constituírem riscos adicionais.

Segundo Russo (2003), os fatores que influenciam o processo de compostagem são os que determinam a existência das populações diversificadas de microrganismos capazes de conceber a degradação da matéria orgânica. Assim, os fatores que afetam a compostagem são a temperatura (afeta a velocidade das reações bioquímicas), a taxa de oxigenação, o teor de humidade (imprescindível para as atividades metabólicas), a relação carbono-azoto (relação C/N) e o tamanho das partículas (a granulometria influencia o arejamento e a estabilidade das pilhas). Na Tabela 2.7 é apresentado um resumo das condições que devem ser mantidas durante o processo de compostagem.

Tabela 2.7. Controlo dos parâmetros operacionais no processo de compostagem (Adaptado de Mendes, 2009).

Parâmetro	Gama
Razão C/N	25 – 30
Temperatura (°C)	45 – 65
Humidade (%)	40 – 65
pH	6,5 – 8,0
Granulometria (cm)	2,0 – 7,0

Temperatura

Segundo Queda (1999), citado em Cordeiro (2010), a temperatura da biomassa na compostagem é um reflexo da atividade dos microrganismos presentes pelo que é um fator importante na eficiência do processo. Assim, a temperatura é um fator indicativo do equilíbrio biológico, pois determina se o processo de compostagem está a ser executado corretamente. Segundo Brito (2005), a temperatura de um determinado material depende do balanço estabelecido entre o calor libertado e o calor produzido. A produção de calor depende da velocidade a que os microrganismos estão a efetuar a decomposição e esta depende ao mesmo tempo de fatores como: o teor de humidade, o arejamento, relação C/N, forma e tamanho da pilha de compostagem sem esquecer a temperatura exterior à pilha.

Segundo Zucconi e Bertoldi (1987), citado em Brito (2005), o processo de compostagem é normalmente dividido em três fases tendo em conta a variação da

temperatura: a fase inicial ou mesófila, a fase intermédia ou termófila e a fase final ou a chamada fase de maturação/estabilização.

Segundo Day e Shaw (2005), citado em Oliveira (2009), a fase mesófila ocorre nas primeiras 24-48 horas, duração relativamente curta, uma vez que ocorre uma grande atividade microbiológica assegurada pela abundância de substratos. Nesta fase ocorre uma diminuição do pH e um rápido aumento da temperatura, até que esta chegue aos 40-50 ° C.

Na segunda fase, fase termófila, dá-se um aumento da temperatura da biomassa para valores entre 40-60 ° C devido à atividade dos microrganismos da fase anterior, mesófilos, que por auto - limitação dão origem aos microrganismos termófilos (Oliveira, 2011). Contudo, tem que se ter em atenção temperaturas superiores a 60 °C, as quais levam a uma diminuição da comunidade microbiana porque é ultrapassado o ponto ótimo dos microrganismos termófilos (Miller 1992, citado em Fonseca 2012). Segundo Morais *et al.* (2001), citado em Fonseca (2012), a manutenção de temperaturas elevadas por períodos de tempo muito prolongados, superiores a sete dias, terá como consequência inevitável uma mineralização excessiva da matéria orgânica e poderá, ainda, eliminar, da mistura a compostar, microrganismos úteis para as fases seguintes do processo de compostagem. Nesta fase, a fração orgânica dos resíduos é quase totalmente degradada, com exceção parcial da celulose e lenhina, só possível com organismos muito específicos, cuidado a ter no caso das lamas resultantes da indústria da pasta de papel. Contudo, quando acontece o esgotamento das fontes de carbono mais acessíveis, verifica-se uma diminuição da atividade microbiológica que induz o decréscimo dos valores da temperatura. Estas alterações favorecem a colonização de organismos mesófilos com características que permitem atacar compostos de difícil degradação como é o caso da celulose e lenhina (Martinho e Gonçalves, 2002).

Por fim, a fase de estabilização/maturação é caracterizada por apresentar baixas temperaturas, valores abaixo dos 40 °C, o que leva à inibição da ação dos microrganismos termófilos, temos novamente a ação dos microrganismos mesófilos e o material entra em fase de maturação (Day e Shaw, 2005, citado em Oliveira, 2011). Esta fase pode durar várias semanas ou meses até à sua conclusão (Oliveira, 2011).

pH

Segundo Russo (2003), os valores de pH ótimos para o processo de degradação da matéria orgânica situam-se no intervalo de 5,5-8, apesar de que matéria orgânica com

valores de pH compreendidos entre 3 e 11 também pode ser compostada. Geralmente existem valores ótimos de pH visto serem considerados os valores a que os microrganismos melhor se adaptam. Geralmente o valor do pH tende a decrescer para valores baixos, próprios da ação das bactérias formadoras de ácidos.

Por outro lado, Stoffella e Kahn (2004), citado em Oliveira (2011), argumentam que o valor final do pH de um composto depende muito das matérias – primas em questão e do processo de compostagem usado. Uma acidez ou uma alcalinidade excessiva pode danificar as raízes das plantas e inibir o desenvolvimento e crescimento das mesmas.

Segundo Cordeiro (2010), o valor de pH varia ao longo do processo de compostagem dadas as transformações que ocorrem no substrato, num total de quatro fases importantes. Inicialmente o pH diminui pois ocorre a produção de dióxido de carbono e ácidos o que leva a uma acidificação do meio e predominam os microrganismos mesófilos; Na fase seguinte, o pH aumenta devido à produção de azoto na forma amoniacal proveniente da hidrólise do azoto orgânico por intermédio dos microrganismos termófilos que leva à produção de amoníaco que leva à alcalização do meio; Posteriormente, ocorre a estabilização do valor de pH e o amoníaco produzido na etapa anterior diminui devido à sua volatilização em condições de temperaturas e pH elevados e devido à ação das bactérias nitrificantes que o oxidam e transformam primeiro em nitrito e por fim em nitrato. Por fim, o valor de pH tende para a neutralidade que se deve às reações de maturação e ao poder tampão do húmus.

Na Figura 2.7 são demonstrados os perfis da temperatura e pH, ao mesmo tempo, de um processo de compostagem devidamente controlado, dos quais podemos tirar algumas ilações. Pela análise simultânea das duas curvas representadas na Figura 2.7, constatamos que no início do processo temos um aumento da temperatura acompanhado por uma diminuição do valor de pH. Posteriormente, analisando a curva da temperatura, verificamos que o valor da mesma mantém-se estável, perto dos 60 °C na fase termófila, a partir da qual decai, no início do segundo momento da fase mesófila atingindo baixas temperaturas que se prolongam pela fase da maturação. No que respeita à curva do pH, verificamos que o valor de pH começa a aumentar no início da fase termófila e acaba por estabilizar ainda nesta fase tendendo para o valor 8. Em jeito de conclusão final, vimos que a temperatura é variável consoante as fases mas não ultrapassa os 65-80 °C e o pH geralmente mantêm-se alcalino entre 7,5 e 9,0.

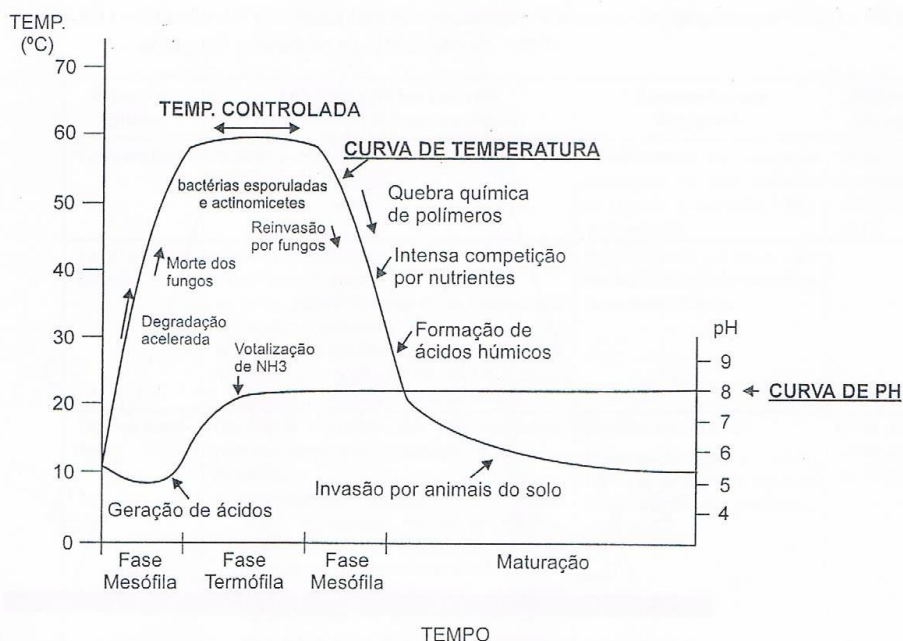


Figura 2.7. Transformações microbiológicas e perfis de temperatura e pH durante um processo de compostagem devidamente controlado (Adaptado de Neto e Mesquita, 1992, citado em Martinho e Gonçalves, 2002). Teor de humidade.

Segundo Stentiford (1996), citado em Fonseca (2012), o teor de humidade da mistura em processo de compostagem é uma variável importante dado que fornece um meio para o transporte de nutrientes dissolvidos necessários para a atividade metabólica e fisiológica dos microrganismos. Segundo Vallini (1995), citado em Cordeiro (2010), a biomassa a compostar deve apresentar teor de humidade compreendido entre 45 e 65 %. Para teores de humidade inferiores a 40%, a atividade microbiana decresce, e para valores superiores a 65% a água expulsa o ar da maior parte dos interstícios existentes entre as partículas da biomassa, o que acarreta dificuldades na difusão do oxigénio e pode originar condições de anaerobiose. Segundo Brito (2005), estas condições de anaerobiose, nomeadamente nas zonas localizadas no interior da pilha de compostagem originam maus cheiros para além de permitir a lixiviação de nutrientes e lixiviados potencialmente poluentes. Como é evidente, não há um teor de humidade ótimo universal para a compostagem de materiais, isto porque cada material apresenta características físicas, químicas e biológicas únicas que afetam a relação direta entre o teor de humidade e outros fatores importantes como o tamanho das partículas, porosidade e permeabilidade (Fonseca, 2012).

Na Figura 2.8 é apresentado um corte transversal de uma pilha de compostagem onde é possível observar as diferentes camadas e temperatura nas mesmas. É observável que

as temperaturas numa pilha de compostagem diminuem à medida que caminhamos para a sua superfície.

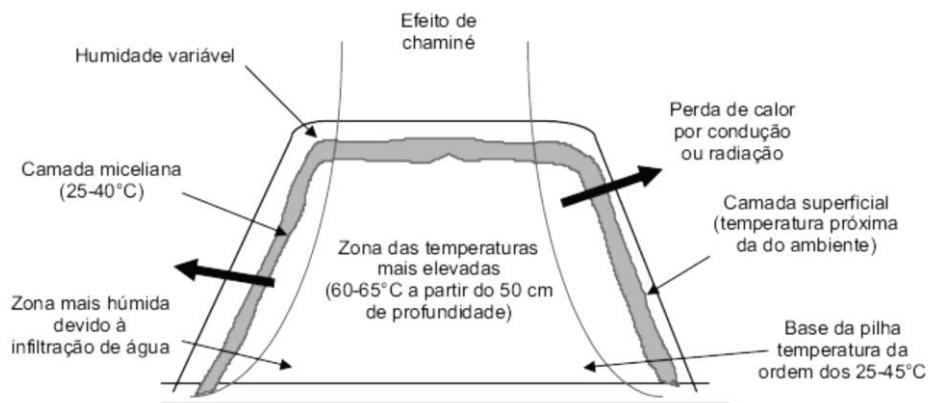


Figura 2.8. Corte transversal de um apilha de compostagem com as temperaturas típicas das diferentes camadas (Merillot, 1995 e Sonega, 1991 citado em Gonçalves, 2005).

Taxa de oxigenação/arejamento

Segundo Kuter *et al.* (1985), citado em Fonseca (2012), a taxa de oxigenação, também chamada de arejamento, afeta a atividade dos microrganismos, a taxa de degradação do substrato e a variação da temperatura na compostagem, pelo que é um dos elementos chave no processo de compostagem e na qualidade do composto obtido. Segundo Epstein (1997), citado em Fonseca (2012), é imprescindível um adequado e constante fornecimento de oxigénio para serem mantidas as condições aeróbias e simultaneamente controlar o conteúdo de humidade e auxiliar o crescimento microbiano. Além disso, Fernandes (1999) defende que o arejamento na compostagem ajuda a remover o excesso de calor, principalmente por evaporação da água, a remover o vapor de água para permitir a secagem do material e a remoção dos gases resultantes da decomposição do interior da massa de compostagem. Os níveis inadequados de oxigenação podem levar ao crescimento de microrganismos anaeróbios, dando assim origem à emissão de gases de cheiro desagradável (Russo, 2003). Assim, tal como as baixas taxas de arejamento são prejudiciais para o processo, também o demasiado arejamento se torna prejudicial, pois pode levar a um excessivo arrefecimento, impedindo que ocorram as condições termofílicas necessárias às taxas de decomposição (Ahn *et al.*, 2007). Em condições aeróbias, concentrações de oxigénio acima dos 10 % são consideradas ótimas para a manutenção da compostagem (Richard *et al.*, 2002). Em jeito de conclusão podemos afirmar que o arejamento da pilha em compostagem deve ser constante para não serem alteradas as atividades metabólicas dos

microrganismos e o processo de degradação da matéria orgânica (Oliveira, 2011) e a faixa ótima da taxa de arejamento é variável, dada a heterogeneidade dos materiais colocados em compostagem (Fonseca, 2012).

Razão C/N

Dos elementos necessários à decomposição biológica, o carbono (C) e o azoto (N) são os mais importantes pelo que a quantidade destes nutrientes pode ser um fator limitante para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos que intervêm no processo de compostagem. É importante que haja um equilíbrio dos macro elementos como o carbono, o fósforo, o potássio, o cálcio e o magnésio (Queda, 1999, citado em Cordeiro, 2010).

Segundo Russo (2003), os teores de carbono e azoto têm um interesse especial, pois constituem os elementos das células microbianas presentes no processo. Segundo Fonseca (2012), a razão C/N varia com o tipo de matéria orgânica e é determinante na velocidade do processo. O carbono fornece energia aos microrganismos e constitui 50 % da sua massa celular. No que respeita ao azoto, é um elemento essencial para o crescimento e funcionamento celular das proteínas, aminoácidos, enzimas, coenzimas e ácidos nucleicos. Contudo, se existir um excesso de azoto, este normalmente perde-se pelo sistema sob a forma de amoníaco, por exemplo.

Queda (1999), citado em Cordeiro (2010), menciona que perante uma relação C/N elevada, em que o carbono se encontra em excesso, o azoto será o fator limitante. Pelo contrário, se a relação C/N for baixa, encontrando-se o azoto em excesso, o fator limitante será o carbono disponível. Quando o material que temos para compostagem apresentar baixo valor do elemento azoto, teremos que adicionar materiais ricos neste elemento como é o caso de resíduos alimentares (cascas de batata, cenoura, entre outros). Analogamente, quando for preciso adicionar materiais ricos em carbono ao substrato para compostar podemos optar por resíduos como a palha, aparas de madeira, ramos triturados, entre outros.

A razão C/N considerada ótima no início da compostagem deve compreender entre 25 a 30 segundo Kumar *et al.* (2010), e entre 25 a 40 segundo Golueke (1991), citado em Fonseca (2012). Segundo Brito (2005), uma relação C/N inferior a 20 faz com que o carbono seja completamente utilizado sem que ocorra a utilização completa do azoto. Pelo contrário, quando estamos perante uma relação C/N superior a 30, temos o crescimento dos

microrganismos retardado devido à falta de azoto e, conseqüentemente, uma menor degradação do carbono e aumento da temperatura mais lento. Segundo Eiland *et al.* (2001), citado em Fonseca (2012), uma baixa razão C/N provoca uma rápida degradação de fibras durante os três primeiros meses de compostagem (hemicelulose – 50 a 80% e celulose – 40 a 60%) enquanto, uma elevada razão C/N resulta numa menor degradação (hemicelulose – 10% e celulose - 20%).

Granulometria do material

A granulometria do material está relacionada com a distribuição do tamanho das partículas e determina a disponibilidade de área de superfície disponível para a degradação microbiana. Segundo Raviv *et al.* (1987), citado em Oliveira (2009), é um fator importante durante a compostagem, apresentando uma diminuição ao longo do processo e, conseqüentemente, afeta a retenção de água e a porosidade do composto. Sabemos também que, quanto mais fragmentado for o material, maior é a área de superfície sujeita ao processo de compostagem e por isso, o período da mesma diminuirá. Contudo, se o tamanho das partículas for excessivamente pequeno, os espaços intersticiais diminuirão, o que dificultará a circulação do oxigênio e da água (U.S.EPA, 1995, citado em Oliveira, 2009).

Segundo Brito (2003), citado em Sequeira (2013), o tamanho das partículas deve estar compreendido entre 1,3 e 7,6 centímetros e, devem-se adotar sistemas de arejamento forçado para pilhas de compostagem com partículas de tamanho inferior a estes. Os valores ótimos para o processo não devem exceder os 3 centímetros de diâmetro. No entanto, nem todos os autores concordam e segundo Russo (2003), partículas menores que 2 milímetros prejudicam o arejamento e partículas acima dos 16 milímetros facilitam o arejamento natural. Ainda assim, segundo Neto (1989), citado em Sequeira (2013), a granulometria recomendada para as partículas situa-se entre 20 e 50 milímetros, uma vez que facilitam o arejamento ao criarem uma massa por onde passa o ar rico em oxigênio. Em jeito de conclusão, é verificável que não existe consenso relativamente à granulometria adequada para o processo de compostagem e é recomendável estabelecer uma mistura de materiais com diferentes granulometrias, capaz de permitir uma estrutura que promova o arejamento.

2.3. Opções de destino final/valorização

Sobre as opções de destino final/ valorização energética dos resíduos em estudo é importante fazer um enquadramento legal. Na Tabela 2.8 é apresentado um pequeno resumo da mesma para as lamas urbanas e celulósicas pelo que não foi encontrada informação relativamente a este parâmetro para as borras de café.

Tabela 2.8. Resumo da legislação sobre a gestão e valorização/ destino final das lamas.

Âmbito	Instrumento legal nacional	Instrumento legal comunitário	Resumo
Lamas das ETAR's	DL nº 73/2011, de 17 de junho	Diretiva nº 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro	Este Decreto-lei estabelece o regime geral para a prevenção, produção e gestão de resíduos.
Gestão de Resíduos, Valorização agronómica	DL nº 276/2009, de 2 de outubro	Diretiva nº 86/278/CEE do Conselho, de 12 de junho	Definição de um conjunto de restrições à utilização das lamas nos solos, nomeadamente o estabelecimento de valores limites em alguns parâmetros, definindo assim as características e a quantidade de lamas para valorização agrícola.
Incineração e Coíncineração de Resíduos	DL nº 85/2005, de 28 de abril	Diretiva nº 2000/76/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 4 de dezembro	Definição de medidas de controlo e monitorização para a exploração de instalações de incineração e coíncineração, ao nível das emissões atmosféricas, descargas de águas residuais, e resíduos gerados no processo.

Âmbito	Instrumento legal nacional	Instrumento legal comunitário	Resumo
Gestão de resíduos, deposição em aterro	DL n° 183/2009, de 10 de agosto	Diretiva n° 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de abril	Definição do regime jurídico para deposição de resíduos em aterro, estabelecer os requisitos gerais a observar na conceção, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros

2.3.1. Lamas urbanas e celulósicas

Após o tratamento de águas residuais temos a produção de lamas, tratando-se estas de um produto inevitável do tratamento. As lamas produzidas, após o devido tratamento, podem ser valorizadas ou então eliminadas por deposição em aterro. Na Europa, a incineração de lamas é a solução mais adotada, enquanto a aplicação na agricultura é encarada com reservas ou simplesmente proibida. Por conseguinte, a colocação de lamas em aterro está cada vez mais restringida (Milieu *et al.*, 2008).

Na Tabela 2.9, são apresentados os valores respeitantes à produção de lamas urbanas e a percentagem das que são encaminhadas para as principais opções de valorização e eliminação adotadas na Europa. Para a elaboração da referida tabela foi escolhido o ano de 2009 porque apesar de existirem dados para o ano de 2010 e 2011, eram escassos ou inexistentes, nomeadamente para o caso de Portugal.

Tabela 2.9. Produção de lamas urbanas e respetiva solução de destino final (adaptado do portal de estatística europeu, Eurostat, 2014).

Países Europeus	Produção de lamas (10 ³ t)	Soluções de tratamento ou destino final (%)			
		Agricultura	Compostagem	Aterro	Incineração
Alemanha	1958,35	30,08	17,28	0,05	52,4
Áustria	-	-	-	-	-
Bélgica	-	-	-	-	-
Bulgária	39,37	36,07	0	28,24	0
Chipre	9,16	86,24	0	0	6,99
Croácia	29,61	-	-	-	-
Dinamarca	108,00	39,72	-	1,01	33,72
Eslováquia	58,58	0,02	73,27	19,68	0
Eslovénia	27,26	0,03	1,80	18,41	61,81
Espanha	1205,12	82,57	-	-	-
Estónia	21,77	1,93	80,89	17,18	0
Finlândia	149,00	5,63	89,13	2,62	0
França	-	-	-	-	-

Países Europeus	Produção de lamas (10 ³ t)	Soluções de tratamento ou destino final (%)			
		Agricultura	Compostagem	Aterro	Incineração
Grécia	151,51	0	0	72,08	26,40
Hungria	149,30	42,43	15,02	7,87	12,83
Irlanda	-	-	-	-	-
Itália	-	-	-	-	-
Letónia	22,37	37,82	-	8,14	-
Lituânia	50,16	32,91	19,68	1,04	0
Luxemburgo	-	-	-	-	-
Malta	0,82	0	0	100	0
Holanda	350,12	0	0	0	96,14
Polónia	563,30	21,85	4,17	14,49	1,58
Portugal	344,25	65,72	-	6,53	-
Reino Unido	1760,59	-	-	-	-
Republica Checa	207,21	47,77	36,47	6,45	2,22
Roménia	120,48	0,09	13,13	48,22	0
Suécia	212,44	23,33	-	-	-

Nota: Antes da análise da Tabela 2.9 é importante fazer duas ressalvas. A primeira diz respeito à inexistência de informação relativamente à produção ou ao destino final das lamas, a informação não estava disponível. A segunda ressalva, e última, é o facto da soma das percentagens dos diferentes destinos finais das lamas não dar 100%, isto deve-se ao facto de existirem outros destinos finais, não referidos nesta tabela dado o foco da dissertação ser mais direccionado para os destinos apresentados.

Pela observação da Tabela 2.9 verifica-se que os três países que produzem maiores quantidades de lamas são a Alemanha, o Reino Unido e a Espanha, por ordem decrescente, respetivamente. A solução de tratamento final preferida varia consoante o país em questão. A Holanda apresenta a maior percentagem de encaminhamento de lamas para incineração. Por sua vez, a Grécia encaminha a maior fatia das suas lamas para aterro. A Finlândia encaminha preferencialmente as lamas para compostagem, sendo o Chipre o país que mais envia lamas para a agricultura, na correção de solos.

Segundo Le Blanc *et al.* (2008), citado em Rei (2013), na Alemanha é proibida a deposição de lamas em aterros. No entanto, através da observação da tabela acima indicada reparamos que essa informação não está de acordo com a Tabela 2.9 pois 0,05 % das lamas vão para aterro, mesmo tratando-se de uma ínfima parte. Tal contradição pode estar relacionada com o facto de a Alemanha possuir áreas densamente povoadas, nas quais a deposição em aterro se torna viável (Rei, 2013). Relativamente à Holanda, segundo Kelessidis *et al.* (2012), citado em Rei (2013), também é proibida a deposição de lamas em aterro, o que está de acordo com os valores da Tabela 2.9. A tendência nos países da União Europeia até 2020 para a evolução das opções de tratamento envolvem principalmente a valorização agrícola e a valorização energética, ou seja, incineração. Nos países nórdicos, nomeadamente na Finlândia, Suécia, Dinamarca e Holanda, a valorização agrícola não tem

grande aplicabilidade, pois os limites legais de metais pesados para a utilização na agricultura são bastante restritivos (Kelessidis *et al.*, 2012, citado em Rei, 2013).

Na Figura 2.9, temos uma representação gráfica do destino final dos resíduos sólidos produzidos numa indústria de pasta e papel. É demonstrado na Figura 2.9 que como destino dos resíduos sólidos destacam-se, em 2012, a aplicação das lamas e cinzas resultantes da queima da biomassa na agricultura, cerca de 15% do total dos resíduos, a valorização por outras indústrias que representa 3% do total e a valorização energética que representa 62% dos resíduos. Por último a deposição em aterro absorveu 11% dos resíduos produzidos na indústria (CELPA, 2012).

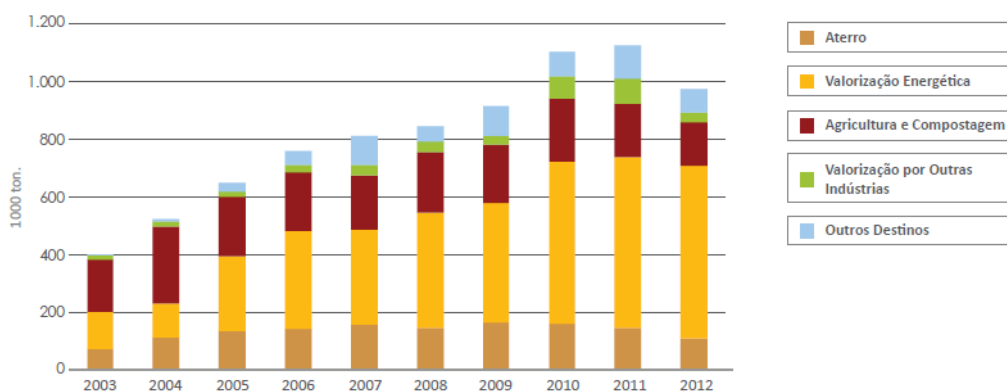


Figura 2.9. Destino dos resíduos sólidos produzidos (CELPA, 2012).

Aterro sanitário

Quando as lamas não apresentam características necessárias para serem utilizadas na valorização agrícola e energética, a deposição em aterro torna-se uma alternativa viável. A opção de deposição de lamas em aterro sanitário representava até recentemente o principal destino final das lamas produzidas nas ETAR's em Portugal (Florindo, 2009). A falta de espaço e os riscos ambientais que advêm desta solução torna esta opção não sustentável a nível ambiental. Paralelamente, as políticas europeias têm uma forte aposta na reciclagem e reutilização dos resíduos, desincentivando desta forma a deposição em aterro à exceção apenas dos resíduos que não podem ser valorizados.

A presença de matéria orgânica biodegradável como é o caso das lamas torna-se indesejável em aterros pois contribui para a produção de emissões de gases de efeito estufa como é o caso do dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄). Além deste problema podem ainda ser gerados lixiviados com elevados níveis de matéria orgânica bem como valores de pH relativamente ácidos. As condições descritas levam à mobilização de metais pesados com

os lixiviados, contaminando o aterro ou aumentando os custos relativos ao seu tratamento (Lopes, 2002).

Em resumo, os aterros têm impactes ambientais associados à emissão de gases de efeito de estufa para a atmosfera e a poluição de lençóis de água presentes nas proximidades do aterro. No caso de existir a recolha de biogás o problema das emissões gasosas pode ser minimizado e segundo Carvalho (2010) a produção de biogás a partir da fração orgânica dos resíduos tem tido um grande desenvolvimento nos últimos anos e pode mesmo vir a tornar-se futuramente uma das principais fontes de produção de biogás.

Valorização agrícola

A aplicação de lamas no solo como corretivo tem que ter em atenção a proteção da qualidade dos solos, das águas subterrâneas e superficiais. Os elevados teores em matéria orgânica nas lamas como é o caso de azoto, fosforo e cálcio torna-as benéficas para os solos, pois os solos portugueses são pobres em matéria orgânica e a deposição de lamas permite ultrapassar este problema de forma económica (Carvalho, 2010).

Segundo Sousa (2005) a valorização agrícola das lamas, quando bem aplicada, é a opção de destino final mais vantajosa, quer em termos técnicos, económicos e ambientais. Esta possibilidade de destino final permite ainda valorizar aquilo que as lamas têm de mais importante na sua composição, nomeadamente os nutrientes e a matéria orgânica. Apesar da valorização agrícola apresentar vantagens, os benefícios da utilização de lamas nos solos agrícolas, só se fazem sentir quando esta aplicação é efetuada corretamente, respeitando nomeadamente as épocas e as técnicas de aplicação, as quantidades a depositar e as condicionantes do solo, do clima e das culturas agrícolas (EEA, 1997). A aplicação das lamas na agricultura é sazonal e a sua produção constante, pelo que devem existir locais de armazenamento temporário das lamas até que sejam utilizadas para valorização. O armazenamento temporário das lamas e a necessidade de encontrar terrenos agrícolas, representam alguns dos obstáculos à utilização de lamas para a valorização agrícola (EEA, 1997).

Para que as lamas sejam adequadas para valorização agrícola é necessário proceder à verificação da presença de organismos patogénicos, metais pesados e substâncias orgânicas poluentes. No caso da concentração de metais pesados, esta é muito variada, dependendo da água residual que lhe deu origem. Apesar de existirem vários métodos de extração de metais, estes ainda não foram aceites sem reserva na comunidade científica

(Fytli *et al.*, 2008, citado em Rei, 2013). As lamas são desvalorizadas ou mesmo inutilizadas quando há presença de organismos patogênicos, metais pesados ou substâncias poluentes, impedindo assim que estas sejam utilizadas como corretor do solo (Sousa, 2005).

Os custos diretos relativos à utilização de lamas na agricultura são: custos de transporte, desde a estação de tratamento até ao armazenamento e deste até à exploração agrícola, custos das análises feitas para determinarem a qualidade das lamas e do solo, investimentos feitos em armazenamento e equipamento de dispersão das lamas, custos operacionais, custos com as operações agrícolas no terreno depois de adicionadas as lamas e custos de carácter administrativo (EEA, 1997). A valorização agrícola acarreta elevados consumos de energia associados ao transporte das lamas desde as ETAR's até aos locais de armazenamento e destino final. Por outro lado, este tipo de valorização é vista como uma reciclagem de um resíduo que de outra forma teria de ser incinerado ou depositado em aterro (Moreira, 2013).

As ETAR's habitualmente optam por enviar as lamas para empresas privadas que têm uma vasta experiência neste tipo de operações no caso de pretenderem a valorização energética. No entanto, tal como foi exposto no parágrafo anterior, as lamas têm um elevado teor de humidade, cerca de 70%, o que contribui para um aumento significativo do custo associado ao transporte por tonelada de lama (Simão, 2011). Apesar de existir legislação nesta área, existem ainda algumas dúvidas quanto à segurança de aplicar diretamente as lamas em solos agrícolas, ou nas proximidades de zonas sensíveis, como a existência de águas superficiais ou subterrâneas (Moreira, 2013).

Valorização energética

Na valorização energética as lamas são sujeitas a uma combustão completa, a partir da qual se consegue elevadas reduções de volume e obtém-se como produto final apenas as cinzas, com um teor de humidade de aproximadamente 10% (Nuvolari, 2003, citado em Carvalho, 2010). Este processo embora seja considerado um destino final de lamas de ETAR's, a verdade é que atendendo a todo o processo, no final teremos um resíduo, as cinzas, tornando-se o seu destino final um novo problema de gestão de resíduos (Sousa, 2005). Deste modo, esta opção pode ser encarada como uma forma incompleta de eliminação das lamas, ainda que permita a redução significativa de volume do material, a destruição de organismos patogênicos e substâncias perigosas que as lamas contenham.

As cinzas podem ser por exemplo, incorporadas em materiais de construção, como é o caso dos materiais cerâmicos conferindo a estes uma melhor resistência (Berco, 2007, citado em Ferreira, 2010). Contudo as cinzas podem conter concentrações elevadas de metais pesados e composições variáveis, o que torna esta valorização material pouco usual e a deposição em aterro torna-se preferencial (Moreira, 2013).

A coíncineração das lamas em cimenteiras é uma prática cada vez mais recorrente. Esta alternativa permite incorporar as lamas no produto final da incineração, o clínquer, funcionando também como combustível alternativo. As cimenteiras têm vindo a promover a utilização de combustíveis auxiliares nos processos de produção de cimento, como é o caso das lamas produzidas em ETAR's. A empresa Secil tem desenvolvido estudos para a secagem das lamas utilizando fontes de energia renováveis, ou através do calor residual do processo de combustão (Secil, 2010).

A incineração de lamas é uma alternativa à valorização agrícola apesar de implicar a secagem térmica ou outra alternativa que possibilite o decréscimo de humidade, ou então a utilização de um combustível auxiliar (Moreira, 2013). Quando não se consegue, por algum motivo, baixos índices de humidade a tecnologia alternativa mais adequada para a combustão é recomendada a combustão em leito fluidizado (Simão, 2011). Segundo Mathews (1991), citado em Santos (2012), a combustão em leito fluidizado é a técnica mais utilizada. Tal como todos os processos, o processo de combustão apresenta algumas desvantagens que se prendem com os elevados custos de investimento e exploração, a necessidade de mão-de-obra qualificada, a emissão de poluentes para o ar resultantes do processo de combustão, a produção de cinzas que devem ter um destino adequado e a produção de alguns resíduos que devido às características apresentadas devem ser classificados como perigosos (Metcalf e Eddy, 1991).

Assim, resumidamente, o processo de combustão de lamas acarreta problemas como a necessidade de tratamento a montante das lamas, pois apenas se efetua a combustão de lamas desidratadas, a necessidade do incinerador ser dotado de um sistema de lavagem dos gases gerados para evitar poluição atmosférica pelo lançamento de partículas poluentes na atmosfera e ainda a toxicidade das cinzas (Carvalho, 2010). Apesar de todas as desvantagens apresentadas, algumas cidades japonesas e norte-americanas utilizam o processo de combustão de lamas como destino final devido às grandes distâncias entre as cidades e as áreas rurais, motivo que impede a sua utilização na agricultura e também devido

à falta de espaço nos aterros e à presença de elementos potencialmente tóxicos (Carvalho, 2010).

Segundo Teixeira (2010), a combustão é um fenómeno cuja complexidade é bastante elevada, pois traduz-se em sucessivas reações homogéneas e heterogéneas. Analogamente, as lamas podem sofrer combustão juntamente com biomassa, co combustão de biomassa e lamas, que é um fenómeno complexo e que deve ser estudado e compreendido utilizando os sistemas de combustão existentes (Spliethoff *et al.*, 2000). No processo de co-combustão também temos a formação de cinzas, a emissão de poluentes e ainda a formação de aglomerados e a desfluidização do leito no caso de combustão em leito fluidizado (Santos, 2012).

Em vários países da Europa, a co combustão de lamas e biomassa é já considerada uma solução razoável em termos de custo efetivo (Spliethoff *et al.*, 2000). Todavia, tem sido feita uma extensa investigação e é uma solução que tenderá a tornar-se bastante atrativa para o uso destes resíduos para a produção final de energia, se for demonstrado que as cinzas resultantes do processo não são um risco para a saúde pública (Spliethoff *et al.*, 2000). É importante também ter em conta as características das cinzas resultantes dos processos de combustão e co combustão, dado que podem causar durante o processo problemas operacionais, com a sua remoção. Com o conhecimento das características das cinzas, é possível minimizar os possíveis problemas operacionais e ocorrência de determinadas reações indesejadas através do uso de diferentes materiais ou diferentes estequiometrias (Santos, 2012). A caracterização e a recuperação das cinzas são processos de estudo essenciais, dado que as mesmas podem condensar nas paredes e nos diversos equipamentos do reator, provocando desta forma a formação de escórias e problemas de aglomeração, que naturalmente conduzem à desfluidização do reator de leito fluidizado (Teixeira, 2010).

2.3.2. Borrás de café

As borras de café sendo um resíduo gerado em grande quantidade desperta curiosidade sob a forma como o podemos aproveitar e assim sendo muitos estudos e experiências têm sido feitas tendo em vista sempre a inovação e o descobrimento de novas opções de destino final para este resíduo que, tal como tantos outros deve ser

aproveitado/transformado. Vários estudos no contexto da valorização têm sido levados a cabo mas, não sem antes, ter um conhecimento prévio da composição deste resíduo.

Leifa *et al.* (2000), citado em Soares (2011), debruçaram a sua atenção nas borras de café e demonstraram que podem ser usadas como substrato para o cultivo de cogumelos. Tokimoto *et al.* (2005) investigaram a possibilidade de utilizar borras de café para a remoção de iões de chumbo presentes na água potável. Este estudo demonstrou que as proteínas presentes nas borras de café (aproximadamente 14 % (m/m)) são responsáveis pela absorção dos iões de chumbo. Segundo Silva *et al.* (2008), citado em Soares (2011), os primeiros trabalhos citam o uso das borras de café como corretor de solos, mas devido à sua baixa concentração de azoto (cerca de 2% (m/m)) e à sua acidez (pH de 4,2), esta solução tornou-se economicamente inviável. A incorporação de borras de café na ração dos animais foi uma ideia e foram realizadas análises aos aminoácidos das suas proteínas e os resultados indicaram a ausência de metade dos aminoácidos essenciais, havendo por isso a necessidade de adicionar complementos e assim aumentando o custo da alternativa, razão pela qual obviamente a ideia foi descartada. Também a ideia de usar borras de café como combustível industrial foi pensada e estudada por Silva *et al.* (2008), citado em Soares (2011), pois as mesmas apresentam um poder calorífico superior de 500 kcal/kg, valor superior ao da madeira e de outros tipos de biomassa e comparável ao do carvão. Neste caso, após a combustão, as cinzas seriam utilizadas como corretor de solos uma vez que são ricas em fosfato, cálcio e magnésio. Segundo Kondamudi *et al.* (2008), apresentam uma média de 15% (m/m) de óleos que podem ser convertidos em biodiesel usando métodos de transesterificação com elevado rendimento.

Em 2009, Simões *et al.* fizeram estudos na Universidade de Aveiro e conseguiram demonstrar que as borras de café apresentam polissacarídeos (maioritariamente mananas) com atividade imunomoduladora, comparadas com as encontradas na *Aloe vera*. Mais recentemente, Mussatto *et al.* (2011). Segundo Clarke *et al.* (2001), citado em Soares (2011), as borras de café são ricas em açúcares, aproximadamente 45 % (m/m) e a manose, monossacarídeo obtido em maior quantidade da hidrólise da borra de café, podendo ser usada para a produção de manitol, composto usado em várias aplicações na indústria alimentar.

Em Araras (São Paulo, Brasil), na fábrica da Nestlé, as borras de café ganharam uma nova utilidade pois as borras de café são reaproveitadas para a geração de vapor após

serem misturadas com biomassa. A ideia deste tipo de aproveitamento energético surgiu na Suíça e já é utilizado pela multinacional na grande maioria das suas fábricas espalhadas pelo mundo. Então, de toda a borra de café produzida com a fabricação do café solúvel, 97% são destinadas à geração de vapor depois de serem prensadas para a redução de humidade e misturadas com lascas, gravetos e pequenos pedaços de madeira. Com isto, atualmente, 25% da energia consumida na fábrica é oriunda deste processo e segundo a empresa, a medida de valorização também fez com que ocorresse uma redução das emissões de dióxido de carbono de aproximadamente 21×10^3 t por ano. Relativamente aos restantes 3% de resíduo, as borras de café passam por um processo de compostagem e são transformadas em fertilizante orgânico (Energia Business, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Tabela 3.1 são apresentadas as designações atribuídas às amostras utilizadas nos ensaios laboratoriais.

Tabela 3.1. Identificação das diferentes recolhas de amostras.

Amostra	Nº de dias em compostagem
LU0	0
LU6	6
LU18	18
LU35	35
LC0	0
LC6	6
LC18	18
LC35	35
BC	-*

*Não foi colocada em processo de compostagem

3.1. Identificação das amostras e do pré-tratamento

As amostras das borras de café, provenientes da empresa Delta, são ensaiadas sem qualquer pré-tratamento prévio. As lamas urbanas mistas (primárias + secundárias) são provenientes da ETAR da Figueira da Foz e as lamas celulósicas (biológicas) são provenientes da empresa Soporcel (indústria de pasta e papel) foram sujeitas a um pré-tratamento de compostagem de forma a reduzir a sua humidade, sendo as amostras recolhidas em diferentes períodos do processo. Por cada tipo de lamas foram constituídas quatro amostras em função do período de tempo em pré-tratamento. No conjunto foram analisadas nove amostras (uma de borras de café, quatro de lamas urbanas e quatro de lamas celulósicas).

Assim sendo, os dois tipos de lamas foram colocados separadamente em compostagem com 50% de biomassa florestal proveniente de ramadas e bicadas estilhadas, a qual chega à empresa já triturada e com cerca de 50% de humidade. O processo de

compostagem durou sensivelmente 35 dias, sendo recolhidas quatro amostras espaçadas temporalmente e de diferentes locais da pilha de compostagem dos dois tipos de lamas.

Primeiramente foi recolhida uma amostra no dia 7 de Maio (LU0 e LC0), antes do processo de compostagem ser iniciado, depois foram retiradas amostras no dia 13 (LU6 e LC6) e 25 de Maio (LU18 e LC18) e por último no dia 11 de Junho do ano 2014 (LU35 e LC35).

Então, para as pilhas de compostagem dos dois tipos de lamas, a segunda recolha foi retirada do centro da pilha e as restantes dos topos. Outra informação importante prende-se com o facto de as pilhas terem sido revolvidas sensivelmente de cinco em cinco dias e a recolha das amostras foi feita sempre antes desse processo de revolvimento 100% mecânico (imagens do equipamento e revolvimento em apêndice). Relativamente às temperaturas, as pilhas demoraram cerca de cinco a seis dias a chegar aos 60°C e quando ocorreu um episódio não planeado (a pilha das lamas urbanas apanhou chuva) a temperatura não ultrapassou os 45 °C por excesso de água. Assim as temperaturas registadas variaram entre os 45 e os 60 °C. A pilha das lamas urbanas apanhou chuva antes de proceder à 3ª recolha (LU18).

As amostras foram identificadas e colocadas em recipientes distintos fechados, de modo a não ocorrer libertação de odores no espaço do laboratório. Na Figura 3.1, é apresentada uma imagem ilustrativa do aspeto visual dos resíduos estudados aquando da chegada ao DEM.



Figura 3.1. Imagem ilustrativa do aspeto visual dos resíduos estudados: a) lamas urbanas; b) lamas celulósicas; c) borras de café.

3.2. Procedimento experimental e equipamentos utilizados

3.2.1. Teor de humidade

Para a determinação deste parâmetro, utilizaram-se três réplicas de cada amostra dada a heterogeneidade que caracteriza a mesma. Então, colocou-se 10 a 26 gramas de amostra uniformemente distribuída num prato de secagem, e pesou-se numa balança AND GF-3000 com sensibilidade de 0,01 gramas. Posto isto, colocaram-se as amostras na estufa WTE binder 7200 tuttlinger à temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e foi-se registando a massa ao longo do tempo até que esta atingisse a constância que foi definida como uma mudança não superior a 0,01 gramas em massa durante um período de 60 minutos. Após ocorrer a estabilização, as amostras foram pesadas e reservadas nos recipientes anteriormente mencionados no laboratório de termodinâmica do DEM. Assim, ao fim deste ensaio substituímos as amostras iniciais contidas nos recipientes pelas amostras resultantes do processo de secagem.

O cálculo do teor de humidade, expresso em percentagem mássica é dado pela seguinte equação:

$$H(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (1)$$

Onde: m_1 é a massa do prato em gramas; m_2 é a massa do prato mais a amostra antes da secagem na estufa em gramas; m_3 é a massa do prato mais a amostra depois da secagem na estufa em gramas.

Após a determinação do teor de humidade as amostras das lamas encontravam-se ainda heterogéneas e precisávamos delas o mais homogéneas possível para realizar os outros ensaios de caracterização, pelo que procedemos à sua moagem no laboratório do DEQ, recorrendo ao moinho da marca Retsch GmbH 5657 HAAN. Após o processo de moagem, que ocorreu depois da determinação do teor de humidade, temos as amostras das lamas urbanas e celulósicas secas e mais homogéneas, Figura 3.2, o que é um fator imprescindível para a realização de todos os ensaios seguidamente expostos.

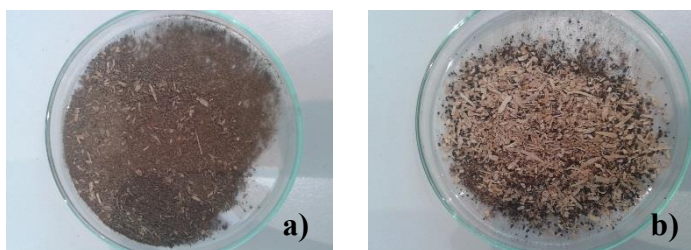


Figura 3.2. Imagem das amostras secas e moídas: a) lamas urbanas; b) lamas celulósicas.

3.2.2. Composição elementar

Este ensaio foi realizado no Departamento de Engenharia Química, no laboratório do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta. Para a realização deste ensaio foi usado o analisador cromatográfico da Fisons Instruments, modelo EA1108, Figura 3.3, e uma amostra homogénea entre 2 a 3 mg pesada numa cápsula de estanho e introduzida no reator de combustão através do amostrador automático, conjuntamente com uma quantidade determinada de oxigénio, para a análise do C,H,N e S. Para a análise do oxigénio é usado o mesmo analisador e é feita o mesmo procedimento mas é usado hélio como arrastador e ar para que ocorra a combustão. A calibração do equipamento é feita com base em materiais de referência e ajuste automático pelo *software* instalado. Contudo, deve ser testada, para isso analisa-se uma cápsula padrão, considerando-a como desconhecida, por forma a certificar que os valores obtidos não diferem mais de 4% dos indicados para o padrão.

Este método é baseado na oxidação completa e instantânea da amostra por “combustão flash” onde vão ser convertidas todas as substâncias orgânicas e inorgânicas em produtos de combustão. Os gases que resultam da combustão passam, através de um forno redutor, e são arrastados pelo gás de transporte, o hélio, para uma coluna cromatográfica, onde são separados e detetados por um detetor de condutividade térmica (TCD). Este detetor emite um sinal que é proporcional à concentração dos componentes individuais da mistura.



Figura 3.3. Analisador da Fisons Instruments, modelo EA1108.

3.2.3. Poder calorífico

O poder calorífico pode ser determinado segundo a norma CEN/TS 14918:2005 e/ou segundo o procedimento experimental de acordo com o manual de instruções do calorímetro de bomba de oxigénio da marca *Parr 1341*, a partir do qual foram realizados os ensaios. A calibração do calorímetro constitui uma etapa importante e é realizada antes da realização dos ensaios do poder calorífico, usando os mesmos equipamentos e aplicando o mesmo procedimento usado para o ensaio de poder calorífico das amostras a analisar mas em vez de colocar a nossa amostra no cadinho colocamos uma pastilha de ácido benzoico, da qual conhecemos o poder calorífico superior.

O ensaio para a determinação do poder calorífico superior foi feito de acordo com o manual de instruções do calorímetro. Posto isto, começou-se por pesar $2000 \pm 0,5$ g de água destilada no balde do calorímetro recorrendo à balança AND EK 6000H com sensibilidade 0,1 e colocou-se aproximadamente 1 a 2 g de amostra no cadinho, moída e prensada de forma a fazer uma pequena pastilha. A amostra foi pesada na balança Mettler Toledo PG203 com sensibilidade 0,001. Após isto, colocou-se o cadinho no respetivo suporte, cortou-se 10 cm de fio de ignição e colocou-se o mesmo com uma pinça de modo a assegurar o contacto com a amostra mas sem encostar ao cadinho. De seguida, fechou-se corretamente a bomba e pressurizou-se a mesma com oxigénio a uma pressão de 25 bar. Por forma a terminar a etapa da preparação do ensaio, colocou-se a bomba até ao fundo do balde da água, ligou-se os cabos e o agitador.

Após ligar os cabos e o agitador, esperou-se 5 min para a temperatura da água estabilizar e registou-se a temperatura. Após este período, registou-se a temperatura durante 5 min em intervalos de 1 min, atingindo assim os 10 min, momento em que foi feita a ignição (até apagar a luz), tendo o cuidado de não estar muito próximo da bomba por uma questão de segurança. Após a ignição, retirou-se os valores da temperatura aos 45,60,75,90 105 s e registou-se, de novo, os valores de tempo e temperatura em intervalos de 1 min até a temperatura estabilizar durante 5 min.

Após o ensaio fez-se a despressurização, abrindo a válvula de escape, por forma a conseguir abrir a bomba e verificar se ocorreu a combustão completa ou se existem resíduos e contabilizar a quantidade de fio que não queimou.

Para a realização deste ensaio foi utilizado o calorímetro de bomba de oxigénio da marca *Parr 1341*, uma unidade *Parr 2901 EE Ignition Unit 230/50/60* com capacidade para aproximadamente 23 V e um termómetro digital (termístor) *Parr Model 6775* com uma resolução de 0,001 °C. O aspeto geral destes equipamentos pode ser visto na Figura 3.4.

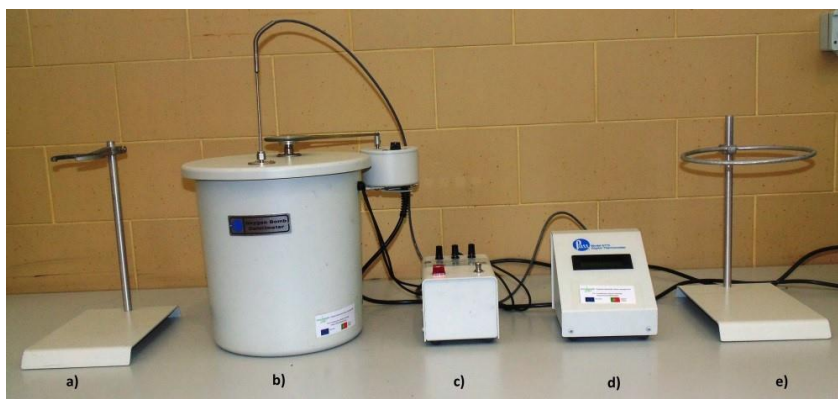


Figura 3.4. Conjunto do equipamento para determinação do poder calorífico superior no laboratório de Termodinâmica do DEM: a) Suporte do cadinho; b) Parr 1341 Plain Oxygen Bomb Calorimeter; c) Parr 2901 EE Ignition Unit 230/50/60; d) Termómetro digital Parr Model 67; e) Suporte da tampa do calorímetro.

Na Figura 3.5 é possível observar a bomba de oxigénio e em termos esquemáticos podemos ainda, na Figura 3.6, ver melhor as diferentes componentes do calorímetro *Parr 1341*.



Figura 3.5. Bomba de oxigénio do equipamento calorímetro Parr 1341.

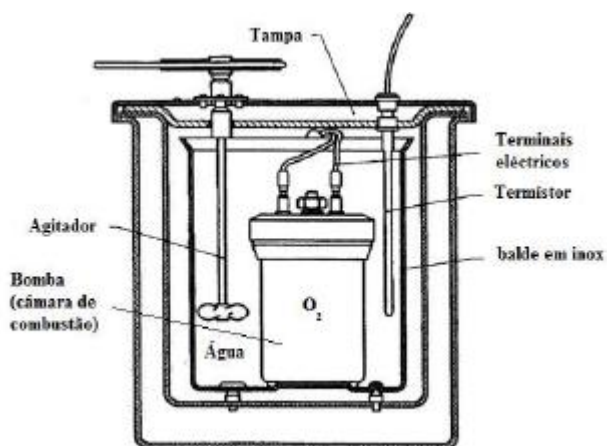


Figura 3.6. Representação esquemática do equipamento Parr 1341 (Alfaiate, 2009).

Após os ensaios de poder calorífico e com os resultados obtidos da temperatura ao longo do tempo decorrido durante o ensaio obtemos sempre um gráfico que apresenta a curva típica de elevação da temperatura. Neste tipo de curva temos um período antes da ignição, que se pode denominar por pré-período, depois da ignição temos um período em que a temperatura aumenta, atingindo um máximo, a partir do qual estabiliza e mais tarde começa a decrescer com uma variação constante. No gráfico da Figura 3.7 é apresentada uma curva tipo obtida através dos meus próprios ensaios para as lamas celulósicas da 1ª recolha, em que é visível o momento da ignição, a, o momento em que temperatura atinge 60% do aumento total, b, e o momento em que a taxa de variação da temperatura se torna constante, c.

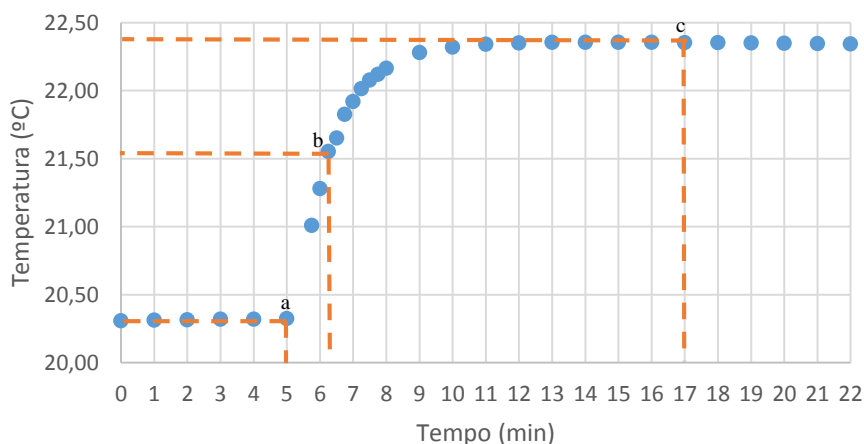


Figura 3.7.Exemplo de curva típica de elevação da temperatura (lama celulósica, 1ª recolha).

Após a obtenção e tratamento dos resultados experimentais, de acordo com o manual de instruções do calorímetro, foi possível determinar o valor do poder calorífico superior da amostra recorrendo à Equação 2.

$$PCS = H_g = \frac{t \times W - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (2)$$

Onde: t é a elevação da temperatura; W é a capacidade calorífica da bomba calorimétrica (que se determina por calibração), ou seja, a energia equivalente do calorímetro; e_1 é a correção em calorias para o calor de formação de ácido nítrico (HNO_3);

e_2 é a correção em calor de formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e e_3 é a correção em calor para o calor de combustão do fio de ignição consumido.

No que respeita ao valor de t , elevação da temperatura, este também é calculado através da Equação 3 abaixo referida.

$$t = t_c - t_a - r_1 (b - a) - r_2 (c - b) \quad (3)$$

Onde: a é o tempo respeitante à ignição; b é o tempo quando a temperatura atinge 60% do aumento total; c é o tempo de início do período (depois de aumentar a temperatura) em que a taxa de variação da temperatura se torna constante; t_a é a temperatura no momento a , ou seja, no momento da ignição; t_c é a temperatura no tempo c ; r_1 é a taxa com que a temperatura foi subindo durante os 5 minutos antes da ignição em $^{\circ}C/min$ e r_2 é a taxa com que a temperatura foi caindo, em $^{\circ}C/min$.

Por fim, por forma a ter o valor de todos os membros da Equação 2 temos de calcular também o valor de W , pela Equação 4.

$$W (cal/^{\circ}C) = \frac{H \times m + e_1 + e_2}{t} \quad (4)$$

Onde: H é o calor de combustão do ácido benzoico (6318 cal/g); m é a massa de amostra de ácido benzoico, em gramas; e_1 é a correção para o calor de formação de ácido nítrico em calor; e_2 é a correção para o calor de combustão do fio de ignição calor e t a elevação da temperatura em $^{\circ}C$.

No final de tudo isto, o poder calorífico superior é convertido em poder calorífico inferior em base seca através da Equação 5, e em poder calorífico inferior com X % de humidade tendo em conta o valor do teor de humidade, M , através da Equação 6.

$$PCI (\text{ em base seca(bs)}) = PCS - 212,2 \times H - 0,8 \times (O + N) \quad (5)$$

$$PCI (\text{ com } X \% \text{ de humidade}) = PCI(\text{bs}) \times (1 - 0,01M) - 24,43M \quad (6)$$

Onde: PCS é o poder calorífico superior; H, O, N são as composições elementares numa base mássica do hidrogénio, oxigénio e azoto, respetivamente; PCI(bs) é o poder calorífico inferior em base seca e M é a humidade da amostra.

3.2.4. Quantidade de resíduo resultante da combustão

A quantidade de resíduo determinada após os ensaios de poder calorífico foi calculada com base na diferença entre a massa inicial e final da amostra que ficou no cadinho do calorímetro. O cálculo da quantidade de resíduo resultante da combustão, expresso em percentagem é dado pela seguinte equação:

$$R(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (7)$$

Onde: m_1 é a massa do cadinho vazio em gramas; m_2 é a massa do cadinho mais a da amostra antes da combustão no calorímetro e m_3 é a massa do cadinho mais a da amostra depois da combustão no calorímetro em gramas.

Na Figura 3.8 é apresentado um exemplo do resíduo que fica no cadinho, após a combustão, neste caso para as lamas celulósicas da 1ª recolha (LC0).



Figura 3.8. Exemplo do resíduo que fica no cadinho no final do processo de combustão das lamas celulósicas, 1ª recolha, na bomba de oxigénio.

3.2.5. Análise térmica simultânea de DSC/TGA

O procedimento de ensaio foi realizada simultaneamente através do instrumento SDT Q600 V20.9 Build 20, Figura 3.9, uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até à temperatura de 600°C e com uma atmosfera de azoto como gás de circulação para simulação de um processo de pirólise. É feita a calibração do aparelho antes de qualquer ensaio.

Inicialmente foi ligada a válvula do azoto e foi calibrado o instrumento. De seguida selecionou-se o tipo de cadinho, neste caso utilizou-se cadinhos de alumina e configurou-se o fluxo de gás de purga para um caudal de 100 ml/min. Seguidamente, foram inseridas informações do ensaio.

Posto isto, colocaram-se dois cadinhos de alumina no forno, um de referência e outro com a amostra de massa compreendida entre 4 a 10 mg, fez-se a taragem através da balança de grande precisão do equipamento e fechou-se o forno. O ensaio é iniciado quando o peso estiver estável e no final deste deixa-se a temperatura descer até aos 30 °C e retira-se a amostra do forno.



Figura 3.9. Calorímetro diferencial de varrimento e termogravitómetro SDT Q600 V20.9 Build utilizado na caracterização térmica das amostras.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as diferentes amostras dos ensaios: teor de humidade, composição elementar, poder calorífico superior e inferior, quantidade de resíduo resultante da combustão e análise térmica.

4.1. Teor de humidade

Após a realização do ensaio para determinação do teor de humidade, com três réplicas por cada amostra, foram obtidos os valores médios (três ensaios) das mesmas, apresentados de forma gráfica na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Teor de humidade para as diferentes amostras caracterizadas.

Amostra	Nº de dias em compostagem	Desvio padrão
LU0	70,28	6,23
LU6	71,96	
LU18	76,07	
LU35	86,30	
LC0	79,80	12,27
LC6	77,60	
LC18	52,10	
LC35	56,75	
BC	44,82	-

Na Tabela 4.1 podem ser comparados os diferentes valores de humidade, em %, dos diferentes resíduos e para as diferentes colheitas no caso das lamas urbanas e celulósicas. No caso das lamas urbanas, estes estão compreendidos entre 70 a 87% e no caso das lamas celulósicas estão compreendidos entre 52 e 80%.

Tabela 4.2. Valores do teor de humidade ideais para o processo de compostagem disponíveis na literatura.

Fonte	Teor de humidade (%)
Vallini (1995), citado em Cordeiro (2010)	45 - 65
Márquez et al. (2008), citado em Carvalho (2009)	50 - 70
Stentiford (1996), citado em Valente et al. (2009)	50 - 60
Intervalo de referência	45 - 70

Além do intervalo de referência dos valores do teor de humidade ideais para o processo de compostagem presentes na Tabela 4.2 temos um valor abaixo do qual a atividade microbiana é inibida, cerca de 30 a 40% e um valor acima do qual ocorre uma decomposição lenta e criam-se condições de anaerobiose, cerca de 65 a 70% (valores retirados da mesma literatura da Tabela 4.2).

Confrontando os valores da Tabela 4.1 com os intervalos de referência presentes na Tabela 4.2, constatamos que todas as recolhas de lamas urbanas apresentam teores de humidade fora do intervalo de referência e acima do valor que promove condições de anaerobiose. Relativamente às lamas celulósicas temos dois casos distintos. Nas duas primeiras recolhas temos valores potenciadores da criação de condições anaeróbias e nas duas últimas temos teores de humidades em conformidade com o intervalo de referência.

Assim, a partir dos valores obtidos podemos concluir que, no caso das lamas urbanas, não existiram valores de teor de humidade favoráveis ao desenvolvimento microbiano. Tal é justificado pela ocorrência de precipitação excessiva. No caso das lamas celulósicas segundo os valores das duas últimas recolhas, foram criadas condições para que se desse a compostagem.

No caso das borras de café, estas não foram colocadas em compostagem, mas apresentam um valor de humidade em conformidade com o intervalo de referência para a compostagem.

4.2. Composição elementar

Dos ensaios de determinação da composição elementar realizados às diferentes amostras obtivemos os resultados, em percentagem mássica (% m/m) apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Composições elementares das lamas urbanas e celulósicas.

Amostra	%N	%C	%H	%S	%O	% INERTES
LU0	3,38	46,72	6,55	0,30	25,04	18,01
LU6	5,03	47,81	6,91	0,46	21,86	17,93
LU18	3,91	47,70	6,71	0,81	21,16	19,71
LU35	4,02	47,13	7,00	0,95	19,79	21,11
LC0	2,44	45,92	6,05	0,45	26,59	18,55
LC6	4,92	42,14	5,67	1,10	25,62	20,55
LC18	4,00	41,90	5,51	1,34	23,98	23,27
LC35	6,41	42,51	5,98	1,42	25,52	18,16

A análise da composição química elementar quantifica os elementos químicos, em percentagem mássica, presentes nos materiais combustíveis, nomeadamente os responsáveis pelo fornecimento de energia, hidrogénio e carbono.

Para além destes, o enxofre também liberta energia embora possua inconvenientes como a corrosão das caldeiras, caso seja atingida a temperatura de orvalho dos produtos da combustão, que resulta na formação de ácido sulfúrico (Rodrigues, 2010). Assim, como as lamas urbanas apresentam maior proporção de carbono e hidrogénio é espectável que apresentem um maior valor de poder calorífico, apesar das lamas celulósicas apresentarem maior percentagem de enxofre que também contribui para libertação de energia durante a queima. Na Tabela 4.4 é apresentado um exemplo da composição química elementar das lamas urbanas e celulósicas dos elementos C, H, N e S.

Tabela 4.4. Composição química elementar das lamas urbanas e celulósicas (Borges et al., 2008).

Elemento	Lamas urbanas (% base seca)	Lamas celulósicas (% base seca)
C	27,5	44,8
H	4,32	5,38
N	4,40	1,77
S	0,86	1,76

Comparando os valores da Tabela 4.3 e da Tabela 4.4 verificamos que, para o caso das lamas urbanas, os nossos valores da composição elementar do carbono e hidrogénio são superiores e os do azoto e enxofre, sendo contudo menores aos apresentados na Tabela 4.4 (tendo em conta a percentagem média das 4 recolhas). No caso das lamas celulósicas, os valores obtidos da composição elementar do carbono e enxofre são menores e os do

hidrogénio e azoto maiores comparativamente a dados de referência (Tabela 4.4). No caso das borras de café, temos a seguinte composição elementar, na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Composição química elementar das borras de café

Elemento	% (base seca)
C	52,84
H	7,31
N	2,37
S	0,07
O	28,03
Inertes	9,38

Pela análise da Tabela 4.5 é verificável que as borras de café estudadas apresentam a maior proporção média do elemento carbono e hidrogénio quando comparadas com os outros dois resíduos. A proporção destes elementos tal como foi dito anteriormente é importante, pois está correlacionada com o poder calorífico, aspeto de elevada relevância quando o objetivo é a valorização energética. Assim, apesar das borras de café apresentarem maior valor percentual de oxigénio, apresentam menor percentagem de enxofre e maior percentagem de hidrogénio e carbono comparativamente com as lamas urbanas e celulósicas, o que leva a prever um poder calorífico mais elevado.

Comparando os valores da composição elementar obtidos com os encontrados na literatura, Tabela 4.6 verificamos algumas diferenças apesar dos valores serem da mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.6. Composição química elementar da literatura (José et al.,2010, citado em Pacioni,2013).

Elemento	% (base seca)
C	55,56
H	7,50
N	2,36
S	0,15
O	29,98*

*valor obtido por diferença

Por outro lado, para o caso das lamas urbanas e celulósicas, que foram colocadas em compostagem, a composição elementar pode dar uma ideia da evolução da relação C/N ao longo do processo e ao mesmo tempo tirar algumas notas. De seguida, é apresentado na Tabela 4.7 a relação C/N antes do início do processo de compostagem de ambos os tipos de lamas (LU0 e LC0).

Tabela 4.7. Razão C/N no início do processo de compostagem.

Amostra	Razão C/N
LU0	13,84
LC0	18,82

Após uma análise comparativa das relações C/N das lamas urbanas e celulósicas é verificável que, em ambas as situações, o parâmetro não se situa nos intervalos considerados ótimos para o início da compostagem, segundo a literatura (*cf.* 2.2.2 - Razão C/N), que compreenderia entre 25 e 30 para uns autores e para outros entre 25 e 40. Contudo, apesar dos valores da relação C/N não estarem dentro dos limites recomendados para um processo de compostagem, existem autores na literatura que defendem que, uma baixa razão C/N provoca uma rápida degradação de fibras durante os três primeiros meses de compostagem, como a hemicelulose em cerca de 50 a 80 % e a celulose em cerca de 40 a 60 % presentes essencialmente nas lamas celulósicas segundo Macedo (2012).

4.3. Quantidade de resíduo resultante da combustão

Após o ensaio do poder calorífico foi determinada a massa de resíduo que ficou no cadinho, valores esses que estão registados no gráfico da Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Quantidade de resíduo resultante da combustão.

Amostra	Percentagem (%)
LU0	2,37
LU6	3,38
LU18	5,17
LU35	4,47
LC0	6,85
LC6	7,50
LC18	14,22
LC35	10,85
BC	1,17

Pode verificar-se que as lamas celulósicas apresentam teores médios de resíduos superiores aos das lamas urbanas e que esse valor parece aumentar com o tempo de compostagem. As borras de café apresentam um valor típico de resíduo muito inferior ao de

qualquer uma das lamas o que pode ser justificado pelo facto das borras de café apresentarem maior valor de matéria orgânica do que as lamas.

Ao longo do processo de compostagem a proporção de inertes aumenta pois há degradação de matéria orgânica. As diferenças observadas no valor de resíduo estão relacionadas com a própria natureza da lama, não sendo de estranhar que as lamas celulósicas, um produto industrial, apresente uma maior proporção de inertes.

4.4. Poder calorífico

Os valores obtidos seguindo a metodologia descrita no capítulos 2 são apresentados na Tabela 4.9. Os resultados dizem respeito ao PCI e ao PCS expressos por unidade de massa de amostra seca.

Tabela 4.9. Poder calorífico superior e inferior das amostras por unidade de massa da amostra seca.

Amostra	kJ/kg	
	Poder calorífico superior (base seca)	Poder calorífico inferior (base seca)
LU0	22154,00	19854,56
LU6	25138,19	23148,46
LU18	19827,45	17986,14
LU35	17064,73	15389,42
Média (LU)	21046,09	19094,65
Desvio padrão (LU)	2971,07	2827,03
LC0	29944,41	27139,73
LC6	27215,68	25170,76
LC18	14553,09	12778,93
LC35	19910,58	17619,91
Média (LC)	22905,94	20677,33
Desvio padrão	6059,21	5781,14
Borras de café	24759,27	22440,99

Pela análise da Tabela 4.9 é verificável que as lamas urbanas apresentam um poder calorífico superior e inferior de 21046,09 e 19094,65 kJ/kg, respetivamente, tendo em conta a média dos poderes caloríficos obtidos para as quatro recolhas. Para o caso das lamas celulósicas, estas apresentam um poder calorífico superior de 22905,94 kJ/kg e inferior de 20677,33 kJ/kg, tendo por base também a média das quatro recolhas. Comparando a média dos poderes caloríficos (superior e inferior) dos dois tipos de lamas e o poder calorífico superior e inferior obtido para uma amostra de borras de café verificamos que as borras de

café apresentam maior valor de poder calorífico superior e inferior, ou seja, apresentam maior potencial energético.

Depois de ter os valores do poder calorífico superior e inferior das três amostras bem como a quantidade de resíduo resultante da combustão, inertes, foram recalculados os valores do poder calorífico. Tal foi feito dado algumas amostras/recolhas apresentavam um valor da quantidade de resíduo resultante da combustão relevante. O cálculo do poder calorífico superior e conseqüentemente inferior nesta situação foi calculado retirando ao valor da massa da amostra, colocada no cadinho na bomba de combustão do calorímetro, a massa respeitante aos inertes. É sabido que em qualquer uma das amostras haverá sempre um valor de massa de inerte, mas a ideia aqui é fazer uma análise entre o potencial energético de amostras com inertes e o potencial energético apenas da matéria orgânica. É apresentado apenas a comparação entre o poder calorífico superior de amostra para os dois casos, para os três resíduos em estudo, pois para o poder calorífico inferior é seguida a mesma tendência. Na Tabela 4.10 são apresentados os valores do poder calorífico para as lamas urbanas, celulósicas e borras de café da matéria orgânica.

Tabela 4.10. Poder calorífico das amostras por unidade de massa de matéria orgânica seca.

Amostra	kJ/kg Poder calorífico superior (base seca)
LU0	22564,33
LU6	25932,12
LU18	20581,05
LU35	17530,83
Média (LU)	21652,08
Desvio padrão (LU)	3052,98
LC0	32264,53
LC6	29413,11
LC18	15693,10
LC35	21464,77
Média (LC)	24708,88
Desvio padrão	6538,85
Borras de café	25015,42

Depois de analisar atentamente a Tabela 4.10 consegue-se facilmente verificar que ocorre um aumento do poder calorífico superior perante uma amostra contendo apenas matéria orgânica. Este aumento não se dá de igual modo para todas as recolhas mas, está compreendido entre 410 a 754 kJ/kg e pode ser justificado pela variabilidade existente na

quantidade de resíduo da combustão. A amostra que teve maior acréscimo no valor do poder calorífico com esta alteração nas lamas urbanas (considerar apenas matéria orgânica) foi a 2ª recolha (LU6) e a que apresentou menor foi a 1ª recolha (LU0), o que pode estar relacionado com o facto de a 1ª recolha (LU0) apresentar um menor valor de inertes e a 2ª recolha maior. É de realçar que, o que interessa para sustentar as variações observadas não é o valor absoluto da quantidade de resíduo mas, o que ele representa em termos percentuais. Por forma a um melhor entendimento, sabemos que no cálculo do poder calorífico superior a massa da amostra entra como parcela no denominador, pelo que quanto menor for o seu valor, maior é o resultado do PCS.

Relativamente às lamas celulósicas, verifica-se que ocorre um aumento do poder calorífico superior perante uma amostra do mesmo resíduo, mas sem ser contabilizada a massa de inertes. Tal como nas lamas urbanas também nas lamas celulósicas temos um aumento diferencial entre as amostras recolhidas em diferentes alturas. O aumento do poder calorífico, neste caso, está compreendido entre 1140 e 2320 kJ/kg. O maior aumento deu-se para a 1ª recolha (LC0) e o menor para a 3ª recolha (LC18), facto que pode ser justificado pelo exposto anteriormente, ou seja, na 1ª recolha (LC0) o valor percentual do resíduo é mais representativo.

Por fim, resta saber qual o impacto que teria a retirada dos inertes da amostra das borras de café no poder calorífico superior. No caso das borras de café o poder calorífico aumentou de 24759,27 para 25015,42 kJ/kg o que significa que a ausência de inertes na amostra conduziria a um incremento de cerca de 256 kJ/kg no poder calorífico superior.

Na Tabela 4.11 valores do poder calorífico inferior de biomassa e combustíveis encontrados em literatura.

Tabela 4.11. Poder calorífico de biomassa e combustíveis (Brito et al.,2010).

Material	PCI (kJ/kg)
Gás Natural	43124
Gasóleo	41868
Petróleo	45217
Madeira	18841
Carvão	29308

Comparando os valores obtidos com os da Tabela 4.11 verificamos que estão muito aquém do PCI do petróleo, do gás natural e do gasóleo. No entanto, é bom reparar que

todos os resíduos estudados apresentam maior valor de PCI que a madeira. Relativamente ao PCI do carvão, as borras de café são quem se aproxima mais do valor.

4.5. Análise térmica simultânea de DSC/TGA

O último aspeto da caracterização térmica das amostras prende-se com a análise do seu comportamento térmico através da realização de ensaios de DSC e TGA. Apesar de, como referido no capítulo 2, terem sido realizadas duas réplicas por amostra, a apresentação dos resultados e análise que se segue será apenas sustentada por um conjunto (DSC/TGA) de resultados por amostra. As diferenças observadas entre ensaios da mesma amostra não justificam uma diferenciação.

Para servir de referência, e antes da apresentação dos resultados referentes às amostras em causa neste estudo, são apresentadas as curva típicas de DSC para alguns materiais que estão também presentes nas nossas amostras, Figura 4.1, como é o caso da celulose, hemicelulose e lenhina em atmosfera de azoto tal como o nosso ensaio foi realizado.

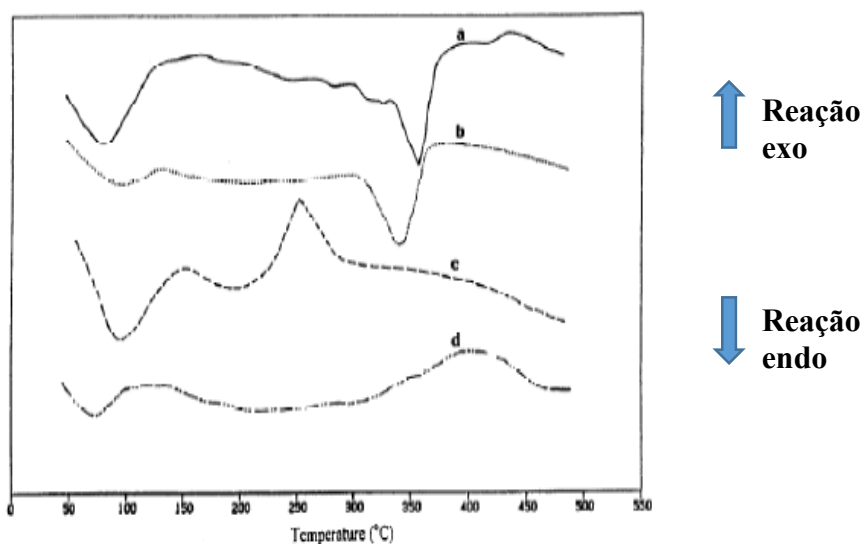


Figura 4.1. Curvas DSC de alguns constituintes: a) madeira; b) celulose; c) xilano; d) lenhina em atmosfera de azoto (Adaptado de Alfaiate, 2009).

Começemos então por analisar os gráficos obtidos para as lamas urbanas nas quatro recolhas. Para começar uma análise correta dos gráficos que serão seguidamente expostos, é importante que se tenha uma informação básica definida que é, a curva azul é o termograma TGA, ou seja, a curva de perda de massa e a curva a verde é o termograma DSC, ou seja, a curva do fluxo de calor. Procederemos à apresentação dos gráficos em conjunto para cada tipo de lama e à sua análise no final porque a análise é muito semelhante e independente da recolha.

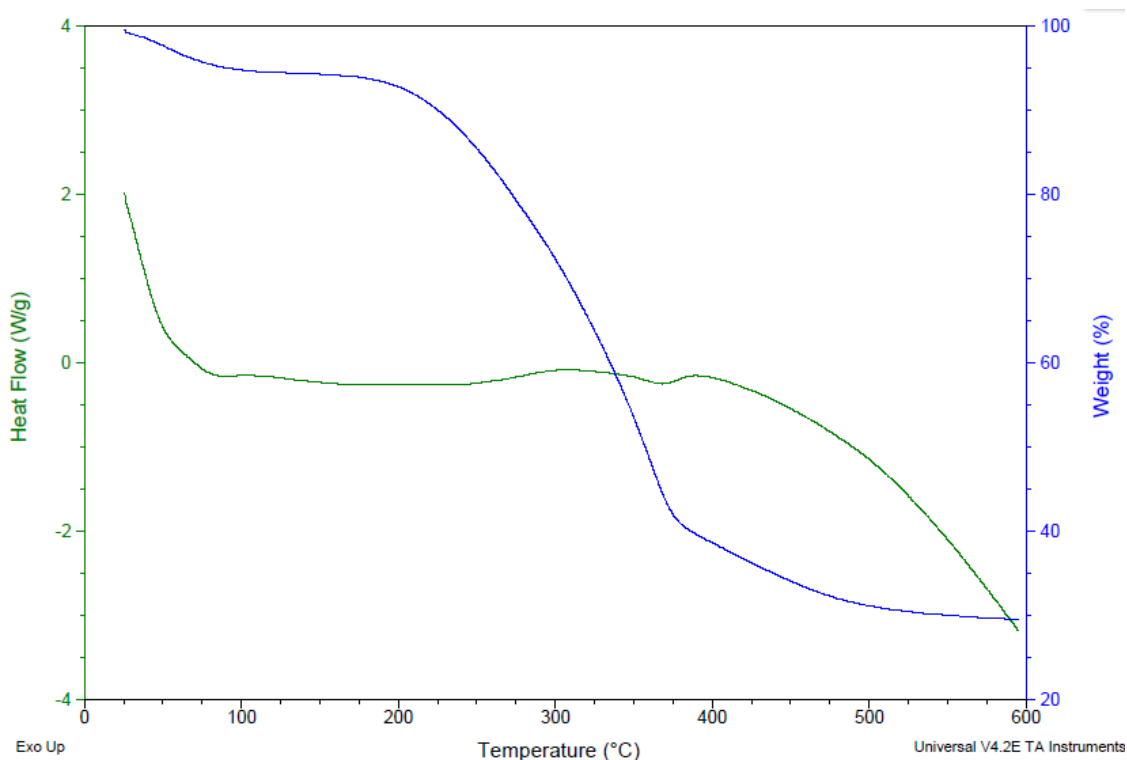


Figura 4.2. Curva DSC/TGA da 1ª recolha de lamas urbanas.

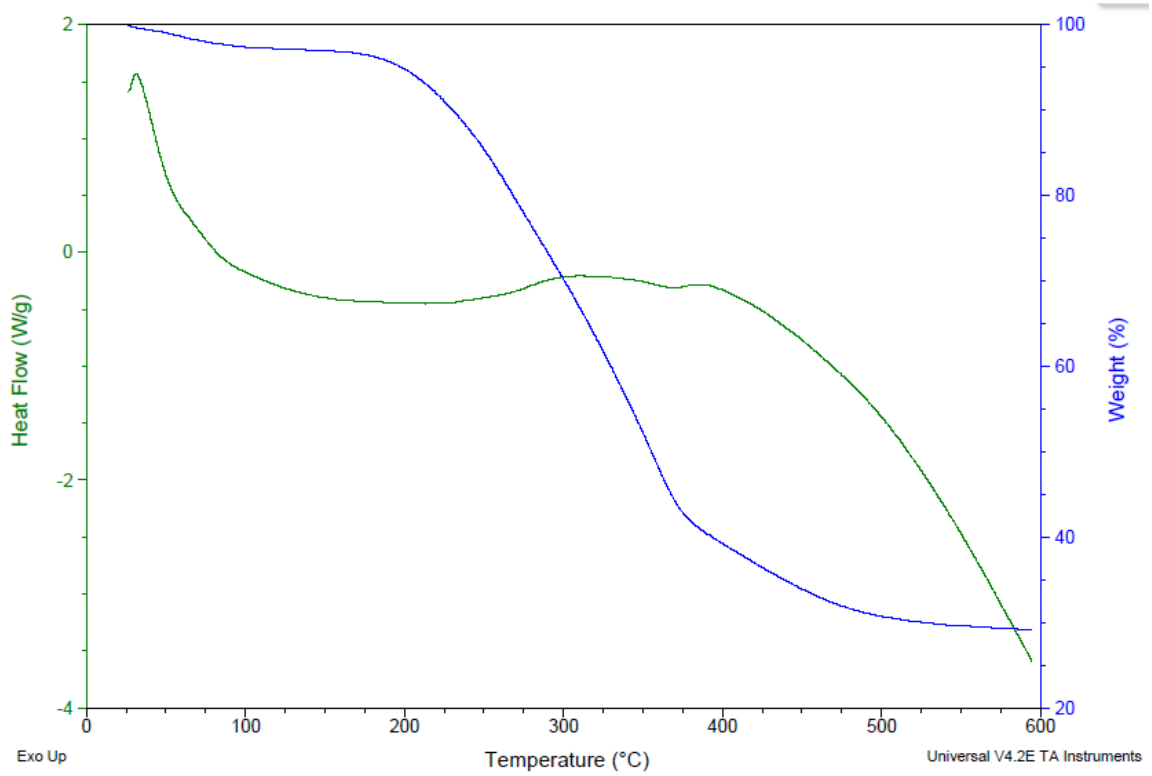


Figura 4.3. Curva DSC/TGA da 2ª recolha de lamas urbanas.

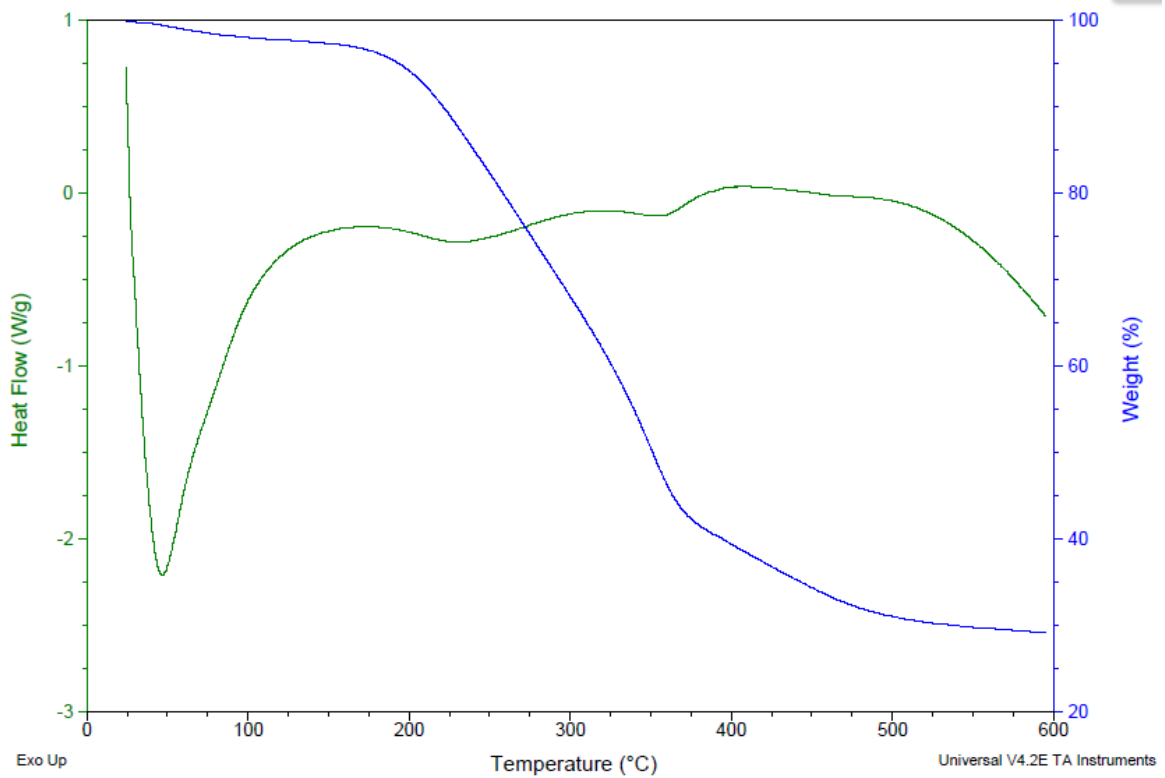


Figura 4.4. Curva DSC/TGA da 3ª recolha de lamas urbana

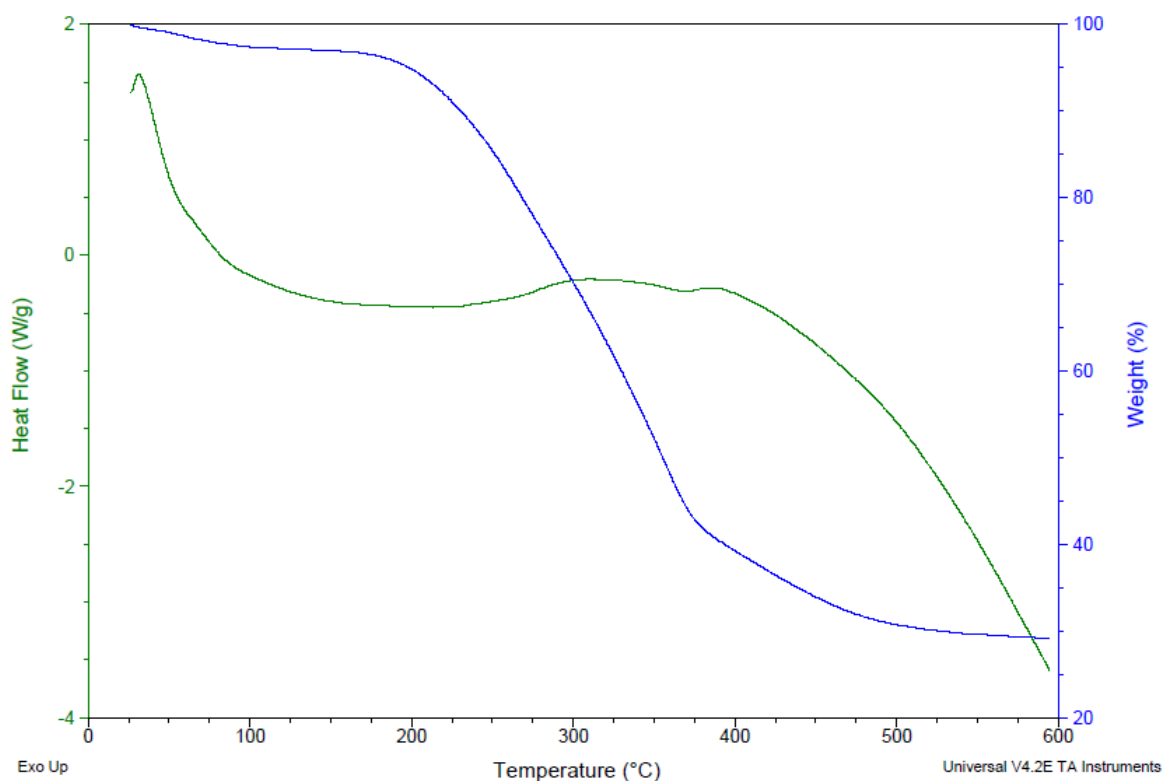


Figura 4.5. Curva DSC/TGA da 4ª recolha de lamas urbanas.

Então, pela observação da curva DSC podemos verificar que no início se dá sempre um pico endotérmico por volta dos 50 – 100 °C, o que está associado possivelmente à vaporização da água que a amostra ainda continha, que foi aproximadamente entre 1 a 4%. No que respeita à curva TGA, curva de perda de massa, temos o primeiro momento de perda quando ocorre a vaporização da água, um segundo momento, que se prolonga entre os 200-225 °C e os 375 °C com uma perda de massa bastante acentuada, e, por fim, dos 375 °C aos 600 °C temos uma perda de massa bastante menos pronunciada. O final da segunda fase da perda de massa é acompanhado por um pequeno pico endotérmico. No final deste ensaio é verificável que as amostras contêm cerca de 30 % de matéria sólida resultante do processo de pirólise, o que significa que 70 % da matéria inicial volatilizou.

Comparando ainda, as curvas DSC obtidas para as nossas amostras e as curvas DSC da Figura 4.1 verificamos que as nossas amostras de lamas urbanas têm um comportamento muito semelhante ao da madeira e da celulose.

De seguida são apresentados, o conjunto de gráficos da análise termogravimétrica respeitantes às lamas celulósicas e procederemos à sua análise geral no final tal como aconteceu para as lamas urbanas.

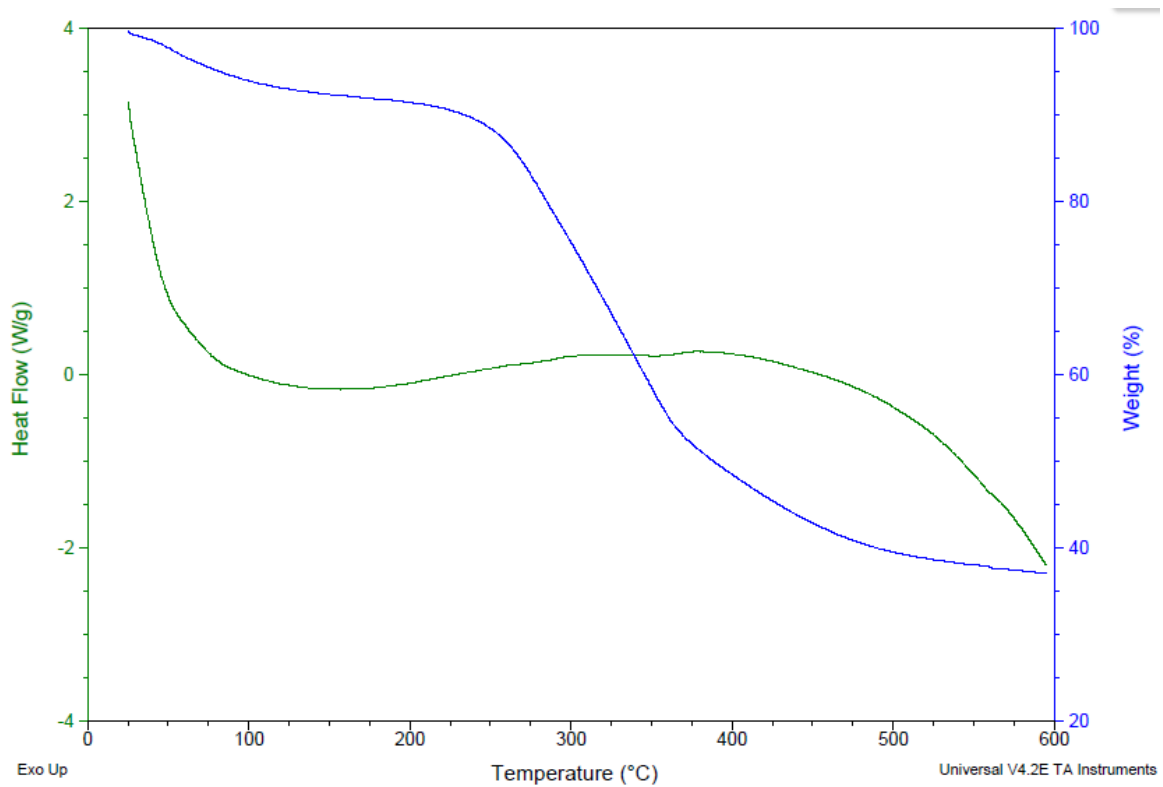


Figura 4.6. Curva DSC/TGA da 1ª recolha de lamas celulósicas.

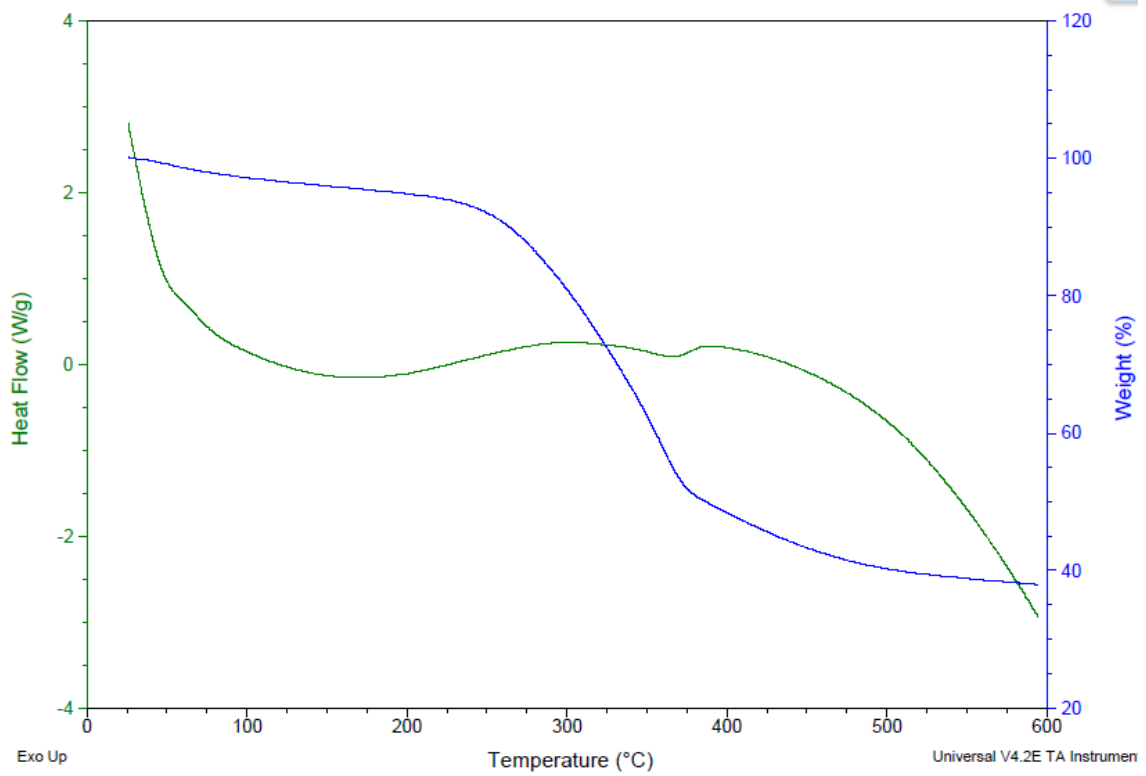


Figura 4.7. Curva DSC/TGA da 2ª recolha de lamas celulósicas.

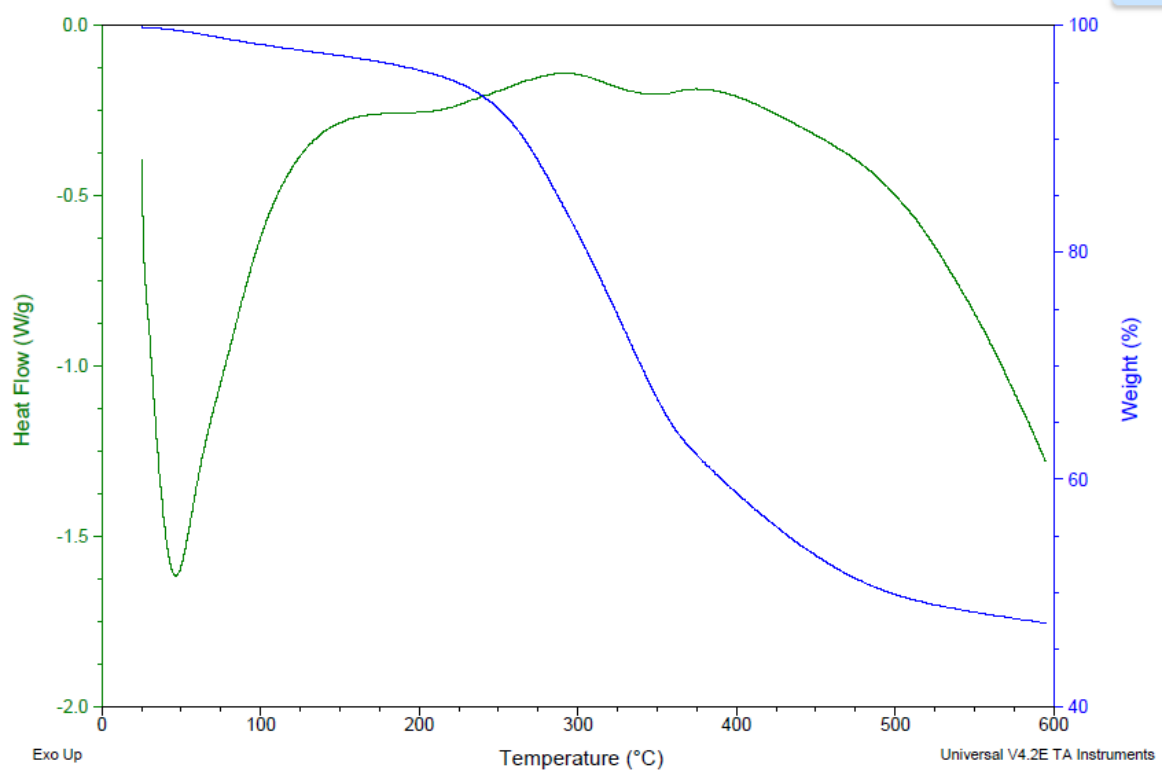


Figura 4.8. Curva DSC/TGA da 3ª recolha de lamas celulósicas.

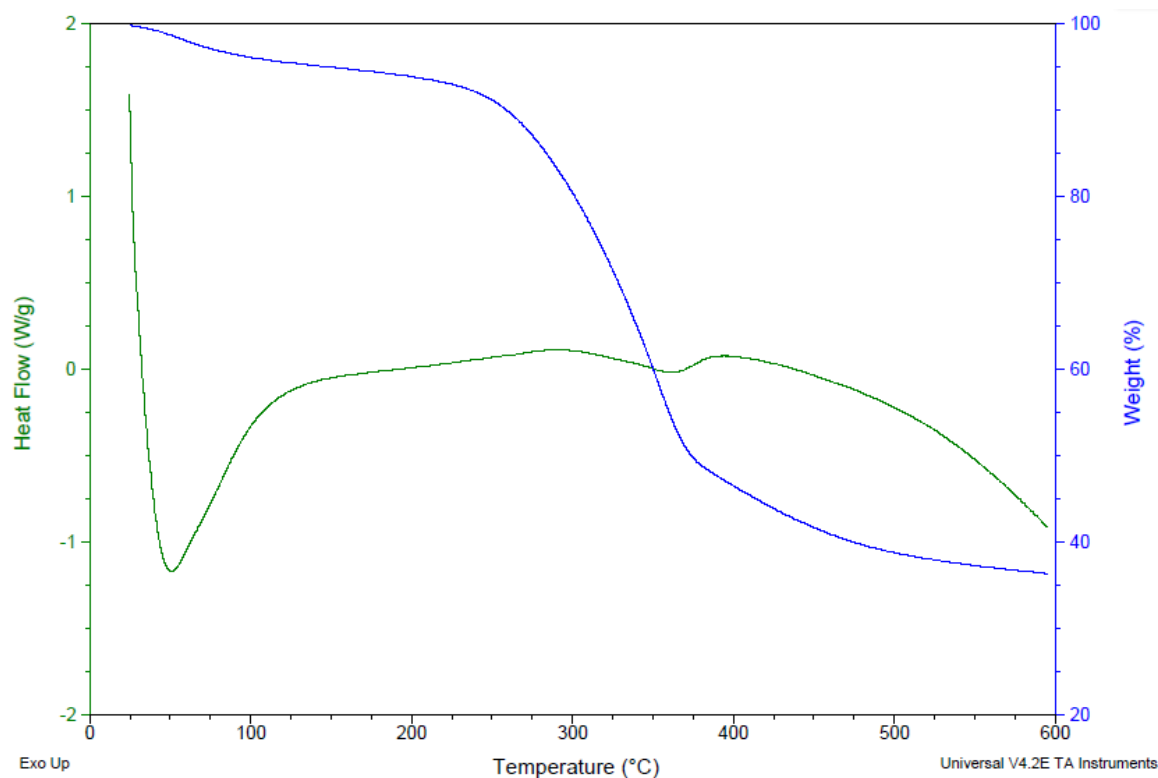


Figura 4.9. Curva DSC/TGA da 4ª recolha de lamas celulósicas.

Então, pela observação da curva DSC podemos verificar que no início dá-se sempre um pico endotérmico por volta dos 50 – 100° C, o que está associado possivelmente à vaporização da água que a amostra ainda continha quando foi sujeita ao ensaio, que foi aproximadamente entre 3 a 5%. No que respeita à curva TGA, curva de perda de massa, temos o primeiro momento de perda quando ocorre a vaporização da água, um segundo momento, que se prolonga entre os 250 °C e os 350-400 °C com uma perda de massa bastante acentuada, e, por fim, dos 350-400 °C aos 600 °C temos uma perda de massa bastante menos pronunciada. Neste tipo de lamas, o segundo e terceiro momento de perda de massa são acompanhados por picos endotérmicos e/ou exotérmicos, variando consoante a recolha. Na 1ª e 2ª recolha existe apenas um pico exotérmico por volta dos 400 °C. Na 3ª recolha temos dois picos endotérmicos, um aos 200 °C e outro aos 350 °C aproximadamente. Na 4ª, e última recolha, temos dois picos exotérmicos por volta dos 300 e 400 °C. No final deste ensaio é verificável que as amostras contêm cerca de 37 a 47 % de matéria sólida resultante do processo de pirólise, o que significa que 53 - 63 % da matéria inicial volatilizou.

A ocorrência de picos exotérmicos neste tipo de lamas no início pode deixar-nos confusos pois uma reação de pirólise origina picos endotérmicos mas os picos exotérmicos

podem ser explicados pela reação de combustão que possivelmente ocorreu com o oxigênio da própria amostra.

Comparando ainda, as curvas DSC obtidas para as nossas amostras e as curvas DSC da Figura 4.1 verificamos que as nossas amostras de lamas celulósicas têm um comportamento semelhante um pouco à celulose, xilano, lenhina e hemicelulose.

O gráfico correspondente ao resultado da análise termogravimétrica das borras de café é apresentado na Figura 4.10.

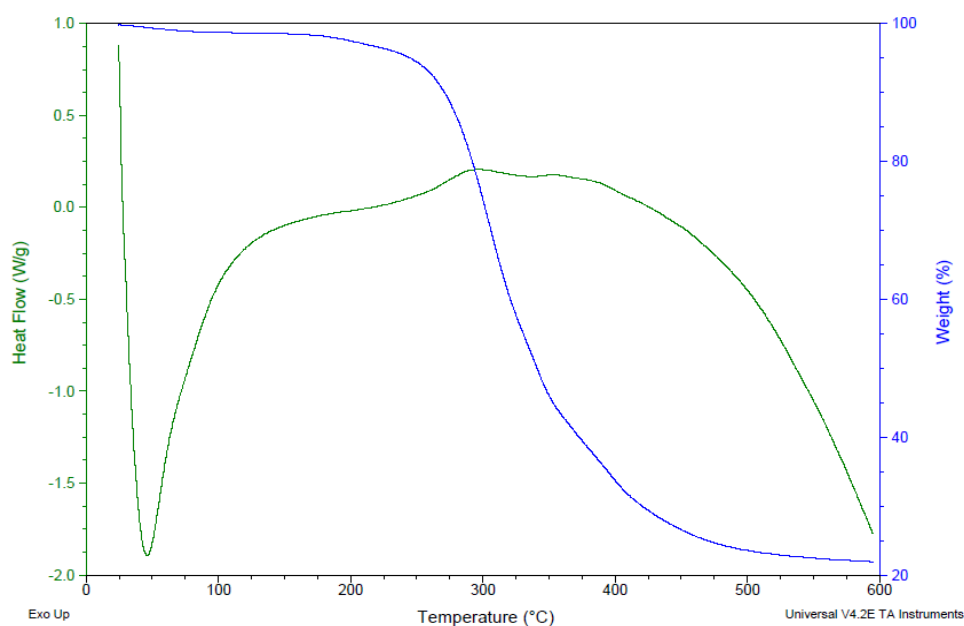


Figura 4.10. Curva DSC/TGA das borras de café.

Para o caso das borras de café, verifica-se, como em todos os gráficos um pico endotérmico no início do gráfico aos 50 °C associado a uma perda de massa de cerca de 3%. Posteriormente temos aos 250 °C aproximadamente um outro momento de perda de massa acompanhado de um pico exotérmico que pode ter como justificção a mesma apresentada para o caso das lamas celulósicas. No final do ensaio temos uma percentagem de resíduo de cerca de 22%.

Como é sabido o azoto não reage às temperaturas a que os ensaios foram realizados, motivo pelo qual é usado neste tipo de ensaio, logo a libertação de energia tem que vir de alguma reação que ocorra diretamente entre os elementos que constituem a amostra colocada no cadinho do ensaio DSC/TGA. Posto isto, é interessante descobrir qual

a percentagem de hidrogénio e carbono que reagem durante o ensaio de DSC/TGA e se reproduz nos picos exotérmicos. Para isso, é necessário dividir o valor percentual mássico da composição elementar pela massa molar (para cada elemento) o que dará o número de moles de cada elemento por unidade de massa. Posteriormente, para conseguir o valor percentual molar, é necessário dividir o número de moles de cada elemento pelo número total de moles. Destes cálculos obtiveram-se valores compreendidos entre 36 e 45%.

Tendo em conta os parâmetros de caracterização anteriormente discutidos, é de referir que para um resíduo apresentar um bom potencial energético deve apresentar baixo teor de humidade, maioritariamente hidrogénio e carbono na composição elementar do mesmo e baixa quantidade de resíduo resultante da combustão, ou seja, maior proporção de matéria orgânica do que inertes. Comparando o valor da quantidade de resíduo resultante da combustão e da pirólise (análise térmica), verificamos que a combustão origina menor quantidade de resíduo.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi feita a caracterização físico-química e térmica de três amostras de resíduos, lamas urbanas, celulósicas e borras de café, de modo a estudar a viabilidade da valorização energética, quando outras soluções são inviáveis ou menos atrativas, evitando a deposição em aterro.

As lamas urbanas e celulósicas antes de serem colocadas em processo de compostagem (LU0 e LC0) apresentam razões C/N fora dos intervalos de referência ótimos para este tipo de tratamento. No entanto foi iniciado um processo de compostagem, como pré-tratamento das que as lamas urbanas e celulósicas, com o propósito de lhes reduzir o teor de humidade. No entanto o processo não ocorreu nas condições ideais para estudar com clareza o benefício no aumento do potencial energético das lamas.

Dos três resíduos analisados, as borras de café são as apresentam menor teor de humidade, 45%, maior valor da proporção de carbono, 53% e hidrogénio, 7%, menor valor de resíduo resultante da combustão, 1% e da pirólise, 22% e maior valor do poder calorífico (superior, 24759 kJ/kg e inferior, 22441 kJ/kg). A degradação térmica dos resíduos em

regime de pirólise mostrou-se semelhante com a existência de picos endotérmicos que acompanham a perda de água e a degradação térmica de elementos como: celulose, xilano, hemicelulose e lenhina.

Perspetivas de trabalhos futuros

Como perspetivas de trabalho futuro, de modo a complementar questões que ficaram em aberto neste estudo, propõe-se:

- Melhorar as condições em que os resíduos são colocados na pilha de compostagem, ao mesmo tempo que acompanhamos o processo e ir anotando as variações de temperatura, pH, granulometria e teor de humidade.
- Avaliar o processo de compostagem das lamas urbanas e celulósicas com diferentes quantidades e tipos de biomassa, tendo por base a relação C/N, temperatura, humidade, pH e granulometria do material.
- Equacionar a colocação das borras de café no processo de compostagem antes de proceder á sua caracterização físico-química e térmica;
- Tendo em conta a heterogeneidade das amostras e condições em uma pilha de compostagem, proceder á recolha de um maior número de recolhas levadas a cabo;
- Comparar as diferenças na caracterização físico-química e térmica para períodos de compostagem prolongados, por exemplo 3 meses;
- Proceder a uma caracterização físico-química mais exaustiva no que respeita aos constituintes das amostras por forma a estudar a possibilidade de algum deles vir a substituir matérias-primas atualmente extraídas diretamente da natureza;
- Caracterizar o resíduo resultante do processo de combustão, do ponto de vista da composição elementar, por forma a dar um destino final adequado ao mesmo;
- Averiguar qual a tecnologia de combustão mais favorável para este tipo de resíduos (lamas e borras de café);
- Proceder à análise da viabilidade socioeconómica do aproveitamento da energia libertada durante o processo de combustão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, H., Richard, T., Choi, H., (2007) – Mass and thermal balance during composting of poultry manure-wood shavings mixture at different aeration rates. *Process Biochemistry*.
- Alfaiate, P., (2009) – Estudo preliminar da decomposição térmica e do poder calorífico de amostras de madeira e de bagaço de azeitona. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- António, J., (2008) – O micro - crédito como ferramenta para o relançamento da cultura do café na região agrícola do Libolo e Amboim (Angola). Tese de Mestrado em economia agrária e sociologia rural. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Arroja, L., Louro, M. e Capela, I., (2001) – Gestão integrada de resíduos em fábricas de pasta para papel em Portugal. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Azevedo, R., (2004) - Gestão e Valorização de Lamas de ETAR. Disponível no Portal Naturlink. Acedido a 6 de Março de 2014, em: <http://naturlink.sapo.pt/Natureza-e-Ambiente/Gestao-Ambiental/content/Gestao-e-valorizacao-de-lamas-de-ETAR?bl=1&viewall=true>.
- Bancessi, A., (2009) – Valorização agronómica/energética de lamas de ETAR. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Berco, V., (2013) – Análise qualitativa de lamas de ETAR e competitividade económica dos processos de tratamento e escoamento. Tese de Mestrado. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Brito, J., (1986) - As Lamas Pretas como Fertilizante: contribuição para o seu estudo. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronómica. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.
- Brito, M., (2005) - Manual de Compostagem. Escola Superior Agrária de Ponte de Lima, Instituto Superior de Viana do Castelo. Acedido a 20 de Maio de 2014, em: <http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/> .
- Brito, P., Rodrigues, L., Oliveira, A., (2010) – Aproveitamento energético de biomassa. Centro Interdisciplinar de Investigação e Inovação do Instituto Politécnico de Portalegre.
- Campos, S., Horta-Monteiro, M. e Carneiro, J., (1998) – Utilização conjunta de lamas celulósicas e águas residuais urbanas na cultura do sorgo. Efeito sobre a produção e composição mineral das plantas. *Pastagens e Forragens*, volume 19. Escola Agrária de Castelo Branco, Castelo Branco.

- Carneiro, J e Santos, J., (1995) – Efeito da incorporação simultânea de lamas celulósicas e estrume de aviário sobre os teores de Cálcio e Magnésio apresentados pelo solo e pelo Azevém. Pastagens e Forragens. Comunicação apresentada na XVI reunião de primavera da SPPF. Escola Agrária de Castelo Branco, Castelo Branco.
- Carvalho, R., (2009) – Estudo da possibilidade de utilização de resíduos de origem agropecuária compostados, em substituição de turfa, na produção de viveiros hortícolas. Tese de Mestrado em Engenharia Agronómica. Instituto de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Carvalho, A., (2010) - Estudo integrado para transporte tratamento valorização e destino final das lamas produzidas na ETAR de Sobreiras, na ETAR do Freixo. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- CELPA – Associação da Indústria Papeleira. Boletim Estatístico 2012 – Indústria Papeleira Portuguesa, páginas 10 e 63.
- Cordeiro, N., (2010) – Compostagem de resíduos verdes e avaliação da qualidade dos compostos obtidos – caso de estudo da Algar S.A. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente - Tecnologias Ambientais. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Couto, M., Fernandes, J., Silva, G., Simões, C., (2009) - Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. The Journal of Supercritical Fluids.
- Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de junho, Diário da Republica nº 116, Série I, páginas 3251-3300. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Decreto-Lei nº 85/2005, de 28 de abril, Diário da Republica nº 82, Série I-A, páginas 3214-3234. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de agosto, Diário da Republica nº 153, Série I, páginas 5170-5198. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de outubro, Diário da Republica nº 192, Série I, páginas 7154-7165. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- EC (European Commission), (2001) - Disposal and recycling routes for sewage sludge. Luxemburgo.
- EEA (European Environmental Agency), (1997) - Sludge Treatment and Disposal, Management Approaches and Experiences. Copenhaga.
- Energia Business, (2014) – Borra de café vira biomassa em fábrica da Nestlé no interior de Araras (SP). Acedido a 9 de Julho de 2014, em <http://energiabusiness.com.br/conteudo/borra-de-cafe-vira-biomassa-em-fabrica-da-nestle-no-interior-de-sp.html#.U76eapRdVg9>.
- European coffee, (2012) – Relatório de café europeu para o ano 2011 – 2012.
- Eurostat, (2014) – Sewage sludge production and disposal. Portal de estatística europeu Eurostat. Acedido a 21 de Março de 2014, em http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en.

- Fan, L., Soccol, C. (2005) - Shiitake Bag Cultivayion. Parte I Shiitake. Coffee Residues. Mushroom Grower´s Handbook. Mushworld All 2, páginas 92-94.
- Fernandes, P., (1999) - Estudo Comparativo e Avaliação de Diferentes Sistemas de Compostagem de Resíduos Sólidos Urbanos. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Ferreira, L., (2010) – Caracterização de lamas de ETA´s para aplicação na indústria cerâmica. Tese de Mestrado em Minerais e Rochas Industriais. Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Ferreira, A., (2011) – Influência da borra de café no crescimento e nas propriedades químicas e biológicas de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.). Tese de Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar. Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança, Bragança.
- Florindo, F., (2009) - Caracterização das Lamas Geradas e a sua Valorização nos Subsistemas dos SMAS-Sintra. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Fonseca, J., (2012) – Efeito da adição de borras de café sobre a compostagem de resíduos de *Acácia dealbata* L. (mimoso). Tese de Mestrado em Engenharia Agronómica. Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Goncalves, P. e Castro, I., (2004) – Efeito da aplicação de lamas residuais urbanas na diversidade da população rizobiana do solo. Trabalho do estágio profissional. Estação Florestal Nacional. Departamento de Ecologia, Recursos Naturais e Ambiente.
- Gonçalves, M., (2005) – Gestão de resíduos orgânicos. Sociedade Portuguesa de Inovação, Porto.
- Gonçalves, S., (2013) – Análise e otimização do desempenho da ETARI da Prio Biocombustíveis. Tese de Mestrado em Biotecnologia Ambiental. Departamento de Química da universidade de Aveiro, Aveiro.
- INSAAR, (2011) – Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais. Relatório do Estado do Abastecimento d Água e do Tratamento de Águas Residuais. Sistemas Públicos Urbanos, dados referentes ao ano de 2009.
- Kondamudi, N., Mohapatra, K., Misra, M., (2008) - Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy; Journal of Agricultural and Food Chemistry.
- Kumar, M., Ou Yan.e Lin, J., (2010) - Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio. Waste Management.
- Lopes, M., (2002) - Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado. Dissertação de Doutoramento em Engenharia do Ambiente, na especialidade Sistemas Naturais e suas Tensões. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Macedo, S., (2012) – Efeito hiperbárico na hidrólise enzimática das lamas primárias. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química da Universidade de Aveiro, Aveiro.

- Mahmood, T. e Elliot, A., (2006) - A Review of Secondary sludge reduction technology for the pulp and paper industry. *Water resource*.
- Martinho, M. e Gonçalves, M., (2000) - Gestão de Resíduos, Universidade Aberta. Páginas 148 – 165.
- Matos, A., (2003) - Tratamento e Destinação Final dos Resíduos Gerados no Beneficiamento do Fruto do Cafeeiro. Congresso Brasileiro de resíduos orgânicos. Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, Brasil.
- Mendes, C., (2004) - Estudo de soluções técnicas para o tratamento dos efluentes agropecuários do concelho de Montemor-o-Velho. Miranda do Corvo: Agência Regional de Energia e Ambiente do Centro.
- Mendes, A., (2009) - Estudo Técnico-Económico de uma Unidade de Co- Compostagem de lamas de ETAR. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Mendes, S., (2014) – Valorização de lamas do tratamento de águas residuais urbanas para utilização agrícola. Trabalho de Dissertação de natureza científica para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na Área de Especialização em Hidráulica. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.
- Metcalf e Eddy, (1991) - *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*. 3rd Edition, McGraw-Hill. New York.
- Milieu, wrc e RPA, (2008) - Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Final report. Parte I. Bélgica.
- Moreira, F., (2013) – Análise dos problemas associados ao destino final de lamas em ETAR´s e desenvolvimento de metodologias para otimização dos processos utilizados. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Moura, I., (2012) – Opções de tratamento de águas residuais por sistemas clássicos de lamas activadas numa perspectiva de minimização de recursos aplicados. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária.
- Mussatto S., Carneiro, L., Silva, J., Roberto, I. e Teixeira, J., (2011) - A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*.
- Neves, L., (2011) – Modelação de uma rede logística de recolha e transporte de resíduos de café. Tese de Mestrado em Engenharia e Gestão Industrial. Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Nogueira, A. e Costa., (data não identificada) – Variação da temperatura na compostagem de resíduos sólidos orgânicos. Programa de mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil.
- Oliveira, V., (2009) – Valorização de resíduos da indústria da pasta e papel – compostagem e aplicação do composto no solo. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade do Algarve, Algarve.

- Oliveira, C., (2011) – Avaliação da qualidade de compostos de borras de café na produção de plantas aromáticas. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Pacioni, T., (2013) – Gaseificação de *briochars* de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂ estudo cinético. Tese de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- Pandey, R., Soccol, P., Nigam, D., Brand, R., Mohan, S., (2000) - Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. *Biochemical Engineering Journal*.
- PERSU 2020, (2014). Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos 2014-2020, Lisboa.
- Piedade, M., Aguiar, P. (2010). Opções de Gestão de Resíduos Urbanos. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, Lisboa.
- Pinto, S., (2005) – Valorização de resíduos da indústria de celulose na produção de agregados leves. Tese de Mestrado em Gestão Ambiental. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Queda, F., (1999) - Dinâmica do azoto durante a compostagem de materiais biológicos putrescíveis. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro - Industrial. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia de Lisboa, Lisboa.
- Rashid, M., Barry, D., Goss, M., (2006) – Paper mill bio solids application to agricultural lands: benefits and environmental concerns with special reference to situation on Canada. *Soil & Environment*.
- Rasquilha, F., (2010) – Contribuição para o tratamento e gestão das lamas em excesso das estações de tratamento de águas residuais. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Rei, C., (2013) – Desenvolvimento de critérios para a localização ótima de uma central de valorização energética de lamas de ETAR. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Relatório do Estado do Abastecimento de Água e do Tratamento de Águas Residuais, 2011 - Sistemas Públicos Urbanos INSAAR (Inventário Nacional de Águas e de Águas Residuais 2010 (dados 2009).
- Richard, T.; Hamelers, H.; Veeken, A. e Silva, T., (2002) - Moisture relationships in composting processes. *Compost Science & Utilization*.
- Rodrigues, V., (2010) – Valorização energética de lodo biológico da indústria de polpa celulósica através da briquetagem. Pós-Graduação em Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.
- Russo, M., (2003) - Tratamento de Resíduos Sólidos. Texto de apoio da disciplina de tratamento de resíduos sólidos. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra.

- Santos, C., (1993) – Contribuição para o estudo da valorização agrícola do composto urbano. Tese de Mestrado em Engenharia Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa
- Santos, M., (2010) - Desenvolvimento de método para obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial. Tese de Mestrado do programa de Pós-Graduação em Energia. Universidade de São Paulo, Brasil.
- Santos, C., (2012) – Secagem e Co combustão de Lamas em Leito Fluidizado. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Scott, M. e Smith, A., (1995) – Sludge characteristics and disposal alternatives for the pulp And paper industry. International environmental conference, páginas 269-279.
- Secil, (2010) - Valorização Energética de Lamas de ETAR nos Fornos de Cimento. APDA Seminário: O Mercado das Lamas de ETAR e Entidades Gestoras, Lisboa.
- Sequeira, S., (2005) – Síntese e caracterização de materiais híbridos do tipo orgânico/inorgânico com base em fibras de celulose. Tese de Mestrado em Gestão Ambiental. Departamento de Engenharia Química da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Sequeira, L., (2013) – Compostagem de resíduos sólidos urbanos e avaliação da qualidade dos produtos obtidos – caso de estudo Amarsul S.A. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Simão, S., (2011) - Valorização Energética de Lamas Resultantes do Processo de Produção de Pasta e Papel numa Caldeira de Leito Fluidizado. Tese de Mestrado em Energia e Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa
- Simões, C., Rosmaninho I., Henriques A. G., (2008) – Guia para a Avaliação de Impacte Ambiental de Estações de Tratamento de Águas Residuais. Agência Portuguesa do Ambiente, Instituto Regulador de Águas e Resíduos, Lisboa.
- Simões, J., Madureira, P., Nunes, F. e Domingues, M., (2009) - Immunostimulatory properties of coffee mannans. *Mol. Nutr. Food Res.*
- Soares, B., (2011) – Valorização de subprodutos industriais por oxipropilação. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Sousa, R., (2005) – Estratégias de Gestão de Lamas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Extrusão de lamas para aplicação na agricultura. Tese de Mestrado em Engenharia de Ambiente, ramo de Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Splithoff, H., Scheurer, W., Hein, G., (2000) - Effect of Co-Combustion of Sewage Sludge and Biomass on Emissions and Heavy Metals Behaviour. *Process Safety and Environmental Protection.*

- Teixeira, E., (2010) - Propriedades de leitos usados na combustão de biomassa em leito fluidizado. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C., (2001) – The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. Bioresource Technology.
- Tokimoto, T., Kawasaki, N., Akutagawa, J., Tanada, S., (2005) - Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. Journal of Colloid and Interface Science.
- Valente, B.,Xavier, E., Marselli, T.,Jahnke, D.,Brum, B.,Cabrera,B.,Moraes,P.,Lopes,D, (2009) – Factores que afectam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos, revisão bibliográfica.

APÊNDICE – IMAGENS DO REVOLVIMENTO DA PILHA DE COMPOSTAGEM

