



**Universidade de
Aveiro**

2012

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Teresa Catarina Salada
Rodrigues da Silva**

**Características da cinza da combustão de
diferentes tipos de biomassa**



Teresa Catarina Salada Rodrigues da Silva **Características da cinza da combustão de diferentes tipos de biomassa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto PTDC/AAC-AMB/098112/2008, "(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo", financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge e Teresa,
e à minha irmã, Iris. Dedico também à minha
madrinha, Isabel.

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

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

Orientador

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

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

Arguente

Doutora Maria Helena dos Santos Duarte Lopes

Investigadora Auxiliar, Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Luís Tarelho pela orientação, disponibilidade e partilha de conhecimento que jamais poderia imaginar adquirir ao longo da elaboração desta tese.

À Elisabete Teixeira por toda a ajuda, disponibilidade, paciência e partilha de conhecimento sem os quais este trabalho não teria sido possível.

À Doutora Diana Patoilo pela constante disponibilidade, partilha de conhecimento e auxílio no decorrer do trabalho experimental.

À Ângela, não só pela ajuda, companheirismo e paciência ao longo da elaboração desta tese, mas por me ter acompanhado ao longo destes últimos cinco anos incansavelmente.

À minha irmã, por me acompanhar e aturar todos os dias, por me apoiar quando eu mais desmotivada me sentia e por me compreender como mais ninguém.

Aos meus pais, pelos esforços que sempre fizeram e continuam a fazer para me darem as melhores condições de estudo possíveis, pela dedicação, apoio e confiança, não só no decorrer do curso e da elaboração desta tese, mas em todos os aspetos da minha vida que me levaram a chegar aqui, e por todas as preocupações que passam para que eu esteja bem.

À minha família em geral, por serem tudo o que eu tenho e me apoiarem incondicionalmente.

Aos meus amigos, pela paciência, compreensão e amizade.

Palavras-chave

Biomassa, Cinzas, Combustão, Leito Fluidizado, Lixiviação

Resumo

O crescente interesse em novos recursos energéticos levou ao desenvolvimento de novas tecnologias de conversão energética. A combustão, e em particular a combustão em leito fluidizado, é uma das tecnologias mais apropriadas para a conversão energética de biomassa. No entanto, esta apresenta algumas desvantagens associadas à sua utilização, como a produção de cinzas que, para além dos problemas operatórios a elas associados, necessitam de uma gestão ambiental adequada. Assim, o estudo e caracterização das cinzas resultantes da combustão de biomassa é importante para conhecer e perceber o seu comportamento e reações, com vista a uma gestão mais adequada destas.

No presente trabalho foi realizado o estudo das características das cinzas resultantes do processo de combustão de biomassa num reator de leito fluidizado borbulhante, numa instalação piloto e numa instalação industrial (termoelétrica a biomassa).

Foram caracterizados dois tipos de biomassa, resíduos de abate de eucalipto e de pinheiro, os quais foram usados como combustível nas experiências de combustão à escala piloto. As cinzas de fundo e volantes resultantes dessas experiências foram caracterizadas física e quimicamente. Verificou-se que as cinzas de fundo apresentam uma distribuição granulométrica semelhante à do leito original.

A caracterização química das cinzas mostra que as cinzas de fundo são constituídas maioritariamente por Si e as cinzas volantes por Ca. Relativamente ao valor de perda ao rubro (LOI), os valores observados nas cinzas volantes são superiores aos observados nas cinzas de fundo.

As cinzas provenientes da instalação industrial foram sujeitas à mesma caracterização físico-química que as cinzas resultantes da combustão na instalação piloto, observando-se que a maioria das partículas das cinzas de fundo se encontra na gama de 0,500 a 0,710 mm e que as partículas das cinzas volantes são maioritariamente inferiores a 0,180 mm. Da análise química às cinzas de fundo e volantes provenientes da instalação industrial, verificou-se que o Si e o Ca são os elementos com concentrações mais elevadas. Estas cinzas foram ainda sujeitas a testes de lixiviação com água. Estes testes permitem perceber a mobilidade dos elementos solúveis das cinzas, tendo-se observado uma elevada mobilidade de Ca, K e Cl.

Keywords

Biomass, Thermal Conversion, Emissions, Stoichiometry, Fluidized Bed, Leach, Pre-treatment, Pollutants, Temperature

Abstract

The sudden growth of interest on new energy resources has led to the development of new technologies for energy conversion. Combustion, particularly fluidized bed combustion, is one of the most appropriated technologies for biomass energy conversion. However, this method presents some disadvantages associated with its application, like ash production, which can cause not only operational problems, but also needs proper management. Therefore, the study and characterization of the ashes resultant from the biomass combustion is important when it comes to understand their behavior and reactions, considering the best management process.

In this work were studied the characteristics of the ashes that resulted from the biomass combustion on a bubbling fluidized bed reactor, from a pilot scale installation and from an industrial scale installation (thermoelectric).

Two types of biomass were characterized, harvest residues of eucalyptus and pine, that were used as fuel in the pilot scale experiences. The bottom and fly ashes resultant from those experiences were physically and chemically characterized. It was verified that the bottom ashes have a similar particle size distribution to the original bed material.

The chemical characterization of the ashes shows that the bottom ashes are mostly composed by Si and the fly ashes by Ca. In the case of the parameter of loss on ignition (LOI), the values observed in fly ashes are higher than those observed in bottom ashes.

The ashes from the industrial scale installation were subjected to the same physical and chemical characterization. It was observed that the major part of the bottom ashes are in the range between 0,500 a 0,710 mm, and that the major part of the fly ashes are below 0,180 mm. In both, bottom and fly ashes from the industrial scale installation, were observed higher concentrations of Si and Ca. These ashes were also submitted to leaching testes with water, allowing the understanding of the mobility of the soluble elements from ashes. In these tests was observed higher mobility of Ca, K and Cl.

Índice

Índice de Tabelas	i
Índice de Figuras	ii
Abreviaturas	iv
Símbolos e Compostos Químicos	iv
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
1.1 Objetivos do trabalho	2
1.2 Organização do trabalho	2
2 Combustão de biomassa.....	3
2.1 Biomassa	3
2.1.1 Composição e propriedades	4
2.2 Tecnologias de conversão de biomassa.....	7
2.2.1 Processo de combustão de biomassa.....	8
2.3 Tecnologias de combustão de biomassa.....	11
2.3.1 Combustão em grelha.....	11
2.3.2 Combustão em leito fluidizado	12
3 Resíduos gerados durante a combustão em RLFB	15
3.1 Cinzas.....	15
3.1.1 Características das cinzas produzidas	16
3.1.2 Enquadramento legal para a gestão de cinzas.....	18
3.1.3 Destinos e aplicações das cinzas.....	19
4 Metodologia experimental	23
4.1 Instalação de combustão à escala piloto	23
4.1.1 Infraestrutura experimental	23
4.1.2 Operação da instalação	29
4.1.3 Biomassa	31
4.1.4 Leito do reator.....	34
4.1.5 Cinzas da combustão.....	35
4.2 Caracterização de cinzas produzidas num RLFB industrial	36
5 Apresentação e discussão de resultados	39
5.1 Caracterização das condições de operação do RLFB à escala piloto	39
5.1.1 Temperatura e Pressão.....	39
5.1.2 Gases de Combustão	41
5.2 Caracterização de Cinzas	43

5.2.1	Cinzas do RLFB à escala piloto	43
5.2.2	Caracterização das cinzas resultantes da combustão num RLFB à escala industrial.....	50
6	Conclusões	59
6.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	60
	Bibliografia	61
	Anexos	65
	Anexo A – Caracterização dos combustíveis	65
	Anexo B – Lixiviação.....	71
	Anexo C – Procedimentos das análises químicas.....	74
	Anexo D – Calibrações das análises químicas.....	88
	Anexo E – Condições de exposição ao ar das cinzas.....	97

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição de alguns tipos de combustíveis de biomassa. Adaptado de (Zevenhoven-Onderwater et al. 2001; Basu 2006).....	6
Tabela 2 - Análise e caracterização de biomassa de oliveira lixiviada e não lixiviada (Arvelakis et al. 2002)	7
Tabela 3 - Concentrações de metais pesados nas CF, CV, e FE resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado (Adaptado de (Dahl et al. 2009))	17
Tabela 4 - Concentrações dos elementos solúveis das CF e CV resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado (Adaptado de (Dahl et al. 2009)).....	18
Tabela 5 - Tabela resumo das experiências realizadas e respectivas condições de operação.....	30
Tabela 6 – Condições de operação do ciclone.....	31
Tabela 7 - Análise imediata dos vários tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão	33
Tabela 8 - Análise elementar dos vários tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão	33
Tabela 9 – Carência Química de Oxigênio e elementos solúveis dos diferentes tipos de biomassa usados nas experiências de combustão. Valores expressos em unidade de massa de elemento químico solúvel por unidade de massa de biomassa em base seca	34
Tabela 10 - Nomenclatura das CF e CV recolhidas após a combustão	35
Tabela 11 - Nomenclatura das amostras de cinza recolhidas na instalação industrial com RLFB	36
Tabela 12 – Métodos de análises aplicados na determinação dos elementos químicos nas soluções de lixiviação	37

Índice de Figuras

Figura 1 - Fases do processo de combustão (Loo and Koppejan 2008)	9
Figura 2 - Instalação experimental de combustão em leito fluidizado à escala piloto	23
Figura 3 - Esquema da instalação experimental à escala piloto	25
Figura 4 - Sistema de alimentação de combustível (biomassa) do reator de leito fluidizado à escala piloto.....	26
Figura 5 - Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de eucaliptos destrocados) da instalação experimental à escala piloto.....	27
Figura 6 - Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de pinheiros destrocados) da instalação experimental à escala piloto	27
Figura 7 - Sistema de amostragem e análise gasosa.....	28
Figura 8 – Sistema de despoeiramento do reator de leito fluidizado à escala piloto.....	29
Figura 9 - Amostras de biomassa expostas às condições atmosféricas: a) resíduos do abate de Eucalipto destrocados, e b) resíduos do abate de Pinheiro destrocados.....	32
Figura 10 - Distribuição granulométrica dos diferentes tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão	32
Figura 11 - Distribuição granulométrica do leito original utilizado nas experiências no RLFB à escala piloto.....	35
Figura 12 - Esquema da instalação industrial de combustão em leito fluidizado borbulhante (RLFB)	38
Figura 13 - Perfis de temperatura e pressão durante as experiências de combustão no RLFB à escala piloto. (a) Combustão com diferentes tipos de biomassa, (b) combustão de Eucalipto a diferentes temperaturas e (c) combustão de Eucalipto com diferentes estequiometrias. Legenda de acordo com a Tabela 5.....	40
Figura 14 - Concentração de CO ₂ , CO e O ₂ durante as experiências de combustão no RLFB à escala piloto: (a) Combustão com diferentes tipos de biomassa, (b) combustão de Eucalipto a diferente temperatura do leito, e (c) combustão de Eucalipto com diferente estequiometria. Legenda de acordo com a Tabela 5.....	42
Figura 15 - Distribuição granulométrica das cinzas de fundo (legenda de acordo com a Tabela 5) e do leito original (LO).....	44
Figura 16 - LOI e composição química das cinzas de fundo e do leito original (LO) em termos de elementos maioritários (exceto o oxigénio). Legenda de acordo com a Tabela 10	44
Figura 17 - Composição química das cinzas de fundo e do leito original (LO) em termos de elementos minoritários. Legenda de acordo com a Tabela 10	45

Figura 18 – Tubo de descarga da biomassa após experiências de combustão em leito fluidizado na instalação à escala piloto	46
Figura 19 - LOI e composição química das cinzas volantes em termos de elementos maioritários (exceto o oxigénio). Legenda de acordo com a Tabela 10.....	47
Figura 20 – Composição química das cinzas volantes em termos de elementos minoritários. Legenda de acordo com a Tabela 10	48
Figura 21 - Percentagem de inqueimados presentes nas CF e CV resultantes da combustão no RLFB à escala piloto. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 5.....	50
Figura 22 - Distribuição granulométrica (em massa) das cinzas recolhidas na instalação industrial. Legenda de acordo com a Tabela 11.....	50
Figura 23 - LOI e composição química das cinzas da instalação industrial em termos de elementos maioritários (exceto o oxigénio). Legenda de acordo com a Tabela 11	52
Figura 24 - Composição química das cinzas da instalação industrial em termos de elementos minoritários. Legenda de acordo com a Tabela 11	52
Figura 25 - Percentagem de inqueimados presentes nas cinzas da instalação industrial. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 11	53
Figura 26 - Condutividade da solução de lixiviação das cinzas provenientes da instalação industrial. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 11	54
Figura 27 - pH da solução de lixiviação das cinzas provenientes da instalação industrial. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 11	55
Figura 28 - Massa de elementos químicos maioritários solúveis (Ca, K, Cl ⁻ , Fe, Mg e Na) removidos por lixiviação com água destilada por unidade de massa de cinzas (em base seca): (a) CF, (b) Sob, (c) Eco, (d) ESP1 e (e) ESP2. Título das abcissas de acordo com a Tabela 11.....	57
Figura 29 - Massa de elementos químicos minoritários removidos por lixiviação com água destilada por unidade de massa de cinzas (em base seca): (a) CF, (b) Sob, (c) Eco, (d) ESP1 e (e) ESP2. Título das abcissas de acordo com a Tabela 11	58

Abreviaturas

CF	- Cinzas de Fundo
CV	- Cinzas Volantes
FE	- Fator de Enriquecimento
FRX	- Fluorescência de raio-X
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
ICP-MS	- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LER	- Lista Europeia de Resíduos
LF	- Leito Fluidizado
LFB	- Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	- Leito Fluidizado Circulante
LO	- Leito Original
LOI	- <i>Loss on Ignition</i>
UCC2	- Unidade de Controlo e Comando

Símbolos e Compostos Químicos

Ag_2SO_4	- Sulfato de Prata
Al	- Alumínio
Al_2O_3	- Óxido de Alumínio
As	- Arsénio
Ba	- Bário
Br	- Bromo
C	- Carbono
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	- Ácido Ascórbico
Ca	- Cálcio
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	- Aluminato de Cálcio
CaCO_3	- Carbonato de Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
CaSO_4	- Sulfato de Cálcio
Cd	- Cádmiio
Ce	- Cério
Cl	- Cloro
Cl^-	- Cloretos
Co	- Cobalto
CO	- Monóxido de Carbono
CO_2	- Dióxido de Carbono
COV	- Composto Orgânico Voláteis
Cr	- Crómio
Cu	- Cobre
Fe	- Ferro
H	- Hidrogénio
H_2O	- Água
H_2SO_4	- Ácido Sulfúrico

HC	- Hidrocarbonetos
HCl	- Ácido Clorídrico
Hg	- Mercúrio
HgSO ₄	- Sulfato de Mercúrio
HNO ₃	- Ácido Nítrico
K	- Potássio
K ₂ Cr ₂ O ₇	- Dicromato de Potássio
K ₂ O	- Óxido de Potássio
K ₂ SO ₄	- Sulfato de Potássio
KH ₂ PO ₄	- Dihidrogenofosfato de Potássio
KHP	- Hidrogenoftalato de Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de Magnésio
Mn	- Manganês
Mo	- Molibdénio
N	- Azoto
Na	- Sódio
Na ₂ O	- Óxido de Sódio
Na ₂ S ₂ O ₃	- Tiosulfato de Sódio
NaCl	- Cloreto de Sódio
NaNO ₃	- Nitrato de Sódio
NaOH	- Hidróxido de Sódio
NH ₄ Cl	- Cloreto de Amónia
Ni	- Níquel
N _{org}	- Azoto de Kjeldahl
NO _x	- Óxidos de Azoto
O ₂	- Oxigénio
P	- Fósforo
P ₂ O ₅	- Pentóxido de Fósforo
PAH	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Pb	- Chumbo
Rb	- Rubídio
S	- Enxofre
Sb	- Antimónio
Si	- Silício
SiO ₂	- Óxido de Silício
SO ₂	- Dióxido de Enxofre
SO ₃	- Trióxido de Enxofre
SO _x	- Óxidos de Enxofre
Sr	- Estrôncio
Ti	- Titânio
TiO ₂	- Dióxido de Titânio
V	- Vanádio
Y	- Ítrio
Zn	- Zinco
Zr	- Zircónio

Nomenclatura

Δp	- Perda de carga	[cm H ₂ O]
	- Condutividade	[mS/cm]
Abs	- Absorvância	
bs	- Base seca	
bssc	- Base seca sem cinzas	
btq	- Base tal e qual	
C_i	- Concentração do elemento químico i na solução extraída	[mg/L]
C_{i0}	- Concentração do elemento químico i na solução extraída no ensaio do branco	[mg/L]
C_{id}	- Concentração do elemento químico i na amostra digerida diluída	[mg/L]
$C_{sl,i}$	- Concentração do elemento químico i solúvel	[mg i/kg bs]
CQO	- Carência Química de Oxigênio	[μ g O ₂ /mL]
C_v	- Percentagem de voláteis em base seca	[% bs]
C_z	- Percentagem de cinzas em base seca	[% bs]
h	- Altura do flutuador do rotâmetro	[m]
G_i	- Frequência de ocorrência em massa	[-]
Ind	- Indicador do controlador de velocidade do motor	
m	- Massa da amostra de biomassa seca	[g]
Q_m	- Caudal de alimentação	[kg/h]
Q_s	- Caudal de ar atmosférico	[L _{PTN} /min]
P	- Pressão do escoamento	[Pa]
P_{total}	- Concentração de fósforo total	[mg P _{total} /L]
sd	- Desvio-Padrão	
t	- Tempo	[s]
T	- Temperatura do gás de combustão à entrada do ciclone	[°C]
u	- Velocidade do escoamento na conduta	[m/s]
u_{mf}	- Velocidade mínima de fluidização	[m/s]
V	- Volume da solução extraída	[mL]
w_i	- Concentração do elemento químico i em base seca	[mg/kg]
w_{wH}	- Fração mássica de humidade na amostra húmida	[kg H ₂ O/kg H]

1 Introdução

A energia desempenha um papel relevante no presente e futuro do Mundo, sendo-lhe conferido elevado valor e importância por gerar bem-estar e pelo seu importante papel no desenvolvimento de economias.

Atualmente, grande parte da energia consumida no Mundo provém da queima de combustíveis fósseis. A disponibilidade das reservas fósseis, as condições locais e o desenvolvimento tecnológico e económico de cada país influenciam o ritmo de utilização destes combustíveis. O consumo cada vez mais acentuado destes recursos fez-se sentir ao longo das últimas décadas, levando a aumentos repentinos dos preços dos combustíveis fósseis e consequentes quebras nas economias devido à sua grande dependência por parte dos países. Estes acontecimentos, conhecidos como Crises do Petróleo, em especial o que se deu no início dos anos 70, levaram os países mais desenvolvidos a repensarem as suas políticas energéticas. (Oka 2004).

Um fator com grande contribuição para esta nova perspetiva energética foi a perceção dos danos ambientais associados à queima excessiva de combustíveis fósseis. O aquecimento global é uma das alterações ambientais que mais se tem feito notar pelas suas consequências negativas para o Homem, sendo fomentado pela emissão de gases com efeito de estufa (GEE). A maior fonte de emissão destes gases são os sistemas de combustão fósseis que libertam grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2). Para além deste, outros GEE são libertados para a atmosfera através de fugas nos sistemas de distribuição de gás natural e como subprodutos do processo de combustão. Na tentativa de reduzir estas e outras emissões, e para alcançar os objetivos das novas políticas energéticas, começou-se a procura por novas fontes de energia que fossem mais sustentáveis (Saidur et al. 2011).

Para se conseguir alcançar o ponto em que os combustíveis fósseis deixam de ser o foco principal da produção de energia, foi preciso olhar com uma nova perspetiva para os recursos que estão disponíveis por todo o mundo. O desenvolvimento tecnológico teve um papel muito importante nesse processo pois trouxe uma nova perspetiva sobre a biomassa como recurso energético, mostrando que esta pode ser usada a baixos custos mas com maior conversão energética do que era possível no passado. A biomassa surge, assim, como uma fonte de energia bastante vantajosa e desejável ao nível da produção energética renovável, substituindo os combustíveis fósseis e ajudando à redução do impacto ambiental destes. Neste sentido, e sendo a biomassa uma das fontes de energia mais antigas e mais usadas pela humanidade, a

qual representa cerca de 14% do atual fornecimento mundial de energia, vários esforços têm sido desenvolvidos para identificar as espécies de biomassa mais eficientes energeticamente (Peter 2002 (a); Razuan et al. 2011).

1.1 Objetivos do trabalho

O principal objetivo do presente trabalho consistiu na caracterização das cinzas resultantes da combustão de diferentes tipos de biomassa num reator de leito fluidizado à escala piloto e das cinzas resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado numa instalação industrial.

1.2 Organização do trabalho

O trabalho desenvolvido encontra-se organizado em seis capítulos. O presente Capítulo apresenta uma abordagem geral à temática da produção de energia. É também feita uma descrição dos objetivos deste trabalho, da sua estrutura e distribuição dos conteúdos abordados.

No Capítulo 2 é feito um enquadramento da biomassa como recurso energético, a sua composição e propriedades, e às tecnologias de conversão de biomassa. É também feita uma descrição do processo de combustão de biomassa e do funcionamento de algumas tecnologias utilizadas para esse fim, mais especificamente do leito fluidizado. É explicado o processo de fluidização, a estrutura do reator, as condições operacionais e algumas vantagens e desvantagens associadas a este processo.

No Capítulo 3 são descritas as características das cinzas resultantes do processo de combustão, algumas obrigações legais relativamente à sua gestão e quais os destinos e aplicações para estes resíduos.

O trabalho experimental desenvolvido no âmbito deste trabalho é apresentado no Capítulo 4, onde é feita uma descrição da infraestrutura experimental e das condições de operação, é caracterizado o material do leito, os combustíveis utilizados e as cinzas resultantes. É também feita uma caracterização das cinzas resultantes do processo de combustão numa termoelétrica a biomassa.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas algumas considerações finais acerca do trabalho e feitas sugestões para trabalhos futuros neste âmbito.

2 Combustão de biomassa

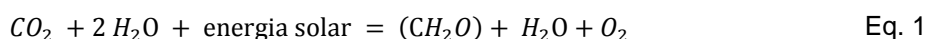
2.1 Biomassa

Com a depleção dos combustíveis fósseis e o agravamento dos problemas ambientais, a biomassa como fonte de energia renovável é favorecida pela sua abundante e fácil disponibilidade, pelas reduzidas emissões de GEE e pela independência energética que proporciona aos países (Arvelakis et al. 2002; Niu et al. 2010).

A Diretiva 2009/28/CE, relativa à promoção de utilização de energia proveniente de fontes renováveis, define biomassa como “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

De uma forma geral, a biomassa consiste na matéria orgânica que provém de plantas, a qual é produzida através do processo de fotossíntese (reação entre CO_2 , ar, água e luz solar) em que as plantas convertem luz solar em matéria orgânica. Este mecanismo, que suporta a vida animal na Terra, permite o armazenamento de energia solar nas ligações químicas das plantas, a qual é libertada quando essas ligações são quebradas em processos como a digestão, combustão ou decomposição. Durante esses processos, o carbono presente na biomassa reage com o oxigênio (O_2) do ar formando CO_2 , o qual é por sua vez libertado para a atmosfera. O CO_2 fica, assim, novamente disponível para um novo processo de fotossíntese e, conseqüentemente, para a formação de biomassa, tornando-se este num processo cíclico (Ayhan 2004; Saidur et al. 2011).

Durante o processo de fotossíntese, a clorofila presente nos organismos captura a energia solar e converte-a em energia química. A equação química geral que define o processo de fotossíntese é a dada pela Eq. 1:



O processo da fotossíntese pode ser dividido em duas fases, uma primeira em que ocorrem reações dependentes da luz, mas independentes da temperatura, e uma

segunda fase de reações dependentes da temperatura e independentes da luz (Peter 2002 (a)).

A biomassa apresenta muitas vantagens como fonte de energia renovável pois existe em variadas formas, está disponível em todo o mundo, promovendo assim o desenvolvimento local, e é ambientalmente segura. Comparando-a com os combustíveis fósseis contém baixos teores de enxofre e azoto e a sua combustão apresenta reduzidas emissões de CO₂, dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de azoto (NO_x). No entanto, é fundamental não esquecer algumas desvantagens associadas ao uso de biomassa tais como os impactos a nível do solo (como por exemplo erosão do solo) e água, perda de biodiversidade e desflorestação (Ayhan 2009; Saidur et al. 2011).

2.1.1 Composição e propriedades

A queima de um combustível em condições de combustão completa e em condições de operação fiáveis com gases de exaustão limpos, é o maior desafio que a produção de energia enfrenta de forma a garantir a viabilidade ambiental e económica deste processo. Uma das formas de atingir tais condições é através do tipo de combustível utilizado, sendo por isso estudados vários tipos e misturas de combustíveis possíveis de usar na produção de energia (Pettersson et al. 2009).

A biomassa é uma mistura heterogénea complexa de matéria orgânica e matéria inorgânica que contém vários sólidos e fluidos associados em fases ou minerais com diferentes origens, as quais resultam de processos naturais e antropogénicos. Uma vez que a composição de um combustível determina as propriedades, qualidades e problemas associados ao processo de combustão, é fundamental analisar o combustível com vista a determinar as suas propriedades e composição para que a combustão seja o mais eficiente possível (Vassilev et al. 2010).

Propriedades como a densidade volúmica, tamanho das partículas e distribuição granulométrica dependem dos métodos de preparação do combustível, enquanto a densidade do combustível, porosidade e área superficial interna variam entre espécies de biomassa (Ayhan 2004).

Importantes características da biomassa são normalmente determinadas através da análise elementar e imediata e poder calorífico, pois estas influenciam o processo de combustão, as reações envolvidas e problemas associados (Saidur et al. 2011).

A Análise Imediata de um combustível caracteriza o teor de matéria volátil, de carbono fixo, de humidade e o conteúdo em cinzas, fundamentais no estudo do processo de combustão de biomassa uma vez que permitem perceber a facilidade com que a biomassa entra em combustão. Por outro lado, a Análise Elementar, dada pelos valores de C, H, O, N e S, apresenta grande relevância no estudo das propriedades dos combustíveis de biomassa (Vassilev et al. 2010).

O teor de humidade das espécies de biomassa varia entre 3-63%, está armazenada nos espaços entre as paredes das células mortas e consiste numa solução aquosa mineralizada que contém catiões, aniões ou espécies não-carregadas. Quando este tipo de combustível é sujeito a um processo de secagem, a humidade diminui até aos valores da humidade relativa do ar (aproximadamente 20 %). O conteúdo em humidade é muito variável, não só entre diferentes espécies de biomassa, mas também entre as diferentes partes de uma mesma espécie, sendo que é menor no tronco e aumenta junto à zona da raiz. Esta propriedade influencia o comportamento da biomassa durante a combustão, havendo diminuição da temperatura com o aumento do teor de humidade. Os valores de humidade das espécies de madeira (biomassa) podem variar entre 41,27 a 70,20 % (Ayhan 2005; Vassilev et al. 2010).

O conteúdo em cinzas é fortemente influenciado pelo tipo de biomassa, sendo este um parâmetro com grande influência nos custos do processo de conversão energética da biomassa. Dependendo da quantidade de cinzas presente na biomassa, a disponibilidade energética do combustível é reduzida proporcionalmente, ou seja, teores de cinzas elevados tornam o combustível pouco desejável. Isto acontece porque, especialmente no caso da combustão, as cinzas reagem com outros elementos provocando reações que diminuem o rendimento do processo, que levam a danos no equipamento e, conseqüentemente, ao aumento dos custos operacionais (Peter 2002 (a)).

Os metais presentes nas cinzas reagem com outros elementos do combustível, tais como a sílica e o enxofre, causando problemas indesejáveis no reator como incrustações. Estes acontecimentos são ainda facilitados pela presença de cloretos, os quais afetam também a operação de combustão devido à corrosão. Em processos de conversão termoquímicos é importante conhecer o conteúdo em metais alcalinos da biomassa, o qual é definido pela presença de Na, K, Mg e Ca, pois estes podem reagir com a sílica presente nas cinzas causando, por exemplo, problemas de incrustações, aglomeração e corrosão. A sílica originalmente presente na biomassa não apresenta

grandes problemas por si só, no entanto, no caso de contaminação da biomassa (com terra, durante a colheita), a quantidade de sílica presente pode aumentar, aumentando também as probabilidades de reação com os metais, provocando problemas operacionais (Peter 2002 (a); Ayhan 2005).

A análise elementar refere-se ao conteúdo ponderal dos elementos químicos constituintes da biomassa. Devido à sua estrutura de hidratos de carbono, a biomassa é altamente oxidada, sendo que 30-40% da sua matéria seca é oxigénio. O principal constituinte da biomassa é o carbono, apresentando valores entre os 42-71%, e o terceiro maior é o hidrogénio com valores entre os 3-11%. Elementos como N, S e Cl aparecem em quantidades <1% de matéria seca. A quantidade de matéria volátil presente nos combustíveis de biomassa varia entre 48 e 86% e de carbono fixo entre 1 a 38% (Jenkins et al. 1998; Vassilev et al. 2010). A Tabela 1 apresenta a composição de alguns combustíveis de biomassa.

Tabela 1 - Composição de alguns tipos de combustíveis de biomassa. Adaptado de (Zevenhoven-Onderwater et al. 2001; Basu 2006)

Combustível	Unidades	Casca de Arroz	Resíduos de Madeira	Pó de Serra	Resíduos Florestais	Eucalipto
Poder Calorífico (bs)	MJ/kg	16,20	20,14	20,00	-	-
Humidade	% m	9,70	14,20	53,90	29,60	7,30
Voláteis	-	66,00	79,10	39,19	-	-
C	% m, bssc	40,20	49,00	50,60	48,20	48,83
H	-	5,00	5,90	6,00	6,00	6,00
O	-	36,30	40,70	42,78	44,57	44,06
N	-	0,30	2,50	0,20	-	-
S	-	0,05	0,05	0,01	0,02	0,02
Cl	-	0,10	0,03	0,01	0,01	0,10
Cinzas	-	18,20	1,90	0,41	1,20	0,95
Composição de Cinzas	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	% de cinzas	89,00	32,00	4,90	2,77	2,82
Al ₂ O ₃	-	0,41	6,20	0,93	0,68	0,27
TiO ₂	-	-	14,00	0,20	-	-
Fe ₂ O ₃	-	0,25	2,80	1,30	0,38	0,94
CaO	-	0,75	17,00	32,00	28,60	59,47
MgO	-	0,43	2,70	4,80	6,70	5,79
Na ₂ O	-	0,06	2,80	2,40	0,92	3,40
K ₂ O	-	2,20	4,70	8,70	23,90	10,67
P ₂ O ₅	-	-	6,30	-	11,60	3,53
SO ₃	-	0,49	-	19,00	-	-

Para além das variações de composição entre diferentes tipos de biomassa, como visto anteriormente, diferentes tipos de pré-tratamento aplicados ao mesmo tipo de

biomassa originam também combustíveis com diferentes propriedades (Tabela 2) (Arvelakis et al. 2002).

Tabela 2 - Análise e caracterização de biomassa de oliveira lixiviada e não lixiviada (Arvelakis et al. 2002)

Análise Imediata [% m,bs]	Resíduo de Oliveira	Resíduo de Oliveira Lixiviada
Humidade	5,50	7,83
Cinzas	4,60	2,43
Voláteis	76,00	78,50
Carbono Fixo	19,40	19,07
Análise Elementar [% m,bs]		
C	50,70	54,05
H	5,89	5,80
O	36,97	35,49
N	1,36	1,90
S	0,30	0,30
Cl	0,18	0,03

O conteúdo energético de um material é expresso através do seu poder calorífico que é libertado quando este é queimado na presença de ar. O poder calorífico da biomassa é inferior ao dos combustíveis fósseis (Ayhan 2004) .

De uma forma geral, a biomassa oferece importantes vantagens como combustível devido à sua elevada volatilidade e reatividade. Mas, em contrapartida, os seus elevados teores de humidade e cinzas causam problemas na eficiência da combustão e o seu baixo poder calorífico resulta em problemas de estabilidade da chama (Ayhan 2004).

2.2 Tecnologias de conversão de biomassa

A conversão de biomassa é um processo que torna disponível o conteúdo energético deste combustível e que pode ser realizado por meio de tecnologias de conversão termoquímicas, bioquímicas ou por extração mecânica (Ayhan 2004). O processo a usar é escolhido tendo em conta determinados fatores, tais como o tipo e a quantidade de biomassa disponível como matéria-prima, a forma em que se pretende obter a energia, os requisitos ambientais e as condições económicas.

A conversão termoquímica engloba os processos de combustão, pirólise, gasificação e liquefação. A combustão consiste na queima de biomassa na presença de ar e é usada para converter a energia química armazenada na biomassa em calor,

energia mecânica ou eletricidade. Neste processo é mais viável o uso de biomassa com teores de humidade <50% (elevados teores de humidade tornam a biomassa apta a processos de conversão biológica). A gasificação é o processo de conversão de biomassa numa mistura de gás combustível, por oxidação parcial e a elevadas temperaturas. O baixo poder calorífico do gás produzido (4-6 MJ/N m³) torna-o possível de ser queimado diretamente ou ser usado como combustível numa turbina. Esta é uma tecnologia atrativa devido à sua elevada eficiência, elevado teor de conversão de carbono e relativamente baixas emissões de poluentes. A pirólise permite a decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigénio, a temperaturas que rondam os 500 °C (Peter 2002 (b); Xiao et al. 2011).

Os processos de conversão bioquímica são a fermentação, muito usada a nível comercial para produzir etanol, e a digestão anaeróbia, em que bactérias convertem a matéria orgânica em biogás, num ambiente anaeróbio (mistura de metano e CO₂). Este último processo é usado no tratamento de resíduos orgânicos com elevado teor de humidade.

Por fim, a extração mecânica é um processo de conversão usado para produzir um óleo (biodiesel) a partir de sementes de vários tipos de biomassa. (Peter 2002 (b))

A queima de biomassa em reatores apresenta muitas vantagens a nível económico, social e ambiental, tais como poupança financeira, conservação de recursos fósseis, oportunidades de emprego e redução das emissões de CO₂ e NO_x (Saidur et al. 2011).

2.2.1 Processo de combustão de biomassa

De acordo com (Ayhan 2005), a energia proveniente dos combustíveis fósseis irá apresentar custos cada vez mais elevados que a mesma quantidade de energia proveniente da combustão de biomassa. Assim, e devido à crescente preocupação com o aquecimento global, o interesse em investir em combustíveis provenientes de recursos renováveis (como a biomassa) tem crescido.

Quando se pretende produzir energia através de biomassa, não usando processos químicos, a combustão é o processo mais utilizado, sendo que é já responsável por cerca de 97% da produção mundial de bioenergia (Ayhan 2004). Por exemplo, muitas indústrias de celulose utilizam os seus subprodutos (como serraduras e

resíduos de cascas) para produzirem a energia necessária para o funcionamento do seu processo (Werkelin et al. 2009).

O processo de combustão desenvolve-se ao longo de várias fases: secagem, pirólise, gasificação e combustão (Figura 1).

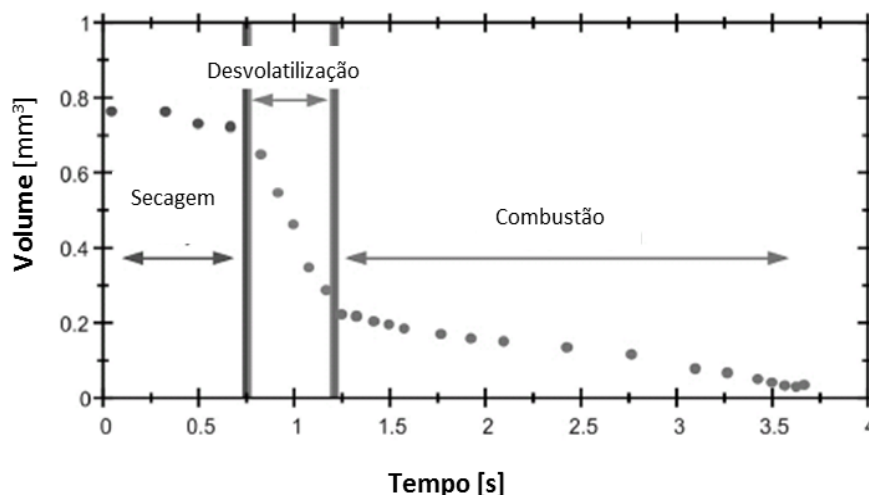


Figura 1 - Fases do processo de combustão (Loo and Koppejan 2008)

Na fase de secagem ocorre a evaporação da humidade (a temperaturas inferiores a 100° C), provocando a diminuição da temperatura no reator, uma vez que o processo de evaporação necessita da energia libertada na combustão para se realizar, e há o abrandamento do processo de combustão. Segue-se a fase de desvolatilização que consiste na degradação térmica da biomassa, formando-se CO e CO₂, especialmente na queima de combustíveis ricos em oxigénio como a biomassa. Os produtos formados dependem do tipo de combustível, temperatura, pressão, poder calorífico e tempo de reação. A combustão é a fase em que se dá a oxidação completa do combustível (Loo and Koppejan 2008).

A combustão é, no seu todo, um processo complexo que envolve um conjunto de reações em que o carbono é oxidado a CO₂ e o hidrogénio é oxidado a H₂O e em que há transferência simultânea de calor e massa. Para melhor se compreender e prever estas reações é fundamental, não só conhecer as propriedades e composição do combustível com que se pretende realizar a combustão, mas também quais dessas características podem influenciar esse processo (Saidur et al. 2011). O carbono, o hidrogénio e o

oxigênio são os principais constituintes da biomassa. O carbono e o hidrogênio são oxidados durante a combustão por reações exotérmicas, formando CO_2 e H_2O , e as ligações orgânicas de oxigênio são quebradas durante a decomposição térmica da biomassa, tornando-o disponível para a reação de combustão (Loo and Koppejan 2008).

É também fundamental ter em conta os vários produtos da reação de combustão, como é o caso de alguns poluentes atmosféricos de referência (CO , HC , NO_x e SO_x) e as reações entre espécies inorgânicas (cloretos, sulfatos, carbonatos, silicatos) que são responsáveis pelas incrustações e formação de escórias (Jenkins et al. 1998).

No caso particular dos combustíveis de biomassa, o processo de combustão engloba a libertação e transformação de espécies inorgânicas em que os minerais de argila são desidratados e decompostos, os carbonatos são calcinados e os sulfatos são oxidados. Para além disto, os metais alcalinos e alcalino-terrosos reagem com os gases da combustão formando cloretos e sulfatos (Steenari et al. 1999; Thy et al. 2006).

A combustão de biomassa apresenta alguns problemas e desvantagens associados. As elevadas concentrações de metais alcalinos (K e Na), cloretos e elementos vestigiais deste tipo de combustíveis tornam mais provável a formação de escórias, corrosões e incrustações no equipamento e a aglomeração do material do leito (para o caso dos reatores de leito fluidizado), diminuindo a eficiência do processo e o tempo de vida dos equipamentos (Pettersson et al. 2009). Uma das formas de melhorar a eficiência do processo de combustão e de diminuir os problemas associados à combustão de biomassa é aplicando técnicas de pré-tratamento, como a lixiviação para melhorar a qualidade do combustível, ou através da co combustão. Por exemplo, alguns dos problemas operacionais causados pelas cinzas de biomassa podem ser minimizados recorrendo à co combustão com carvão, em que os minerais de argila e/ou de enxofre do carvão interagem com os minerais alcalinos da biomassa. É também possível melhorar as características das cinzas, reduzindo as concentrações de metais alcalinos e cloretos, ao submeter-se a biomassa a um processo de lixiviação com água. No entanto, estes procedimentos implicam um aumento dos custos associados ao processo de combustão (Jenkins et al. 1998; Loo and Koppejan 2008; Nordgren et al. 2011).

Para além do uso da biomassa na sua forma mais natural, é cada vez mais usual o uso de resíduos industriais como combustíveis. Este processo vem simplificar os processos de eliminação, proporcionando uma fonte de calor não dispendiosa (Saidur et al. 2011).

2.3 Tecnologias de combustão de biomassa

Existem várias tecnologias capazes de realizar a combustão de biomassa, entre elas a combustão em grelha, em leito fixo, em leito fluidizado e em leito pulverizado. A combustão em leito fluidizado é considerada a melhor tecnologia a usar para a combustão com um combustível de menor qualidade, elevado teor em cinzas e baixo poder calorífico. Em termos de viabilidade económica e tecnológica, as outras tecnologias apresentam-se menos eficientes para o uso de combustíveis como a biomassa, apresentando também algumas limitações (Saidur et al. 2011).

2.3.1 Combustão em grelha

Uma das tecnologias utilizada na combustão de biomassa para produção de calor e energia é a combustão em grelha, a qual permite queimar uma vasta gama de combustíveis com partículas de várias dimensões, com elevados teores de humidade (65%) e sem grandes necessidades de pré-tratamento. Este foi o primeiro sistema de combustão usado para queimar combustíveis sólidos, sendo atualmente maioritariamente usado na combustão de biomassa (Yin et al. 2008).

Na combustão em grelha, as partículas mais finas de biomassa entram em combustão quando ficam suspensas contra um fluxo inverso de ar primário, enquanto as partículas mais pesadas caem e queimam na superfície da grelha. A grelha encontra-se situada no fundo do reator e as suas funções passam por permitir o transporte longitudinal do combustível e fazer a distribuição do ar primário que entra por baixo desta. A grelha pode conter um sistema de arrefecimento, por água ou ar, e a sua estrutura pode ser ajustada de forma a melhorar o desempenho do reator (Yin et al. 2008).

A distribuição do ar primário, juntamente com o movimento da grelha, melhoram a mistura e a combustão da biomassa no leito. Uma distribuição não homogénea pode levar à formação de escórias, elevadas quantidades de cinzas volantes e ao aumento do excesso de O_2 necessário para uma combustão completa. O transporte do combustível pela grelha tem de ser o mais cuidado e homogéneo possível para não causar grandes perturbações no leito, e conseqüente formação de vazios e a libertação de cinzas volantes e partículas inqueimados (Loo and Koppejan 2008; Yin et al. 2008).

Estes sistemas de combustão não são afetados pela aglomeração das partículas do leito, o que os torna mais desejáveis para a combustão de combustíveis com baixos pontos de fusão de cinzas (factor que leva à aglomeração do leito), como é o caso da

biomassa. O excesso de ar normalmente associado à combustão em grelha, para a queima de biomassa, é de 25% e a razão ar primário/ar secundário é aproximadamente de 40/60 (Yin et al. 2008).

2.3.2 Combustão em leito fluidizado

A combustão em leito fluidizado surge como uma alternativa viável aos tradicionais sistemas de combustão. Estes sistemas são caracterizados por apresentarem um *design* do reator mais compacto, pela sua flexibilidade de combustíveis, ou seja, podem operar eficientemente com vários tipos de combustível, por terem uma maior eficiência (devido à boa mistura e aos longos tempos de residência) e por terem reduzidas emissões de substâncias nocivas (SO_x e NO_x) (Zevenhoven-Onderwater et al. 2001; Saidur et al. 2011).

Na combustão em leito fluidizado, a biomassa é queimada numa mistura suspensa de gás e material do leito, sendo o ar primário injetado por baixo do leito para ajudar à formação desta condição de fluidização. A boa mistura proporcionada por este processo, juntamente com a intensa transferência de calor, permite boas condições para a ocorrência de combustão completa (e conseqüentemente menores emissões de NO_x) com baixas exigências de excesso de ar (Loo and Koppejan 2008).

Uma das desvantagens associadas a estes sistemas, no caso da combustão de biomassa, é o baixo ponto de fusão das cinzas que provoca a aglomeração e, por consequência a desfluidização, do leito (Fryda et al. 2008). A desfluidização depende da geometria do equipamento, das condições de operação, das características das cinzas e das interações cinzas-material do leito. As características das cinzas estão diretamente relacionadas com o tipo de combustível, enquanto os outros fatores dependem do tipo de reator e da operação (Zevenhoven-Onderwater et al. 2001).

Dependendo da velocidade de fluidização, podem-se distinguir dois tipos de leito fluidizado: leito fluidizado circulante e leito fluidizado borbulhante.

2.3.2.1 Reator de leito fluidizado circulante (RLFC)

O reator de leito fluidizado circulante surge como forma de contornar alguns inconvenientes associados aos reatores de combustão em leito borbulhante.

Nesta tecnologia, cujo funcionamento tem por base o princípio do leito fluidizado, as partículas de combustível, com dimensões entre 6 a 12 mm, são injetadas juntamente com calcário para dentro do reator. As partículas do leito ficam suspensas por um fluxo de ar inverso que é injetado pelo fundo do reator. As partículas de menores dimensões são empurradas pelos gases de combustão até um sistema de coleta de sólidos e reenviadas para dentro do reator (Saidur et al. 2011).

Estes reatores apresentam uma elevada capacidade de processamento (resultado da elevada velocidade do gás no sistema), temperaturas de combustão entre os 840-900 °C, sendo estas bastante estáveis devido à elevada turbulência e à circulação de sólidos, velocidades de fluidização tipicamente entre 3,7 a 9 m/s e maior eficiência de combustão. (Saidur et al. 2011)

2.3.2.2 Reator de leito fluidizado borbulhante (RLFB)

Os reatores de leito fluidizado borbulhante compreendem um sistema de alimentação de combustível, o qual permite a alimentação de combustível com tamanhos entre 1 a 10 mm, um sistema de distribuição de ar, uma superfície de transferência de calor e um sistema de despoeiramento.

Nestes sistemas, há injeção de ar atmosférico que funciona como ar de combustão e ar de fluidização, tendo este último tipicamente velocidades entre 1,2 e 3,7 m/s. A quantidade de ar que é injetada no leito determina a quantidade de combustível que reage para a combustão. (Saidur et al. 2011)

A injeção de ar primário na parte inferior do reator permite a fluidização do leito, enquanto o ar secundário é injetado por cima para garantir o fornecimento estagiado de ar, reduzindo as emissões de NO_x. As velocidades de fluidização típicas variam entre 1 e 2 m/s. (Loo and Koppejan 2008)

Estes reatores podem ser operados à pressão atmosférica ou próximo desta (Saidur et al. 2011).

3 Resíduos gerados durante a combustão em RLFB

Durante o processo de combustão observa-se a emissão de alguns poluentes atmosféricos e a formação de resíduos sólidos.

Os poluentes primários que se formam durante a combustão e que são libertados para a atmosfera são CO, HC, NO_x, SO_x e matéria particulada (PM). Há também a formação de alguns gases ácidos como o HCl. Muitos desses poluentes são resultado de uma combustão incompleta (CO, COV e PAH). No entanto, no caso da combustão de biomassa, as emissões gasosas tóxicas são baixas e abaixo dos níveis limites de emissão devido, em parte, à boa mistura ar/combustível (Jenkins et al. 1998).

Os resíduos sólidos que se formam durante a combustão são as cinzas. A sua composição depende fortemente da espécie de biomassa combustada, ou seja, a disponibilidade de nutrientes, a qualidade do solo, os fertilizantes e as condições climáticas em que a biomassa se formou condicionam as quantidades de alguns elementos químicos, como sódio, potássio, cloro e fósforo, presentes neste resíduo (Saidur et al. 2011).

3.1 Cinzas

Um dos problemas associados à combustão de biomassa é a formação de cinzas, as quais causam problemas como a formação de escórias, aglomeração do material do leito, incrustações e corrosão que reduzem a eficiência e tempo de vida dos equipamentos (Werkelin et al. 2009; Fang and Jia 2012).

Durante a combustão, uma fração dos componentes presentes nas cinzas volatiliza e é libertada na fase gasosa. Os componentes que não volatilizam formam partículas de cinzas residuais com diversas composições, formas e tamanhos, de acordo com o tipo de combustível. Dependendo dessas características, da tecnologia de combustão e da velocidade dos gases de combustão, uma fração das cinzas residuais é arrastada pelo fluxo gasoso, formando a parte grosseira das cinzas volantes, enquanto a outra fração fica no leito, formando as cinzas de fundo.

As cinzas de fundo são a fração de cinzas formadas no leito, que se misturam com as impurezas minerais contidas na biomassa (areia, pedras ou terra) e/ou com o material do leito. Essas impurezas podem formar escórias nas cinzas de fundo. Já as cinzas volantes são partículas de cinza majoritariamente inorgânicas, que são

transportadas pelo fluxo gasoso, precipitando-se nos sistemas de despoeiramento (como o ciclone) (Loo and Koppejan 2008).

3.1.1 Características das cinzas produzidas

As características das cinzas resultantes do processo de combustão dependem do tipo e origem do combustível utilizado e das condições de combustão.

Os combustíveis de biomassa apresentam composições bastante complexas, envolvendo elementos majoritários (>1%), minoritários (0,1-1%) e vestigiais (<0,1%) muito importantes para a caracterização das cinzas. As cinzas de biomassa, de uma forma geral, apresentam elementos majoritários como Ca, Cl, H, K, Mg, Mn, Na, O, P (responsáveis pelas emissões tóxicas, incrustações e formação de escórias), e elementos minoritários como Al, C, Fe, N, S, Si e Ti (Vassilev et al. 2010).

Os metais presentes nas cinzas, juntamente com outros elementos do combustível (como a sílica e o enxofre), facilitados pela presença de cloretos, são responsáveis por reações indesejáveis durante a combustão (Jenkins et al. 1998).

Os metais alcalinos, especialmente o K que apresenta elevada volatilidade, reagem com a sílica formando silicatos com baixo ponto de fusão ou com o S produzindo sulfatos alcalinos. O cloro atua como um facilitador destas reações, aumentando a mobilidade do K. Os silicatos ou sulfatos produzidos têm baixos pontos de fusão e tendem, portanto, a depositar-se nas paredes do reator ou no leito, contribuindo para a aglomeração do material do leito e, conseqüente, desfluidização (Arvelakis et al. 2002).

No entanto, as cinzas de cada tipo de biomassa apresentam características bastante diferentes. Por exemplo, as cinzas resultantes da combustão de biomassa de madeira exibem elevados teores de K e Mg, uma vez que são nutrientes essenciais para as plantas. O cálcio está presente em variadas formas (CaO , CaCO_3 , CaSO_4 e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), dependendo do tipo de combustível, o ferro está presente na forma de Fe_2O_3 , e o potássio e o cálcio ocorrem na forma de sais nas cinzas de biomassa de madeira (sulfatos, cloretos e carbonatos) (Steenari et al. 1999). O potássio é um dos metais alcalinos presente em maiores concentrações em alguns tipos de biomassa, e a sua volatilização durante a combustão leva à formação de depósitos nas paredes do reator. Os cloretos facilitam esta deposição (Thy et al. 2006).

A maior parte das cinzas resultantes do processo de combustão são arrastadas para os sistemas de despoeiramento na forma de cinzas volantes, as quais contém

partículas finas de material do leito (como quartzo ou calcário utilizado como adsorvente que não reagiu). As cinzas de fundo são constituídas por partículas de maiores dimensões (aglomerados de cinzas e material do leito) e ficam retidas dentro do reator, podendo ser removidas periodicamente pelo sistema de escoamento do leito (Loo and Koppejan 2008). Durante a combustão, os metais vestigiais são libertados na forma de voláteis, concentrando-se nas cinzas volantes em vez de nas cinzas de fundo (Steenari et al. 1999). No geral, as cinzas volantes têm maiores concentrações de metais pesados do que as cinzas de fundo, como é o caso do Pb e Cd que são 10 a 20 vezes superiores nas cinzas volantes (Tabela 3) (Ayhan 2005). Na Tabela 3, são também apresentados os valores do Fator de Enriquecimento (FE), o qual é determinado pela razão entre a concentração de um elemento nas cinzas volantes (CV) e nas cinzas de fundo (CF). Um elevado FE indica um elevado grau de volatilização do elemento durante a combustão e, conseqüentemente, condensação, enquanto um baixo valor de FE indica um comportamento não-volátil nas condições de operação e a formação de uma fase de metais pesados (Dahl et al. 2009)

Tabela 3 - Concentrações de metais pesados nas CF, CV, e FE resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado (Adaptado de (Dahl et al. 2009))

Metal	CF	CV	FE
As	< 3	16	> 5,3
Ba	330	2000	6,1
Cd	< 0,3	3	> 10
Co	25	8	3,2
Cr	15	24	1,6
Cu	< 10	60	> 6,0
Mo	< 1	2	> 2
Ni	19	67	3,5
Pb	< 3	49	> 16,3
Sb	< 4	< 4	n.d.
V	95	140	1,5
Zn	160	480	3
Hg	< 0,03	0,3	> 10
Al	9200	13,5	1,5
Si	250	64,9	1,1

Diferentes estudos de combustão com diferentes tipos de biomassa em reatores de leito fluidizado verificam que nas cinzas de fundo predominam minerais silicatados (uma vez que o material dos leitos é geralmente areia silicatada) enquanto as cinzas volantes são constituídas maioritariamente por minerais de cálcio (devido aos elevados teores de cálcio da biomassa). Apesar disso, as concentrações de metais pesados, quer

nas cinzas de fundo quer nas volantes, não ultrapassam os valores limite permitidos para a sua deposição em solos florestais (Dahl et al. 2009; Vamvuka et al. 2009).

A caracterização das cinzas pode também passar pelo estudo dos elementos solúveis deste resíduo, submetendo-o a um processo de lixiviação. A Tabela 4 apresenta as concentrações de alguns elementos solúveis das cinzas de fundo e das cinzas volantes. A lixiviação de um componente das cinzas depende das suas reações no sistema cinza-água e de algumas propriedades, como o tamanho das partículas de cinza e a distribuição dos elementos nas partículas (Steenari et al. 1999).

Tabela 4 - Concentrações dos elementos solúveis das CF e CV resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado (Adaptado de (Dahl et al. 2009))

Parâmetro/Elemento	Unidades	CF	CV
pH (1:5)		12,1	12,5
Condutividade Elétrica	mS/cm	3,2	13,9
Ca	g/kg	19,2	140
Mg	g/kg	21	17
Na	g/kg	0,1	1,4
K	g/kg	0,09	9,7
P	g/kg	0,4	0,6
S	g/kg	0,2	17,3
Cu	mg/kg	3,7	22
Zn	mg/kg	41	370
Mn	mg/kg	180	1510

3.1.2 Enquadramento legal para a gestão de cinzas

As cinzas são um resíduo que, tal como todos os outros, necessitam de um destino e de uma gestão adequada. Neste sentido existem vários documentos legais (Diretiva 2008/98/CE) que, visando a proteção da saúde humana e do meio ambiente, permitem aos produtores ou detentores de resíduos saber qual a melhor opção de gestão para os seus resíduos.

De entre os processos de gestão de resíduos podem destacar-se a reciclagem, a valorização e a eliminação em aterro, sendo esta a última opção a considerar na hierarquia de gestão de resíduos. O Decreto-lei 178/2006, de 5 de Setembro que estabelece o regime geral da gestão de resíduos, define:

- Reciclagem como “o processamento de resíduos com vista à recuperação e/ou regeneração das suas matérias constituintes em novos produtos a afetar ao fim original ou a fim distinto”;

- Valorização como sendo “ a operação de reaproveitamento de resíduos (...), nomeadamente: i) utilização principal como combustível ou outros meios de produção de energia; ii) recuperação ou regeneração de solventes; iii) reciclagem ou recuperação de compostos orgânicos que não são utilizados como solventes, incluindo as operações de compostagem e outras transformações biológicas; (...); x) tratamento no solo em benefício da agricultura ou para melhorar o ambiente; (...)”.

- Eliminação de um resíduo como “a operação que visa dar um destino final adequado aos resíduos (...), nomeadamente: i) deposição sobre o solo ou no seu interior, por exemplo em aterro sanitário; ii) tratamento do solo, por exemplo biodegradação de efluentes líquidos ou de lamas de depuração nos solos; (...)”.

Este decreto refere também a recuperação energética de resíduos como uma forma de gestão, ajudando simultaneamente os países a alcançar as metas ambientais impostas e a reduzir as quantidades de resíduos depositados em aterro.

No caso particular da gestão de cinzas, de entre as opções de valorização está a deposição de cinzas em solo florestais devido aos nutrientes que este resíduo possui. Contudo, não existe legislação que regule a valorização agrícola de cinzas de biomassa. Não sendo esta opção possível ou viável, resta a eliminação em aterro, processo esse que não pode, no entanto, ser descurado. Neste sentido, o Decreto-Lei 183/2009 estabelece os Valores Limite de Lixiviação (VLL) para os resíduos admissíveis em aterro

3.1.3 Destinos e aplicações das cinzas

A grande desvantagem da combustão de biomassa é a produção de grandes quantidades de cinzas. O aumento do uso de biomassa como combustível aumentou proporcionalmente as quantidades de cinzas produzidas e que necessitam de um destino. Por exemplo, em 2000, nas indústrias de celulose na Suécia, foram geradas 26500 toneladas de cinzas derivadas da combustão de diversos combustíveis e estima-se que o total anual de cinzas produzidas a partir de biocombustíveis fosse entre 250000 a 300000 toneladas (Mellbo et al. 2007).

A sua deposição em aterro tem sido o método de eliminação preferencialmente escolhido, em países como Portugal. No entanto, o aumento dos custos de deposição de resíduos em aterro fez com que fosse repensado o destino das cinzas, sendo a sua valorização um caminho económico e ambientalmente adequado. Um dos métodos atualmente mais aplicados e com grande interesse é a deposição de cinzas em solos florestais que perderam grande parte dos seus nutrientes devido à desflorestação, uma vez que as cinzas contêm na sua composição nutrientes benéficos ao desenvolvimento de novas plantas (nutrientes como Ca, Mg, Na, K, P, N, S, Cu e Zn) (Mellbo et al. 2007; Mahmoudkhani et al. 2008; Dahl et al. 2009).

Durante a combustão, a matriz orgânica do combustível é consumida e o azoto presente é emitido na forma de compostos de azoto (por exemplo, N_2 , NH_3 ou NO), ao mesmo tempo que os restantes elementos, absorvidos como nutrientes durante o crescimento da planta, ficam retidos nas cinzas. São estes elementos que tornam este resíduo apto a ser reutilizado no solo, restituindo-lhe os nutrientes perdidos durante a desflorestação (Steenari et al. 1999).

As partículas finas presentes nas cinzas, aquando da sua deposição no solo, resultam em poeiras (que contém metais alcalinos e sais) que se espalham e causam perturbações aos microrganismos presentes no solo. Para evitar este efeito, é necessário proceder à estabilização das cinzas antes de as colocar no solo. Esta técnica modifica a solubilidade dos componentes das cinzas e o tamanho das partículas (forma aglomerados). Assim, a cinza estabilizada pode ser espalhada no solo sem que haja formação de poeiras (Steenari et al. 1999; Steenari et al. 1999).

Elevadas concentrações de Ca e P, principalmente nas cinzas volantes, indicam que estas são potenciais candidatas para uso nos solos como fertilizantes. No entanto, o uso de cinzas de fundo como fertilizantes não melhorará as concentrações de K e Cu no solo, uma vez que as suas concentrações nas cinzas de fundo são inferiores às naturalmente presentes nos solos (Dahl et al. 2009).

O processo de lixiviação pode servir de complemento a esta aplicação das cinzas, pois permite perceber quais os elementos solúveis presentes nas cinzas e avaliar potenciais efeitos associados à sua deposição em solos florestais (Mellbo et al. 2007).

Em alguns países, como a Suécia, a Finlândia, a Áustria e a Dinamarca, esta é uma aplicação bastante comum, existindo uma legislação própria para a reciclagem de cinzas de biomassa no solo. Atualmente, em Portugal, a grande maioria das cinzas são depositadas em aterro ou valorizadas. As centrais de celulose misturam as cinzas de

biomassa com lamas do seu processo produtivo, utilizando essa mistura na agricultura e compostagem. Outras centrais enviam as cinzas para incorporação de materiais para construção de estradas (Coelho 2010).

Outras aplicações podem ser dadas às cinzas resultantes da combustão, como a sua incorporação na construção de estradas ou em materiais de construção (como em cimento, argamassa ou betão), especialmente as cinzas de fundo devido às elevadas percentagens de areia que contêm, podendo substituir outros tipos de areias nos processos de construção (Coelho 2010; Maschio et al. 2011).

4 Metodologia experimental

Neste capítulo é feita a descrição do trabalho experimental desenvolvido, sendo apresentada a infraestrutura experimental da instalação de combustão à escala piloto, as condições de operação e as características do combustível, leito e cinzas resultantes. Por fim, é feita a caracterização das cinzas provenientes de uma unidade industrial termoelétrica que usa tecnologia de leito fluidizado (borbulhante) e resíduos florestais como combustível.

4.1 Instalação de combustão à escala piloto

Uma componente do trabalho consistiu na realização de experiências de combustão de biomassa na instalação de leito fluidizado borbulhante à escala piloto (Figura 2), localizada no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.



Figura 2 - Instalação experimental de combustão em leito fluidizado à escala piloto

4.1.1 Infraestrutura experimental

A instalação à escala piloto (Figura 3) é constituída por um reator de leito fluidizado e por um conjunto de unidades de comando e controlo automático que

permitem realizar a operação do sistema reativo e sistemas auxiliares, nomeadamente a alimentação de ar de combustão, a alimentação de combustível, a refrigeração, amostragem e análise gasosa, e sistema de despoeiramento.

O reator de leito fluidizado, com 0,25 m de diâmetro interno e 3 m de altura, contém um conjunto de 19 injetores localizados numa placa de distribuição para injeção do ar primário. Este equipamento possui ainda um conjunto de portos que suportam o queimador de gás propano, a adição de sólidos e sondas para adição de gás combustível, arrefecimento e amostragem.

4.1.1.1 Sistema de alimentação de ar de combustão

A adição do ar de combustão ao reator é realizada a três níveis (ou estágios): i) Ar primário, adicionado através de uma placa distribuidora localizada na base do leito, ii) ar secundário, adicionado no *freeboard* 0,60 m acima da placa distribuidora (portanto, cerca de 0,2 m acima do leito) e iii) ar terciário, adicionado no *freeboard* 1,20 m acima da placa distribuidora (portanto, cerca de 0,8 m acima do leito). O caudal de ar primário, ar secundário e ar terciário é regulado através de três rotâmetros. As curvas de calibração do ar primário e ar secundário são apresentadas nas Eq. 2 e Eq. 3 (Pinto 2011) e para o ar terciário na Eq. 4.

$$Q_s = 1,833 \times h + 19,32 \quad \text{Eq. 2}$$

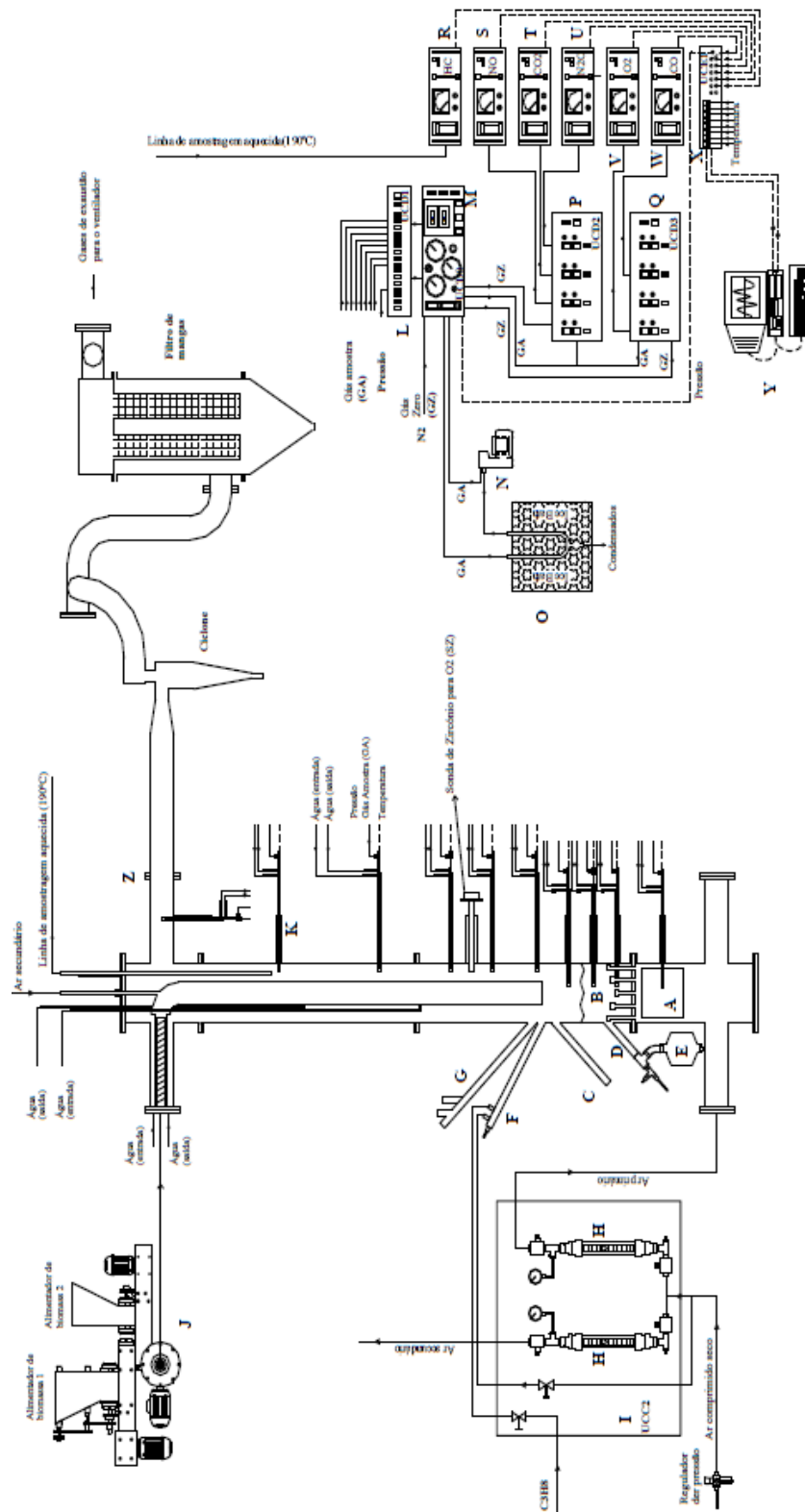
com $R^2 = 0,998$, válida para ar atmosférico, $P = 0,8$ bar (relativa) e $T = 20$ °C.

$$Q_s = 1,736 \times h + 24,78 \quad \text{Eq. 3}$$

com $R^2 = 0,999$, válida para ar atmosférico, $P = 0,8$ bar (relativa) e $T = 20$ °C.

$$Q_s = 1,1973 \times h + 2,72 \quad \text{Eq. 4}$$

com $R^2 = 0,999$, válida para ar atmosférico, $P = 0,8$ bar (relativa) e $T = 20$ °C.



Legenda:

Linha Tracejada – Circuito elétrico, Linha Contínua – Circuito Pneumático, A – Sistema de aquecimento do ar primário, B – Leito de areia, C – Nível de controle dos sólidos do leito, D – Local de descarga dos sólidos do leito, E – Silo de descarga dos sólidos do leito, F – Queimador do gás propano, G – Pórtico para a visualização da superfície do leito, H – Medidor de fluxo de ar (primário e secundário), I – Unidade de Controle e Comando (UCC2), J – Alimentadores de Biomassa, K, Y – Sonda de amostragem de gás arrefecida com água, L, M, P, Q – Unidades de comando e distribuição de gás (UCD0, UCD1, UCD2, UCD3), N – Bomba de amostragem gasosa, O – Unidade de condensação do gás para a remoção da humidade, R, S, T, U, V, W – Analisadores automáticos de gás, X – Unidade de comando eletrônica (UCE1), Y – Computador de aquisição de dados e sistema de controle e Z – Canal de exaustão para o ciclone

Figura 3 - Esquema da instalação experimental à escala piloto

4.1.1.2 Sistema de alimentação de combustível (biomassa)

O sistema de alimentação de combustível (biomassa) (Figura 4) encontra-se localizado na zona superior do reator, e inclui dois reservatórios e um conjunto de alimentadores do tipo parafuso sem-fim, que permite regular a alimentação de combustível. O sistema permite adição simultânea de dois tipos distintos de combustível. Para o controlo e regulação do caudal de alimentação é utilizado um controlador de velocidade para a cada um dos motores que operam os (3) parafusos sem-fim.

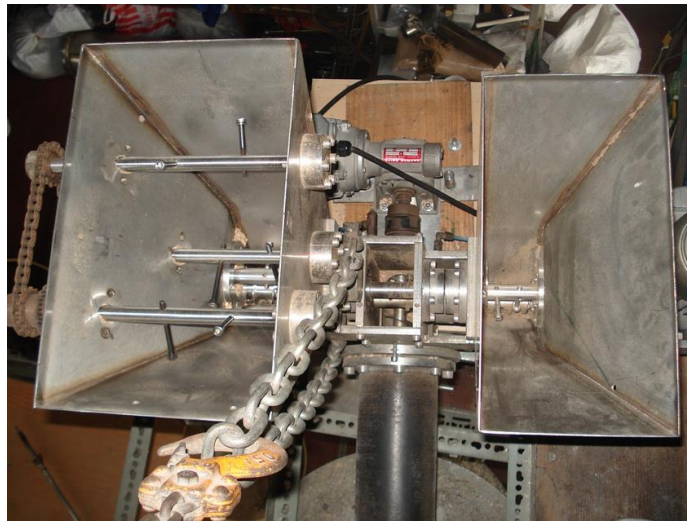


Figura 4 - Sistema de alimentação de combustível (biomassa) do reator de leito fluidizado á escala piloto

O sistema de alimentação de combustível foi calibrado para os dois tipos de biomassa utilizados como combustível: i) resíduos de abate de eucalipto destroçados e com tamanho abaixo de 10 mm, e ii) resíduos de abate de pinheiro destroçados e com tamanho abaixo de 10 mm. Na Figura 5 e na Eq. 5 apresenta-se a curva de calibração para o caudal de alimentação de biomassa derivada de eucalipto, e na Figura 6 a curva de calibração para o caudal de alimentação de biomassa derivada de pinheiro.

$$Q_m \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] = 0,0976 \times \text{Ind} + 0,0003 \quad \text{Eq. 5}$$

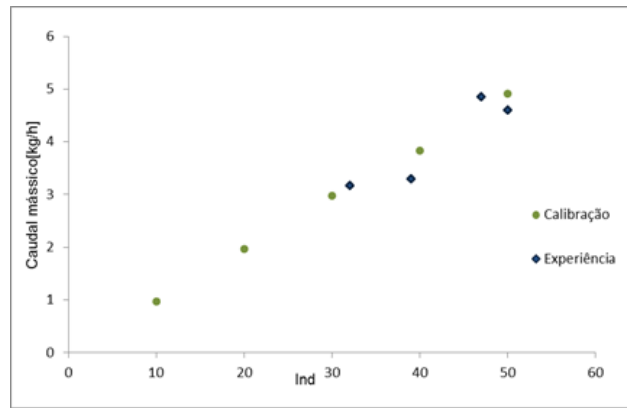


Figura 5 - Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de eucaliptos destrosados) da instalação experimental à escala piloto

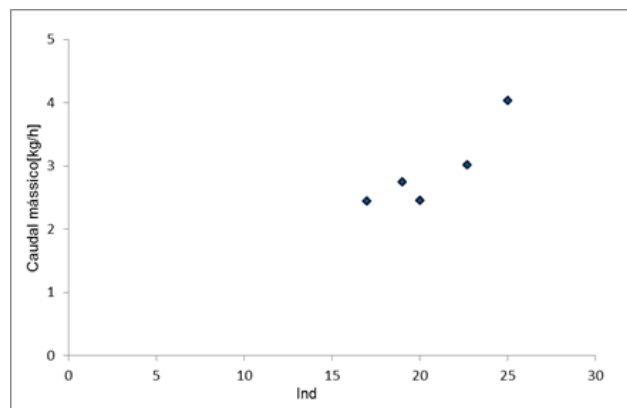


Figura 6 - Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de pinheiros destrosados) da instalação experimental à escala piloto

4.1.1.3 Sistema de arrefecimento

Uma vez que o sistema de combustão liberta muita energia sob a forma de calor é necessário um sistema que consiga extrair parte desse calor para possibilitar o controlo da temperatura de operação. Esse sistema tem ainda a funcionalidade de arrefecer as sondas de amostragem gasosa. O sistema de arrefecimento usado na instalação à escala piloto opera com água como fluido de trabalho em circuito fechado, e o arrefecimento do fluido é conseguido numa torre de arrefecimento.

4.1.1.4 Sistema de amostragem e análise gasosa

O sistema de amostragem e análise gasosa (Figura 7) é constituído por um conjunto de sondas de amostragem (9) localizadas ao longo do reator (Figura 3), um conjunto de unidades electropneumáticas de comando e distribuição de gás, uma

bomba de amostragem, um conjunto de analisadores automáticos de gás (i) para o O_2 um analisador paramagnético (ADC modelo RF558G) e ii) para CO_2 e CO um analisador multigás por infravermelho (MIR 9000, Environnement)), uma sonda de zircônio (localizada no interior do reator para monitorização *in-situ* da concentração de O_2), 15 termopares e um sensor de pressão. Cada sonda de amostragem encontra-se equipada com um filtro de lã cerâmica na ponta localizada no interior do reator (de forma a filtrar partículas), um filtro de partículas arrefecido em gelo (na parte anterior da sonda) e um termopar para leitura de temperatura. Para o caso particular das experiências realizadas neste trabalho, apenas foram feitas amostragens de gases de combustão na sonda localizada 2,2 m acima da placa distribuidora.

Previamente à realização de cada experiência de combustão foram realizadas calibrações dos analisadores recorrendo a misturas calibradas.

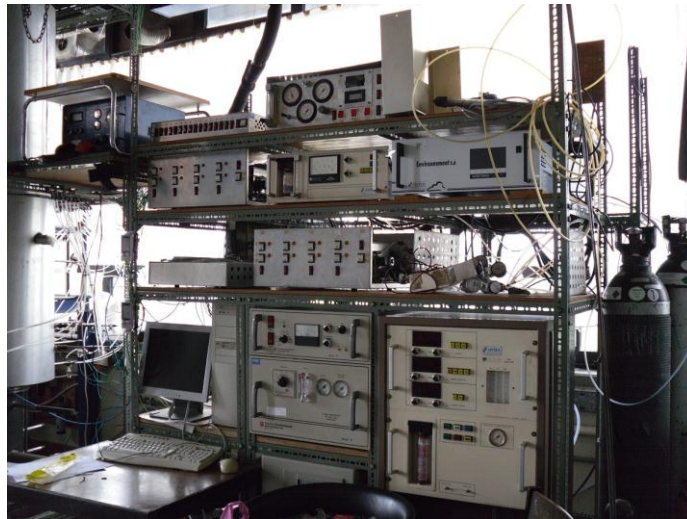


Figura 7 - Sistema de amostragem e análise gasosa

4.1.1.5 Sistema de despoeiramento

O sistema de despoeiramento instalado a jusante do reator de leito fluidizado inclui um ciclone (Figura 8) e um filtro de mangas (não foi utilizado nas experiências realizadas neste trabalho), que permitem a amostragem de cinzas volantes para posterior análise.



Figura 8 – Sistema de despoejamento do reator de leito fluidizado à escala piloto

4.1.2 Operação da instalação

A operação do reator de leito fluidizado à escala piloto decorre, fundamentalmente, em duas fases: o pré-aquecimento e a fase de combustão da biomassa. A fase de pré-aquecimento decorre até serem atingidos os 500 °C e a condição de fluidização. Para tal, é injetada uma mistura de gás propano-ar no leito que, com a ajuda do queimador piloto, permite a ocorrência de combustão (e conseqüente aumento da temperatura). O queimador piloto mantém a chama estável e independente do funcionamento do ar de fluidização. Durante esta fase, é necessário uma monitorização contínua da chama (visores exteriores no reator) e da temperatura (sistema de controlo). Atingidos os 500 °C começa-se a adição de biomassa, e aos 750 °C desligam-se os sistemas de aquecimento auxiliares (gás e forno elétrico) passando o reator a funcionar somente com biomassa.

4.1.2.1 Condições de operação do leito fluidizado

Para a realização das experiências de combustão foram usados dois tipos de biomassa, resíduos do abate de Eucalipto (*Eucalyptus Globulus*) e Pinheiro (*Pinus Pinaster*). Cada um destes combustíveis foi sujeito a dois processos de pré-tratamento conforme será descrito na Secção 4.1.3.

O caudal total de ar de combustão foi mantido constante, assim como a repartição do ar de combustão pelos três estágios (ar primário (70%), ar secundário (15%) e ar terciário (15%)), sendo a variação da estequiometria controlada mediante regulação do caudal de combustível. O objetivo de manter o caudal de ar de

combustão constante, assim como a respetiva repartição por estágios, foi garantir aproximadamente as mesmas condições hidrodinâmicas no reator.

O leito fluidizado foi operado numa gama de temperaturas do leito entre 750 a 800 °C e com uma percentagem de O₂ nos gases de exaustão a variar na gama 4 a 10%v (gases secos) (Tabela 5).

Tabela 5 - Tabela resumo das experiências realizadas e respetivas condições de operação

Nomenclatura	Biomassa	Temperatura [°C]	Caudal Mássico [kg/h]	Teor de Humidade da biomassa [kg H ₂ O/kg biomassa, btq]	% O ₂	Ar primário [%]	Ar secundário [%]	Ar terciário [%]
Q14	Eucalipto	750	3,13 ± 0,04	22,06 ± 0,47	8,34 ± 0,58	70	15	15
Q11	Eucalipto	800	3,13 ± 0,03	13,81 ± 1,78	7,46 ± 0,33			
Q15	Eucalipto		3,36 ± 0,07	24,83 ± 4,97	6,38 ± 0,62			
Q22	Eucalipto		4,73 ± 0,19	27,75 ± 2,03	4,00 ± 0,68			
Q24	Eucalipto Lixiviado		3,51 ± 0,36	12,64 ± 0,26	7,97 ± 0,90			
Q07	Pinheiro		2,83 ± 0,07	20,75 ± 1,90	7,59 ± 0,38			
Q21	Pinheiro Lixiviado		2,91 ± 0,08	16,63 ± 0,87	6,76 ± 0,51			

Para cada condição de operação, as experiências de combustão tiveram a duração típica de 14 horas (2x7h/dia, sendo a operação realizada em dias consecutivos).

A temperatura e a pressão foram monitorizadas continuamente durante a operação, através das 9 sondas de amostragem localizadas a diferentes alturas ao longo do reator (Figura 3).

A caracterização dos gases de combustão (em termos da concentração de O₂, CO₂ e CO) foi realizada para amostras recolhidas na exaustão (sonda arrefecida localizada a 2,2 m acima da placa de distribuição do ar primário).

4.1.2.2 Condições de operação do ciclone

Antes de entrar no ciclone, o gás de combustão é diluído e arrefecidos com ar atmosférico. A temperatura (T), a pressão (P) e a velocidade do escoamento na conduta (u) foram monitorizadas a montante do ciclone com um tubo de *Pitot*, durante as experiências no RLFB à escala piloto. Os valores são apresentados na Tabela 6, juntamente com o valor de perda de carga do ciclone (Δp).

Tabela 6 – Condições de operação do ciclone

u [m/s]	P [Pa]	T [°C]	Δp [cm H ₂ O]
3,7	8,1	137	15

4.1.3 Biomassa

Foram estudados dois tipos de biomassa resultantes do abate de Eucalipto e Pinheiro, sujeitos a dois tipos de pré-tratamento: i) destroçamento e ii) secagem ao ar ou lixiviação em condições atmosféricas seguida de secagem ao ar.

Após a recolha, a biomassa foi sujeita a algumas operações de pré-tratamento. Inicialmente foi destroçada, o que permitiu a redução do tamanho do material. De seguida, uma parte das frações destroçadas de cada tipo de biomassa ficou sujeita a um processo de lixiviação às condições atmosféricas (Figura 9) durante um período de 6 meses.

De modo a permitir uma alimentação adequada da biomassa ao leito fluidizado foi necessário efetuar uma separação granulométrica que garantisse um tamanho de partícula compatível com as dimensões do alimentador sem-fim. Para o efeito foi realizada a crivagem com um peneiro de 10 mm de malha, sendo a fração abaixo de 10 mm aquela que foi utilizada nas experiências de combustão.

Após a fase de pré-tratamento procedeu-se à caracterização dos diferentes tipos de combustível (frações de tamanho abaixo de 10 mm): distribuição granulométrica, análise imediata (teores de humidade, cinzas e voláteis determinados de acordo com o descrito no Anexo A) e elementar e elementos solúveis (Anexo C). As calibrações para a determinação dos elementos solúveis são apresentadas no Anexo D.



(a)

(b)

Figura 9 - Amostras de biomassa expostas às condições atmosféricas: a) resíduos do abate de Eucalipto destroçados, e b) resíduos do abate de Pinheiro destroçados

A análise da distribuição granulométrica dos diferentes tipos de biomassa (Figura 10) mostra que a classe de tamanho na gama 2,80 a 4,00 mm apresenta maior fração mássica de partículas.

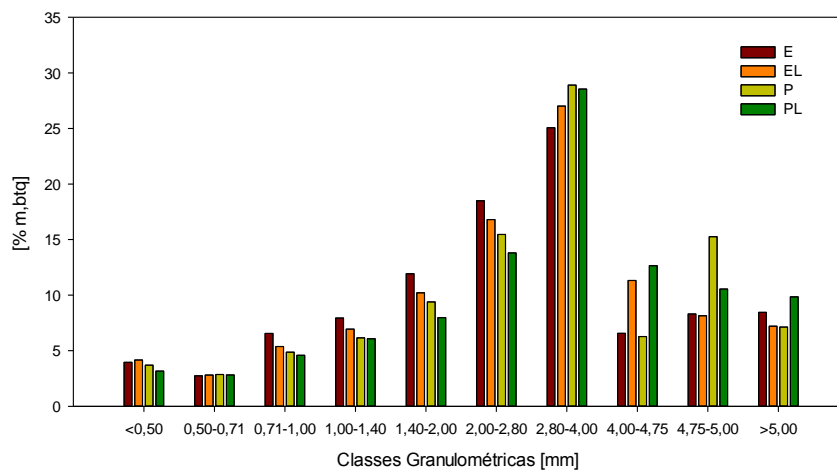


Figura 10 - Distribuição granulométrica dos diferentes tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão

As análises imediata e elementar (Tabela 7 e Tabela 8) permitem perceber que os diferentes tipos de biomassa apresentam composições semelhantes. O teor de humidade está na gama 10% a 13% (m, btq), as cinzas na gama 0,7% a 3% (m, bs) e os voláteis na gama 86% a 94% (m, bs). Os valores de carbono fixo foram

determinados por diferença. A biomassa derivada de eucalipto apresenta o maior teor de cinzas e voláteis. De uma forma geral, a biomassa lixiviada (EL e PL) apresenta menores teores de humidade, cinzas e voláteis, que a respetiva biomassa não lixiviada (E e P). Relativamente à análise elementar, os valores de oxigénio foram determinados por diferença. O teor de carbono nos diferentes tipos de biomassa está na gama 45 a 50% (m, bs), com os valores mais elevados observados no pinheiro.

Tabela 7 - Análise imediata dos vários tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão

Nomenclatura	Biomassa	Análise Imediata							
		Humidade [% m,btq]		Cinzas [% m,bs]		Voláteis [% m,bs]		Carbono Fixo [% m,bs]	
		média	sd	média	sd	média	sd	média	sd
E	Eucalipto	11,78	0,72	2,87	0,32	91,38	0,47	5,76	-
EL	Eucalipto Lixiviado	10,36	0,05	2,31	0,44	90,63	0,09	7,05	-
P	Pinheiro	12,65	4,04	1,23	0,08	93,49	0,25	5,28	-
PL	Pinheiro Lixiviado	11,10	0,03	0,74	0,42	86,44	0,54	12,83	-

Tabela 8 - Análise elementar dos vários tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão

Nomenclatura	Biomassa	Análise Elementar [% m,bs]									
		C		H		N		S		O	
		média	sd	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd
E	Eucalipto	45,29	0,61	6,17	0,31	0,35	0,02	≤ 100 ppm	45,64	0,79	
EL	Eucalipto Lixiviado	45,08	0,06	5,87	0,03	0,42	0,001	≤ 100 ppm	46,23	0,12	
P	Pinheiro	48,97	0,04	6,55	0,40	0,17	0,001	≤ 100 ppm	44,32	0,28	
PL	Pinheiro Lixiviado	49,60	0,15	5,84	0,09	0,65	0,09	≤ 100 ppm	43,18	0,10	

Na Tabela 9 são apresentados os resultados relativos à Carência Química de Oxigénio (CQO) e aos elementos químicos solúveis dos diferentes tipos de biomassa.

Observa-se valores de CQO mais elevados para o pinheiro (P), quando comparado com o eucalipto. Verifica-se que o processo de lixiviação da biomassa à condições atmosféricas reduz significativamente a quantidade de material solúvel presente na biomassa, o que se reflete por uma diminuição do CQO nas amostras lixiviadas (EL e PL).

Tabela 9 – Carência Química de Oxigênio e elementos solúveis dos diferentes tipos de biomassa usados nas experiências de combustão. Valores expressos em unidade de massa de elemento químico solúvel por unidade de massa de biomassa em base seca

	E		EL		P		PL	
	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd
CQO [mg O ₂ /kg biomassa]	27336,1	5812,2	8405,8	4934,6	39105,1	6760,7	21000,3	4359,2
P [mg P/kg biomassa]	28,0	-	42,2	3,6	45,5	0,9	36,5	-
Na [mg Na/kg biomassa]	113,9	4,3	69,0	4,8	62,7	33,0	57,7	6,2
Ca [mg Ca/kg biomassa]	456,5	15,7	812,3	124,7	322,4	80,5	250,5	19,1
Mg [mg Mg/kg biomassa]	497,9	381,9	267,2	125,2	196,2	41,8	139,5	6,4
K [mg K/kg biomassa]	704,0	426,3	175,9	168,5	390,8	306,6	170,4	102,9
Cl ⁻ [mg Cl/kg biomassa]	1047,1	238,5	297,0	411,4	137,1	14,0	66,2	-

Em geral, o processo de lixiviação da biomassa às condições atmosféricas reduz a concentração de elementos (Na, K, Mg, Cl⁻) solúveis na biomassa; a exceção a este comportamento foi observada para o cálcio e fósforo no caso do eucalipto. A exposição às condições atmosféricas e a lavagem pela água da chuva estão entre as razões que explicam a diminuição de concentração de elementos solubilizados. No caso do cálcio e do fósforo no eucalipto, entre as razões que poderão explicar um aumento na concentração de elemento químico lixiviado em resultado da exposição às condições atmosféricas, poderá estar a alteração na forma como os elementos estão quimicamente ligados na matriz sólida; este comportamento foi confirmado em diferentes amostras do mesmo material.

4.1.4 Leito do reator

O leito do reator era constituído por areia (maioritariamente composta por quartzo) com diâmetro equivalente na gama 0,250 mm a 0,710 mm, cuja distribuição granulométrica (Figura 11) foi realizada com recurso a peneiros.

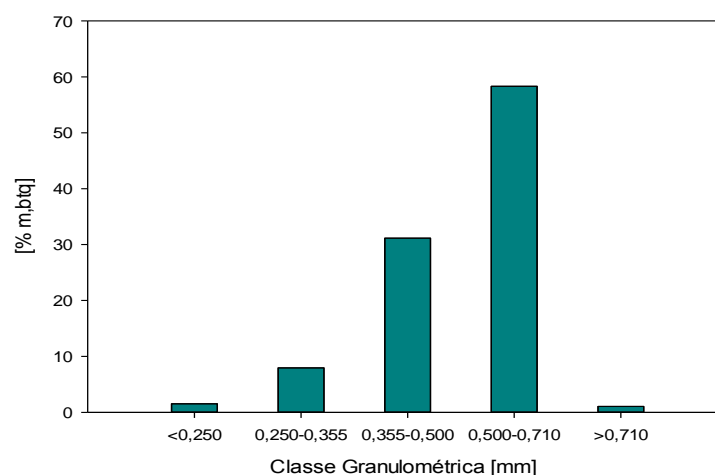


Figura 11 - Distribuição granulométrica do leito original utilizado nas experiências no RLFB à escala piloto

4.1.5 Cinzas da combustão

As amostras de cinzas de fundo (CF) e de cinzas volantes (CV) (nomenclatura de acordo com a Tabela 10) recolhidas durante os ensaios de combustão foram sujeitas a processos de caracterização físico-química, nomeadamente distribuição granulométrica por crivagem (apenas aplicada às cinzas de fundo), determinação de inqueimados e de elementos químicos maioritários e minoritários (por fluorescência de Raios-X (FRX)). As amostras de cinzas analisadas incluem: i) cinzas de fundo recolhidas no final do segundo dia de operação e ii) uma amostra composta de cinzas volantes recolhidas durante os dois dias.

Tabela 10 - Nomenclatura das CF e CV recolhidas após a combustão

Cinzas	Nomenclatura	Experiência
Cinzas de Fundo	CF15	Q15
	CF14	Q14
	CF22	Q22
	CF11	Q11
	CF24	Q24
	CF07	Q07
	CF21	Q21
Cinzas Volantes	CV15	Q15
	CV14	Q14
	CV22	Q22
	CV11	Q11
	CV24	Q24
	CV07	Q07
	CV21	Q21

4.2 Caracterização de cinzas produzidas num RLFB industrial

Paralelamente aos ensaios realizados na instalação piloto, foi realizada a caracterização das cinzas provenientes de uma instalação industrial (termoelétrica a biomassa) com LFB (Figura 12). As amostras de cinzas foram recolhidas em diferentes pontos de descarga (Figura 12 e Tabela 11).

Tabela 11 - Nomenclatura das amostras de cinza recolhidas na instalação industrial com RLFB

Nomenclatura	Tipo de cinzas recolhidas
CF	Cinzas de Fundo
Sob	Cinzas Volantes do Sobreaquecedor
Eco	Cinzas Volantes do Economizador
ESP1	Cinzas Volantes do 1º estágio do Precipitador Eletrostático
ESP2	Cinzas Volantes do 2º estágio do Precipitador Eletrostático

As amostras de cinza foram caracterizadas para um conjunto de parâmetros físico-químicos: i) distribuição granulométrica, ii) inqueimados, iii) composição química e iv) ensaios de lixiviação. A distribuição granulométrica foi realizada com recurso a peneiros. O teor de inqueimados foi determinado de acordo com a norma CEN/TS 14775:2004 (Anexo A.2) e a caracterização química foi realizada por FRX. O teste de lixiviação foi efetuado de acordo com a Norma EN 12457-2 e DIN 38414 (Anexo B).

Relativamente aos ensaios de lixiviação, foi estudado o efeito do envelhecimento (hidratação e carbonatação) da cinza ao ar (condições laboratoriais - Anexo E). Para o efeito, foram realizados ensaios de lixiviação com a seguinte periodicidade: i) dia de recolha das amostras, ii) ao fim de uma semana, iii) ao fim de um mês, iv) ao fim de 3 meses (só para as cinzas de fundo) e v) ao fim de 6 meses. Nos testes de lixiviação foi realizada a caracterização de: i) pH da solução, ii) condutividade da solução e iii) elementos químicos lixiviados. Após cada teste de lixiviação os eluatos foram recolhidos em frascos de PET de 1L, com 1,5 mL HNO₃/L de eluato, e armazenados a 4 °C, para análise da concentração de elementos químicos na solução de lixiviação, realizada de acordo com o método apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 – Métodos de análises aplicados na determinação dos elementos químicos nas soluções de lixiviação

Elemento	Método de Detecção	Norma	Anexo
Ca, K, Mg, Na, Fe	Espectroscopia de Absorção/ Emissão Atômica	SM 3111-A	C.3
Cl ⁻	Método do eletrodo do íão cloreto	-	C.4
P	Método do ácido ascórbico	SM 4500-P E	C.5
Al, Ba, B, Cr, As, Cd, Mn, Pb, Mo, Sr, Zn	ICP-MS	-	-

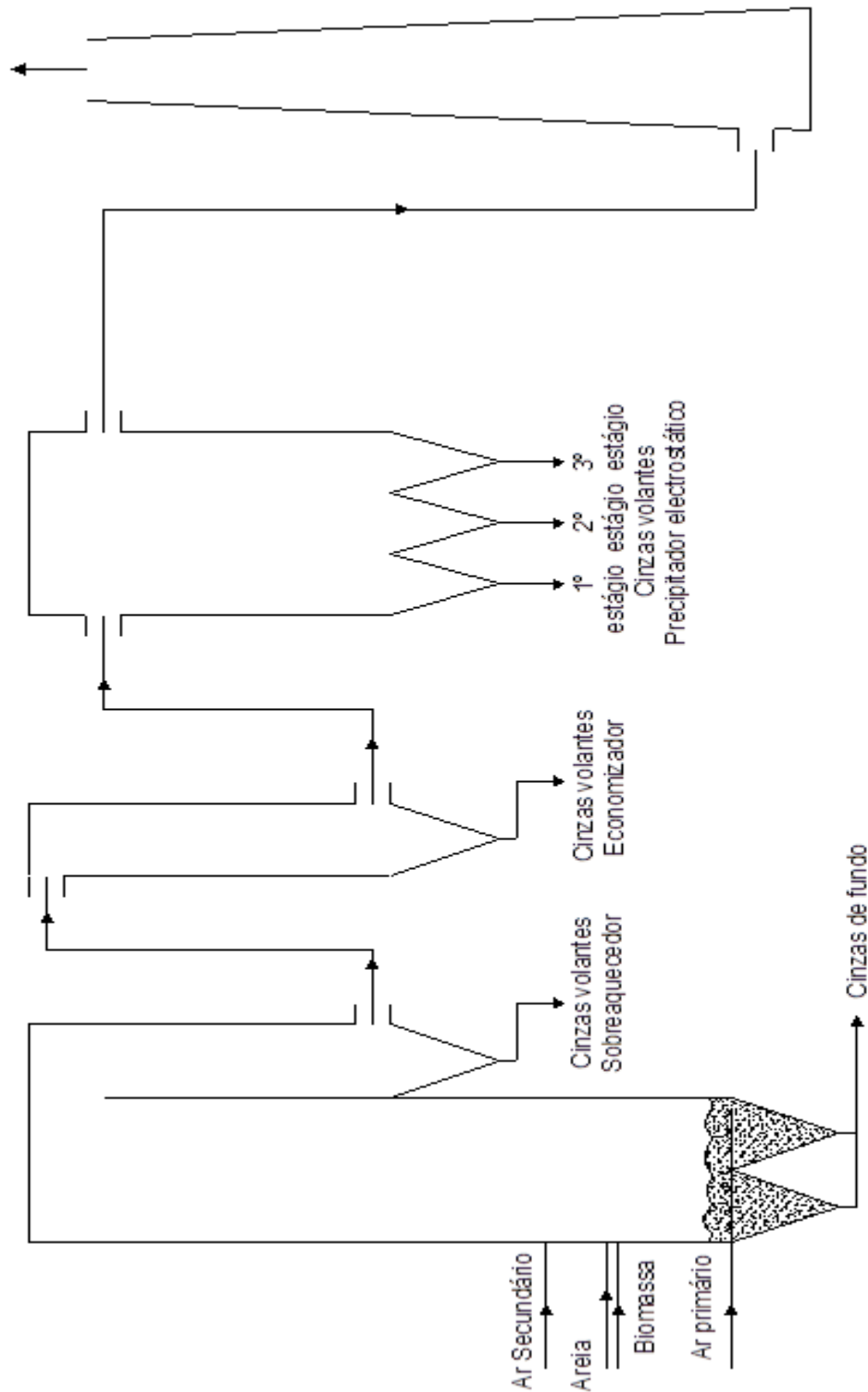


Figura 12 - Esquema da instalação industrial de combustão em leito fluidizado borbulhante (RLFB)

5 Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos durante a realização do trabalho experimental. Numa primeira parte são apresentados os resultados relativos às experiências de combustão de biomassa na instalação de leito fluidizado à escala piloto e numa segunda parte os resultados da caracterização das cinzas obtidas nas experiências de combustão à escala piloto e das cinzas recolhidas na instalação (termoelétrica) industrial.

5.1 Caracterização das condições de operação do RLFB à escala piloto

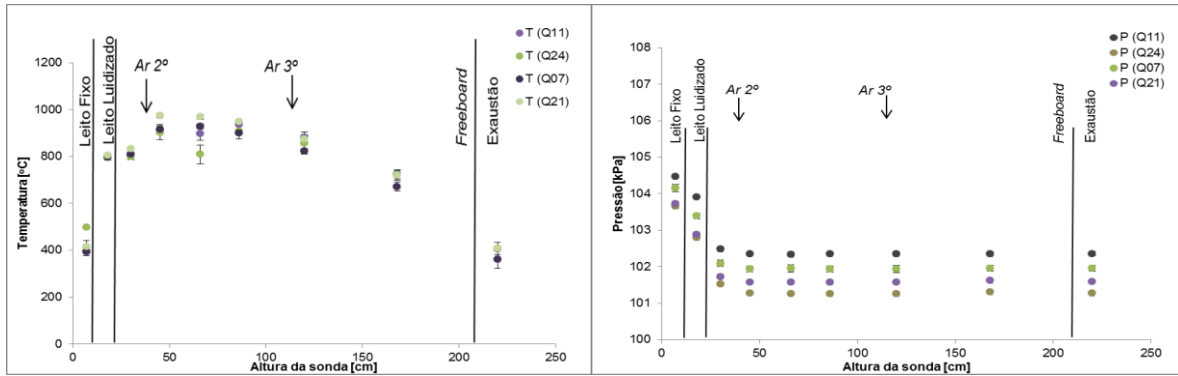
Para garantir uma eficiente conversão do combustível e um desempenho adequado da instalação, é fundamental monitorizar o processo de conversão termoquímica e entre os parâmetros mais apropriados para o fazer encontram-se a temperatura, a pressão e a composição gasosa.

5.1.1 Temperatura e Pressão

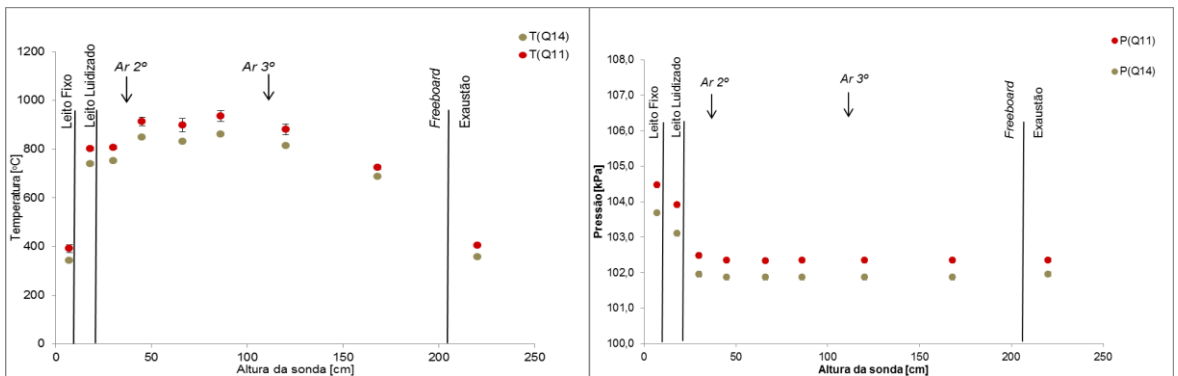
A temperatura e a pressão foram monitorizadas com recurso a um conjunto de sondas localizadas em diferentes pontos ao longo do reator (Figura 3), sendo apresentado alguns perfis de temperatura e pressão na Figura 13.

De uma forma geral, observa-se que o perfil longitudinal de temperatura é idêntico em todas as experiências. A temperatura é mínima na base do leito (zona de leito fixo) e aumenta desde o interior do leito até à região onde é realizada a adição da biomassa e do ar secundário. Acima da região de injeção da biomassa e de ar secundário a temperatura diminui com a altura no reator. Verifica-se que a temperatura ao longo do *freeboard* é superior para as estequiometrias mais baixas.

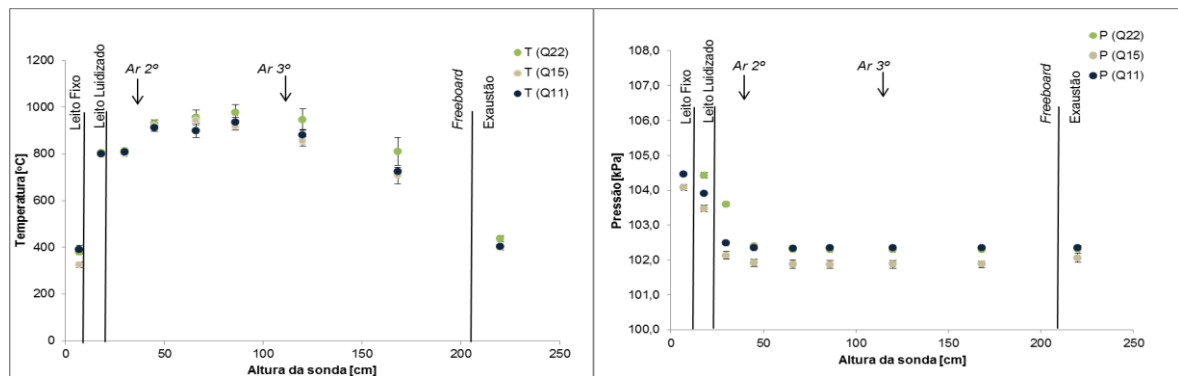
Relativamente ao comportamento da pressão, verifica-se que a pressão é mais elevada na base do leito, diminuindo com a altura acima do distribuidor de ar primário e mantendo-se constante ao longo do *freeboard* (Figura 13). A diferença entre valores de pressão para as diversas experiências de combustão está relacionada com diferenças no valor da pressão atmosférica.



(a)



(b)



(c)

Figura 13 - Perfis de temperatura e pressão durante as experiências de combustão no RLFB à escala piloto. (a) Combustão com diferentes tipos de biomassa, (b) combustão de Eucalipto a diferentes temperaturas e (c) combustão de Eucalipto com diferentes estequiometrias. Legenda de acordo com a Tabela 5

5.1.2 Gases de Combustão

A monitorização da composição do efluente gasoso, em termos de concentração de O_2 , CO_2 e CO , foi realizada na exaustão do reator (sonda 9, secção 4.1.1.4). Os valores de concentração apresentados (Figura 14) representam médias temporais de 30 minutos de amostragem.

Neste trabalho não se pretende estudar o efeito das condições de operação na composição do efluente gasoso e, como tal, a informação apresentada (composição do efluente gasoso em termos de O_2 , CO_2 e CO) é utilizada na perspetiva de enquadrar as condições experimentais durante as quais foram recolhidas as amostras de cinzas para caracterização.

Nas experiências realizadas com os vários tipos de combustíveis, os valores médios de concentração de O_2 estão compreendidos na gama de 4%v a 8,5%v (gases secos). A concentração de CO_2 é superior para as estequiometrias inferiores, acontecendo o inverso com o O_2 ; isto é justificado em resultado de nas experiências com estequiometria superior a massa de combustível alimentado por unidade de massa comburente ser inferior.

Verifica-se que durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto a concentração de CO nos gases de combustão é superior à observada durante a combustão de biomassa derivada de pinheiro (Figura 14). Por outro lado, verifica-se que para temperaturas mais altas e estequiometrias mais baixas a concentração de CO nos gases de combustão é mais elevada (Figura 14). Isto deve-se ao fato do comportamento do CO em sistemas de combustão ser influenciado pelas características do combustível e pelas condições operatórias (temperatura, estequiometria, mistura e tempo de residência) (Khan et al. 2009).

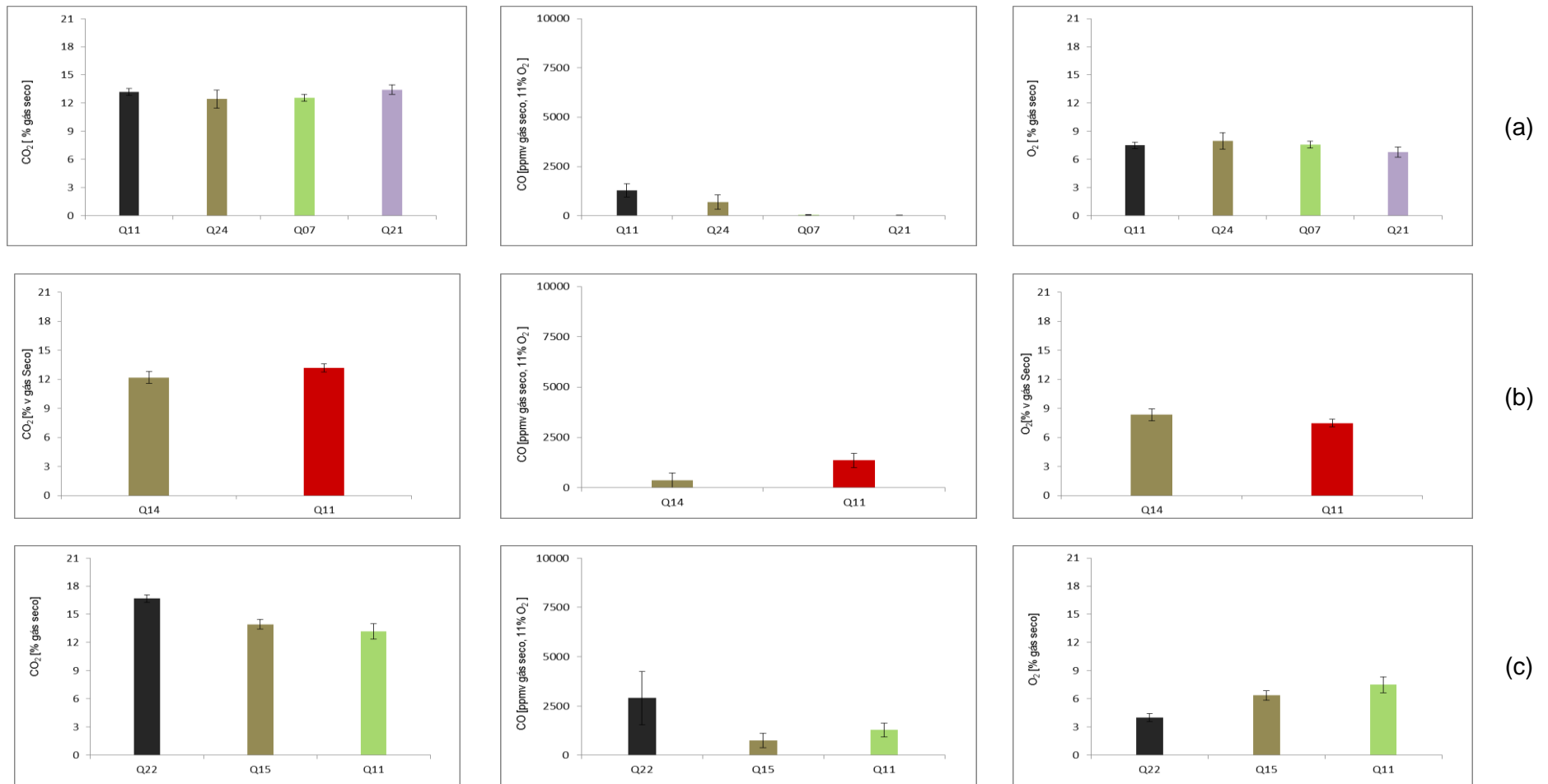


Figura 14 - Concentração de CO₂, CO e O₂ durante as experiências de combustão no RLFB à escala piloto: (a) Combustão com diferentes tipos de biomassa, (b) combustão de Eucalypto a diferente temperatura do leito, e (c) combustão de Eucalypto com diferente estequiometria. Legenda de acordo com a Tabela 5

5.2 Caracterização de Cinzas

Neste ponto são apresentados os resultados da caracterização físico-química das cinzas resultantes das experiências de combustão de biomassa no RLFB à escala piloto e das cinzas recolhidas na instalação industrial (termoelétrica).

5.2.1 Cinzas do RLFB à escala piloto

Os resíduos resultantes da combustão encontram-se identificados na Lista Europeia de Resíduos (LER) como resíduos de processos térmicos -10 01 (Portaria nº 209/2004, de 3 de Março). No caso particular das cinzas de fundo e volantes, estas são classificadas de acordo com o código LER 10 01 24 e 10 01 03, respetivamente. Assim, e considerando as obrigações existentes no sentido da gestão de resíduos, é necessário conhecimento das características físico-químicas deste material para que se lhes possa aplicar o processo de gestão mais apropriado.

5.2.1.1 Distribuição granulométrica das partículas das cinzas de fundo

O leito original usado nas experiências de combustão era constituído por partículas de areia (constituídas maioritariamente por quartzo) com a distribuição granulométrica indicada na Figura 15 (Secção 4.1.4). Porém, durante o processo de combustão de biomassa verifica-se que existe uma alteração das características físico-químicas das partículas do leito, o que pode afetar também a distribuição de tamanho das cinzas de fundo (partículas do leito). Na Figura 15 é apresentada a distribuição granulométrica das cinzas de fundo resultantes das experiências de combustão de biomassa no RLFB à escala piloto.

Embora haja algumas variações de percentagem (em massa) em cada uma das classes de tamanho consideradas, verifica-se que as diferentes amostras apresentam uma distribuição granulométrica que se pode considerar similar. É importante referir que os vários leitos originais utilizados em cada experiência podem apresentar variações no que respeita à distribuição granulométrica; na Figura 15 é apresentado somente o valor médio para os leitos originais.

Observa-se que a maior gama de partículas do leito se encontra entre 0,500-0,710 mm, havendo uma pequena fração de partículas finas (<0,250 mm) e de partículas grosseiras (>0,710 mm). A diferença de massas observada nas partículas com granulometria inferior a 0,250 mm, entre o leito original e as cinzas de fundo,

deve-se ao facto de durante a combustão as partículas mais finas serem arrastadas juntamente com o efluente gasoso para fora do leito.

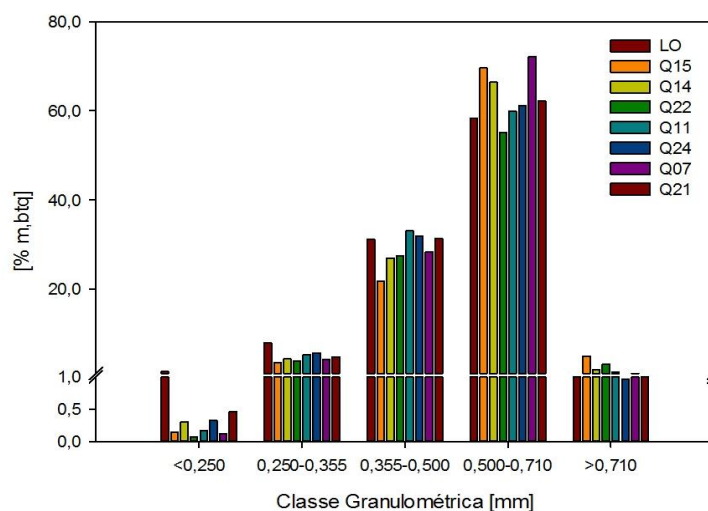


Figura 15 - Distribuição granulométrica das cinzas de fundo (legenda de acordo com a Tabela 5) e do leito original (LO)

5.2.1.2 Composição química das cinzas volantes e das cinzas e fundo

Nas Figuras 16 e 17 é apresentado o valor de perda ao rubro (LOI, *loss on ignition* - determinado a 1100 °C) e a composição química em termos de elementos químicos maioritários e minoritários presentes nas cinzas de fundo resultantes da combustão de biomassa na instalação de combustão em leito fluidizado à escala piloto.

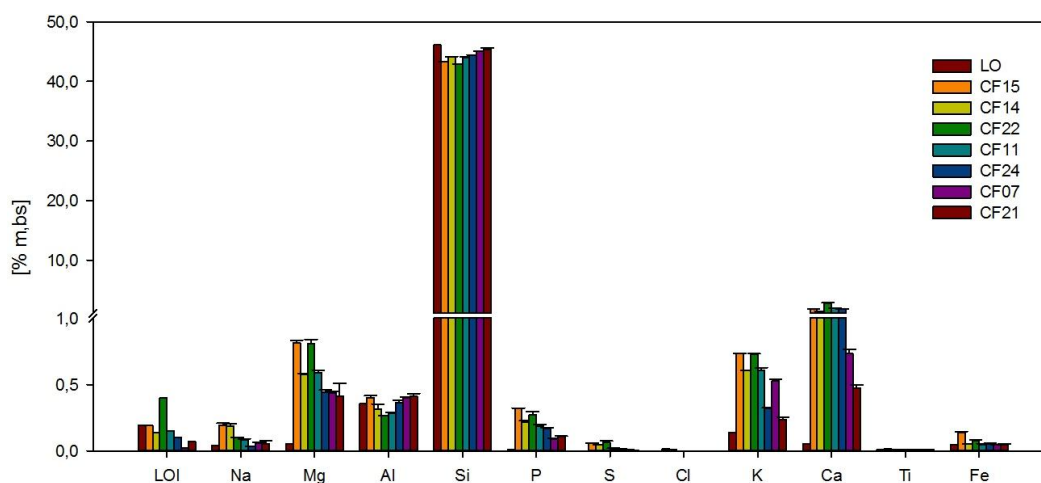


Figura 16 - LOI e composição química das cinzas de fundo e do leito original (LO) em termos de elementos maioritários (exceto o oxigénio). Legenda de acordo com a Tabela 10

O valor de perda ao rubro (LOI) está relacionado com a perda de massa relativa à decomposição termoquímica da amostra de cinza e inclui o teor de inqueimados (por exemplo, carbono orgânico), CO₂ resultante da decomposição térmica de carbonatos e elementos químicos que volatilizam (Na, K, Cr, etc.).

Neste contexto, baixos valores de LOI estão também associados a um elevado grau de conversão do combustível, o que se verifica para o caso das cinzas de fundo (LOI <0,3% (massa) - Figura 16) resultantes da combustão de resíduos do abate de eucalipto e de pinheiro.

Observa-se que o elemento químico presente em concentrações mais elevadas (não considerando o Oxigénio) é o Si, o que está relacionado com a composição do material do leito original (areia constituída maioritariamente por quartzo) (Figura 15). O segundo elemento mais abundante é o Ca, que pode ter concentrações até 3% (massa, bs). Os restantes elementos químicos aparecem em concentrações inferiores a 1% (massa, bs), e entre estes, por ordem decrescente de abundância surgem o Mg, K, Al, P e Na. Estes elementos químicos aparecem nas cinzas de fundo em resultado da contaminação da areia com material inorgânico resultante da combustão de biomassa.

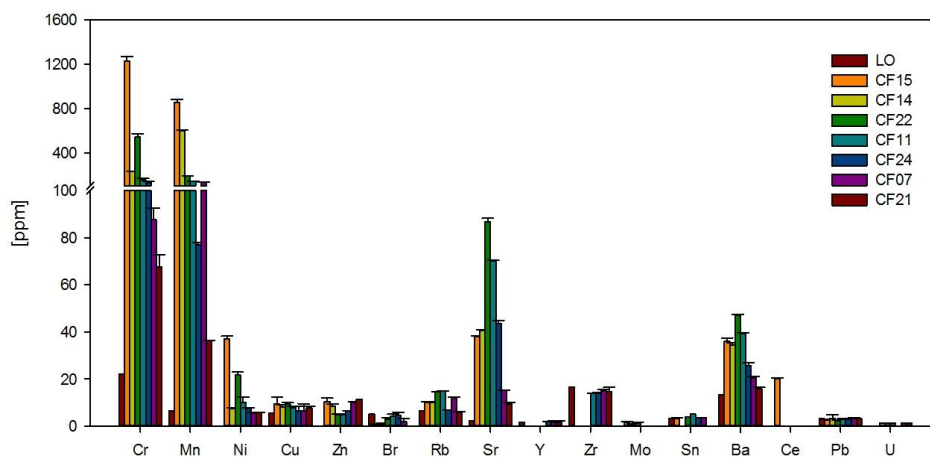


Figura 17 - Composição química das cinzas de fundo e do leito original (LO) em termos de elementos minoritários. Legenda de acordo com a Tabela 10

Relativamente aos elementos minoritários, observa-se que o Cr e o Mn (Figura 17) são os elementos químicos presentes em maior concentração nas cinzas de fundo. Numa situação (experiência com referência CF15) a concentração destes dois

elementos químicos é bastante superior ao observado nos restantes casos. A presença de elevadas concentrações de Cr e Mn nas cinzas de fundo podem resultar não só das cinzas de biomassa, mas também de contaminação derivada do desgaste térmico sofrido pelas paredes do reator e tubo de descarga da biomassa (Figura 18); foi observado que durante as experiências existia um ataque severo do aço (aço refratário AISI 310) das paredes do reator e tubo de descarga da biomassa. Com exceção do Cr e Mn, os restantes elementos têm uma concentração inferior a 100 ppm (massa, bs), e entre estes os mais abundantes são Sr e o Ba, os quais estão associados à componente inorgânica da biomassa.



Figura 18 – Tubo de descarga da biomassa após experiências de combustão em leito fluidizado na instalação à escala piloto

O valor de perda ao rubro (LOI) e a composição química em termos de elementos químicos maioritários e minoritários presentes nas cinzas volantes resultantes da combustão em leito fluidizado à escala piloto são apresentados nas Figuras 19 e 20.

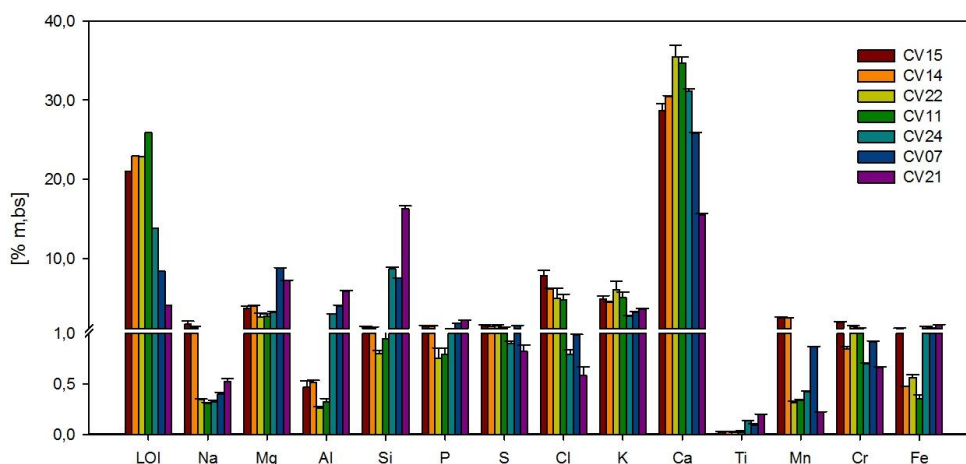


Figura 19 - LOI e composição química das cinzas volantes em termos de elementos maioritários (exceto o oxigénio). Legenda de acordo com a Tabela 10

Os valores de LOI para as cinzas volantes variam na gama 1% a 30% (massa, bs), sendo muito superiores aos observados para as cinzas de fundo (Figura 16). Os valores mais elevados são observados nas cinzas volantes resultantes da combustão de biomassa derivada de resíduos do abate de eucalipto.

O elemento químico presente em maior concentração (oxigénio não considerado) é o Ca, com valores na gama 15 a 35% (massa, bs). Consoante a experiência, a abundância relativa dos restantes elementos químicos é variável. Por exemplo, durante a combustão de biomassa derivada de resíduos do abate de pinheiro, o Si é o segundo elemento mais abundante, seguido do Mg, Al, K e P, por ordem decrescente de abundância. Durante a combustão de biomassa derivada de resíduos do abate de eucalipto, o K e Cl são os segundos elementos mais abundantes, seguidos do Mg, S, P e Si por ordem decrescente de abundância.

Quando se comparam os diferentes tipos de biomassa, as diferenças de composição nas cinzas volantes que mais se destacam são: i) a concentração de Mg, Al e Si é superior durante a combustão de biomassa derivada de pinheiro, ii) a concentração de Ca, Cl, S e K é superior durante a combustão de biomassa de eucalipto.

O Cr e o Mn aparecem em concentrações muito elevadas nas cinzas volantes (Figura 19). Neste caso, os valores de concentração são equiparados aos observados para os elementos químicos maioritários. De facto, estes dois elementos químicos também apareciam em concentrações relativamente elevadas nas cinzas de fundo. Para este efeito está a contribuir a contaminação derivada do desgaste térmico sofrido

pelas paredes do reator e tubo de descarga da biomassa, tal como referido aquando da análise de resultados sobre a composição das cinzas de fundo.

É possível observar a diminuição da concentração de alguns elementos químicos nas cinzas volantes em resultado de se utilizar biomassa lixiviada, exemplo disso são o Ca, Cl, S (Figura 19). Este resultado pode ser explicado em resultado duma diminuição da concentração destes elementos na biomassa em resultado do processo de lixiviação; de facto, na secção 4.1.3 observou-se que a concentração destes compostos presentes na biomassa na forma solúvel diminuem em resultado da lixiviação.

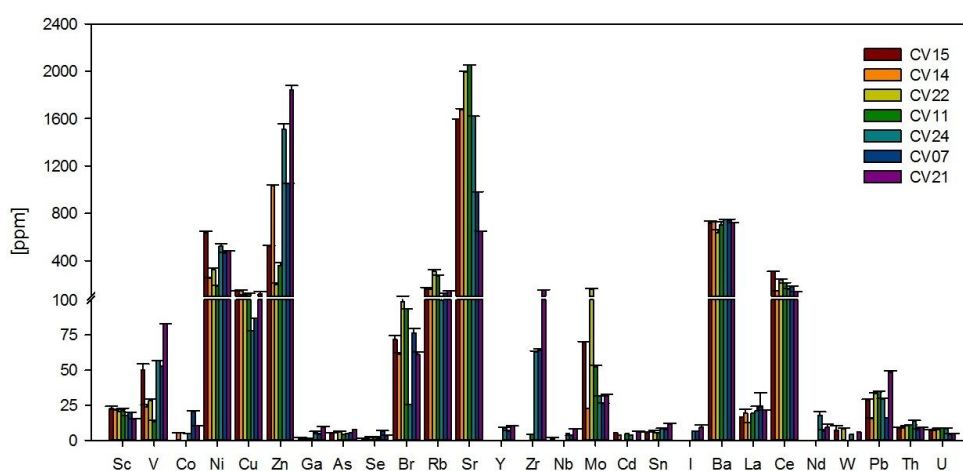


Figura 20 – Composição química das cinzas volantes em termos de elementos minoritários. Legenda de acordo com a Tabela 10

De entre os elementos químicos minoritários (Figura 20), o Sr é o que aparece em maior concentração, seguido pelo Ba e Zn; em algumas amostras o valor de Zn também é relativamente elevado e pode estar associado a uma possível contaminação por parte dos elementos metálicos existentes na instalação. Quando comparado com as cinzas de fundo (Figura 17), verifica-se que as cinzas volantes aparecem enriquecidas em vários metais pesados e também em elementos químicos característicos das cinzas da biomassa. Para este resultado contribuem: i) o facto de alguns destes elementos serem voláteis e condensarem na superfície das partículas na zona de arrefecimento do efluente gasoso e no sistema de despoeiramento e ii) à fração inorgânica da biomassa estar associada a partículas finas remanescentes após conversão do combustível e que são arrastadas ao longo do reator juntamente com o efluente gasoso.

O teor de inqueimados presentes nas várias amostras de cinza é apresentado na Figura 21. As cinzas de fundo apresentam um valor de inqueimados inferior a 0,3% (massa, bs); em algumas amostras de cinzas de fundo é possível inclusivamente observar um ligeiro aumento de massa (inferior a 0,04%) aquando da determinação dos inqueimados a 550 °C, o que pode estar associado à oxidação de alguns elementos químicos, como por exemplo o Fe. Os baixos valores de inqueimados observados nas cinzas de fundo devem-se às elevas temperaturas registadas nesta região, o que permite uma conversão eficiente do combustível (Dahl et al. 2010).

As cinzas volantes apresentam um teor de inqueimados inferior a 5% (massa, bs), sendo o valor mais elevado observado para as cinzas resultantes da combustão com uma temperatura no leito igual a 750 °C.

Comparando o teor de inqueimados das cinzas volantes com o das cinzas de fundo, as primeiras apresentam valores superiores, o que está de acordo com o valor de LOI observado (Figura 19).

Da análise das características das cinzas de fundo resultantes da combustão com diferentes estequiometrias, verifica-se que o LOI aumenta com a diminuição da estequiometria (Figura 16). Este comportamento está relacionado com o facto da conversão do combustível ser favorecida na presença de maiores concentrações de oxigénio.

Como o teor de inqueimados nas cinzas volantes é inferior a 5% (Figura 20), os valores elevados de LOI observados para o caso de algumas cinzas volantes (CV14, CV22 e CV11) deverão estar relacionados com a decomposição térmica das cinzas, e entre outros, com a libertação de CO₂ durante a decomposição térmica do CaCO₃, pois o Ca aparece como principal elemento químico nas cinzas volantes (Oxigénio não considerado) (Figura 19).

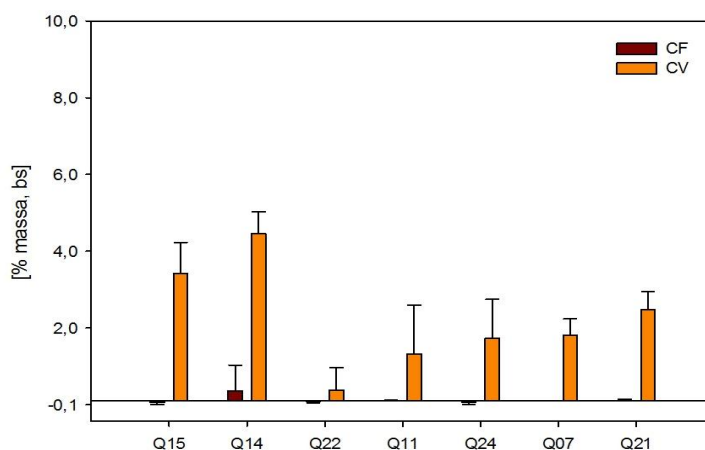


Figura 21 - Percentagem de inqueimados presentes nas CF e CV resultantes da combustão no RLFB à escala piloto. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 5

5.2.2 Caracterização das cinzas resultantes da combustão num RLFB à escala industrial

As cinzas provenientes da instalação industrial (termoelétrica a biomassa) foram sujeitas a caracterização físico-química, que envolveu distribuição granulométrica, composição elementar e lixiviação com água (destilada).

5.2.2.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das frações de cinzas recolhidas na instalação industrial é apresentada na Figura 22.

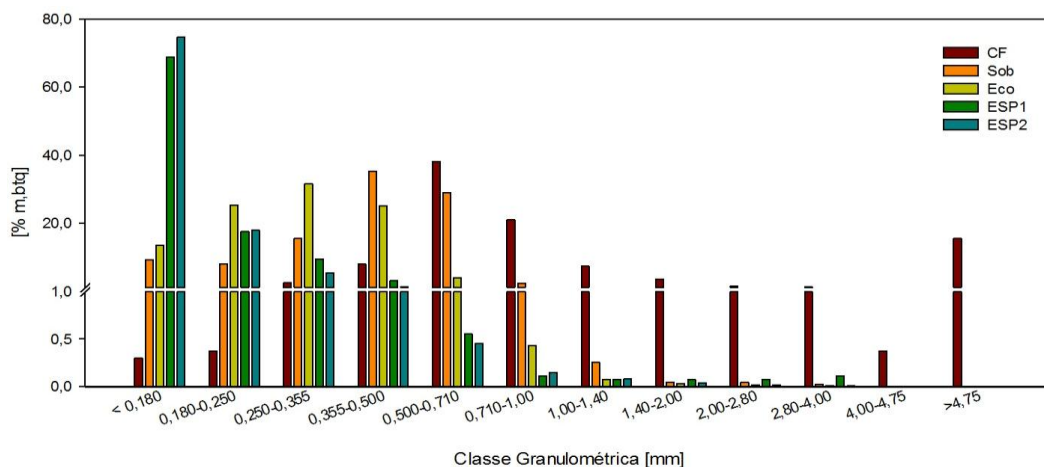


Figura 22 - Distribuição granulométrica (em massa) das cinzas recolhidas na instalação industrial. Legenda de acordo com a Tabela 11

Observa-se que as cinzas de fundo apresentam uma gama de tamanho de partículas superior às cinzas volantes, sendo que a classe de tamanhos entre 0,500 mm a 0,710 mm é a que apresenta maior fração mássica de partículas (Figura 22). Por outro lado, a maior fração mássica das partículas das cinzas volantes encontra-se em tamanhos inferiores a 0,180 mm. Verifica-se que o tamanho médio das partículas diminui na sequência Leito>Sobreaquecedor>Economizador>Precipitador eletrostático.

5.2.2.2 Composição das cinzas

A composição química das cinzas recolhidas na instalação industrial, em termos de elementos maioritários e minoritários foi determinada por FRX e é apresentada nas Figuras 23 e 24, juntamente com os valores de perda ao rubro (LOI).

Observam-se baixos valores de LOI (<4,5%(massa)), sendo que os valores mais elevados são observados para as cinzas volantes do precipitador eletrostático (Figura 23).

As cinzas são constituídas maioritariamente por Si (oxigénio não considerado), observando-se as maiores concentrações de Si nas cinzas de fundo (CF), o que está relacionado com a composição do leito original (maioritariamente constituído por quartzo). A concentração de Si nas cinzas diminui no sentido do Leito>Sobreaquecedor>Economizador>Precipitador eletrostático. As elevadas concentrações de Si presentes nas cinzas do sobreaquecedor e do economizador podem estar relacionadas com o arrastamento de partículas finas do leito original, assim como inertes (do solo florestal) alimentados misturados com a biomassa. O Ca é o segundo elemento químico encontrado em maior concentração, sendo as concentrações mais elevadas deste elemento observadas nas cinzas do precipitador eletrostático (ESP1 e ESP2) (Figura 23).

Na Figura 23 observa-se um enriquecimento das cinzas em elementos químicos como o Ca, S e Cl, desde o leito até ao precipitador eletrostático.

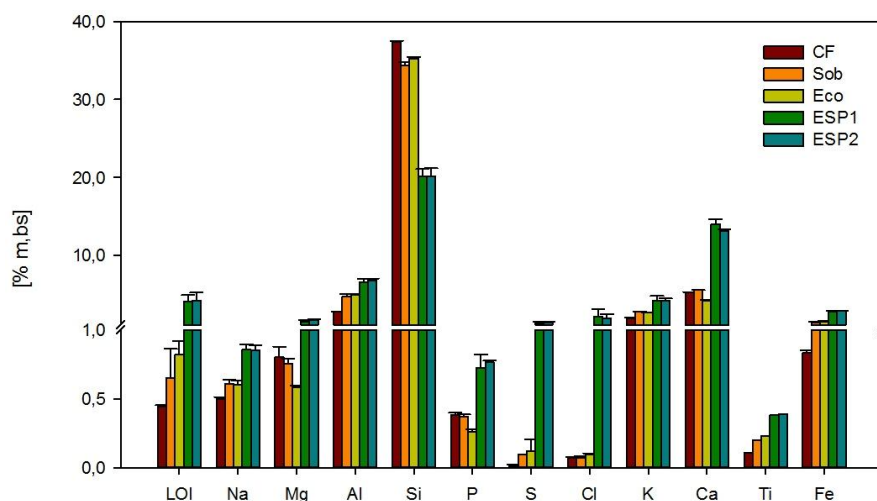


Figura 23 - LOI e composição química das cinzas da instalação industrial em termos de elementos maioritários (exceto o oxigênio). Legenda de acordo com a Tabela 11

O Mn, seguido do Ba, são os elementos químicos minoritários mais abundantes nas cinzas provenientes da instalação industrial (Figura 24). Genericamente, verifica-se um enriquecimento em elementos químicos minoritários nas cinzas do precipitador eletrostático (ESP1 e ESP2).

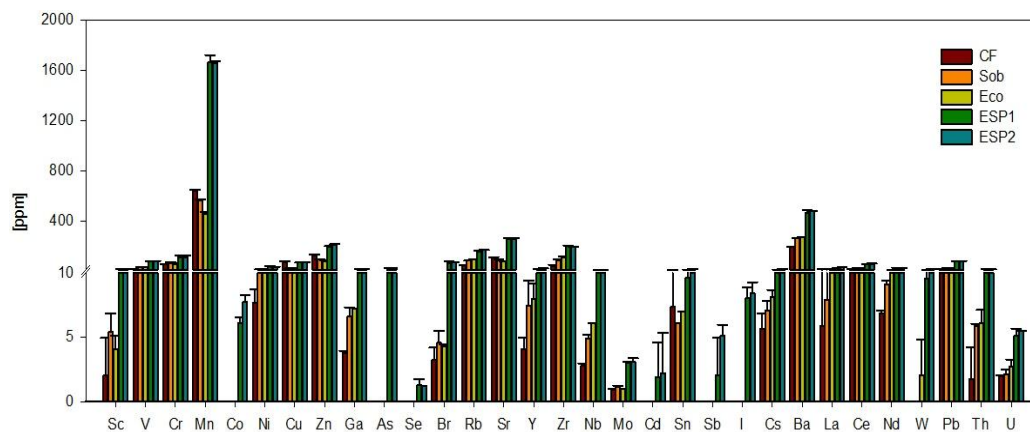


Figura 24 - Composição química das cinzas da instalação industrial em termos de elementos minoritários. Legenda de acordo com a Tabela 11

O teor de inqueimados (determinados a 550 °C) determinado nas várias amostras de cinzas apresenta valores relativamente baixos (Figura 25), o que é indicativo de uma conversão eficiente do combustível.

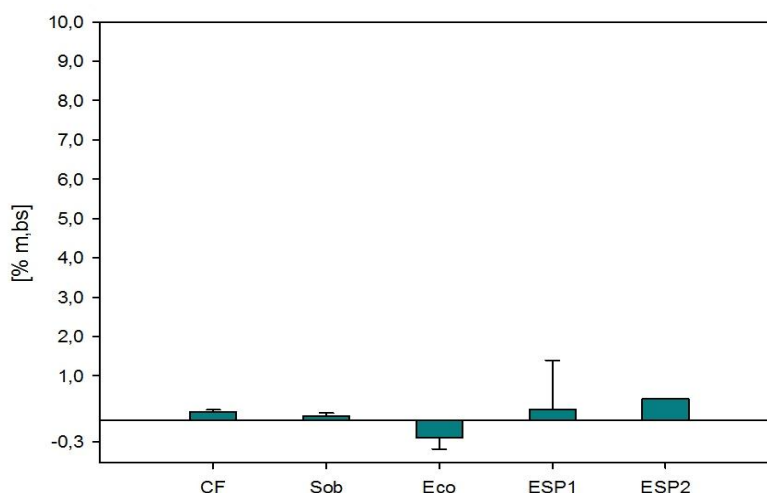


Figura 25 - Percentagem de inqueimados presentes nas cinzas da instalação industrial. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 11

5.2.2.3 Lixiviação das cinzas

Foram realizados testes de lixiviação (com água destilada) às cinzas resultantes da combustão em leito fluidizado à escala industrial, para se quantificarem os elementos químicos solúveis. Durante os testes de lixiviação foi monitorizada a condutividade e o pH.

A condutividade é um indicador que está relacionado com a concentração de iões eletrólitos dissolvidos numa solução (Dahl et al. 2009)). A presença de sais alcalinos na solução de lixiviação confere-lhe uma elevada condutividade (quando comparado com água destilada). Assim, a análise da condutividade e do pH das soluções de lixiviação indica a mobilização dos sais alcalinos extraídos da fração sólida para o meio líquido durante a lixiviação.

Os valores de condutividade da solução de lixiviação das cinzas são apresentados na Figura 26. A condutividade variou entre um valor máximo de 19 mS/cm, atingido no caso da solução de lixiviação de cinzas frescas (lixiviadas no dia de recolha - 1 dia) do precipitador eletrostático (ESP2), e um valor mínimo de 0,9 mS/cm atingido no caso da solução de lixiviação das cinzas do economizador (Eco) que estiveram expostas ao ar (condições laboratoriais) durante seis meses.

Observa-se que a condutividade da solução de lixiviação das amostras de cinzas diminui com o aumento do tempo durante o qual as cinzas estiveram expostas ao ar (condições laboratoriais) (Figura 26). A diminuição da condutividade ao longo do tempo está relacionada com uma menor solubilidade de elementos químicos

presentes nas cinzas e resulta, por exemplo, do endurecimento das cinzas em resultado de processos de carbonatação.

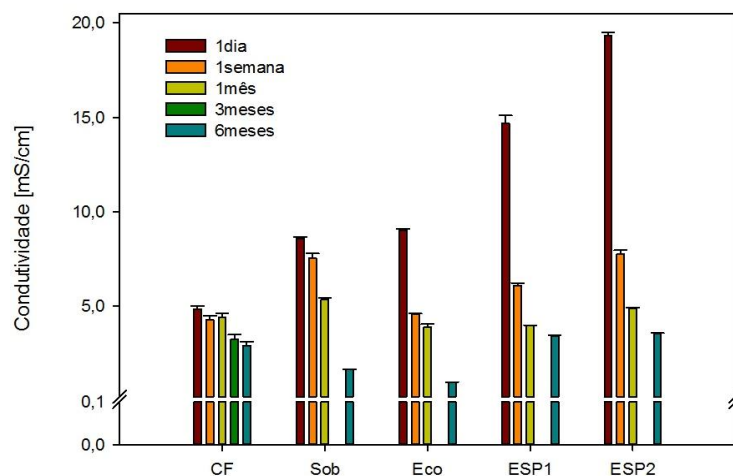


Figura 26 - Condutividade da solução de lixiviação das cinzas provenientes da instalação industrial. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 11

O pH das soluções de lixiviação das cinzas é alcalino, variando entre 10,3 e 12,6 (Figura 27). Isto indica que os elementos químicos solubilizados são alcalinos e que podem ocorrer na forma de óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos (Dahl et al. 2009). Em resultado da exposição das cinzas ao ar (condições laboratoriais) observa-se uma diminuição no pH das soluções de lixiviação, o que reflete uma diminuição de elementos alcalinos solubilizados; este comportamento está associado ao facto dos elementos químicos passarem a estar na forma de compostos menos solúveis em resultado de reação químicas, como por exemplo, a carbonatação.

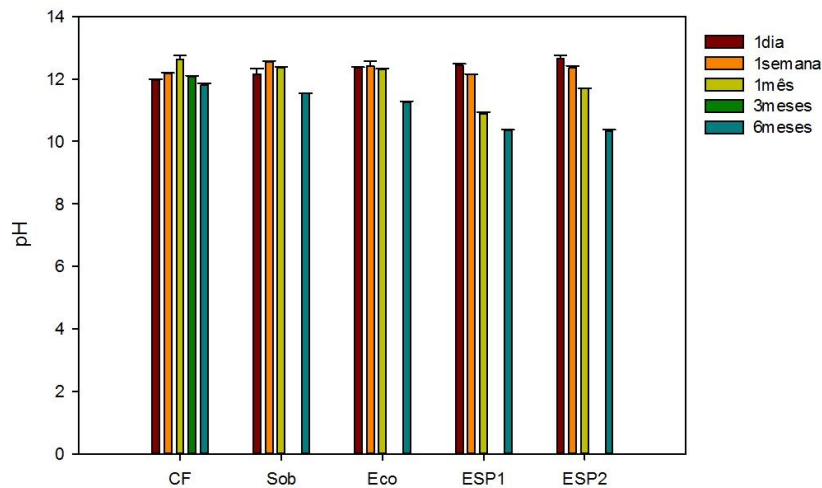


Figura 27 - pH da solução de lixiviação das cinzas provenientes da instalação industrial. Títulos das abcissas de acordo com a Tabela 11

A concentração de elementos químicos nas soluções de lixiviação das várias amostras de cinzas foi analisada por espectroscopia de absorção/emissão atômica (Anexo D), para os elementos químicos maioritários, e por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) para os elementos químicos minoritários. O Cl, na forma de cloretos (Cl^-), foi determinado pelo método do ião cloreto (Anexo C.4)

Na Figura 28 é apresentada a concentração de elementos químicos maioritários presentes nas soluções de lixiviação das diferentes amostras de cinzas.

Observa-se que, por unidade de massa de cinza lixiviada, o Ca é o elemento químico que aparece em maior concentração nas soluções de lixiviação, para qualquer uma das amostras de cinza. As soluções de lixiviação das amostras de cinza frescas (1 dia) mostram uma elevada solubilização de Ca, quando comparado com os outros elementos químicos, variando entre 2500 e 7000 mg Ca/kg cinza, bs (Figura 28). Por outro lado, observa-se que, entre os elementos químicos maioritários na cinza, o Mg é aquele que apresenta uma menor massa solubilizada por unidade de massa de cinza lixiviada, com valores na gama 0,03 a 0,09 (mg Mg/kg cinza). De forma geral, e para o Ca, a massa solubilizada por unidade de massa de cinza lixiviada diminui com o aumento do tempo de exposição da cinza ao ar, o que pode ser explicado em resultado de reações químicas que promovem a combinação deste elemento em compostos menos solúveis, como por exemplo, o carbonato resultante da reação da cinza com o CO_2 atmosférico (Steenari et al. 1999).

Relativamente ao K, no caso das cinzas de fundo, do sobreaquecedor e do economizador, a massa solubilizada praticamente não varia com o tempo de exposição das cinzas ao ar. A massa de K solubilizada nas cinzas do precipitador eletrostático é superior ao observado no caso das cinzas de fundo, do sobreaquecedor

e do economizador. Relativamente ao Cl (expresso com Cl⁻), a massa solubilizada não varia significativamente com o tempo de exposição das cinzas ao ar, até ao período de 1 mês, e apresenta um aumento significativo ao fim de seis meses no caso das cinzas do precipitador eletrostático (ESP1 e ESP2). A massa de Cl solubilizada nas cinzas do precipitador eletrostático é superior ao observado no caso das cinzas de fundo, do sobreaquecedor e do economizador. A massa de Na solubilizada nas cinzas do precipitador eletrostático é superior ao observado no caso das cinzas de fundo, do sobreaquecedor e do economizador.

A massa de elementos químicos minoritários solubilizados por lixiviação das cinzas é apresentada na Figura 29. Nas cinzas de fundo, do sobreaquecedor e do economizador, o Al é o elemento químico que apresenta maior massa solubilizada por unidade de massa de cinza lixiviada; neste caso, verifica-se que a massa solubilizada aumenta com o aumento do tempo de exposição das amostras de cinzas ao ar (condições laboratoriais). A massa de Al solubilizada por unidade de massa de cinza lixiviada é muito superior nas cinzas de fundo (na gama 200 a 400 mg Al/kg cinza bs), relativamente ao observado para as cinzas volantes (sobreaquecedor, economizador, e precipitador eletrostático).

Para além do Al, o Ba e o Sr são os elementos químicos que aparecem por ordem decrescente de massa de elemento químico solubilizado por unidade de massa de cinza lixiviada. Importa referir que, com exceção do Cr e Pb (que apresentam valores inferiores a 1,3 mg Cr/kg cinza bs e 1,6 mg Pb/kg cinza bs), outros metais pesados com relevância ambiental, como por exemplo o Ni, Cd, Cu e As, encontram-se solubilizados com massas inferiores ao limite de deteção do método (Ni < 1 µg/L; Cd < 0,1 µg/L; Cu < 4 µg/L; As < 1 µg/L).

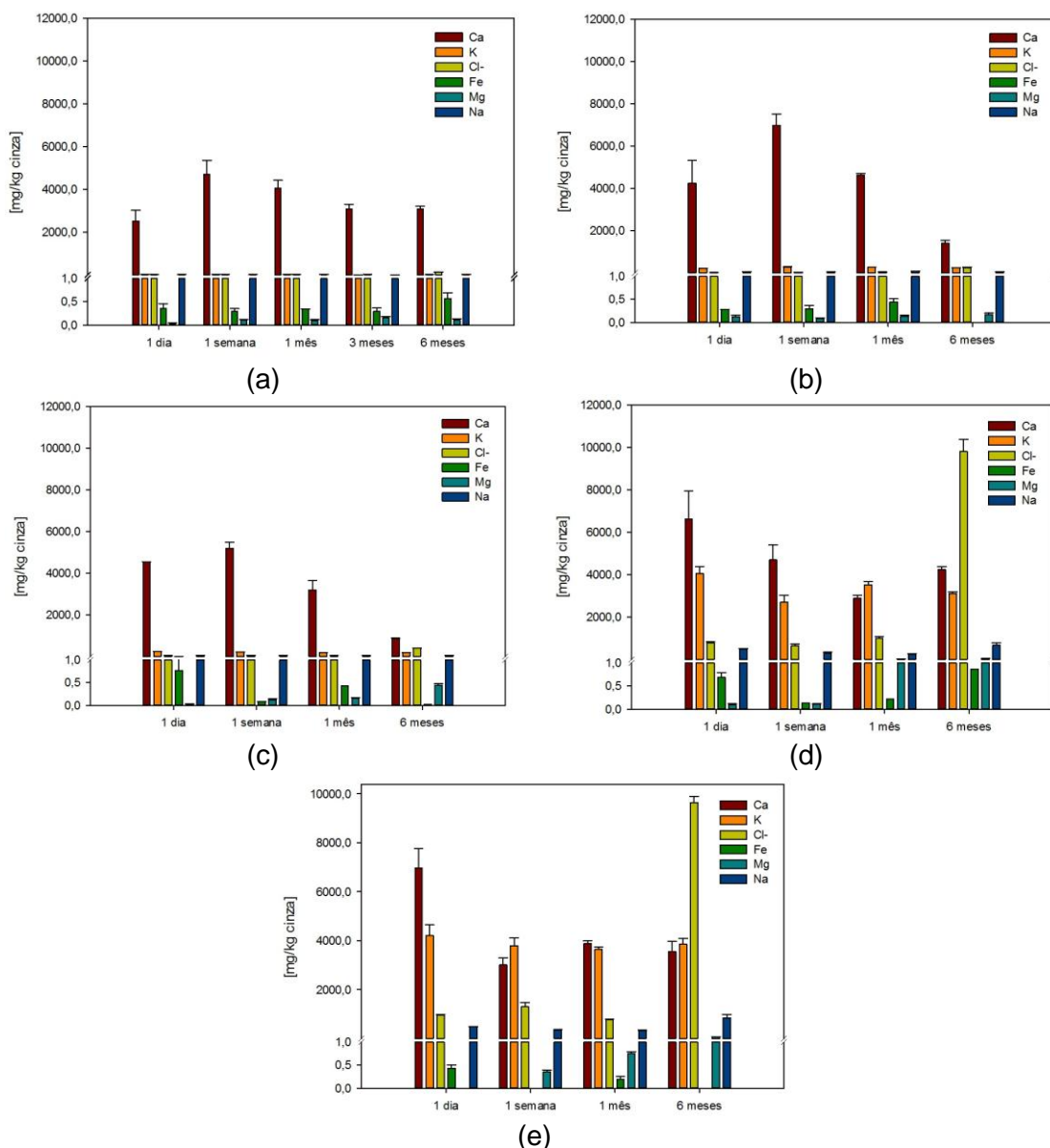


Figura 28 - Massa de elementos químicos maioritários solúveis (Ca, K, Cl⁻, Fe, Mg e Na) removidos por lixiviação com água destilada por unidade de massa de cinzas (em base seca): (a) CF, (b) Sob, (c) Eco, (d) ESP1 e (e) ESP2. Título das abcissas de acordo com a Tabela 11

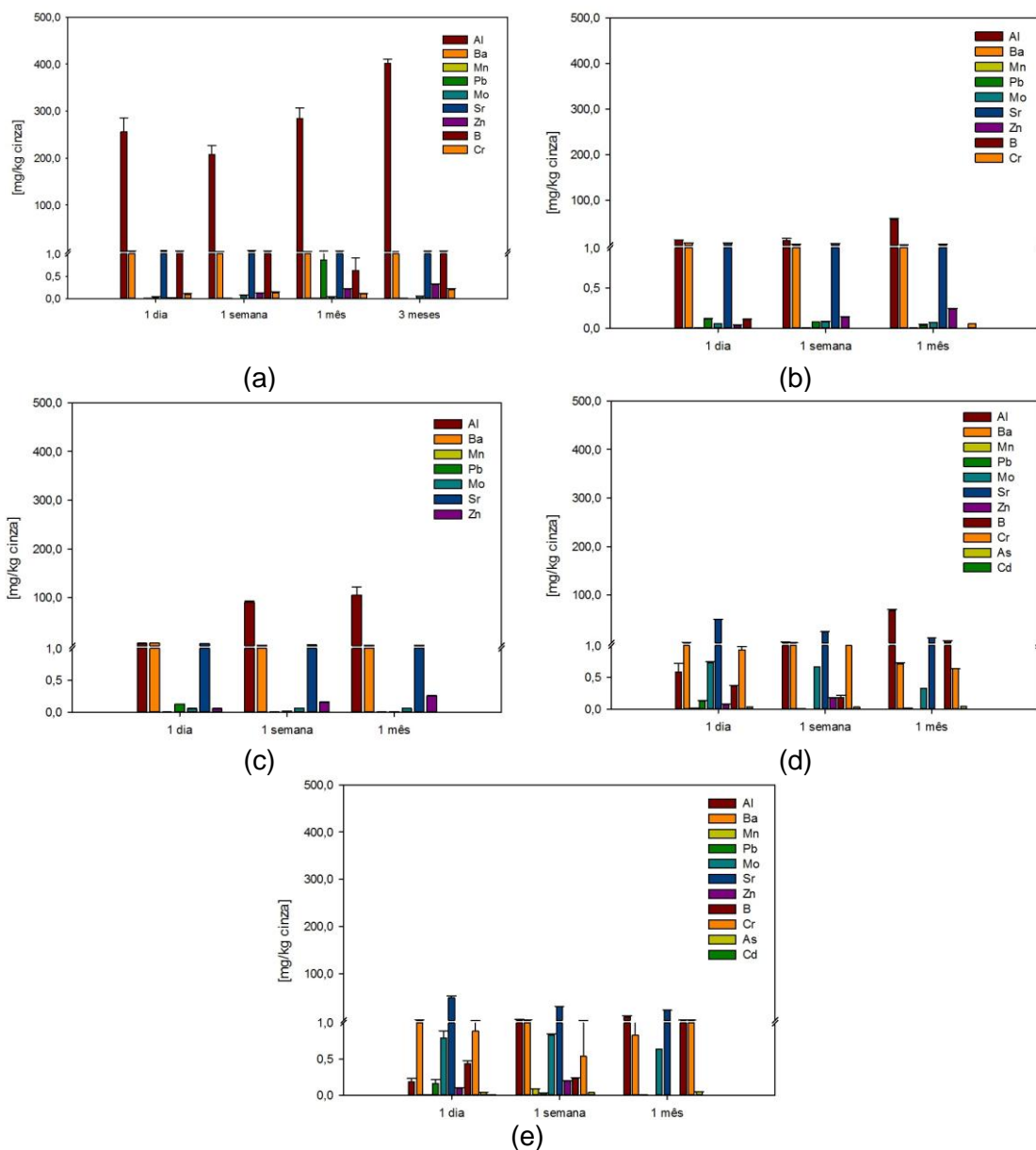


Figura 29 - Massa de elementos químicos minoritários removidos por lixiviação com água destilada por unidade de massa de cinzas (em base seca): (a) CF, (b) Sob, (c) Eco, (d) ESP1 e (e) ESP2. Título das abcissas de acordo com a Tabela 11

6 Conclusões

O uso de biomassa como combustível para a produção de energia é um processo em crescimento e com um interesse cada vez maior, devido à depleção dos recursos fósseis e aos impactos ambientais associados à queima desses recursos. Assim, a combustão em leito fluidizado é uma das tecnologias mais vantajosas para a conversão termoquímica de biomassa e conseqüentemente para a produção de energia. No entanto, estes processos têm associados a produção de cinzas que, para além dos problemas operatórios com elas relacionados, necessitam de uma gestão ambiental adequada. Neste sentido torna-se fundamental conhecer as características e comportamentos das cinzas para se perceber a viabilidade da sua valorização com vista à diminuição da deposição em aterro.

Este trabalho teve como objetivo a caracterização das cinzas (de fundo e volantes) resultantes do processo de combustão de biomassa numa instalação de combustão de leito fluidizado borbulhante à escala piloto e de uma instalação de combustão de biomassa à escala industrial. Para avaliar o efeito da lixiviação da biomassa nas características das cinzas produzidas no processo de combustão na instalação à escala piloto, foi estudada biomassa derivada de resíduos de abate de eucalipto e de pinheiro. Estas espécies sofreram pré-tratamento por destroçamento seguido de secagem ao ar e destroçamento seguido de lixiviação às condições atmosféricas e secagem ao ar, sendo posteriormente usadas como combustível sólido no reator de leito fluidizado. O processo de lixiviação às condições atmosféricas reduziu o teor de cinzas e voláteis na biomassa, assim como a concentração de elemento solúveis como o Na, K, Cl⁻ e Mg.

A composição química das cinzas resultantes do processo de combustão em leito fluidizado à escala piloto e à escala industrial foi avaliada em termos de elementos químicos maioritários e minoritários. Nas cinzas de fundo da instalação piloto observou-se que o Si é o elemento mais abundante (oxigénio não considerado), o que está relacionado com a composição do material do leito original (areia constituída maioritariamente por quartzo). Foram observados elevados valores de concentração de Cr e Mn nas cinzas de fundo, o que está relacionado com contaminações derivadas do desgaste térmico do aço refratário do reator de leito fluidizado.

Nas cinzas volantes observa-se que o Ca é o elemento mais abundante. Além deste, nas cinzas de biomassa resultante de resíduos de abate de pinheiro, os elementos observados em maior quantidade são o Mg, Al e Si, e nas cinzas de

biomassa resultantes de resíduos de abate de eucalipto são o Cl, S e K. O Cr e o Mn estão também presentes em concentrações elevadas, o que pode estar relacionado com contaminações derivadas da destruição térmica do aço refratário do reator de leito fluidizado.

O valor de perda ao rubro (LOI) nas cinzas volantes é muito superior ao observado nas cinzas de fundo o que pode ser explicado pela decomposição térmica de material inorgânico (tipo carbonatos), pois a fração de inqueimados nestas cinzas é relativamente baixa.

Relativamente à composição das cinzas resultantes da combustão em leito fluidizado á escala industrial, observa-se que estas são compostas maioritariamente por Si e Ca.

Para avaliar o efeito da exposição das cinzas ao ar foram feitos testes de lixiviação ao longo de 6 meses, aplicados às cinzas da instalação industrial, tendo sido avaliados o pH, a condutividade e a concentração de elementos químicos nas soluções de lixiviação. O pH das soluções é alcalino (gama 10,3 a 12,6), o que está associado à solubilização de elementos químicos alcalinos, verificando-se também nos valores de condutividade da solução que variam na gama 0,9 a 19 mS/cm. O elemento químico que apresenta maior massa solubilizada por unidade de massa de cinza lixiviada é o Ca, verificando-se uma diminuição com o aumento do tempo de exposição das cinzas ao ar. Isto está relacionado com alterações na forma como os elementos químicos estão ligados na cinza; a carbonatação pelo CO₂ atmosférico está entre os processos que podem contribuir para esse efeito.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de melhorar os conhecimentos das características das cinzas para uma melhor valorização deste material, seria interessante alargar a gama de análises e testes efetuados. Por exemplo, seria importante perceber a mobilidade dos elementos químicos constituintes das cinzas em condições mais próximas do que acontece no meio ambiente, como por exemplo, lixiviação das cinzas em soluções com diferentes níveis de pH.

Bibliografia

- Arvelakis, S., H. Gehrman, et al. (2002). Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification. Biomass and Bioenergy. 22: 55-69.
- Ayhan, D. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science. 30: 219-230.
- Ayhan, D. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. Progress in Energy and Combustion Science. 31: 171-192.
- Ayhan, D. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. Energy Conversion and Management. 50: 2239-2249.
- Basu, P. (2006). Combustion and Gasification in Fluidized Beds. CRC- Taylor & Francis Group
- Coelho, A. M. (2010). Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente.
- Dahl, O., H. Nurmesniemi, et al. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. Fuel Processing Technology. 90: 871-878.
- Dahl, O., H. Nurmesniemi, et al. (2010). "Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values." Fuel Processing Technology 91(11): 1634-1639.
- Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro, relativo ao regime geral da gestão de resíduos. *Diário da República* nº 171, 1ª série.
- Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, que estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro. *Diário da República* nº 153, 1ª série.
- Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro de 2008, relativa à relativa aos resíduos e que revoga certas diretivas. Jornal Oficial da União Europeia, L 312/3.

- Fang, X. and L. Jia (2012). Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. Bioresource Technology. 104: 769-774.
- Fryda, L. E., K. D. Panopoulos, et al. (2008). Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. Powder Technology. 181: 307-320.
- Jenkins, B. M., L. L. Baxter, et al. (1998). Combustion properties of biomass. Fuel Processing Technology. 54: 16-46.
- Khan, A. A., W. de Jong, et al. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. Fuel Processing Technology. 90: 21-50.
- Loo, S. v. and J. Koppejan (2008). Handbook of Biomass Combustion & Co-firing. London: Earthscan, cop.
- Mahmoudkhani, M., M. Wilewska-Bien, et al. (2008). Evaluating two test methods used for characterizing leaching properties. Waste Management. 28: 133-141.
- Maschio, S., G. Tonello, et al. (2011). Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: Rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. Chemosphere. 85: 666-671.
- Mellbo, P., S. Sarenbo, et al. (2007). Leaching of wood ash products aimed for spreading in forest floors – Influence of method and L/S ratio. Waste Management. 28: 2235-2244.
- Niu, Y., H. Tan, et al. (2010). Study on fusion characteristics of biomass ash. Bioresource Technology. 101: 9373-9381.
- Nordgren, D., H. Hedman, et al. (2011). Ash transformations in pulverised fuel co-combustion of straw and woody biomass. Fuel Processing Technology.
- Oka, S. N. (2004). Fluidized bed combustion. New York. Marcel Dekker, Inc.
- Paul, M., M. Seferinoğlu, et al. (2006). "Acid leaching of ash and coal: Time dependence and trace element occurrences." International Journal of Mineral Processing 79(1): 27-41.
- Peter, M. (2002 (a)). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology. 83: 37-46.

- Peter, M. (2002 (b)). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology. 83: 47-54.
- Pettersson, A., L.-E. Åmand, et al. (2009). Chemical fractionation for the characterisation of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction. Fuel. 88: 1758-1772.
- Pinto, J. (2011). Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente.
- Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República n.º 53, Série I-B.
- Razuan, R., Q. Chen, et al. (2011). Combustion of oil palm stone in a pilot-scale fluidised bed reactor. Fuel Processing Technology. 92: 2219-2225.
- Saidur, R., E. A. Abdelaziz, et al. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15: 2262-2289.
- Steenari, B.-M., Karlsson L. G., et al. (1999). Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. Biomass and Bioenergy. 16: 119-136.
- Steenari, B.-M., S. Schelander, et al. (1999). Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 120MW CFB – a comparative study. Fuel. 78: 249-258.
- Thy, P., B. M. Jenkins, et al. (2006). High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. Fuel. 85: 783-795.
- Vamvuka, D., M. Pitharoulis, et al. (2009). Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed. Renewable Energy. 34: 2662-2671.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, et al. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. Fuel. 89: 913-933.
- Werkelin, J., D. Lindberg, et al. (2011). Ash-forming elements in four Scandinavian wood species part 3: Combustion of five spruce samples. Biomass and Bioenergy. 35: 725-733.

Werkelin, J., B.-J. Skrifvars, et al. (2009). Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. Fuel. 89: 481-493.

Xiao, R., X. Chen, et al. (2011). The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. Renewable Energy. 36: 244-249.

Yin, C., L. A. Rosendahl, et al. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. Progress in Energy and Combustion Science. 34: 725-754.

Zevenhoven-Onderwater, M., R. Backman, et al. (2001). The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction. Fuel. 80: 1489-1502.

Anexos

Anexo A – Caracterização dos combustíveis

Neste anexo estão descritos os procedimentos para a caracterização dos combustíveis de biomassa utilizados nos ensaios de combustão no reator à escala piloto.

A.1 - Determinação do teor de humidade total das amostras de biomassa

(Adaptado da Norma CEN/TS 14774 – 3:2004)

Aparato Laboratorial:

- Estufa, com capacidade para controlar a temperatura de (105 ± 2) °C e que permita uma renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora, sem levantar o material da amostra;
- Caixas de alumínio;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 1 mg;
- Exsicador, para evitar a absorção de humidade por parte da amostra de biomassa.

Preparação das Amostras de Biomassa:

- Homogeneizar a biomassa para se retirar uma amostra representativa (segundo a norma CEN/TS 14780: 2005)

Procedimento Laboratorial:

- Identificar caixas de alumínio e colocá-las na estufa a uma temperatura de (105 ± 2) °C durante cerca de 30 minutos;
- Retirar as caixas da estufa e deixar arrefecer, num exsicador, até à temperatura ambiente;
- Pesar as caixas (m_1), numa balança com sensibilidade de 1 mg;
- Pesar cerca de 50 g (m_2) de amostra na caixa e uniformizar para não exceder os $0,2 \text{ g/cm}^2$;
- Colocar caixas com as respetivas amostras, na estufa a uma temperatura de (105 ± 2) °C durante 60 minutos;

- Retirar os tabuleiros, com as amostras secas e colocar num exsiccador com sílica e deixar arrefecer até à temperatura ambiente e pesar (m_3);
- Repetir o processo de secagem na estufa, por períodos de 60 minutos, até se obter uma massa constante (variação não deve exceder os 0,2%). O tempo de secagem é normalmente 2 ou 3 horas.

Procedimento de Cálculo:

A fração mássica de humidade presente na amostra húmida (W_{wH}) de biomassa, expressado em [kg H₂O/kg H], deve ser calculada através da fórmula seguinte:

$$W_{wH} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde,

m_1 - massa da caixa de alumínio [g];

m_2 - massa da caixa de alumínio mais amostra antes de ir à estufa [g];

m_3 - massa da caixa de alumínio mais amostra depois de ir à estufa [g].

A.2 - Determinação do teor de cinzas e inqueimados

(Adaptado da Norma CEN/TS 14775:2004)

Aparato Laboratorial:

- Cadinhos de porcelana;
- Mufla com capacidade de manter a temperatura uniforme durante o tempo necessário para o processo de aquecimento;
- Balança com sensibilidade de 1 mg;
- Exsiccador, com e sem sílica.
- Tijolo ou grelha metálica

Preparação da Amostra:

- As amostras devem ser preparadas de acordo com a norma CEN/TS 14780;
- As amostras usadas devem ter passado pelo procedimento de determinação de humidade feito de acordo com a norma CEN/TS 14774-3:2004.

Procedimento Laboratorial:

1. Calcinação

- Calcinar os cadinhos, devidamente identificados, colocando-os na mufla a uma temperatura de 550 ± 10 °C, durante 60 minutos;
- Retirar os cadinhos da mufla, e deixar arrefecer durante 5 a 10 minutos, e transferi-los para o exsiccador até à temperatura ambiente;
- Depois de arrefecidos, pesar e registar a sua massa (m_1).

2. Homogeneizar bem as amostras, colocar cerca de 1 g no cadinho, ocupando toda a base de forma uniforme (não ultrapassar $0,1 \text{ g/cm}^2$ da área de fundo do cadinho), pesar e registar o valor da massa (m_2). Efetuar o mesmo procedimento para todas as amostras.

3. Combustão

- Colocar os cadinhos na mufla fria;
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 100° C e esperar 10 minutos;
- Continuar o aquecimento até aos 250 °C com incrementos de 50 °C de 10 em 10 minutos. Aguardar 60 minutos a essa temperatura (fase em que há libertação dos compostos voláteis);
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 300 °C fazendo incrementos de 25 °C de 10 em 10 minutos;
- De seguida, e até chegar aos (550 ± 10) °C, aumentar 50 °C de 10 em 10 minutos, mantendo essa temperatura durante 120 minutos;
- Retirar os cadinhos da mufla e deixar arrefecer num material resistente (tijolo) durante 5 a 10 minutos, transferindo-os de seguida para o exsiccador sem sílica deixando-os arrefecer até à temperatura ambiente;
- Pesar os cadinhos com as cinzas e registar o seu valor (m_3).
- Calcular o teor de cinzas através das fórmulas das equações ...

Nota: Caso se verifique que as amostras não estão totalmente queimadas, colocar novamente na mufla a (550 ± 10) °C durante períodos de 30 minutos até a massa apresentar variação igual ou inferior a 0,2 mg.

Procedimento de Cálculo:

O conteúdo de cinzas em base seca (Cz) da amostra de biomassa, expresso em [% bs], deve ser calculado através da fórmula seguinte:

$$Cz = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde,

m_1 - massa do cadinho vazio [g];

m_2 - massa do cadinho mais amostra antes de ir à mufla [g, bs];

m_3 - massa do cadinho mais amostra depois de ir à mufla [g, bs].

A.3 - Determinação do teor de Matéria Volátil

(Adaptado da Norma CEN/TS 14775:2004)

Aparato Laboratorial:

- Cadinhos de porcelana;
- Mufla com capacidade de manter a temperatura uniforme durante o tempo necessário para o processo de aquecimento em meio não oxidante (azoto);
- Balança com sensibilidade de 0,1 mg;
- Exsicador, com e sem sílica;
- Tijolo ou grelha metálica.

Preparação da Amostra:

- As amostras devem ser preparadas de acordo com a norma CEN/TS 14780;
- As amostras usadas devem ter passado pelo procedimento de determinação de humidade feito de acordo com a norma CEN/TS 14774-3:2004.

Procedimento Laboratorial:

1. Calcinação

- Calcinar os cadinhos, devidamente identificados, colocando-os na mufla a uma temperatura de 550 ± 10 °C, durante 60 minutos;
- Retirar os cadinhos da mufla, e deixar arrefecer num tijolo durante 5 a 10 minutos, e transferi-los para o exsiccador até à temperatura ambiente;
- Depois de arrefecidos, pesar e registar a sua massa (m_1).

2. Homogeneizar bem as amostras, colocar cerca de 1 g no cadinho, ocupando toda a base de forma uniforme (não ultrapassar $0,1 \text{ g/cm}^2$ da área de fundo do cadinho), pesar e registar o valor da massa (m_2). Efetuar o mesmo procedimento para todas as amostras.

3. Desvolatilização

- Colocar os cadinhos com tampa na mufla fria;
- Aumentar a temperatura da mufla até ao 280° C, com incrementos de 5°C por minutos e esperar 15 minutos;
- Continuar o aquecimento até aos 400 °C, com os incrementos de 5 °C por minuto e após atingida a temperatura pretendida aguardar 2 minutos;
- Aumentar a temperatura da mufla primeiro até aos 650 °C e posteriormente até aos 900°C, aguardando 15 minutos depois de cada uma destas ser atingida;
- Deixar arrefecer até a temperatura da mufla atingir aproximadamente 200°C;
- Retirar os cadinhos da mufla e deixar arrefecer num material resistente (tijolo) durante 5 a 10 minutos, transferindo-os de seguida para o exsiccador sem sílica deixando-os arrefecer até à temperatura ambiente;
- Pesar os cadinhos e registar o seu valor (m_3).
- Calcular o teor de voláteis através da equação Eq. 8.

Procedimento de Cálculo:

O conteúdo de voláteis em base seca (Cv), da amostra de biomassa, expresso em [% bs], deve ser calculado através da fórmula seguinte:

$$Cv = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde,

m_1 - massa do cadinho vazio [g];

m_2 - massa do cadinho mais amostra antes de ir à mufla [g, bs];

m_3 - massa do cadinho mais amostra depois de ir à mufla [g, bs]

Anexo B – Lixiviação

Neste anexo é descrito o procedimento usado para a lixiviação com água (destilada) das amostras de cinza.

B.1 - Teste de lixiviação com água

(Adaptado de EN 12457 – Parte 2 e DIN 38414 – Parte A)

Aparato laboratorial e Reagentes:

- Aparelho de agitação e mistura;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 g;
- Condutímetro e medidor de pH;
- Frascos de plástico ou vidro com volume nominal de 1000 mL;
- Proveta com sensibilidade de 10 mL;
- Sistema de filtração;
- Água destilada;
- Filtros de 0,45 µm secos;
- Ácido nítrico (HNO₃);
- Ácido Clorídrico (HCl).

Procedimento laboratorial:

1. Determinação da relação teores de matéria seca e da razão de humidade

Retirar uma porção de teste da amostra original e proceder à determinação do teor de humidade a 105 °C ± 5 °C, de acordo com a norma ISO 11465. O teor de conteúdo de matéria seca é calculado pela Eq. 9.

$$DR = 100 \times \frac{Md}{Mw} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde,

DR - teor de matéria seca [%];

Md - massa seca obtida após a secagem [kg];

Mw - massa da amostra usada na determinação da humidade [kg].

A razão mássica de humidade em base seca (MC em %) é calculada através da Eq. 10.

$$MC = 100 \times \frac{(Mw - Md)}{Md} \quad \text{Eq. 10}$$

2. Preparação do teste

Prepare a partir da amostra uma porção de teste com uma massa total Mw (medido com uma precisão de 0,1 g), que corresponda a 0,100 kg \pm 0,005 kg de massa seca (MD). A massa Mw pode ser calculada através da

Eq. 11.

$$Mw = 100 \times \frac{Md}{DR} \quad \text{Eq. 11}$$

3. Processo de lixiviação

- Colocar a porção de teste com uma massa MW correspondente a 0,100 kg \pm 0,005 kg de massa seca, num frasco de 1L.
- Adicionar o lixiviante (L) de forma a estabelecer uma razão de equilíbrio líquido-sólido (L/S) = 10 l/kg \pm 2 % durante a lixiviação.

$$L = \left(10 - \frac{MC}{100}\right) \times Md \quad \text{Eq. 12}$$

Onde,

L - volume de lixiviante usado [L];

MD - massa seca da amostra [kg];

MC - razão mássica de humidade na amostra [%].

- Colocar o frasco tapado numa placa de agitação durante $24 \text{ h} \pm 0.5 \text{ h}$.

4. Processo de separação líquido-sólido

- No fim do período de lixiviação, deixar sedimentar a fração não dissolvida durante cerca de 30 min;
- Decantar o eluato, medindo o seu volume.
- Proceder a uma filtração por vácuo usando um filtro de cerca de $0,45 \mu\text{m}$, evitando lavar a amostra com água ou outro líquido no fim da filtração.
- Recolher o eluato num frasco com capacidade de 1L.
- Medir e registar a condutividade ($\mu\text{S/cm}$), temperatura e pH do eluato.
- Dividir o eluato num número apropriado de subamostras para efetuar análises aos diferentes elementos químicos e armazená-los de acordo com a EN ISO 5667-3
- Determinar os compostos pretendidos usando os métodos de análise de eluatos (ENV 12506, ENV 13370, entre outros).

5. Preparação de um branco para verificação do teste de lixiviação

- Submeter cerca de 1 L de lixiviante a todo o processo sem possuir a amostra, de forma a avaliar a contaminação provenientes dos equipamentos e da atmosfera laboratorial.

O teste de branco deve cumprir os seguintes requisitos mínimos: a concentração dos elementos considerados deve ser inferior a 20% da concentração determinada no eluato.

Nota: Caso os valores não cumpram os requisitos, é necessário reduzir a contaminação, não se devendo subtrair os valores obtidos no branco aos resultados obtidos para o eluato do teste de lixiviação

Anexo C – Procedimentos das análises químicas

Neste anexo estão descritos os procedimentos usados para a determinação dos elementos solúveis da biomassa e das soluções de lixiviação.

C.1 - Métodos de determinação do teor de elementos solúveis da biomassa

(Adaptado da Norma CEN/TS 15105:2005)

Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação das soluções;
- Água destilada para a lavagem do material;
- Água desmineralizada para a preparação da autoclave;
- Ácido nítrico (HNO_3)
- Ácido clorídrico (HCl) 1:1.

Aparato Laboratorial:

- Autoclave com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama (120 ± 5) °C;
- Recipientes de policarbonato, termo resistentes com um volume de cerca de 500 ml que permita um aquecimento até (120 ± 5) °C;
- Balança com sensibilidade de 0,5 mg;
- Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas graduadas e volumétricas. Para o caso da determinação do sódio e do potássio, deve-se evitar o uso de recipientes de vidro ou então utilizar durante períodos de tempo curtos;
- Frascos de plástico com um volume de 100 mL.
- Balões Volumétricos
- Filtros com poros de tamanho 0,45 μm ,
- Unidades de Filtração.

Preparação das amostras de biomassa:

- As amostras de biomassa não devem exceder o tamanho das suas partículas em 0,25 mm, como descrito na norma CEN/TS 14780:2005. As amostras devem ser preparadas e devem sofrer uma secagem ao ar conforme a referida norma.

- Às amostras devem ser retirado o teor de humidade total como vem referido na norma CEN/TS 14774 – 2:2004.
- As amostras de biomassa devem permanecer na estufa a uma temperatura de 27 °C.

Procedimento Laboratorial:

1. Extração

- Pesar, num recipiente bem limpo, 4,0 g de amostra de biomassa a analisar;
- Transferir a amostra para o recipiente de policarbonato e em seguida adicionar 200 ml de água bidestilada, fechar o recipiente, sem apertar em demasia e agitar a solução;
- Preparar a autoclave, assegurando que as torneiras do esgoto e da secagem estão bem fechadas e que a torneira do condensador encontra-se ligeiramente aberta. Encher a autoclave com água desmineralizada 2 dedos acima da resistência central e colocar o recipiente de policarbonato dentro desta. Fechar bem a tampa da autoclave e de seguida programá-la para a temperatura de (120±5) °C e duração de 60 min.
- Depois de terminado o tempo, abrir lentamente a torneira do esgoto com o objetivo de reduzir a pressão no interior da autoclave e conseqüentemente a temperatura.
- Quando a pressão tiver próximo de atingir os zero bar, fechar a torneira do condensador e quando tiver atingido este valor, fechar a torneira do esgoto.
- Retirar o recipiente da autoclave e deixar arrefecer à temperatura ambiente durante cerca de 60 min. (Não Abrir o recipiente antes de arrefecer.)
- Transferir 100 mL do conteúdo do recipiente para um balão volumétrico de 200 mL;
- Perfazer o balão com água bidestilada;
- Filtrar a solução (com um filtro de tamanho 0,45 µm) rejeitando a primeira porção de filtrado;
- Guardar e acidificar de acordo com as posteriores análises;
- Armazenar no Frigorífico.

2. Ensaio do branco

Realizar um teste para o branco, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Nota: Este ensaio avalia tanto o conteúdo dos elementos nos reagentes como também qualquer contaminação proveniente dos equipamentos usados no laboratório. O valor obtido para o ensaio do branco deverá ser subtraído ao valor da amostra. As quantidades do branco não devem ser quantitativamente relevantes. A sua contribuição não deverá exceder os 20 %.

3. Realização

Para a determinação dos elementos solúveis da biomassa, através da concentração dos elementos na solução preparada, são utilizados os seguintes métodos de deteção:

- Para a determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO) é utilizado o método do refluxo calorimétrico.
- Para a determinação da concentração de Cloreto (Cl^-) é utilizado o método do eléctrodo seletivo de ião cloreto;
- Para a determinação da concentração do Fósforo Total (P_{Total}) é utilizado o método de adição do ácido ascórbico.
- Para a determinação da concentração dos metais são utilizados os seguintes métodos:
 1. Espectroscopia de emissão atómica para a determinação da concentração de Sódio e Potássio;
 2. Espectroscopia de absorção atómica para a determinação da concentração de Cálcio, Magnésio e Ferro.

Procedimento de Cálculo:

A concentração do elemento químico i solúveis ($C_{sl,i}$) da amostra de biomassa analisada, expressa em [mg/kg] em base seca é dada pela equação:

$$C_{sl,i} \left[\frac{\text{mg elemento } i}{\text{kg biomassa bs}} \right] = \frac{(c_i - c_{i0}) \times V}{m} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde,

c_i – concentração do elemento químico i na solução extraída [mg/L].

c_{i0} – concentração do elemento químico i na solução extraída no ensaio do branco [mg/L].

V – volume da solução extraída [mL]

m – massa da amostra de biomassa seca [g].

C.2 - Método de determinação da Carência Química de Oxigênio

(Adaptado do Standard Methods, 1995:5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method)

Reagentes:

- Água destilada para a lavagem do material.
- Água bidestilada para a preparação das soluções.
- Solução padrão de Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Modo de preparação: Pesar 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente seco (103 °C durante 2 h) e adicionar 500 ml de água bidestilada. Adicionar 167 ml de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g de $HgSO_4$. Agitar e deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Perfazer com água bidestilada até atingir o volume de 1000 ml.

- Solução de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).

Modo de preparação: Adicionar Ag_2SO_4 ao ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) na proporção de 5,5 g Ag_2SO_4 por cada quilograma de H_2SO_4 . Permanecer durante 1 ou 2 dias com agitação para que ocorra total dissolução do Ag_2SO_4 .

- Hidrogenoftalato de potássio padrão (KHP).

Modo de preparação: Introduzir uma pequena quantidade de KHP na estufa a 120°C para secar, até obtenção de uma massa constante. Dissolver 850 mg em água bidestilada e diluir até perfazer um volume de 1000 ml. Esta solução tem um CQO teórico de 1000 $\mu g O_2/ml$.

Aparato Laboratorial:

- Tubos para digestão de 20x160 mm;
- Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas volumétricas (de 1, 3, 4, 5 e 7 ml);
- Micropipeta de 2,5 mL;
- Digestor com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama (150±2) °C;
- Espectrofotômetro com um comprimento de onda fixado nos 600 nm para a leitura das absorvâncias;

Preparação das amostras:

Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extração conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.

As amostras compostas de água lixiviante (lixiviados) devem ser levadas à centrífuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

Procedimento laboratorial:

1. Preparação dos padrões

Depois de preparada a solução de KHP, procedeu-se à realização de padrões combinados em balões volumétricos com um volume de 50 ml. Para isso, adicionou-se diferentes volumes da solução de concentração de 1000 mg O₂/L e perfazendo o volume dos balões com água bidestilada (ver Tabela 13).

Tabela 13 - Preparação dos padrões para a determinação da concentração de CQO

Padrão	1	2	3	4	5	6
Concentração [mg O ₂ /L]	0	100	300	500	700	900
Volume adicionado [ml]	0	5	15	25	35	45

2. Determinação da concentração de CQO

- Lavar previamente os tubos de digestão e respetivas tampas com água destilada;
- Adicionar 3,0 ml de solução padrão de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) e 7,0 ml de solução de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) e agitar bem;

Nota: Adicionar o H₂SO₄ com cuidado de forma a este escorrer pelas paredes para não haver salpicos. Ao agitar o tubo, a solução irá aquecer um pouco.

- Adicionar 2,5 ml de amostra. Efetuar o mesmo procedimento para os padrões e para o branco, sendo que para este último é adicionado 5,0 ml de água bidestilada;
- Voltar agitar a solução com cuidado;
- Preparar o digestor e elevar a temperatura até ao valor desejado de (150±2) °C.
- Colocar os tubos a digerir durante 2 horas.

- Terminado o tempo de digestão, colocar os tubos no suporte metálico e deixar arrefecer até à temperatura ambiente num local onde não haja contacto com a luz solar.
- Preparar o espectrofotómetro fixando-o no comprimento de onda de 600 nm.
- Proceder à leitura das absorvâncias das amostras e do branco e comparar com a reta de calibração resultante da leitura dos padrões.
- Determinar a concentração de CQO para as amostras através da equação n.º12.

Procedimento de Cálculo:

A concentração de CQO nas amostras dos solúveis de biomassa (sobrenadante) e nos lixiviados, expressa em [mg O₂/L] é dada pela equação:

$$y = mx + b \quad \text{Eq. 14}$$

Onde,

y= Abs – Absorvâncias da amostra lida no espectrofotómetro;

x= CQO – Carência Química de Oxigénio na solução [mg O₂/L];

b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;

m - Valor do declive da reta de calibração;

C.3 - Determinação dos elementos Ca, Mg, Na, K e Fe

Espectrometria de Absorção e Emissão Atómica (SM 3111- A)

Reagentes:

- Água bidestilada;
- Ácido Nítrico (HNO₃) concentrado

- Água de diluição: Água ultra pura com 1,5 mL de HNO₃/L
- Solução stock de: cálcio (1000 ppm), potássio (1000 ppm), magnésio (1000 ppm), sódio (1000 ppm) e ferro (1000 ppm)
- Lantânio (1,5%).

Aparato laboratorial:

- Micropipeta de 1 e 5 mL
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 e 10 mL.
- Balões volumétricos de 10 e 50 mL;
- Balão Volumétrico de 2 L
- Pipetas de Pasteur graduada;
- Espectrómetro de absorção e emissão atômica.

Procedimento laboratorial:

1. Preparação do padrão combinado intermédio para determinação dos metais

- Padrão combinado de Ca (165 ppm), Mg (10 ppm), K (200 ppm), Na(200 ppm), Fe (95 ppm): Colocar 16,5 mL de Ca stock (1000 ppm), 1 mL Mg stock (1000 ppm), 20 mL K stock (1000 ppm), 20 mL Na stock (1000 ppm), 9,5 mL Fe stock (1000 ppm) num balão volumétrico de 100 mL, perfazer até à marca com água de diluição.

2. Preparação do padrão combinado Ca/ Mg/Na/K/Fe

- Preparação 50 mL de padrões consoante a gama de concentrações descritas no Anexo D, com o padrão combinado intermédio, perfazer até à marca com água de diluição.
- Determinação das amostras e padrões por espectrometria de absorção e emissão atômica

Nota: Na determinação dos metais cálcio e magnésio medir o volume de amostra necessário para um balão volumétrico de 10 mL e juntar 1 mL de lantânio. Para os

padrões colocar 10 mL de cada padrão num balão volumétrico de 10 mL e juntar 1 mL de lantânio.

Procedimento de Cálculo:

$$w_i = \frac{(C_{id}) \times V}{m} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde,

w_i – Concentração do elemento químico i na amostra, em base seca [mg/kg];

C_{id} – Concentração do elemento químico i na amostra digerida diluída [mg/L];

m - Massa de amostra usada [g];

A concentração de cada metal nas amostras dos solúveis de biomassa e nos lixiviados, expressa em mg/L é dada pela seguinte equação:

$$y = m \times x + b \quad \text{Eq. 16}$$

Onde,

y – Abs/Int – Absorvância/intensidade da amostra lida no espectrómetro;

x – Concentração do metal na amostra [mg/L];

b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;

m – Valor do declive da reta de calibração.

C.4 - Método do eletrodo de ião cloreto

(Adaptado de PEC- Phoenix Electrode Company. *Chloride ion electrodes instruction manual*)

Reagentes:

- Água bidestilada para preparação das soluções e água destilada para lavagem do material;

- Eletrólito, 10% KNO_3 : Pesar 10 g de nitrato de potássio, KNO_3 , e adicionar a um balão volumétrico de 100 mL, dissolver com água bidestilada. Por fim perfazer até à marca com água bidestilada.
- ISA, 5 M NaNO_3 : para prepara esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200 mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO_3 . Misturar depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.
- Padrão 1000 ppm Cl^- : encher com água bidestilada metade do balão volumétrico de 1000 mL e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140 °C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.

Aparato laboratorial:

- Provetas de 10 mL
- Erlenmeyers de 150 mL.
- Balões volumétricos de 100 e 200 mL e 1L;
- Balão Volumétrico de 2L
- Medidor de pH/mV
- Agitador magnético
- Eléctrodo do ião cloreto, Cat.No.CI01501, com eletrólito de enchimento.

Procedimento laboratorial:

- Prepara 100 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, a partir do padrão de 1000 ppm Cl^- :

Tabela 14 - Gama de padrões utilizados na determinação dos cloretos

Padrão [ppm]	0,5	1	10	100	1000
Volume adicionado [mL]	0,05	0,1	1	10	100

- Colocar os padrões em erlenmeyers de 150 mL e adicionar 2 mL de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhando o eletrodo na solução. Registrar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o eletrodo, lavá-lo com água destilada e secar.
- Repetir para uma ordem crescente de concentração e proceder de forma semelhante para as amostras e branco (100 mL).

Procedimento de Cálculo:

- Determinação das concentrações de íão Cl^- com a construção da seguinte reta de calibração:

$$y = mx + b \qquad \text{Eq. 17}$$

Onde,

y – Potencial dado pelo eletrodo [mV];

x – Log (concentração de Cl^-) [ppm];

b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;

m – Valor do declive da reta de calibração.

C.5 - Método de determinação da concentração do Fósforo Total

(Adaptado de Standard Methods, 1995:4500 – P E. Ascorbic Acid Method)

Reagentes:

- Água destilada para a lavagem do material.
- Água bidestilada para a preparação das soluções.
- Indicador de Fenolftaleína.
- Ácido clorídrico, HCl (1:1) para a lavagem do material.
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado e ácido nítrico (HNO_3) concentrado.

- Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 5 N:
 - Num balão volumétrico de 500 ml, adicionar um pouco de água bidestilada. Com muito cuidado, diluir 70 ml de ácido sulfúrico concentrado e deixar arrefecer a solução;
 - Perfazer até à marca com água bidestilada.
- Ácido Ascórbico $C_6H_8O_6$ 0,1 M:
 - Depois de adicionada água bidestilada a um balão volumétrico de 100 ml, dissolver 1,76 g ácido ascórbico;
 - Agitar bem e voltar a adicionar água bidestilada até à capacidade do balão. Esta solução é estável durante uma semana a uma temperatura de 4 °C.
- Solução stock de fosfato de 100 ppm:
 - Num balão volumétrico de volume 1000 ml, adicionar um pouco de água bidestilada e dissolver 0,4394 g de KH_2PO_4 anidro (previamente seco na estufa a uma temperatura de 105 °C durante 1 h);
 - Adicionar 2 ml de H_2SO_4 , agitar bem a solução e diluir para os 1000 ml.
- Solução padrão de fosfato de 5 ppm:
 - Num balão volumétrico de volume 200 ml, diluir 10 ml da solução stock de fosfato 100 ppm em água bidestilada. Solução de Tartarato de antimónio e potássio:
 - Num balão volumétrico de 100 ml, adicionar um pouco de água bidestilada (cerca de 80 ml) e acrescentar 0,2743 g de $KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$;
 - Agitar bem a solução e perfazer o volume. Guardar em recipiente escuro.
- Solução de Molibdato de amónia:
 - Adicionar um pouco de água bidestilada a um balão volumétrico de 250 ml e dissolver 10 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$;
 - Agitar bem a solução e perfazer o volume. Guardar em recipiente escuro.
- Reagente combinado:
 - Num balão volumétrico de 100 ml, misturar 50 ml de H_2SO_4 5 N, 5 ml da solução de tartarato de antimónio e potássio, 15 ml da solução de molibdato de potássio e 30 ml de ácido ascórbico 0,1 M;

- Agitar bem a solução após adição de cada reagente e deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Esta solução é estável durante 4 h.

- Solução de Hidróxido de sódio, NaOH 5 N:

- Dissolver 20 g de NaOH num balão volumétrico de 100 ml perfazendo com água bidestilada até à marca.

Equipamento necessário:

- Erlenmeyers de 250 ml.
- Equipamento de laboratório como balões volumétricos (25, 50 e 100 ml) e pipetas volumétricas (1, 2, 5, 15, 30 e 50 ml).
- Placa de aquecimento equipada com banho de areia com capacidade para controlar a temperatura na gama (150±10) °C.
- Bureta para a realização da titulação com NaOH 5 N.
- Espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 880 nm para a leitura das absorvâncias.

Preparação das amostras:

- Às amostras de biomassa deve ser extraído o sobrenadante resultante do processo de extração conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
- O sobrenadante deve ser sujeito a conservação com ácido conforme referido na norma CEN/TS 15105:2005.

Procedimento laboratorial:

Preparação dos padrões

- Proceder à preparação dos padrões em balões volumétricos de 50 ml, adicionando diferentes volumes da solução padrão de fosfato de concentração 5 ppm, consoante a concentração pretendida (Tabela 15).

Tabela 15 - Preparação dos padrões para a determinação da concentração do Fósforo Total

Padrão	1	2	3	4	5
Concentração [ppm]	0	0,1	0,2	0,5	1,0
Volume adicionado [ml]	0	1,0	2,0	5,0	10,0

Digestão com ácido clorídrico – ácido nítrico.

- Transferir 30 ml de amostra de lixiviado para um erlenmeyer de 250 ml. Para as amostras solúveis de biomassa e para os padrões usar um volume de 50 ml.
- Adicionar 1 ml de HCl concentrado e 2 ml de HNO₃ concentrado.
- Colocar os erlenmeyers num banho de areia a uma temperatura de 85 °C até reduzir o volume a cerca de 10 a 20 ml (cerca de 2 h).
- Cobrir os erlenmeyers com vidro de relógio e digerir a uma temperatura de 95 °C durante cerca de 30 min.
- Deixar arrefecer e transferir o conteúdo das amostras de lixiviados digeridas para balões volumétricos de 25 ml. No caso das amostras solúveis de biomassa digeridas, transferir para balões de 100 ml. Para os padrões transferir para balões de 50 ml.
- Deixar repousar durante algum tempo.

Determinação da concentração do fósforo total por adição do ácido ascórbico.

- Pipetar, para um balão volumétrico de 50 ml, 25 ml das amostras digeridas. Efetuar o mesmo procedimento para os padrões.
- Adicionar 2 ou 3 gotas do indicador de fenolftaleína e titular (neutralizar) a solução com NaOH 5 N até a obtenção de uma coloração rosa.
- Acrescentar 4 mL do reagente combinado e deixar repousar a solução mais de 10 min, não deixando ultrapassar os 30 min (coloração azulada).
- Passado esse tempo de repouso, no espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 880 nm, proceder à leitura das absorvâncias dos padrões e das amostras.
- Determinar a concentração do fósforo total para cada amostra através da relação entre a sua absorvância e a reta de calibração obtida através das absorvâncias dos padrões, dada na Eq. 18

Procedimento de Cálculo:

$$y = m \times x + b \qquad \text{Eq. 18}$$

Onde,

y= Abs – Absorvância da amostra lida no espectrofotômetro (nm);

x= P_{Total} – Concentração do fósforo total [mg P_{Total}/L];

b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;

m – Valor do declive da reta de calibração.

Anexo D – Calibrações das análises químicas

Neste anexo estão apresentadas as curvas de Calibração usadas para análises dos elementos solúveis da biomassa e das águas de lixiviação resultantes das lixiviações das cinzas da instalação industrial.

Para a determinação dos elementos solúveis da biomassa foram feitos, para cada elemento, curvas de calibração dos padrões.

Tabela 16 - Curvas de calibração para a análise de CQO pelo método clorimétrico para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Absorvância	Reta de Calibração
Calibração 1	0	2,33	
	100	31,33	Abs= $5,44 \times 10^{-5}C(\text{ppm})^2 + 0,365C(\text{ppm}) - 0,34$ $R^2=0,9992$
	300	114,33	
	700	276,66	
0	0,33		
Calibração 2	100	33,00	Abs= $-4,97 \times 10^{-5}C(\text{ppm})^2 + 0,40C(\text{ppm}) - 3,0$ $R^2=0,9992$
	300	109,67	
	500	189,00	
	900	316,33	

Tabela 17 - Curvas de calibração para a análise de P pelo método do ácido ascórbico para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Absorvância	Reta de Calibração
Calibração 1	0	0,00	
	0,1	0,07	Abs= $0,63C(\text{ppm}) + 0,002$ $R^2=1$
	0,2	0,13	
	0,5	0,32	
	1	0,63	

Tabela 18 - Curvas de calibração para a análise de K por espectrofotometria de emissão atômica para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Intensidade	Reta de Calibração
Calibração 1	0	231	$\text{Int} = -3995,5C(\text{ppm})^2 + 23374C(\text{ppm}) + 307$ $R^2 = 0,9997$
	0,3	7554	
	0,7	13995	
	1,0	19003	
	1,3	24146	
	1,6	27578	
	2,0	30766	
Calibração 2	0	361	$\text{Int} = -5299C(\text{ppm})^2 + 26231C(\text{ppm}) + 558,9$ $R^2 = 0,9991$
	0,3	8969	
	0,7	15072	
	1,3	26017	
	1,6	28725	
	2,0	31767	

Tabela 19 - Curvas de calibração para a análise de Na por espectrofotometria de emissão atômica para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Intensidade	Reta de Calibração
Calibração 1	0	118	$\text{Int} = -23122C(\text{ppm})^2 + 52574C(\text{ppm}) + 972,95$ $R^2 = 0,9949$
	0,2	10136	
	0,3	15604	
	0,5	20334	
	0,6	25136	
	0,8	27619	
	0,96	30649	
Calibração 2	0	155	$\text{Int} = -4512,9C(\text{ppm})^2 + 1683,7C(\text{ppm}) + 128,8$ $R^2 = 0,9992$
	0,2	348	
	0,3	601	
	0,5	829	
	0,6	1028	
	0,8	1138	
	0,96	1265	

Tabela 20 - Curvas de calibração para a análise de Ca por espectrofotometria de absorção atômica para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Absorvância	Reta de Calibração
Calibração 1	0	0,02	$Abs = 0,0003C(ppm)^2 + 0,03 C(ppm) + 0,02$ $R^2 = 0,9991$
	0,8	0,05	
	1,7	0,07	
	3,3	0,13	
	4,1	0,16	
	5,0	0,18	
Calibração 2	0	0,02	$Abs = -0,0002C(ppm)^2 + 0,04C(ppm) + 0,02$ $R^2 = 0,9994$
	0,8	0,05	
	1,7	0,09	
	2,5	0,12	
	3,3	0,16	
	4,1	0,19	
	5,0	0,23	

Tabela 21 - Curvas de calibração para a análise de Mg por espectrofotometria de absorção atômica para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Absorvância	Reta de Calibração
Calibração 1	0	0,04	$Abs = 1,18C(ppm) + 0,03$ $R^2 = 0,9996$
	0,05	0,09	
	0,10	0,16	
	0,15	0,21	
	0,20	0,27	
	0,25	0,33	
	0,30	0,39	
Calibração 2	0	0,02	$Abs = -0,32C(ppm)^2 + 1,92C(ppm) + 0,03$ $R^2 = 0,9998$
	0,05	0,12	
	0,10	0,22	
	0,15	0,30	
	0,20	0,40	
	0,25	0,49	
	0,30	0,57	

Tabela 22 - Curva de calibração para a análise de Cl⁻ pelo método de eletrodo seletivo para os padrões dos elementos solúveis da biomassa

	Concentração [ppm]	Potencial [mV]	Reta de Calibração
Calibração 1	10	225,000	P (mV) = -56,15C(ppm)+281,42 R ² =0,9999
	100	169,667	
	1000	112,700	

Para a determinação dos elementos lixiviados das cinzas da instalação industrial foram também feitas curvas de calibração dos padrões.

Tabela 23- Curvas de calibração para a análise de Cl⁻ pelo método de eletrodo seletivo para os padrões das soluções de lixiviação das cinzas da instalação industrial

	Concentração [ppm]	Potencial [mV]	Reta de Calibração
Calibração 1	0,1	267	P (mV) = -51,75 × log[C (ppm)] + 218,55 R ² =0,997
	1	223	
	10	167,8	
	100	112,9	
Calibração 2	1	261,7	P (mV) = -51,657 × log[C (ppm)] + 263,99 R ² =0,998
	10	215,3	
	100	161,7	
	1000	107,4	

Tabela 24 - Curvas de calibração para a análise de Ca por espectrofotometria de absorção atômica para os padrões das soluções de lixiviação das cinzas da instalação industrial

	Concentração [ppm]	Intensidade	Curvas de Calibração
Calibração 1	0	0,01	Int = 0,09C(ppm) + 0,01 R ² =0,9994
	0,83	0,09	
	1,65	0,16	
	2,48	0,24	
	3,30	0,31	
	4,13	0,38	
	4,95	0,45	
Calibração 2	0	0,02	Int = 0,06C(ppm) + 0,02 R ² =0,9992
	0,83	0,06	
	1,65	0,11	
	2,48	0,15	
	3,30	0,20	
	4,13	0,25	
Calibração 3	0	0,01	Int = 0,06C(ppm) + 0,02 R ² =0,9997
	0,83	0,06	
	1,65	0,10	
	2,48	0,15	
	3,30	0,20	
	4,13	0,24	
	4,95	0,28	
Calibração 4	0	0,03	Int = 0,04C(ppm) + 0,03 R ² =0,9993
	0,83	0,07	
	1,65	0,11	
	2,48	0,13	
	3,30	0,17	
	4,13	0,21	
	4,95	0,24	

Tabela 25 - Curvas de calibração para a análise de K por espectrofotometria de emissão atômica para os padrões das soluções de lixiviação das cinzas da instalação industrial

	Concentração [ppm]	Intensidade	Curvas de Calibração
Calibração 1	0	494	Int = 16484C(ppm) + 331,37 R ² =0,9998
	0,33	5504	
	0,65	11125	
	1,3	21658	
	1,63	26955	
	1,95	32684	
Calibração 2	0	90	Int = 15395C(ppm) + 324,04 R ² =0,9994
	0,33	5321	
	0,65	10677	
	1	15482	
	1,3	20692	
	1,63	25373	
Calibração 3	0	-2	Int = -2522,1C(ppm) ² + 20729C(ppm) + 133,76 R ² =0,9996
	0,33	6739	
	0,65	12806	
	1	18067	
	1,3	22693	
	1,63	27295	
Calibração 4	0	1165	Int = -183,42C(ppm) ² + 4066,3C (ppm) + 1258,1 R ² =0,9994
	1	5058	
	2	8975	
	4	14556	
	6	18826	
	8	22166	

Tabela 26- Curvas de calibração para a análise de Fe por espectrofotometria de absorção atômica para os padrões das soluções de lixiviação das cinzas da instalação industrial

	Concentração [ppm]	Intensidade	Curvas de Calibração
Calibração 1	0	0	Int = 0,07C(ppm) + 0,0008 R ² =0,9998
	0,48	0,03	
	0,95	0,06	
	1,43	0,10	
	1,9	0,13	
	2,38	0,16	
Calibração 2	0	0	Int = 0,11C (ppm) + 0,007 R ² =0,9995
	0,48	0,06	
	0,95	0,11	
	1,43	0,16	
	1,9	0,22	
	2,38	0,26	
	2,85	0,32	
Calibração 3	0	0	Int = 0,09C (ppm) + 0,0004 R ² =0,9998
	0,48	0,05	
	0,95	0,10	
	1,43	0,14	
	1,9	0,19	
	2,38	0,23	
Calibração 4	0	0,01	Int = 0,06C (ppm) + 0,005 R ² =0,9994
	0,48	0,04	
	0,95	0,06	
	1,43	0,09	
	1,9	0,12	
	2,38	0,15	
	2,85	0,18	

Tabela 27 - Curvas de calibração para a análise de Mg por espectrofotometria de absorção atômica para os padrões das soluções de lixiviação das cinzas da instalação industrial

	Concentração [ppm]	Intensidade	Curvas de Calibração
Calibração 1	0	0,01	$\text{Int} = 1,38C(\text{ppm}) + 0,007$ $R^2=0,9998$
	0,05	0,08	
	0,1	0,14	
	0,15	0,21	
	0,2	0,28	
	0,25	0,35	
	0,3	0,42	
Calibração 2	0	0,02	$\text{Int} = 1,01C(\text{ppm}) + 0,01$ $R^2=0,9997$
	0,05	0,06	
	0,1	0,12	
	0,15	0,16	
	0,2	0,22	
	0,25	0,27	
	0,3	0,32	
Calibração 3	0	0,02	$\text{Int} = 1,87C(\text{ppm}) + 0,02$ $R^2=0,9997$
	0,05	0,11	
	0,1	0,21	
	0,15	0,30	
	0,2	0,40	
	0,25	0,49	
	0,3	0,57	
Calibração 4	0	0,03	$\text{Int} = -2,8C(\text{ppm})^2 + 2,704C(\text{ppm}) + 0,028$ $R^2=0,9992$
	0,05	0,16	
	0,1	0,27	
	0,15	0,36	
	0,2	0,46	

Tabela 28 - Curvas de calibração para a análise de Na por espectrofotometria de emissão atômica para os padrões das soluções de lixiviação das cinzas da instalação industrial

	Concentração [ppm]	Intensidade	Curvas de Calibração
Calibração 1	0	512	Int = 23794C(ppm) + 618,6 R ² =0,9993
	0,16	4303	
	0,32	8521	
	0,64	16006	
	0,8	19436	
Calibração 2	0	727	Int = 25025C (ppm) + 842 R ² =0,9996
	0,16	4872	
	0,32	9058	
	0,48	12820	
	0,64	16773	
Calibração 3	0	614	Int = -15608C(ppm) ² + 45881C(ppm) + 453,26 R ² =0,9992
	0,16	6987	
	0,32	13795	
	0,48	18943	
	0,64	23349	
Calibração 4	0	2161	Int = -336,17C(ppm) ² + 5174,9C(ppm) + 2322,6 R ² =0,9989
	1	7272	
	2	11605	
	4	17297	
	6	21390	

Anexo E – Condições de exposição ao ar das cinzas

Neste anexo são descritas as condições laboratoriais (humidade e temperatura) a que as cinzas da instalação industrial usadas nos ensaios de lixiviação ficaram sujeitas para estudo do efeito do envelhecimento (hidratação e carbonatação) da cinza ao ar. Este período teve uma duração de seis meses.

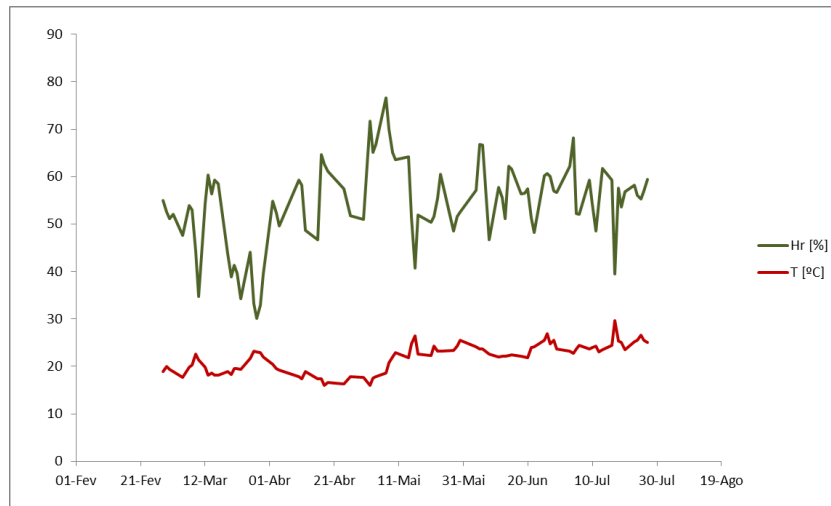


Figura 30 - Valores médios diários de humidade e temperatura a que as cinzas ficaram expostas durante o período de estudo do efeito do envelhecimento da cinza ao ar (seis meses)

Arvelakis, S., H. Gehrman, et al. (2002). Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification. Biomass and Bioenergy. 22: 55-69.

Ayhan, D. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science. 30: 219-230.

Ayhan, D. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. Progress in Energy and Combustion Science. 31: 171-192.

Ayhan, D. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. Energy Conversion and Management. 50: 2239-2249.

Basu, P. (2006). Combustion and Gasification in Fluidized Beds: 1-35.

Coelho, A. M. (2010). Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente: 179.

Dahl, O., H. Nurmesniemi, et al. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. Fuel Processing Technology. 90: 871-878.

Dahl, O., H. Nurmesniemi, et al. (2010). "Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values." Fuel Processing Technology 91(11): 1634-1639.

Fang, X. and L. Jia (2012). Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. Bioresource Technology. 104: 769-774.

Fryda, L. E., K. D. Panopoulos, et al. (2008). Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. Powder Technology. 181: 307-320.

Jenkins, B. M., L. L. Baxter, et al. (1998). Combustion properties of biomass. Fuel Processing Technology. 54: 16-46.

Khan, A. A., W. de Jong, et al. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. Fuel Processing Technology. 90: 21-50.

Loo, S. v. and J. Koppejan (2008). Handbook of Biomass Combustion & Co-firing. Sjaak van Loo and Jaap Koppejan, 2008: 1-97.

Mahmoudkhani, M., M. Wilewska-Bien, et al. (2008). Evaluating two test methods used for characterizing leaching properties. Waste Management. 28: 133-141.

Maschio, S., G. Tonello, et al. (2011). Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: Rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. Chemosphere. 85: 666-671.

Mellbo, P., S. Sarenbo, et al. (2007). Leaching of wood ash products aimed for spreading in forest floors – Influence of method and L/S ratio. Waste Management. 28: 2235-2244.

Niu, Y., H. Tan, et al. (2010). Study on fusion characteristics of biomass ash. Bioresource Technology. 101: 9373-9381.

Nordgren, D., H. Hedman, et al. (2011). Ash transformations in pulverised fuel co-combustion of straw and woody biomass. Fuel Processing Technology.

Oka, S. N. (2004). Fluidized bed combustion. Battelle Memorial Institute and Department of Mechanical Engineering. The Ohio State University: 1-148.

Peter, M. (2002 (a)). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology. 83: 37-46.

Peter, M. (2002 (b)). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology. 83: 47-54.

Pettersson, A., L.-E. Åmand, et al. (2009). Chemical fractionation for the characterisation of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction. Fuel. 88: 1758-1772.

Pinto, J. (2011). Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente: 109.

Razuan, R., Q. Chen, et al. (2011). Combustion of oil palm stone in a pilot-scale fluidised bed reactor. Fuel Processing Technology. 92: 2219-2225.

Saidur, R., E. A. Abdelaziz, et al. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15: 2262-2289.

Steenari, B.-M., Karlsson L. G., et al. (1999). Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. Biomass and Bioenergy. 16: 119-136.

Steenari, B.-M., S. Schelander, et al. (1999). Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 120MW CFB – a comparative study. Fuel. 78: 249-258.

Thy, P., B. M. Jenkins, et al. (2006). High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. Fuel. 85: 783-795.

Vamvuka, D., M. Pitharoulis, et al. (2009). Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed. Renewable Energy. 34: 2662-2671.

Vassilev, S. V., D. Baxter, et al. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. Fuel. 89: 913-933.

Werkelin, J., B.-J. Skrifvars, et al. (2009). Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. Fuel. 89: 481-493.

Xiao, R., X. Chen, et al. (2011). The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. Renewable Energy. 36: 244-249.

Yin, C., L. A. Rosendahl, et al. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. Progress in Energy and Combustion Science. 34: 725-754.

Zevenhoven-Onderwater, M., R. Backman, et al. (2001). The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. Fuel. 80: 1489-1502.