



Universidade de Aveiro
2016

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**David Filipe
Ramos Silva**

**Valorização das cinzas de combustão de biomassa
na calagem e reciclagem de nutrientes no solo**



**David Filipe
Ramos Silva**

Valorização das cinzas de combustão de biomassa na calagem e reciclagem de nutrientes no solo

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho teve apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, do Ministério da Educação e Ciência de Portugal, através da bolsa de doutoramento SFRH/BD/71088/2010 e dos projectos de investigação PTDC/AAC-AMB/098112/2008 e PTDC/AAC-AMB/116568/2010.

Dedico este imenso trabalho aos meus pais, Isabel e Augusto, à minha irmã Carla, à minha tia Alda e avó Adelina, e a todos os meus camaradas de sempre.

Porque dizia José Saramago:

«O egoísmo pessoal, o comodismo, a falta de generosidade, as pequenas cobardias do quotidiano, tudo isto contribui para essa perniciosa forma de cegueira mental que consiste em estar no mundo e não ver o mundo, ou só ver dele o que, em cada momento, for susceptível de servir os nossos interesses.»

Direi Eu: Então façamos do nosso motor o sentir, uma tribo da sensibilidade, e tudo no horizonte será límpido, como um poema solitário, como uma canção-manhã... nesta gesta épica da transformação da vida e sociedade.

«Nas escolas, nas ruas, campos, construções
Somos todos soldados armados ou não
Caminhando e cantando e seguindo a canção
Somos todos iguais braços dados ou não.

Os amores na mente, as flores no chão
A certeza na frente, a história na mão
Caminhando e cantando e seguindo a canção
Aprendendo e ensinando uma nova lição.

Vem, vamos embora que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora não espera acontecer
Vem, vamos embora que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora não espera acontecer.»

Geraldo Vandré

o júri

presidente

Doutor Joaquim Manuel Vieira
Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor Mário Manuel Gonçalves da Costa
Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Doutora Margarida Maria João de Quina
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutora Ana Paula Duarte Gomes
Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais, Isabel e Augusto, por toda a paciência, dedicação, compreensão, apoio e presença desde o primeiro dia de vida. Sem eles não seria possível ter realizado uma série de graduações académicas e ter uma educação pela qual sempre ambicionei. Uma palavra de saudade e um abraço da fraternidade aos meus familiares, “soprattutto alla mia gente d’Italia”.

Aos meus orientadores, Professores Luís Tarelho e José Figueiredo, por toda a amizade, disponibilidade, atenção e partilha de conhecimentos ao longo do trabalho de investigação. Quero registar, também, um reconhecimento aos pais do Prof. Luís Tarelho pela total disponibilidade na cedência do terreno para a realização dos ensaios de campo, bem como pela amizade e transmissão de conhecimentos do mundo rural.

Aos operários, técnicos e investigadores das indústrias envolvidas neste trabalho, pela partilha de conhecimentos e pela rápida disponibilidade em abraçar este projecto, fazendo sentir-me como se estivesse em casa.

Aos meus colegas do Laboratório Nacional de Energia e Geologia, em especial à Helena Lopes, pela cooperação e trabalho em conjunto que surgiram nestes anos de intensa actividade de investigação. Uma surpresa e uma dialéctica do destino que se espelharam numa bela amizade.

Agradeço aos meus colegas e funcionários das várias Unidades Orgânicas da Universidade de Aveiro pela amizade e solidariedade, imprescindíveis ao bom curso do programa de trabalhos. Um abraço especial ao Daniel Neves, colega de várias virtudes e genuinidade soberbas, alicerces únicos e raros no mundo do trabalho.

Aos meus amigos, amigas e camaradas de sempre, em especial à Adelina Pinto (Lina) e Elisabete Figueiredo, que nunca abdicaram de caminhar lado-a-lado comigo, preservando os valores de camaradagem que são cada vez mais raros de encontrar numa sociedade de voz individualizada.

Não poderia deixar de reconhecer, valorizar e agradecer à escola pública de Abril, responsável por todo o meu percurso educacional e académico, abrindo portas ao conhecimento sem muros nem ameias. Sem ela, também não seria possível chegar aqui.

Um grande bem-haja a todas e a todos que acreditaram... e que continuam a dar razão à minha luta e aos meus valores de ser.

Até já!

palavras-chave

Biomassa florestal, centrais termoeléctricas, combustão, leitos fluidizados borbulhantes, grelha, cinzas de fundo, cinzas volantes, valorização, calagem, reciclagem, nutrientes, solo.

resumo

As políticas públicas em energia evoluíram na última década para o incentivo à promoção e diversificação das fontes de energia renovável, entre as quais a bioenergia produzida a partir da combustão de biomassa florestal residual. Esta prática disseminou e abrangeu diversos territórios e sectores industriais, tais como a pasta e papel, produção de energia térmica e eléctrica, construção e mobiliário, entre outros, que têm vindo a valorizar energeticamente os resíduos provenientes do processamento de madeira de povoamentos de pinheiro-bravo e eucalipto em Portugal. Por conseguinte, uma série de novas centrais termoeléctricas foram edificadas na perspectiva de cumprir as ambiciosas metas de reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis e, também, no contexto de prevenção de incêndios florestais, promovendo melhores práticas de gestão florestal, bem como mitigando as emissões de gases com efeito de estufa. Neste contexto, as indústrias têm vindo a debater-se com a necessidade premente de gerir ambientalmente a produção crescente das cinzas de combustão de biomassa, procurando soluções que promovam a valorização destes resíduos sólidos em detrimento da deposição em aterro, reduzindo desta forma, os custos e outros impactes sobre o ambiente e saúde pública.

Este trabalho de investigação surge neste contexto, procurando demonstrar que a valorização das cinzas provenientes da conversão termoquímica da biomassa, em processos de calagem e reciclagem de nutrientes no solo, é uma alternativa adequada, contribuindo para a sustentabilidade da cadeia de valor de biomassa para a energia, desde a extracção da biomassa dos ecossistemas florestais até à reposição dos nutrientes, que compõem as cinzas, novamente no solo. Como tal, foi concretizado um conjunto de tarefas com vista a identificar e a avaliar o efeito da utilização das cinzas de fundo e volantes recolhidas ao longo de um ano em cinco unidades industriais de combustão (três termoeléctricas dedicadas e duas de co-geração) com potência instalada de 30 a 120 MW_{th}, sendo que quatro correspondem a leitos fluidizados borbulhantes e uma a fornalha de grelha. O estudo sobre a variabilidade das características físico-químicas dos vários tipos de biomassa utilizados como combustível demonstrou que uma quantidade significativa de material do solo se encontrava misturado e/ou agregado à biomassa durante a recolha, transporte e armazenamento, o que contribui para o aumento da quantidade de cinzas descarregadas nos sistemas de conversão de energia. Este aspecto associado ao elevado teor de humidade da biomassa promove uma redução significativa até 50% no poder calorífico inferior do combustível e, conseqüentemente, aumenta a ineficiência do processo de conversão de energia e os custos de operação e de manutenção das tecnologias das centrais.

Este fenómeno permite compreender o baixo teor em nutrientes nas cinzas, sendo que as volantes acumulam preferencialmente maior quantidade de matéria orgânica inqueimada, em especial nas volantes de grelha (10% massa bs), e maior teor em Ca, Mg, K, Na, S, P, Mn e metais pesados (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr e Ni). Como consequência, as cargas de cinza necessárias à calagem e fertilização do solo, para melhor desenvolvimento de culturas, foram estimadas como sendo substancialmente superiores às praticadas em outros países europeus, em resultado do alto teor em Si (20 a 40% bs) e dos respectivos minerais associados nas cinzas, como quartzo, micas, aluminossilicatos e feldspatos.

Ensaio de lixiviação de cinzas endurecidas naturalmente ao longo de 2 anos evidenciaram que o pH, condutividade e a concentração de alguns metais (Cl >> Ca > K >> Na) nos lixiviados produzidos diminuíram, em resultado da hidratação e carbonatação das cinzas por exposição ao ar atmosférico, sendo esse efeito mais pronunciado nas cinzas volantes. Estas condições reproduzem o efeito de períodos prolongados de recolha, transporte e armazenamento da cinza que podem alterar as suas características iniciais. Além disso, este fenómeno é semelhante ao que acontece aquando do espalhamento das cinzas tal e qual no solo e que, na ausência de qualquer estabilização prévia das cinzas (com pH na gama 12 a 13), pode causar efeitos adversos nas plantas e a iluviação de nutrientes do solo dentro de uma semana após a chuva ou rega.

As cinzas volantes, em especial as produzidas durante a combustão de casca de eucalipto misturada com resíduos agrícolas, foram as que exibiram maior potencial na calagem e fertilização do solo. Através da incubação de um arenossolo háplico com cinzas ao longo de 35 dias e em atmosfera controlada, determinaram-se como cargas óptimas de cinzas volantes valores na ordem de 13 a 67 ton/ha, sem risco de salinidade, aumentando para mais do dobro a capacidade de troca catiónica (dominada 74% pelo Ca) do solo. O potencial evidenciado pelas cinzas volantes correlaciona-se com o dobro do poder neutralizante (50% bs CaCO_3) em relação às cinzas de fundo. Assim, as cinzas de fundo poderão ter outras opções de valorização mais adequadas, como por exemplo na incorporação em argamassas, ou então na mistura com volantes, quando possuem elevado teor em metais pesados, com o objectivo de valorização enquanto correctivo do solo.

Os resultados de campo demonstraram que as cinzas devem ser estabilizadas previamente, com vista a reduzir a taxa de lixiviação das bases e nutrientes, permitindo a correcção de acidez do solo e a biodisponibilidade de nutrientes por um período de tempo superior a 6 meses. Por esta razão, a mistura de lamas biológicas (por exemplo, do tratamento biológico de efluentes industriais do sector da pasta e papel) com cinzas, em proporção equivalente, sob a forma de grânulos ou *pellets* mostraram ser uma solução passível de garantir estas condições. A utilização das cinzas no solo não revelou perigo de fitotoxicidade por bioacumulação de metais pesados numa cultura de eucalipto durante 2 anos. Após a aplicação de cargas de cinzas volantes até 7,5 ton/ha, com ou sem lamas e suplemento azotado, a nutrição, crescimento e produtividade da biomassa responderam ao aumento de Ca >> K > Mg > Mn >> Zn, Cu no solo, registando uma redução do efeito ecotóxico de Al e Fe.

Este trabalho fornece um importante contributo para o desenvolvimento de melhores práticas na gestão de cinzas resultantes da combustão de biomassa, sendo de particular interesse para o sector industrial da biomassa para a energia, na medida em que avança com soluções que podem traduzir-se numa redução dos custos de gestão ambiental, promovendo a sustentabilidade desta actividade industrial através da valorização das cinzas no solo donde a biomassa, a capacidade tampão e os nutrientes foram exportados. Trata-se, portanto, de uma mais-valia para a definição e implementação de políticas públicas e de melhores práticas na gestão de cinzas, colmatando a ausência de regulamentação específica em Portugal para este sector.

keywords

Forest biomass, power plants, combustion, bubbling fluidised beds, grate, bottom ashes, fly ashes, valorisation, liming, recycling, nutrients, soil.

abstract

Public policies regarding energy have evolved during the last decade towards the incentive to the promotion and to the diversification of renewable energy sources, among which the bioenergy produced from the combustion of residual forest biomass. This practice has been disseminated and has covered several territories and industrial activities, such as pulp and paper, production of thermal and electrical energy, construction and furniture, among others, that have valorised in energy the wastes produced from processing of wood from the pinus and eucalyptus stands in Portugal. Therefore, a large number of new power plants have been established with the aim of accomplishing the ambitious targets of reducing the dependence from fossil fuels, as well as contributing to the prevention of forest fires, promoting better forest management practices and mitigating the greenhouse emissions. In this sense, industries have been struggling with the need to environmentally manage the increasing of ash production from the biomass combustion, searching for solutions that may promote the valorisation of these solid wastes instead of choosing the landfill option, reducing the costs and other impacts on environment and public health.

This research emerges in this context, aiming at demonstrating that the valorisation of ashes from the biomass thermochemical conversion, in processes of liming and recycling of nutrients to the soil, is an adequate alternative, at the same time contributing for the sustainability of the biomass's value chain to the energy since the biomass extraction from the forest ecosystems till the reposition of nutrients, that compound the ashes, back again to the soil. As such, a group of tasks has been performed in order to identify and to evaluate the effect of the use of bottom and fly ashes sampled over a year in five industry units of combustion (three dedicated power plants and two of co-generation) with installed power of 30 to 120 MW_{th}. Four corresponding to bubbling fluidised beds and one to a grate boiler. The study, about the variability of physical-chemical characteristics of several types of biomasses used as fuel, demonstrated that a significant quantity of soil material was mixed and/or aggregated in the biomass during the collection, transport and storage, which contributed for the increasing of ash quantity discharged in the energy conversion systems. This aspect associated with the high moisture content of the biomass leads to a significant reduction up to 50% in the lower heating value of the fuel and, consequently, increases the inefficiency of the energy conversion process, as well as the operating and maintenance costs of the power plant's technologies.

This phenomenon allows to understand the low content of nutrients in the ashes, being that the fly ones preferably accumulate higher quantity of unburned organic matter, especially in the grate fly ashes (10% mass db), and higher contents of Ca, Mg, K, Na, S, P, Mn and heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr and Ni). As a consequence, the ash loads required for the liming and fertilisation of the soil, for better development of cultures, were estimated as being substantially higher than to the practiced in other European countries, in result of the high Si content (20 to 40% db) and its minerals associated in the ashes, like quartz, mica, aluminosilicates and feldspars.

Leaching tests of self-hardening ashes performed in natural conditions over 2 years showed that the pH, conductivity and some metal concentrations (Cl >> Ca > K >> Na) in the leachates decreased, in result of hydration and carbonation of the ashes by exposure to atmospheric air, being this effect more pronounced in the fly ashes. These conditions reproduce the effect of long periods of collection, transport and storage of ashes may modify their raw characteristics. Furthermore, this phenomenon is similar when the raw-ashes are spread on the soil and, in the absence of any preview stabilisation of the ashes (with pH in the range of 12 to 13), can cause adverse effects in the plants and the nutrient leaching of the soil in a week after raining or irrigation.

The fly ashes, especially the ones produced from the combustion of eucalyptus bark mixed with agriculture wastes, were the type of ashes that possess higher liming and fertilisation potentials to use in the soil. Through incubation of a haplic arenosol with ashes during 35 days and in a controlled atmosphere, were determined the optimal loads of fly ashes in the range of 13 to 67 ton/ha, without risk of salinity, increasing to more than twice of the soil cation exchange capacity (dominated 74% by Ca). The potential evidenced by the fly ashes is correlated to the double of neutralising value (50% db CaCO₃) in comparison to the bottom ashes. Thus, the bottom ashes can have alternative valorisation options more adequate, such as the incorporation in mortars, or in the mixture with fly ashes, when they have high contents of heavy metals, with the aim of valorisation as soil amendment.

The results from the collection of data from the fieldwork show that the ashes must be stabilised beforehand in order to reduce the leaching rate of bases and nutrients, allowing the amendment of soil acidity and the bioavailability of nutrients for more than 6 months. For this reason, the mixture of biological sludge (e.g., from the biological treatment of effluents from the pulp and paper industry) with ashes, at equivalent ratio, in the form of granules or pellets showed to be a solution to ensure these conditions. The use of ashes in the soil revealed no danger in terms of phytotoxicity by heavy metal bioaccumulation in eucalyptus culture over 2 years. After applying fly ash loads up to 7,5 ton/ha, with or without sludges or nitrogen supplement, the nutrition, growing and productivity of biomass answered to the increasing of Ca >> K > Mg > Mn >> Zn, Cu in the soil, registering a reduction of ecotoxic effect of Al and Fe.

This research provides an important contribution to the development of best practices regarding the management of ashes from biomass combustion, which have a particular interest for the industrial sector of "biomass to energy". The thesis presents some solutions that can contribute in an effective way to the reduction of costs in environmental management of the ashes, promoting the sustainability of this industrial activity through ash valorisation in the soil where the biomass, buffering capacity and nutrients were exported. In this sense, the results may constitute an added-value to the definition and implementation of public policies and best practices in the management of ashes, bridging the absence of specific regulations in Portugal regarding this sector.

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xv
Abreviaturas	xix
1. Introdução	1
1.1 Motivação da investigação.....	2
1.2 Objectivos, tarefas e organização da tese.....	6
1.3 Prémios e divulgação da investigação	10
2. Bioenergia – das políticas aos impactes no consumo e qualidade da biomassa	13
2.1 História das políticas públicas em bioenergia na Europa e Portugal	14
2.1.1 Os primeiros Acordos e Programas na promoção das FER e da bioenergia.....	14
2.1.2 Conceitos e definição de metas em bioenergia no início do séc. XXI	17
2.1.3 O Pacote Clima-Energia 20-20-20 e a revisão dos planos em matéria de emissões de GEE	19
2.1.4 A Directiva Renováveis e os planos de Acção Biomassa.....	20
2.1.5 Normalização dos procedimentos de caracterização e classificação das biomassas susceptíveis de valorização energética	22
2.1.6 A construção de novas centrais termoeléctricas e os incentivos fiscais à promoção da biomassa para a energia.....	23
2.1.7 A adaptação das estratégias nacionais para as florestas na segurança do abastecimento das centrais termoeléctricas.....	25
2.1.8 A inclusão da biomassa nos planos nacionais de eficiência energética.....	27
2.1.9 A revisão das políticas nacionais direccionadas à promoção da biomassa para a energia.....	29
2.1.10 Novas metas europeias para 2030 e 2050 na transição para uma economia hipocarbónica.....	30
2.2 Impacto das políticas em bioenergia na produção, consumo, ambiente e macroeconomia Portuguesa e Europeia	33
2.2.1 O consumo de energia primária e a sua estrutura em Portugal.....	34

2.2.2	O impacto da produção de electricidade e do consumo final nas metas nacionais e internacionais	36
2.2.3	As emissões de GEE e o impacto socioeconómico em Portugal e na Europa	40
2.3	Centrais termoeléctricas a biomassa florestal residual	42
2.3.1	O concurso público das quinze novas centrais dedicadas	42
2.3.2	O contributo das centrais termoeléctricas a biomassa na evolução da potência instalada e na produção de energia eléctrica nacional.....	44
2.3.3	Panorama actual das centrais termoeléctricas a biomassa florestal residual.....	46
2.4	Quantidade e qualidade da biomassa florestal residual	51
2.4.1	Produtividade e biogeografia dos recursos florestais em Portugal	51
2.4.2	Identificação e classificação dos factores que influenciam as características físico-químicas da biomassa.....	53
2.4.3	Efeito da composição fibrosa da biomassa nas características do combustível.....	56
2.4.4	Composição elementar e próxima da biomassa	59
2.4.5	Impacto da humidade na massa volúmica e poder calorífico da biomassa	64
2.4.6	Composição elementar das cinzas de biomassa produzidas a 550 °C	67
2.4.7	Contributo dos inertes exógenos na contaminação da biomassa	70
2.4.8	Poder calorífico da biomassa	72
2.4.9	O risco de perda de qualidade da biomassa em pilhas de armazenamento	75
2.5	Potencialidades e riscos na valorização da biomassa para a energia	76
2.5.1	Breve reflexão sobre o futuro do potencial de biomassa para a energia	80
3.	Gestão das cinzas de biomassa – da produção e características ao efeito no solo e biota.....	85
3.1	Tecnologias de conversão termoquímica e o impacto nos sistemas de combustão e ambiente	86
3.2	Propriedades físico-químicas das cinzas de combustão de biomassa.....	90
3.2.1	Origem e diferenciação das cinzas de fundo e volantes.....	90
3.2.2	Propriedades físicas e alcalinas das cinzas.....	92
3.2.3	Matéria inqueimada e termogravimetria das cinzas	95

3.2.4	Potencial da composição elementar das cinzas na reciclagem para o solo	96
3.2.5	Composição mineralógica das cinzas	99
3.2.6	O risco de contaminação do solo com metais pesados das cinzas	102
3.2.7	A lixiviação das cinzas e o risco de contaminação dos recursos hídricos e solo.....	104
3.3	Gestão ambiental das cinzas	107
3.3.1	Quantidade de cinzas produzidas em unidades de combustão a biomassa.....	107
3.3.2	A cinza como resíduo sólido: diferentes opções de valorização material e a deposição em aterro	108
3.3.3	Restrições regulamentares na valorização das cinzas no solo.....	113
3.4	Estabilização das cinzas e métodos de aplicação no solo	118
3.5	Impactes ambientais da valorização das cinzas no solo.....	122
4.	Metodologia de investigação – do campo ao laboratório	133
4.1	Metodologia de campo.....	135
4.1.1	Monitorização das biomassas e cinzas nas centrais termoeléctricas.....	136
4.1.1.1	Caracterização das cinco centrais termoeléctricas: localização, layout e condições operatórias.....	136
4.1.1.2	Método de amostragem para as biomassas.....	141
4.1.1.3	Método de amostragem para as cinzas.....	145
4.1.2	Preparação, plantação e monitorização dos ensaios com cinzas na calagem e fertilização de uma área inculta.....	149
4.1.2.1	Localização da área de estudo	149
4.1.2.2	Caracterização do perfil, textura e composição química do solo da área de estudo	150
4.1.2.3	Preparação e divisão do terreno em parcelas	156
4.1.2.4	Plantação e manutenção da cultura florestal.....	159
4.1.2.5	Aplicação das cinzas e fertilizantes nas parcelas plantadas.....	163
4.1.2.6	Método de amostragem e monitorização do solo de campo.....	177
4.1.2.7	Método de amostragem e monitorização dos eucaliptos	180
4.2	Metodologia laboratorial	182

4.2.1	Análise físico-química das amostras de biomassa	183
4.2.1.1	Massa volúmica a granel	184
4.2.1.2	Preparação das amostras de biomassa.....	186
4.2.1.3	Teor de humidade da biomassa e dos finos + inertes	188
4.2.1.4	Teor de cinza a 550 °C	190
4.2.1.5	Teores de matéria volátil e carbono fixo	191
4.2.1.6	Teores de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre.....	193
4.2.1.7	Teores de finos, inertes e sua distribuição granulométrica.....	194
4.2.1.8	Poderes caloríficos superior e inferior	197
4.2.2	Análise físico-química das amostras de cinza	201
4.2.2.1	Preparação das amostras de cinza.....	203
4.2.2.2	pH, condutividade e teor de humidade.....	203
4.2.2.3	LOI e composição elementar maioritária e minoritária.....	204
4.2.2.4	Teor de inqueimados a 550 °C	206
4.2.2.5	Composição mineralógica e análise termogravimétrica	207
4.2.2.6	Análise granulométrica em massa e volume	208
4.2.2.7	Massa volúmica a granel e verdadeira.....	210
4.2.2.8	Poder neutralizante ácido	212
4.2.3	Ensaio de lixiviação das cinzas estabilizadas	214
4.2.4	Análise físico-química das amostras de lixiviado.....	220
4.2.5	Análise físico-química dos espécimes de eucalipto.....	223
4.2.5.1	Esquartejamento e preservação dos espécimes	224
4.2.5.2	Dendrometria de crescimento e produtividade dos eucaliptos	224
4.2.5.3	Análise nutricional da folhagem dos eucaliptos	226
4.2.6	Ensaio de incubação do arenossolo háplico com cinzas.....	228
4.2.7	Análise físico-química das amostras de solo.....	238
4.2.7.1	Preparação das amostras de solo e determinação do teor de humidade	240
4.2.7.2	pH e condutividade	241

4.2.7.3 Capacidade de troca catiónica efectiva	242
4.2.7.4 Nutrientes biodisponíveis.....	245
4.3 Metodologia estatística aplicada no tratamento de dados.....	248
5. Biomassas – da variabilidade das características ao impacto na produção e qualidade da cinza.....	251
5.1 Variabilidade da composição próxima e massa volúmica das biomassas ao longo de um ano	252
5.2 Composição elementar orgânica e inorgânica das biomassas	267
5.3 Caracterização dos inertes e finos das biomassas.....	280
5.4 Efeito das características da biomassa no poder calorífico do combustível.....	294
5.5 Contributo das cinzas de biomassa e dos inertes na produção de cinzas de fundo e volantes nas termoeléctricas portuguesas.....	308
6. Cinzas – da variabilidade das características ao seu potencial na valorização agro-florestal.....	319
6.1 Distribuição granulométrica e massa volúmica das cinzas	320
6.2 Humidade, inqueimados e comportamento termogravimétrico das cinzas.....	336
6.3 Composição elementar das cinzas.....	350
6.4 Mineralogia das cinzas.....	368
6.5 Efeito do endurecimento natural das cinzas nas características do lixiviado	380
6.6 Estudo das propriedades alcalinizantes das cinzas.....	397
7. Reciclagem das cinzas no solo – efeito na calagem, fertilização e crescimento de eucaliptos	405
7.1 Regulamentação na gestão das cinzas: análise de conformidade	406
7.2 Efeito das cinzas na calagem e salinidade do solo.....	417
7.3 Efeito das cinzas na capacidade de troca e na biodisponibilidade de nutrientes no solo	441
7.4 Efeito das cinzas no crescimento, produtividade e nutrição dos eucaliptos.....	463
7.5 Linhas orientadoras para a reciclagem de cinzas no solo	483
8. Conclusões.....	491

Referências bibliográficas	501
Anexos	519
A. Calibração e controlo da qualidade analítica	521
A.1 Determinação dos elementos solúveis dos lixiviados das cinzas.....	521
A.2 Determinação dos nutrientes foliares.....	524
A.3 Determinação dos elementos trocáveis do solo incubado.....	526
A.4 Determinação dos elementos biodisponíveis do solo incubado.....	528
A.5 Determinação dos elementos biodisponíveis do solo de campo.....	530
B. Resultados estatísticos do Capítulo 5	533
B.1 Análise próxima e massa volúmica das biomassas.....	533
B.2 Análise elementar das biomassas.....	543
B.3 Características dos inertes e finos das biomassas.....	544
B.4 Poder calorífico inferior e superior das biomassas.....	550
C. Resultados estatísticos do Capítulo 6	559
C.1 Granulometria e massa volúmica das cinzas.....	559
C.2 Teor de inqueimados e LOI das cinzas.....	561
C.3 Elementos totais das cinzas.....	563
C.4 Elementos solúveis das cinzas.....	574
C.5 Alcalinidade das cinzas.....	582
D. Resultados estatísticos do Capítulo 7	585
D.1 pH e condutividade do solo incubado e de campo.....	585
D.2 Capacidade de troca catiónica e nutrientes biodisponíveis do solo incubado e de campo.....	593
D.3 Crescimento dos eucaliptos.....	598

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Ciclo de vida da biomassa para a energia, com vista à valorização das cinzas de combustão na calagem e reciclagem de nutrientes no solo.....	8
Figura 2.1 – Evolução dos consumos líquidos de energia primária, em Mtep, de 2000 a 2013 e as respectivas quotas de 2013, em %, em Portugal.	34
Figura 2.2 – Estrutura do consumo líquido de energia primária, em Mtep, de 2013 em Portugal.....	35
Figura 2.3 – Peso dos recursos fósseis e renováveis na produção de electricidade em Portugal Continental em 2013.....	37
Figura 2.4 – Evolução do consumo final de energia, em Mtep, de 2000 a 2013 e as respectivas quotas de 2013, em %, em Portugal.	38
Figura 2.5 – Distribuição geográfica das 15 centrais termoeléctricas dedicadas a biomassa projectadas, e de outras existentes até 2006, em Portugal Continental.	43
Figura 2.6 – Evolução da potência eléctrica instalada das centrais termoeléctricas a biomassa em Portugal desde 1990 até 2014.	45
Figura 2.7 – Evolução da produção da energia eléctrica, por co-geração e dedicada, nas centrais termoeléctricas a biomassa florestal em Portugal desde 2000 até 2014.....	45
Figura 2.8 – Biogeografia das principais espécies florestais em Portugal Continental.....	52
Figura 3.1 – Tipologias de fornalhas tipicamente utilizadas na combustão de biomassa em centrais termoeléctricas.....	87
Figura 3.2 – Mecanismos envolvidos na formação das cinzas de fundo e volantes.....	92
Figura 3.3 – Operações de valorização das cinzas de fundo e volantes produzidas numa central LFB de combustão de biomassa em Portugal.	111
Figura 3.4 – Fluxo de materiais na cadeia de valor da biomassa para a energia, numa perspectiva de gestão ambiental sustentável por reciclagem de cinzas no solo.....	112
Figura 3.5 – Impactes da reciclagem de cinzas no solo para horizontes de 10 e 50 anos.....	127
Figura 4.1 – Esquema das centrais termoeléctricas I e II equipadas com leito fluidizado borbulhante.	139
Figura 4.2 – Localização geográfica da área de estudo em Vilamar, Cantanhede.	150
Figura 4.3 – Perfil do arenossolo háplico da área de estudo.....	152
Figura 4.4 – Limpeza e desbaste inicial do terreno.....	157

Figura 4.5 – Mobilização, nivelamento e parcelamento inicial do terreno, após limpeza e desbaste.....	158
Figura 4.6 – Dimensionamento e parcelamento do terreno para os ensaios de campo.....	159
Figura 4.7 – Esquema de plantação do eucalipto clonal em cada parcela de estudo.	160
Figura 4.8 – Procedimentos na plantação do eucalipto clonal na área de estudo.	161
Figura 4.9 – Esquema de distribuição espacial das diferentes parcelas tratadas na área de estudo.....	163
Figura 4.10 – Procedimento de aplicação da cinza volante na parcela Q3 e preparação da mistura da lama mista com cinza volante.	176
Figura 4.11 – Técnica de amostragem de solo implementada nos ensaios de campo.....	179
Figura 4.12 – Método de colheita dos eucaliptos nas parcelas de campo.....	180
Figura 4.13 – Determinação da massa volúmica a granel da biomassa.....	185
Figura 4.14 – Metodologia para a determinação do teor de inertes e de outros parâmetros físico-químicos nas amostras de biomassa.....	187
Figura 4.15 – Processos de trituração, moagem e crivagem das amostras de biomassa.....	188
Figura 4.16 – Cinzas e resíduos carbonosos produzidos respectivamente na combustão completa e incompleta das amostras de biomassa.....	192
Figura 4.17 – Amostras de finos+inertes antes e depois da combustão a 550 °C.....	195
Figura 4.18 – Ensaio experimental de determinação da massa volúmica verdadeira das cinzas.	211
Figura 4.19 – Esquema dos ensaios de lixiviação das cinzas estabilizadas.....	217
Figura 4.20 – Procedimento de medição das variáveis dendrométricas de crescimento e produtividade dos espécimes de eucalipto.....	225
Figura 4.21 – Preparação dos vasos de incubação e aplicação das doses-teste de cinzas.	233
Figura 4.22 – Acondicionamento e organização de uma pilha com vasos de incubação.	234
Figura 4.23 – Determinação da capacidade de campo do solo para os ensaios de incubação.	235
Figura 5.1 – Comportamento dos teores de humidade, na base tal e qual, e de cinza, na base seca, das biomassas das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano.....	253
Figura 5.2 – Comportamento da massa volúmica a granel da biomassa, nas bases tal e qual e seca, das centrais termoeléctricas I e III ao longo de um ano.	256

Figura 5.3 – Teores médios anuais de humidade e matéria inorgânica, da biomassa tal e qual e seca respectivamente, e da massa volúmica a granel, nas bases de biomassa tal e qual e seca, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	258
Figura 5.4 – Teores médios anuais de cinza, matéria volátil e carbono fixo da biomassa seca das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	262
Figura 5.5 – Imagens das biomassas tal e qual que alimentaram as centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	265
Figura 5.6 – Teores médios anuais de carbono, oxigénio, hidrogénio, azoto e enxofre da biomassa seca das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	269
Figura 5.7 – Teores médios anuais dos elementos maioritários da biomassa externa seca das centrais termoeléctricas I e II.....	272
Figura 5.8 – Teores médios anuais dos elementos minoritários da biomassa externa seca das centrais termoeléctricas I e II.....	274
Figura 5.9 – Comportamento do teor de inertes das biomassas, nas bases tal e qual e seca, das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano.....	281
Figura 5.10 – Teores médios anuais de inertes, nas bases tal e qual, seca ao ar e seca, de cinza e de matéria inorgânica total da biomassa seca das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	283
Figura 5.11 – Teores médios anuais de inertes e finos, na base seca, da humidade dos finos e da biomassa na base tal e qual das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	287
Figura 5.12 – Distribuição granulométrica dos inertes das biomassas secas das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	290
Figura 5.13 – Imagens dos inertes finos e grosseiros das biomassas consumidas nas centrais termoeléctricas portuguesas.....	292
Figura 5.14 – Comportamento do poder calorífico inferior, a pressão constante e nas bases seca e tal e qual, das biomassas das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano.....	295
Figura 5.15 – Comportamento do poder calorífico inferior, a pressão constante e nas bases seca sem cinzas e seca sem cinzas e sem inertes, das biomassas das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano.....	298
Figura 5.16 – Teores médios anuais do poder calorífico, superior a volume constante e inferior a pressão constante, para todas as bases de biomassa das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	300
Figura 5.17 – Efeito dos teores de humidade e de matéria inorgânica no poder calorífico inferior, a pressão constante, das biomassas externa e interna.....	304

Figura 5.18 – Impacto do teor de humidade e de matéria inorgânica no valor acrescentado das biomassas externas que abastecem as centrais termoeléctricas portuguesas.....	307
Figura 5.19 – Caudais médios mensais de biomassa seca e de matéria inorgânica que abasteceram as centrais termoeléctricas II e IV ao longo de 2013.....	308
Figura 5.20 – Efeito dos teores de humidade e de matéria inorgânica nos caudais médios mensais de biomassa, externa e interna, e de matéria inorgânica que alimentaram as centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	310
Figura 5.21 – Caudais médios mensais de cinzas de fundo e volantes produzidas nas centrais termoeléctricas II e IV ao longo de 2013.	312
Figura 5.22 – Balanço mássico ao fluxo mensal de materiais que são consumidos e emitidos nas centrais termoeléctricas dedicadas e de co-geração em Portugal.	314
Figura 5.23 – Impacto financeiro da deposição das cinzas de fundo e volantes em aterro, para as centrais termoeléctricas portuguesas I, II, III, IV e V em 2015 e 2020.	317
Figura 6.1 – Distribuição granulométrica acumulada inferior, em massa, do diâmetro das partículas de cinzas de fundo das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.	321
Figura 6.2 – Distribuição granulométrica acumulada inferior, em massa, do diâmetro das partículas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	321
Figura 6.3 – Imagens das cinzas de fundo, com tamanho tal e qual, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	326
Figura 6.4 – Imagens das cinzas volantes, com tamanho tal e qual, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	327
Figura 6.5 – Distribuição granulométrica acumulada inferior, em volume, do diâmetro das partículas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	328
Figura 6.6 – Massa volúmica a granel média anual das cinzas de fundo, com tamanho tal e qual, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	330
Figura 6.7 – Massa volúmica a granel média anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	330
Figura 6.8 – Massa volúmica verdadeira média das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.	334
Figura 6.9 – Comportamento termogravimétrico das cinzas de fundo, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I e III.....	337

Figura 6.10 – Comportamento termogravimétrico das cinzas volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.....	338
Figura 6.11 – Teor médio anual de inqueimados e de LOI das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.	344
Figura 6.12 – Teor médio de inqueimados e do LOI das cinzas volantes com $d < 2$ mm e o teor de inqueimados das cinzas volantes com $d \geq 2$ mm, para a central termoelétrica V ao longo de um ano.....	348
Figura 6.13 – Composição elementar maioritária, média anual, das cinzas de fundo com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III e IV, e com $d < 4,75$ mm da central V.....	351
Figura 6.14 – Composição elementar maioritária, média anual, das cinzas volantes com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.	351
Figura 6.15 – Composição elementar minoritária, média anual, das cinzas de fundo com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III e IV, e com $d < 4,75$ mm da central V.....	359
Figura 6.16 – Composição elementar minoritária, média anual, das cinzas volantes com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.	359
Figura 6.17 – Classificação das cinzas de fundo e volantes das termoelétricas portuguesas, com base na sua composição química e de acordo com o diagrama de Vassilev.	365
Figura 6.18 – Composição mineralógica das cinzas de fundo, com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas de leito fluidizado (I) e areia do leito e com $d < 4,75$ mm da central de grelha (V).....	370
Figura 6.19 – Composição mineralógica das cinzas volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas de leito fluidizado (I) e de grelha (V).....	371
Figura 6.20 – Composição mineralógica semi-quantitativa por DRX, em % massa bs, das cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) das centrais termoelétricas de leito fluidizado (I) e de grelha (V).	379
Figura 6.21 – Composição solúvel das cinzas de fundo endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas de LFB I, II, III e IV e com $d < 4,75$ mm para a central de grelha V.	384
Figura 6.22 – Composição solúvel das cinzas volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.....	384
Figura 6.23 – Percentagens de redução de Cl, K, Ca, Na, Al, Mg e Fe nas cinzas de fundo e volantes das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V, endurecidas ao fim de 2 anos, por lixiviação.....	387

Figura 6.24 – Aspecto da cinza de fundo da central I, antes e após o endurecimento natural ao longo de 2 anos.....	390
Figura 6.25 – Condutividade média das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V...	393
Figura 6.26 – pH médio das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	393
Figura 6.27 – Condutividade média anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoeléctricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.....	399
Figura 6.28 – pH médio anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoeléctricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.....	399
Figura 6.29 – Poder neutralizante médio das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoeléctricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.....	401
Figura 7.1 – Evolução do pH do solo incubado ao longo de 35 dias, para diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo de referência CaO.....	419
Figura 7.2 – Evolução da condutividade do solo incubado ao longo de 35 dias, para diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo de referência CaO.....	422
Figura 7.3 – Evolução do pH das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.....	426
Figura 7.4 – Evolução da condutividade das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.....	426
Figura 7.5 – Imagem do alagamento do solo no decurso dos ensaios de campo.	430
Figura 7.6 – Evolução da humidade das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.....	430
Figura 7.7 – Grânulos de lamas celulósicas com cinza volante incorporada, após 120 dias de aplicação na parcela de campo L4.	433
Figura 7.8 – Concentração dos catiões de troca no solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.	443
Figura 7.9 – Capacidade de troca catiónica efectiva (CTC_e) do solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.....	443

Figura 7.10 – Concentração dos nutrientes biodisponíveis no solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.	451
Figura 7.11 – Concentração dos nutrientes biodisponíveis nas diferentes parcelas de campo ao fim de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.	451
Figura 7.12 – Altura, DAP e diâmetro basal dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.	464
Figura 7.13 – Produtividade em tronco, ramos e folhas dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.	464
Figura 7.14 – Estrutura das pontas, em número, diâmetro da base e comprimento, dos espécimes de eucalipto representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.	471
Figura 7.15 – Nutrientes foliares dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.	473
Figura 7.16 – Folhas e ápices de pontas de eucaliptos com patologia de <i>Mycosphaerella Leaf Disease</i> identificada nas parcelas de campo.	479
Figura 7.17 – Imagem da área de campo ao fim de 2 anos de crescimento dos eucaliptos. ...	479

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Cronograma das tarefas de investigação com respectivos objectivos específicos.	7
Tabela 2.1 – Quadro-resumo das metas estipuladas para as FER até 2020 e 2030 na UE.	31
Tabela 2.2 – Quotas de FER e de bioenergia em 2013 para as diferentes categorias em Portugal, e as respectivas metas para 2020 definidas pela Directiva Renováveis.	39
Tabela 2.3 – Distribuição e capacidade nominal das centrais termoeléctricas dedicadas, em funcionamento ou em projecto, em Portugal.	47
Tabela 2.4 – Distribuição e capacidade nominal das centrais termoeléctricas de co-geração e cimenteiras a biomassa, em funcionamento em Portugal.	49
Tabela 2.5 – Classificação da biomassa quanto à origem, fonte e propriedades físico-químicas.	56
Tabela 2.6 – Composição elementar de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola. .	60
Tabela 2.7 – Composição próxima de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.	62
Tabela 2.8 – Composição elementar maioritária de cinzas, em mg/kg bs, de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.	68
Tabela 2.9 – Composição elementar minoritária de cinzas, em mg/kg bs, de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.	69
Tabela 2.10 – Potencialidades na valorização da biomassa florestal residual para a energia.	77
Tabela 2.11 – Riscos associados à valorização da biomassa florestal residual para a energia.	78
Tabela 2.12 – Potencial mundial de biomassa para a produção de energia eléctrica e térmica até 2050 e os respectivos custos associados.	82
Tabela 3.1 – Valores-limite máximos de lixiviação do Decreto-Lei n.º 183/2009, em mg/kg bs e à razão de L/S 10 (L/kg), para a admissão de cinzas em aterros em Portugal.	106
Tabela 3.2 – Valores-limite máximo de aplicação de metais pesados nos solos florestais e agrícolas, em mg/kg bs, em vários países europeus.	115
Tabela 3.3 – Valores-limite mínimo de aplicação de nutrientes nos solos florestais e agrícolas, em g/kg bs, na Finlândia e Suécia.	115

Tabela 3.4 – Doses máximas de cinza a aplicar nos solos florestais e agrícolas, em ton bs/ha, em vários países europeus.	116
Tabela 3.5 – Doses máximas de cinza a aplicar no solo florestal, em ton bs/ha, segundo as gamas de condutividade eléctrica das cinzas.	117
Tabela 4.1 – Definição das bases mássicas utilizadas no trabalho de investigação.	134
Tabela 4.2 – Principais características das cinco centrais termoeléctricas estudadas.	137
Tabela 4.3 – Temperatura média mensal de combustão, concentração média mensal de O ₂ e CO ₂ e temperatura média mensal dos gases de exaustão das cinco termoeléctricas.	140
Tabela 4.4 – Natureza das biomassas florestais residuais recolhidas nas cinco termoeléctricas e a codificação das respectivas amostras.	142
Tabela 4.5 – Campanha de amostragem das biomassas, com as respectivas quantidades, para as cinco centrais termoeléctricas em 2011.	144
Tabela 4.6 – Natureza das cinzas recolhidas nas cinco termoeléctricas e a codificação das respectivas amostras.	146
Tabela 4.7 – Campanha de amostragem de cinzas, com as respectivas quantidades, para as cinco centrais termoeléctricas em 2011.	148
Tabela 4.8 – Descrição do perfil médio do solo da área de estudo.	151
Tabela 4.9 – Propriedades físico-químicas do arenossolo háplico da área de estudo.	153
Tabela 4.10 – Capacidade de troca catiónica do arenossolo háplico da área de estudo.	154
Tabela 4.11 – Ensaio de adubagem e calagem química nas parcelas das fileiras C e F.	165
Tabela 4.12 – Ensaio de reciclagem de cinzas, em doses simples e quádrupla, nas parcelas das fileiras S e Q.	168
Tabela 4.13 – Ensaio de reciclagem de cinzas com suplemento azotado e mistura com lamas nas parcelas das fileiras N e L, respectivamente.	171
Tabela 4.14 – Propriedades físico-químicas das lamas celulósicas primárias, secundárias e mistas.	174
Tabela 4.15 – Campanha de amostragem de solo por parcela, com as respectivas quantidades, nos ensaios de campo em 2012.	178
Tabela 4.16 – Campanha de amostragem de espécimes de eucalipto, com as respectivas quantidades, nos ensaios de campo em 2014.	181

Tabela 4.17 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de biomassa recolhidas nas 5 centrais termoelétricas ao longo de um ano.....	184
Tabela 4.18 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de cinza recolhidas nas 5 centrais termoelétricas ao longo de um ano.	202
Tabela 4.19 – Factores de conversão mássica entre a concentração dos elementos químicos na forma de óxido e elementar.	206
Tabela 4.20 – Classes granulométricas aplicadas para as amostras de inertes, cinzas e solo.	209
Tabela 4.21 – Padronização de NaOH e HCl para a determinação do poder neutralizante das cinzas.....	213
Tabela 4.22 – Quantidade de amostras de cinza estabilizadas e organização dos ensaios de lixiviação.....	217
Tabela 4.23 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de lixiviado provenientes dos ensaios de lixiviação com cinzas estabilizadas.....	220
Tabela 4.24 – Parâmetros físico-químicos monitorizados nos espécimes de eucalipto provenientes dos ensaios de campo.	223
Tabela 4.25 – Doses-teste de cinzas e óxido de cálcio aplicadas nos vasos de incubação.....	231
Tabela 4.26 – Planeamento dos ensaios de incubação.....	232
Tabela 4.27 – Campanha de amostragem do solo e respectivos parâmetros avaliados durante os ensaios de incubação em 2013.	237
Tabela 4.28 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação e campo.	239
Tabela 4.29 – Preparação de padrões e leitura dos eluatos no espectrofotómetro de chama-emissão.	243
Tabela 4.30 – Análise estatística aplicada aos dados experimentais de campo e laboratório.	249
Tabela 5.1 – Índices de risco de ocorrência de depósitos e aglomeração do leito na combustão de biomassa externa das centrais termoelétricas I e II.	278
Tabela 6.1 – Teor médio anual de humidade das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (4,75 mm – CF_V), das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.	340
Tabela 6.2 – Fases cristalinas identificadas nos difractogramas das cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) das centrais termoelétricas de leito fluidizado e de grelha.	372

Tabela 6.3 – Teor médio de humidade das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (4,75 mm – CF_V), das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.....	392
Tabela 7.1 – Doses óptimas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de material de referência CaO a serem aplicadas por hectare de arenossolo háplico.....	420
Tabela 7.2 – Doses de metais pesados das cinzas volantes aplicadas no arenossolo, em kg/ha, anualmente.....	438
Tabela 7.3 – Grau de saturação das bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e Al^{3+} no complexo de troca catiónica do arenossolo corrigido com doses óptimas de CaO e cinzas volantes das centrais I, III e V.....	445
Tabela 7.4 – Linhas orientadoras antes da reciclagem de cinzas no solo.....	486
Tabela 7.5 – Linhas orientadoras durante a reciclagem de cinzas no solo.....	488
Tabela 7.6 – Linhas orientadoras após a reciclagem de cinzas no solo.....	489

Abreviaturas

ATG-ATD	– Análise Termogravimétrica-Análise Termodiferencial
BE	– Biomassa Externa
BI	– Biomassa Interna
bs	– Base Seca
btq	– Base Tal e Qual (húmida)
CEN/TS	– Comité Européen de Normalisation/Technical Specification
CF	– Cinzas de Fundo
COV	– Compostos Orgânicos Voláteis
CTC	– Capacidade de Troca Catiónica
CV	– Cinzas Volantes
CVP	– Coeficiente de Variação de Pearson
DAP	– Diâmetro à Altura do Peito
DGEG	– Direcção-Geral de Energia e Geologia
DRX	– Difracção de Raios X
ENE	– Estratégia Nacional para a Energia
ENF	– Estratégia Nacional para as Florestas
FER	– Fontes de Energia Renovável
FRX	– Fluorescência de Raios X
GEE	– Gases com Efeito de Estufa
HAP	– Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
ISO	– Internacional Organization for Standardization
LER	– Lista Europeia de Resíduos
LFB	– Leito Fluidizado Borbulhante
LNEG	– Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LOI	– Loss On Ignition
PCI	– Poder Calorífico Inferior
PCS	– Poder Calorífico Superior
PNAC	– Programa Nacional para as Alterações Climáticas
PNAEE	– Plano Nacional de Acção para a Eficiência Energética
PNAER	– Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis
PNALE	– Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão
PROF	– Planos Regionais de Ordenamento Florestal
RCM	– Resolução do Conselho de Ministros
RSU	– Resíduos Sólidos Urbanos
UE	– União Europeia

Introdução



1.1 Motivação da investigação

Mundialmente, o sector da energia tem sofrido pressões crescentes no sentido de cumprir as políticas (acordos, tratados, protocolos, planos estratégicos, etc) internacionais e nacionais na promoção de alternativas em energia, reduzindo a dependência da economia em relação aos combustíveis fósseis. Por conseguinte, as políticas baseadas em fontes de energia renovável (FER) têm vindo a ganhar um novo espaço, mediático e de investimento, sobretudo em países com escassos recursos fósseis. Dentro do leque de recursos renováveis encontra-se a biomassa para a produção de calor e electricidade através de centrais termoeléctricas, à escala industrial numa perspectiva *district heating* [1-68, 85, 86, 112].

O Estado Português estabeleceu as FER como prioridade na política energética nacional, entre as quais se destaca a biomassa. Neste contexto, Portugal lançou a meta de atingir uma capacidade instalada de 250 MW_e até finais de 2013, tendo aberto para o efeito um concurso para a construção de 15 novas centrais termoeléctricas dedicadas, a operarem a biomassa florestal residual, e a ampliação de outras já existentes [20, 29-31, 65, 66]. Embora esta medida não tenha sido cumprida até ao momento [38, 65-67], a importância deste sector de actividade em Portugal é descrita como [29]:

«A biomassa apresenta uma elevada importância para o País pela sua transversalidade à gestão florestal, produzindo energia e calor neutros no que respeita às emissões de CO₂. O recurso à biomassa permite promover uma gestão profissional das florestas nacionais, contribuindo para a redução dos riscos associados, nomeadamente incêndios, bem como para a sua sustentabilidade. A biomassa tem ainda um grande impacto social relevante na criação de emprego estável, directo e indirecto, em zonas menos desenvolvidas, contribuindo assim para a fixação de população.»

Em Portugal, diversos sectores industriais, como pasta e papel, mobiliário e cortiça, são grandes consumidores de biomassa. Algumas destas indústrias já utilizavam os resíduos de biomassa produzidos, via processamento da matéria-prima e/ou por operações de manutenção florestal, para a produção de energia, tendo nas últimas décadas vindo a intensificar estas práticas [29-31, 34, 38, 53, 60, 63-68, 111, 112]. Assim, a produção de cinzas e a sua gestão ambiental é matéria resultante destas políticas públicas de incentivo à produção de calor e electricidade, prevendo-se um aumento substancial na quantidade de cinzas de biomassa geradas. Desta forma, o ciclo de vida da biomassa florestal, desde a sua exploração até à combustão em unidades termoeléctricas, deve garantir a sustentabilidade das diversas operações envolvidas, incluindo a valorização do resíduo cinza [34, 36, 37, 60, 63-66, 68, 80, 85, 86, 99-101, 112, 121, 122].

Os principais métodos utilizados na conversão energética da biomassa consistem em processos termoquímicos como a pirólise, combustão e gasificação. No entanto, a combustão

da biomassa é o processo mais amplamente utilizado, sendo a tecnologia de leito fluidizado borbulhante (LFB) reconhecida como a mais apropriada e promissora, atendendo às vantagens inerentes às baixas temperaturas, condições operatórias isotérmicas e à flexibilidade do combustível. Contudo, problemas operacionais/tecnológicos e os impactos ambientais ameaçam a sustentabilidade da conversão termoquímica da biomassa para a energia, nomeadamente a necessidade de gestão das cinzas de fundo e volantes produzidas e as emissões de poluentes atmosféricos perigosos para a saúde pública e ambiente [71, 75, 85, 86, 117-119, 124, 125, 134, 135, 137-139]. Algumas questões relevantes são equacionadas no que concerne à qualidade da biomassa-combustível, à quantidade de cinzas produzidas e às suas características, havendo necessidade de maior investigação e desenvolvimento de novas operações de valorização das cinzas [8, 71, 76-103, 106, 110, 112, 117-121, 124, 131, 132, 134, 137].

Em Portugal existe um conjunto importante de centrais dedicadas e em co-geração a biomassa, que utilizam tecnologia de LFB à potência de 30 a 120 MW_{th}, donde a maior parte se concentra nas regiões Norte e Centro, sendo estas as zonas de maior densidade de povoamentos de *Pinus pinaster* e *Eucalyptus globulus* [29, 34, 38, 64-68, 111, 112]. Assim, ambas as regiões portuguesas são as mais promissoras na exploração e valorização da biomassa florestal residual para a produção de energia, porém a biomassa fornecida às centrais por operadores florestais não tem um controlo de qualidade adequado, em resultado das práticas erróneas durante a recolha, armazenamento e transporte da biomassa. Por outro lado, ocorrerá uma maior concentração de cinzas nestas regiões, o qual se traduz numa maior necessidade em investigar alternativas sustentáveis na gestão destes resíduos em detrimento da tradicional opção por deposição em aterro.

As características/qualidade das cinzas de biomassa dependem de variadíssimos factores, por essa razão, antes de qualquer tratamento e valorização no solo, estas devem ser caracterizadas físico-quimicamente para prevenir possíveis impactos negativos no ambiente e saúde pública. Alguns destes factores relacionam-se com o tipo de biomassa (matos, madeira, casca, etc) e a respectiva espécie (eucalipto, pinheiro, etc), tipo de tecnologia da fornalha (LFB ou grelha), processo termoquímico utilizado (combustão ou gasificação), condições operatórias (temperatura de combustão, estequiometria, ar por estágios, etc), tipo de solo onde a biomassa se desenvolveu, condições edafoclimáticas, métodos de recolha, armazenamento e transporte das cinzas, tipo de tecnologia de despoeiramento (filtro de mangas, electrofiltro, etc) e a ocorrência ou não de co-combustão com outros tipos de resíduos (lamas, RSU, etc). Como consequência, torna-se difícil extrapolar generalizações relativamente às propriedades das cinzas [8, 85, 86, 113, 117-119, 121-143].

A cinza é um material de matriz inorgânica com baixo teor em inqueimados, resultantes da ineficiência da combustão de biomassa. As cinzas, com maior concentração nas cinzas

volantes do que nas de fundo, são caracterizadas por conter macronutrientes que incluem o K, Ca, Mg e P, micronutrientes como Fe, Mn, Zn, Cu, B e Mo e, por fim, elementos ecotóxicos, tais como o As, Hg, Cd, Pb, Cr, Ni, HAP, dioxinas e furanos, etc [78, 85, 118, 121-130, 134-145, 148, 172-174]. Estes elementos estão associados a fases cristalinas como silicatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, apatites, aluminossilicatos, sulfatos, cloretos, nitratos, vidro e material amorfo, alterando as propriedades lixiviantes da composição elementar das cinzas [76, 77, 113, 120, 131, 133]. Contudo, o S e o Cl podem surgir nas cinzas sob a forma de sulfatos e cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, sendo estes os principais elementos responsáveis por fenómenos como a corrosão e a formação de depósitos/incrustações nas tecnologias de conversão e de despoeiramento. Estes problemas operatórios e tecnológicos são identificados como aglomeração do leito, *slagging* e *fouling* [71, 79, 80, 85, 113, 117-119, 124-126, 131-133, 135-139, 148, 172-174].

Algumas hipóteses de valorização das cinzas de biomassa em engenharia englobam a aplicação de cinzas em solo florestal e/ou agrícola, funcionando como fertilizante e/ou correctivo do pH de solos ácidos [70, 78, 140-148, 157-175]. Outras formas de valorização ocorrem com a incorporação da cinza em materiais da construção civil (argamassas, alfalto, etc), a utilização da cinza na recuperação e/ou síntese de determinados elementos e compostos, a função de absorvente ou adsorvente em estações de tratamento de águas ou em sistemas de tratamento de efluentes gasosos, a reutilização da cinza de fundo em leitos fluidizados, a reutilização da fracção inqueimada da cinza como combustível na fornalha e a cinza como sumidouro de carbono [76, 113, 120, 125, 129, 131, 133, 135, 137, 138, 147].

Os custos associados à deposição da cinza em aterro, juntamente com a dificuldade em adquirir novos espaços físicos para a localização de aterros e às crescentes restrições ambientais jurídico-legais, provocaram uma maior procura por alternativas mais sustentáveis, especialmente na valorização material e na reciclagem da cinza no solo para fertilização e calagem [70, 78, 143-148, 150, 151, 172-174].

Vários países europeus criaram regulamentação para a reciclagem de cinzas no solo, designadamente a Suécia, Finlândia, Áustria, Dinamarca, Lituânia, entre outros, os quais definem cargas máximas de cinza a aplicar no solo, bem como os valores-limite máximos de metais pesados introduzidos no solo e as quantidades mínimas de nutrientes Ca, Mg, Zn, K e P introduzidos por massa de cinza. Esta regulamentação pode assumir uma vertente de equilíbrio ambiental nos ecossistemas florestais, através da reposição dos nutrientes e da capacidade tampão extraídos durante a exploração da biomassa para a energia, ou numa perspectiva de produtividade agrícola ou silvícola [70, 78, 118, 122, 123, 136, 139, 144-148, 153, 172-174]. Portugal não possui legislação aplicável às cinzas até ao momento presente, pelo que tipicamente as indústrias envolvidas na produção e reciclagem de cinzas no solo

baseiam-se, por aproximação, na regulamentação nacional sobre a aplicação de lamas de ETAR em solos agrícolas [154].

A valorização da cinza como fertilizante na silvicultura (reflorestação, culturas energéticas ou culturas para fins comerciais) tem suscitado um interesse especial, devido aos custos crescentes dos adubos tradicionais e da sua aplicação, e à baixa produtividade dos solos florestais. Estes solos caracterizam-se, geralmente, por baixa fertilidade podendo apresentar declive acentuado e terreno acidentado (o que não permite práticas mecanizadas de exploração e manutenção florestal), ácidos com baixos teores em matéria orgânica (devido à rápida mineralização), baixa capacidade de retenção hídrica e de nutrientes, aumento do risco de lixiviação do N do solo. Assim, apesar da reciclagem de cinzas em solos florestais ser uma boa alternativa ecológica, esta deve ser aplicada em cargas que não agudizem os problemas ambientais no solo. Os solos florestais são mais complexos do que os agrícolas, em que nestes últimos o pH é mantido o mais próximo possível da neutralidade e os adubos são aplicados para efeito imediato a curto prazo, daí as diferenças registadas nas doses aplicadas para estes dois tipos de solo [78, 113, 117, 118, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 138-148, 157-175, 191-193].

Alguns metais pesados (Hg, Zn, As, Cu, Cd, Cr e Pb) presentes nas cinzas devem ser avaliados e quantificados, de modo a evitar contaminações dos ecossistemas terrestres e aquáticos, principalmente aquando da utilização das cinzas volantes. Assim, a presença de maior quantidade de componentes fitotóxicos (metais pesados, furanos, dioxinas, HAP, etc) nas cinzas volantes poderá inviabilizar a aplicação desta fracção de cinza no solo, por razões ambientais e de saúde pública. Outros aspectos preocupantes associados à valorização das cinzas no solo, que necessitam de maior investigação, consistem nomeadamente no elevado pH das cinzas, superior a 11, que aumenta o risco de salinidade dos solos; alteração da textura e estrutura dos solos; "queima" das plantas pelo aumento de pH do solo num curto espaço de tempo; reduzida biodisponibilidade de nutrientes das cinzas para as plantas, como o P, Ca, Mg e K; aumento do risco de fitotoxicidade por bioacumulação de metais pesados provenientes das cinzas, que aumenta quanto maior o tempo de exposição da cinza ao ambiente; alteração do comportamento das comunidades de microorganismos, vermes e fungos; contaminação de recursos hídricos superficiais e subterrâneos; ausência de N e de matéria orgânica nas cinzas, entre outros [70, 78, 125, 129, 130, 132, 133, 135, 141-148, 156, 160-175]. As cinzas de fundo e volantes podem ser pré-tratadas para aplicação no solo, através da estabilização prévia por endurecimento natural, granulação, pelletização e a mistura com lamas de ETAR, composto, suplementos azotados, etc, permitindo atenuar aqueles possíveis impactos negativos [78, 130, 141, 142, 144-148, 156, 160-165, 171-174].

A valorização de cinzas no solo é uma operação de gestão que considera a reciclagem de nutrientes das plantas, contribuindo assim para a sustentabilidade das políticas energéticas

para a biomassa. Quando a biomassa é extraída da floresta, os nutrientes e a capacidade tampão ácida são também removidos do solo. Neste contexto, esta prática assume algumas oportunidades emergentes em: i) correcção da acidez dos solos agrícolas e florestais, enquanto agente de calagem; ii) reintrodução de nutrientes exportados, essenciais ao crescimento de plantas e povoamentos florestais [70, 78, 113, 122, 123, 125, 130, 133, 135, 136, 138-148, 151, 157-175, 191-193].

1.2 Objectivos, tarefas e organização da tese

O plano de trabalho desenvolvido ao longo do programa doutoral visa contribuir para a sustentabilidade da cadeia de valor da biomassa para a energia, considerando como prioritário o estudo das operações de gestão das cinzas de combustão de biomassa por aplicação no solo, de modo a repor e a garantir a reciclagem de nutrientes no ecossistema florestal. Este objectivo principal permitirá dar um contributo na definição de linhas orientadoras e de políticas de gestão ambiental para as cinzas resultantes da conversão termoquímica da biomassa florestal residual para a energia em Portugal, num cenário de sustentabilidade ambiental na utilização destes recursos, nas medidas e opções de gestão. Esta é a questão central que conduziu ao objecto de estudo neste trabalho, a necessidade de gerir ambientalmente quantidades crescentes de cinzas provenientes das instalações portuguesas de combustão de biomassa, donde não existe regulamentação para a sua valorização material por reciclagem no solo, visando, desta forma, a colmatação desta lacuna.

O plano de trabalho de investigação concretizado visou responder a estes aspectos, através da colaboração indispensável de cinco centrais termoeléctricas que possibilitaram a amostragem das biomassas e cinzas, bem como o apoio na plantação de um pequeno povoamento de eucalipto clonal e na aplicação das cinzas nessa mesma área de campo. O número de centrais seleccionadas deveu-se à necessidade de abarcar os diferentes factores que influenciam as características das cinzas, reproduzindo assim, a variabilidade do seu carácter físico-químico e, conseqüentemente, no potencial que estas podem assumir na valorização material por reciclagem no solo. Deste modo, as centrais termoeléctricas de combustão de biomassa diferem entre si ao nível da tecnologia da fornalha (quatro leitos fluidizados borbulhantes e uma grelha), condições operatórias (p.e., temperatura de combustão), tecnologias de despoejamento (electrofiltro) e de recuperação de calor (sobreaquecedores e economizador), práticas de mistura de cinzas antes da valorização material, tipo de biomassa-combustível (mistura de biomassas, diferentes espécies e natureza de biomassas, etc), área geográfica de abrangência da exploração de biomassa e de valorização das cinzas.

A Tabela 1.1 identifica as cinco tarefas de investigação com os respectivos objectivos específicos e a duração da actividade.

Tabela 1.1 – Cronograma das tarefas de investigação com respectivos objectivos específicos.

Tarefas	Duração	Objectivos específicos
Recolha e caracterização da biomassa residual	2011	Estudar a variabilidade das características físico-químicas das biomassas recolhidas ao longo de um ano em cada termoelétrica. Avaliar o efeito das suas características na quantidade e qualidade das cinzas resultantes da combustão da biomassa.
Recolha e caracterização das cinzas de fundo e volantes	2011 - 2012	Estudar a variabilidade das características físico-químicas das cinzas de fundo e volantes recolhidas ao longo de um ano em cada termoelétrica.
Ensaio de estabilização e lixiviação das cinzas	2012 - 2014	Avaliar o efeito do endurecimento natural das cinzas na disponibilidade de nutrientes e metais pesados por lixiviação hídrica, bem como no efeito sobre o pH e condutividade dos lixiviados produzidos.
Ensaio de incubação do solo com cinza	2013	Determinar a dose óptima de cinza a aplicar na correcção da acidez do solo. Avaliar o efeito destas cargas na calagem, salinidade, capacidade de troca catiónica e biodisponibilidade de nutrientes no solo.
Reciclagem de cinzas no solo com crescimento de eucaliptos numa área de campo	2012 - 2014	Avaliar o efeito de duas cargas distintas de cinzas, aplicadas em parcelas com diferentes tratamentos e tipos de cinza, na calagem, salinidade e nutrientes biodisponíveis do solo. Estudar o efeito dos diversos tratamentos e cargas de cinza, lama, fertilizantes químicos e cal no crescimento e produtividade dos espécimes de eucaliptos plantados, bem como a análise nutricional foliar para o estudo de bioacumulação de metais.

As tarefas preconizadas foram adaptadas ao longo do tempo, tendo sido acrescentados alguns aspectos que as indústrias solicitaram à medida que a investigação prosseguia. Algumas destas questões relacionavam-se com as dificuldades de longo prazo sentidas na gestão das cinzas e dos seus impactos associados sobre o ambiente, tecnologias e economia da conversão termoquímica da biomassa em energia, nomeadamente em:

- ✓ Quantificar a matéria do solo misturada e/ou fixa na biomassa residual que alimenta as fornalhas de combustão, interferindo na quantidade e composição das cinzas produzidas durante a combustão.
- ✓ Avaliar a variabilidade das características físico-químicas das cinzas de fundo e volantes produzidas nas centrais termoelétricas ao longo de um ano.
- ✓ Determinar as doses óptimas de cinzas que podem ser recicladas no solo, com vista à calagem e fertilização, sem alterar significativamente as características de um determinado tipo de solo típico da zona do Litoral Centro de Portugal.

Estas três preocupações denunciadas pelo sector industrial foram transversais às cinco termoelétricas, pelo que este trabalho fornece um contributo importante para a temática a nível nacional, mas também no solucionar, valorizar e inovar determinados aspectos nas indústrias envolvidas.

A organização da tese está assente em 8 capítulos, os quais se encontram distribuídos conforme a Figura 1.1 que representa o ciclo de vida da biomassa para a energia, com vista à valorização das cinzas por reciclagem no solo. Cada etapa do ciclo está referenciada aos capítulos da tese relacionados com o respectivo tema.

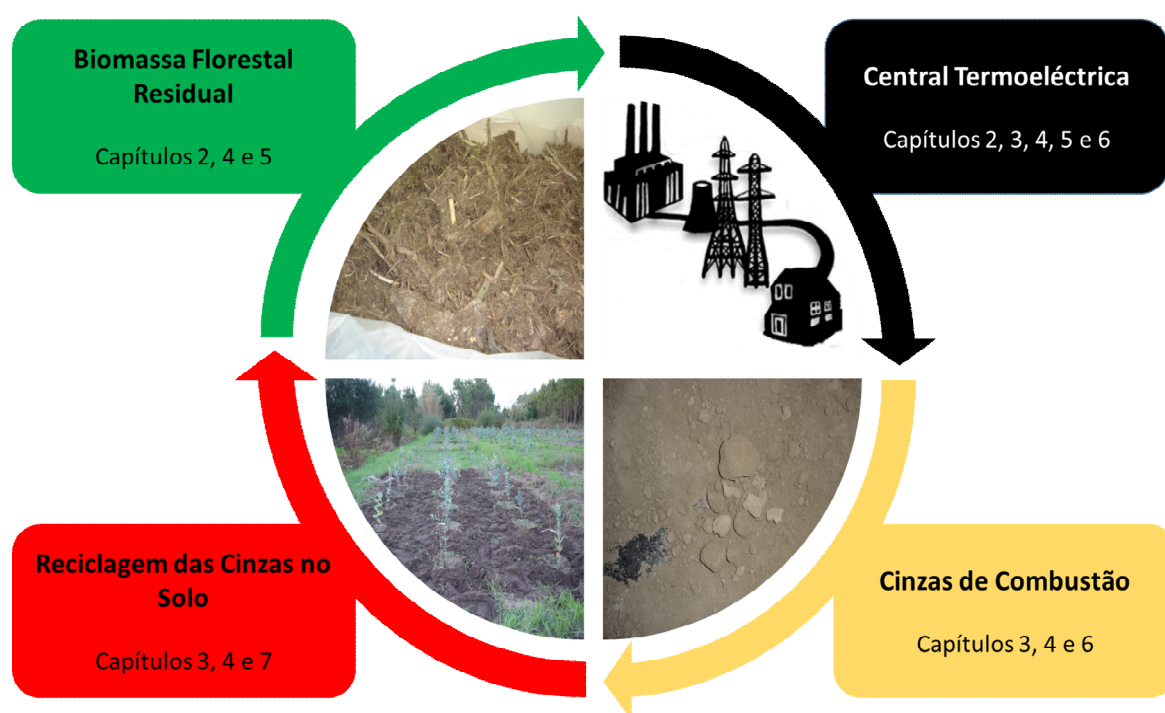


Figura 1.1 – Ciclo de vida da biomassa para a energia, com vista à valorização das cinzas de combustão na calagem e reciclagem de nutrientes no solo.

Deste modo, a presente tese aborda as diferentes fases do ciclo, como a extracção de biomassa, a conversão termoquímica da biomassa, as principais características das cinzas de fundo e volantes produzidas, a estabilização, dosagem e métodos de aplicação das cinzas no solo para reposição dos nutrientes extraídos e correcção de acidez e, por fim, os diversos efeitos e impactes ambientais provocados pela cinza no solo e no crescimento de plantas.

A tese inicia-se com a “Introdução” abordada no presente Capítulo 1, onde são retratados os motivos que conduziram a este projecto de investigação, os objectivos principais e específicos, bem como as tarefas executadas, orgânica da tese e uma breve explicação dos prémios e divulgação científica patentes ao longo do programa doutoral de investigação.

O estado da arte foi subdividido em dois capítulos, no 2 e 3, que englobam o panorama geral sobre o ciclo de vida ilustrado na Figura 1.1. No capítulo 2 é abordada a influência das políticas públicas em energia da biomassa na promoção e diversificação das fontes de energia renovável em Portugal, na aplicação do número e distribuição das centrais termoeléctricas a biomassa e os seus impactes no ambiente, economia e sociedade, terminando com a identificação de determinados aspectos relevantes sobre as características físico-químicas da biomassa florestal residual para a energia.

No capítulo 3 são abordados vários aspectos desde as tecnologias que distinguem as centrais termoeléctricas até à produção e características físico-químicas das cinzas de fundo e volantes, a regulamentação nacional e internacional na valorização material das cinzas por reciclagem no solo, bem como os impactos sobre o biota após a aplicação de diferentes cargas de cinza com ou sem pré-tratamento por estabilização.

O capítulo 4 corresponde à metodologia aplicada desde a amostragem de biomassa e cinzas nas cinco centrais termoeléctricas até aos ensaios experimentais de campo e laboratoriais. A metodologia estatística utilizada no tratamento dos dados obtidos está igualmente inserida neste capítulo.

Os capítulos 5 e 6 englobam os resultados e a sua discussão sobre as características físico-químicas das biomassas florestais residuais e das cinzas de fundo e volantes produzidas pela combustão destas biomassas nas centrais termoeléctricas. Enquanto o capítulo 7 espelha os resultados e a discussão sobre os efeitos da aplicação de diferentes cargas de cinzas, com ou sem tratamento, na calagem e reciclagem de nutrientes num arenossolo háplico, quer laboratorialmente como também numa área de campo plantada com eucaliptos clonais.

Por último, o capítulo 8 refere-se às principais conclusões obtidas na globalidade com o trabalho de investigação executado, respondendo aos objectivos inicialmente estabelecidos. Segue-se depois a lista com as referências bibliográficas e os anexos com a análise estatística aplicada aos resultados experimentais obtidos.

1.3 Prémios e divulgação da investigação

Durante a realização do projecto de investigação, que resultou nesta tese, os resultados foram progressivamente divulgados sob a forma de artigos em congressos, conferências, revistas; entrevistas e notícias na comunicação social (jornais e internet); *short-reports* apresentados e discutidos em reuniões com as empresas cooperantes; comunicações orais e posters; *briefings* em concursos de ideias inovadoras e empreendedoras. Este conjunto de recursos que serviram de divulgação e comunicação em ciência, incluindo o trabalho desenvolvido ao longo destes anos, foram meritórios de três prémios internacionais atribuídos por prestigiadas organizações na área da ciência e tecnologia. Os artigos, posters e comunicações orais estão documentados no *curriculum vitae* pelo que, de seguida, apenas se enumeram os prémios atribuídos com o respectivo enquadramento.

- Prémio “Best Student Poster” na “WasteEng 2012 - 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation” (Porto – Portugal, 2012), atribuído pela apresentação do poster, juntamente com artigo, intitulado por “Contributions of the ash from forest biomass combustion in the recycling of nutrients to the soil”. O júri, composto por membros de vários países dentro e fora da Europa, justificou este prémio pela actualidade da temática, inovação do trabalho e o design da comunicação. Houve divulgação na comunicação social através de entrevistas concedidas ao jornal “Ciência Hoje” e à revista “Linhas” da Universidade de Aveiro, incluindo também *webpages* do Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, laboratório associado CESAM – Centro de Estudos do Ambiente e Mar, etc.
- Bolsa de Mérito atribuída pela “European Cooperation in Science and Technology” (COST), que consistiu na apresentação de um poster de grande dimensão num fórum especialmente desenhado para jovens investigadores europeus em “COST Young Researchers’ Forum – ‘Young Researchers Direct the Way to Innovation in the Forest-Based Sector’”, que decorreu em Barcelona (Espanha). Este espaço de divulgação científica contou com a presença de diversos actores sociais, conectados com a ciência, tecnologia e a política de instituições sob a alçada da União Europeia e de grandes empresas que assistiram às apresentações. A bolsa, usufruída durante uma semana em Barcelona (2013), incluía igualmente a participação no “8th FTP (Forests, their Products and Services) Conference” com o tema “Inspiring Horizons – A new Strategic Research and Innovation Agenda for the Forest-based Sector”. A selecção dos jovens investigadores pelo júri baseou-se nas candidaturas que foram realizadas através de um *briefing* que continha um conjunto de ideias inovadoras, para além do trabalho de investigação em curso. As ideias subjacentes foram

propostas com base na investigação inserida nesta tese, sobre a valorização das cinzas de combustão de biomassa no solo, incluindo também, uma fase mais avançada com ideias de processamento e melhoramento das características das cinzas para a obtenção de um produto comercial de qualidade superior. O título da apresentação e do documento enviado designava-se por “Biomass ashes recycling to the soil: treat to material valorisation for forest sustainability”. À semelhança dos outros prémios, esta bolsa foi também divulgada na comunicação social.

- Bolsa de Mérito atribuída pela “European Cooperation in Science and Technology” (COST), que consistiu numa formação avançada e intensiva na “3rd European Biochar Summer School” com o tema “Chemical and physical characterization of bio- and hydrochars and their application in the field”. Decorreu em Sevilha (Espanha), em 2015, durante uma semana. A selecção dos jovens investigadores pelo júri baseou-se nas candidaturas que foram submetidas, juntamente com o currículo e carta de motivação. A formação decorreu no “Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla”, pertencente ao “Consejo Superior de Investigaciones Científicas” de Espanha. A formação ficou ao encargo de especialistas e investigadores internacionais, permitindo entrar em contacto com novas técnicas e metodologias de análise, tais como “SEM-EDS”, “NMR”, “analytical pyrolysis (Py-GC/MS) – Isotopic MS”, “ecotoxicological tests” e “preparation of greenhouse experiments”. À semelhança dos outros prémios, esta bolsa foi divulgada na comunicação social, surgindo algumas indústrias interessadas nesta temática.

Estes prémios reconheceram a importância do trabalho de investigação desenvolvido, mas também permitiu abrir portas à cooperação entre investigadores, empresários, políticos e académicos, fomentando ao mesmo tempo o desenvolvimento e partilha de novos conceitos e produtos inovadores na Europa.

Atendendo à colaboração com as cinco centrais termoeléctricas envolvidas nesta investigação, várias reuniões semestrais foram realizadas ao longo destes 4 anos com as respectivas administrações empresariais e unidades de I&D. Estas materializaram-se com o objectivo de manter o acompanhamento das indústrias, através da apresentação de *short-reports* e *briefings* que possibilitaram a discussão dos resultados experimentais, bem como o aperfeiçoamento das metodologias implementadas. Desta forma, a investigação desenvolvida serviu de base para a melhoria de procedimentos, contribuiu para a resolução de questões técnicas prementes, aumentou o conhecimento e estimulou a partilha de ideias.

Bioenergia

2

**das políticas aos impactes na produção,
consumo e qualidade da biomassa**

2.1 História das políticas públicas em bioenergia na Europa e Portugal

Qualquer investigação deve ser sempre precedida de uma resenha da História sobre o objecto em estudo. Compreender a história da bioenergia, desde os seus antecedentes, implementação e até ao seu estado actual, é a primeira tarefa para a materialização de conceitos, análises actuais e projecções a médio e a longo prazo. Esta panóplia de políticas públicas contribuíram para a promoção e edificação da bioenergia em Portugal e na Europa, com especial ênfase na sua inserção no campo promissor das energias renováveis. A proposta deste sub-capítulo surge nesse sentido, na construção de uma cronologia da bioenergia, desde os seus antecedentes até aos documentos políticos mais recentes que influenciaram e ditam a vida e o lugar da bioenergia no presente e futuro. Salienta-se ainda que, neste sub-capítulo apenas será abordada a biomassa (sólida) e a sua queima para a produção de calor e electricidade, não estando incluída a história dos biocombustíveis líquidos e gasosos e o respectivo sector dos transportes.

Se recuarmos a meados do século XVIII, observamos que a intensiva e promissora utilização do carvão como fonte de energia primária, impulsionada pela Revolução Industrial, conduziu à primeira crise económica e social com a queda da produção de carvão na Grã-Bretanha. O economista William Jevons publica a obra "The Coal Question" em 1865 sobre este acontecimento e os conceitos relacionados com a depleção energética, onde conclui que a queda da produção de carvão na Grã-Bretanha significava o fim da sua hegemonia política e económica a nível mundial. Contudo, Jevons enganou-se, pois a supremacia do carvão prolongou-se de 1900 a 2000, tendo sido posteriormente ultrapassada pelo petróleo. O período antecedente de 1800 a 1900 foi o último da hegemonia da biomassa, enquanto combustível primário principal. Mais recentemente, os choques petrolíferos de 1973-1974 e de 1979-1980, com a consequente perda de influência da OPEP a partir de 1985, conduziram a um aumento drástico do preço do barril e aos consequentes longos e cíclicos períodos de recessão [1].

2.1.1 Os primeiros Acordos e Programas na promoção das FER e da bioenergia

A instabilidade resultante do preço dos combustíveis fósseis, as consequentes crises económicas e sociais, bem como o aprofundamento dos problemas ambientais e das alterações climáticas resultantes da intensificação da exploração e queima destes combustíveis, levaram ao aparecimento do Protocolo de Quioto.

O Protocolo de Quioto só foi possível ser discutido e negociado após uma maior consciência alargada sobre a emergência em actuar na mitigação das alterações climáticas. Essa consciência e debate "pensar global" são produto do marco mais importante na história do ambiente: a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas, que

decorreu na esperançosa conferência mundial RIO-92 no Rio de Janeiro. Desta conferência resultou um leque alargado de iniciativas para a protecção do ambiente e a implementação do desenvolvimento sustentável, incluindo a Agenda 21, a declaração de princípios sobre florestas e a Declaração do Rio sobre Ambiente e Desenvolvimento. Estes instrumentos foram, sem dúvida, percursos para o desenvolvimento das energias renováveis, a sua implementação e crescimento doravante. Por esta razão, considerou-se analisar e discutir mais detalhadamente os regulamentos e acontecimentos históricos a partir de 1992, data no qual a maioria dos estudos, recomendações e comunicações públicas sobre bioenergia tomam uma proporção assinalável.

Dos vários estudos, artigos, relatórios e livros sobre a bioenergia é comum verificar-se a ausência de referências a dois documentos políticos extremamente importantes, os quais tentaram conciliar uma estratégia comum nos Estados-Membros da UE para a promoção das FER, correspondentes à Resolução do Conselho de 1986 [2] e ao programa ALTENER [3] de 1993. A Resolução [2], que foi anterior à RIO-92, consistiu na primeira preocupação europeia em definir uma nova política estratégica com objectivos específicos na promoção das FER até 1995 e na convergência das políticas públicas em energia entre os Estados-Membros. Estes dois objectivos centrais foram confirmados através de uma Recomendação do Conselho Europeu em 1988 [4]. Como resultado destas recomendações, o programa ALTENER [3] apresentou-se como o primeiro instrumento financeiro na UE para a promoção das FER, estabelecendo como objectivo principal um aumento de 8% das FER na procura total de energia na UE-12 até 2005.

“Uma política energética para a UE” foi o mote do Livro Branco [5], que surgiu no final de 1995, onde a Comissão identificou três objectivos-chave com base numa análise profunda e preocupada relativamente à situação energética actual: aumento da competitividade, segurança no abastecimento e a protecção do ambiente. Em 1996, o Parlamento Europeu apelou para a concretização de um plano de acção comunitário para as FER, com o objectivo de aumentar o seu contributo no *mix* energético primário em 15% até 2010, destacando a biomassa no potencial para a produção de electricidade, aquecimento e como biocombustível [6]. Neste sentido surge, no mesmo ano, o Livro Verde da UE “Energy for the future: renewable sources of energy” [7, 8], sendo considerado como o primeiro passo para a criação de uma estratégia europeia para as energias renováveis. Este documento realça que as FER representam cerca de 6% (a biomassa representava 6,8% no total das FER) no consumo energético na UE, o que compromete seriamente os compromissos internacionais relativos à protecção do ambiente, segurança no abastecimento, coesão social (emprego) e económica, e competitividade. Deste modo, sugere que se estabeleça o dobro da contribuição das FER no espaço europeu até 2010, ou seja, 12%. Uns dos aspectos que o documento alerta é o nível de exploração das FER entre Estados-Membros que varia significativamente, devido às

diferenças de políticas públicas, geográficas e climáticas. Por conseguinte, sugere como segunda medida o reforço da cooperação entre Estados-Membros e o aumento de políticas internas que favoreçam as FER na produção e consumo final. Por última medida, aconselha um programa de maior investimento em I&D, de estímulos financeiros aos mercados internos de FER, entre outros [7, 8].

Após várias recomendações, comunicações e estudos do Parlamento Europeu que não conseguiram atingir os objectivos propostos, por vezes difusos e sem definição quantitativa, é comunicado o Livro Branco sobre as FER no final de 1997 [9], sendo a primeira estratégia que estabelece metas bem definidas e projecções para os diferentes tipos de energias renováveis, incluindo a bioenergia. Como tal fixa como meta de 12% de FER no consumo de energia primária, o que para se cumprir esta meta seria necessário uma utilização adicional de bioenergia de 90 Mtep (15 Mtep proveniente da exploração de biogás, 30 Mtep a partir de resíduos agrícolas e florestais e 45 Mtep das culturas energéticas), o que equivale a 8,5% do consumo total de energia estimado para esse ano (em 1995 a biomassa apenas quotizava 44,8 Mtep). Em 1997, a biomassa representava 3% do consumo interno total de energia na UE-15, mas para países como a Suécia ou Finlândia, a quota era de 18% e 23% respectivamente. Trata-se, assim, de um plano de acção com medidas específicas e bem definidas para melhorar e dinamizar o mercado interno das renováveis através de programas de financiamento, o reforço de políticas públicas em benefício das FER, o custo-benefício dos investimentos, o estímulo à cooperação entre países, embora sublinhando o papel fundamental da educação e formação deste plano na sociedade e organizações para uma maior disseminação e apoio político, social e económico [9].

A biomassa, apesar de ter perdido uma significativa quota no mercado das renováveis, mantém ainda uma importante parcela que resulta da história do uso deste combustível no aquecimento. Dentro do sector das FER, a biomassa é substancialmente maioritária, representando 38,04 Mtep em 1995, ou seja, cerca de 98% da produção de calor pelas energias renováveis. O Livro Branco previa que em 2010 a biomassa tivesse um incremento de 97% relativamente a 1995, mantendo assim, uma quota elevada nas FER superior a 90%. No que diz respeito à produção de electricidade a partir da biomassa, esta representaria um aumento em cerca de 10 vezes mais para cumprir a meta de 2010 relativamente aos níveis de 1995, totalizando 230 TWh, isto é, 34% de quota da biomassa nas FER em 2010 contra os 6,7% em 1995, sendo evidente a hegemonia da hidroelectricidade. Deste modo, a biomassa seria responsável pela redução das emissões de CO₂ até 2010 em 255 Mton/ano, ou seja, 63% de quota no total do contributo das FER [9].

As políticas públicas no combate às alterações climáticas assumiram um papel de relevo a partir do acontecimento histórico mundial do Protocolo de Quioto, donde pela primeira vez houve um acordo global com metas bem definidas para a redução de GEE e com a proposta de

mecanismos de flexibilização, nomeadamente o Comércio Internacional de Emissões, Mecanismos de Desenvolvimento Limpo e Projectos de Implementação Conjunta, para que os países signatários possam atingir as respectivas metas. A UE e os seus Estados-Membros ratificaram o Protocolo, cujo compromisso foi de reduzir em 8% as emissões de GEE entre 2008 e 2012 (o acordo previa a redução mundial em pelo menos 5,2% em relação aos níveis de 1990), relativamente aos níveis de 1990. O Conselho Europeu publicou, assim, a Decisão n.º 2002/358/CE, onde Portugal poderá aumentar até 27% as suas emissões relativamente a 1990, sendo o País que mais beneficiou, juntamente com a Grécia, por forma a evitar o colapso das actividades económicas e promover a modernização e adaptação das indústrias, serviços e transportes a este novo desafio de se tornarem mais eficientes energeticamente e menos poluidores [10]. Portugal conseguiu cumprir a sua meta no final da vigência de Quioto (2012), situando-se nos 13,1% acima dos níveis de 1990 [11].

2.1.2 Conceitos e definição de metas em bioenergia no início do séc. XXI

Cinco anos após a RIO-92 e antes da apresentação do Protocolo de Quioto, a UE já tinha reconhecido a necessidade urgente de resolução do problema das alterações climáticas, tendo adoptado uma posição negocial que consigna, para os países industrializados, a meta de redução de GEE em 15% até 2010, por comparação com 1990. Por conseguinte, o Parlamento Europeu emitiu uma comunicação pré-Quito intitulado por “Dimensão energética das alterações climáticas” com vista a facilitar a tarefa dos Estados-Membros na concretização desse objectivo, apontando uma série de acções para o sector da energia e as FER [12].

Em 2001 surge a primeira directiva europeia [13] que acrescenta à meta global definida no Livro Branco, a meta de 22% da electricidade produzida ser proveniente de FER até 2010, em que no caso de Portugal o objectivo é de 39% devido ao seu ambicioso plano nacional de electricidade que previa um aumento da capacidade hidroeléctrica instalada superior a 10 MW_e. Mas o carácter marcante desta directiva no panorama da bioenergia residiu na listagem de definições presente no artigo 2.º, onde se destacam os conceitos de biomassa e de FER, corrigindo e esclarecendo algumas imprecisões e ambiguidades relativas à sua conceptualização:

FER: «as fontes de energia não fósseis renováveis (energia eólica, solar, geotérmica, das ondas, das marés, hidráulica, de biomassa, de gases dos aterros, de gases das instalações de tratamento de lixos e do biogás).»

Biomassa: «a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável de resíduos industriais e urbanos.»

O ano de 2001 foi, deste modo, um dos mais marcantes para as políticas públicas em bioenergia. Neste mesmo ano, outra directiva relativa às grandes instalações de combustão produtoras de energia torna-se pública [14], em que limita as emissões atmosféricas de SO₂, NO_x e poeiras consoante o tipo de combustível (sólido, líquido ou gasoso) e a potência térmica nominal da instalação. Este regulamento especifica a natureza da biomassa susceptível de ser utilizada como combustível sólido para a produção de calor e electricidade. Dois anos depois, com a crescente aposta nos combustíveis líquidos e gasosos alternativos, surge uma directiva europeia que pretende promover a utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis, em substituição do gasóleo ou da gasolina para efeitos de transporte [15] em cada Estado-Membro, tendo em conta que o sector dos transportes foi responsável por mais de 30% do consumo final de energia na UE até à presente directiva, perspectivando-se um aumento de GEE emitidos por este sector em 50% entre 1990 e 2010, passando a 1,1 mil milhões de toneladas CO₂ (sector petrodependente em 98%). Este regulamento contribuiu para clarificar a diferença entre os diferentes combustíveis renováveis, distinguindo a biomassa (mantém o conceito enunciado na Directiva n.º 2001/77/CE) dos biocombustíveis. Assim, no artigo 2.º biocombustível é “o combustível líquido ou gasoso para transportes produzido a partir de biomassa”, onde estão incluídos nesta categoria o bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, bioéter dimetílico, bioéter etil-ter-butílico (Bio-ETBE), bioéter etil-ter-metílico (Bio-MTBE), biocombustíveis sintéticos, biohidrogénio e óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas. Este documento [15] também estabelece como meta a incorporação destes produtos em gasolina e gasóleo em 5,75% até 2010.

A Directiva n.º 2003/30/CE [15], transposta pelo Decreto-Lei n.º 62/2006 [16], foi uma das mais debatidas e criticadas no espaço europeu por especialistas, académicos e alguns espectros políticos. A maioria das críticas relacionavam-se com a possível procura frenética de bens agro-alimentares para a produção de biocombustíveis, o que conduziria a uma competição injusta e desequilibrada com as matérias-primas essenciais para a alimentação. A contestação aumentou de tom quando em Portugal, como forma de acelerar a produção de biocombustíveis, ocorreu a redução da carga fiscal incidente sobre os biocombustíveis e, em particular, no que se refere ao imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos (ISP) [17], que foi publicada no dia seguinte à publicação do Decreto referente à transposição da directiva europeia dos biocombustíveis. As alterações ao uso do solo e a revisão da política *set-aside* da política agrícola comum, converteram áreas florestais nativas e protegidas como reservatórios de biodiversidade para explorações de culturas energéticas. Toda esta panóplia de impactes ambientais e sociais justificaram a crise alimentar de 2008, com alterações ao uso do solo e o drástico encarecimento dos preços alimentares. Por esta razão, a UE rapidamente reviu a directiva biocombustíveis e publicou no ano seguinte à crise, a Directiva

Renováveis [19], a qual introduziu, entre outras, novidades sobre a certificação destes combustíveis, com a introdução dos critérios de sustentabilidade de produção e utilização dos biocombustíveis e biolíquidos independentemente da sua origem. Define igualmente os limites de incorporação dos biocombustíveis em 10% até 2020 nos transportes (duplicando a meta estipulada para 2010 que não foi atingida) [18, 19]. Portugal assumiu estes compromissos através da publicação do Decreto-Lei n.º 117/2010 [18].

2.1.3 O Pacote Clima-Energia 20-20-20 e a revisão dos planos em matéria de emissões de GEE

A RCM n.º 1/2008 [20] reviu as políticas e medidas do Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC) de 2006 e aprovou também, o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE II) relativo ao período de 2008 a 2012. A referida RCM também estabeleceu uma meta para a co-combustão nas centrais termoeléctricas de Sines e do Pego, com a substituição do carvão em 5% a 10% por biomassa ou combustível derivado de resíduos até 2010. A entrada em vigor do Comércio Europeu de Licenças de Emissão veio criar expectativas relativamente ao aumento da procura na utilização da biomassa como fonte de energia, uma vez que as instalações industriais abrangidas pelo PNALE que valorizam energeticamente este recurso foram premiadas em termos de licenças de emissão. A promoção da electricidade produzida a partir de FER, tendo em conta as metas fixadas, em termos de capacidade instalada para 2010 foi definida na RCM n.º 63/2003 [21].

Segundo o *website* da Agência Portuguesa do Ambiente [22], para o período após 2012, encontram-se formados grupos de trabalho para a revisão do PNAC para o PNAC 2020, o “Roteiro Nacional de Baixo Carbono” (assegurar o cumprimento dos compromissos assumidos para a redução de GEE com base em cenários prospectivos de emissão de GEE para 2030 e 2050) e os “Planos Sectoriais de Baixo Carbono” para cada Ministério.

A 17 de Dezembro de 2008, o Parlamento Europeu aprovou o “Pacote Clima-Energia: três vintes até 2020” [23] assente num novo paradigma legislativo com metas definidas de 20% de redução das emissões de GEE relativamente a 1990, 20% de quota de energia proveniente de FER no consumo final bruto e 20% de aumento em eficiência energética até 2020. O referido pacote também fixa a meta de 10% de biocombustíveis a introduzir nos transportes para o mesmo horizonte temporal. Neste contexto, Portugal deverá limitar, entre 2013 e 2020, o aumento das emissões de GEE dos sectores não abrangidos pelo PNALE em 1% em relação a 2005.

2.1.4 A Directiva Renováveis e os planos de Acção Biomassa

O prazo para o cumprimento das metas definidas até então aproxima-se do fim e, precisamente no ano anterior, em 2009, o Parlamento Europeu publica a bem conhecida Directiva Renováveis [19], que revoga as Directivas n.º 2001/77/CE e 2003/30/CE, e prolonga o prazo até 2020 com as novas metas propostas pelo “Pacote Clima-Energia”. Esta pretende alcançar uma quota de 20% de energias provenientes de FER no consumo final bruto de energia na UE e uma quota de 10% da energia consumida no sector dos transportes ser proveniente das FER. Esta directiva é, no panorama das políticas públicas em bioenergia, o segundo marco histórico depois da Directiva n.º 2001/77/CE. De acordo com o Anexo I [19], Portugal insere-se no grupo dos países com quotas até 2020 bastante ambiciosas, posicionando-se ao lado dos Estados Escandinavios com longa tradição no consumo de bioenergia. Até 2020, Portugal terá de cumprir a meta de 31% de FER no consumo final bruto de energia. O mesmo documento recorda que Portugal não terá dificuldade em atingir esta percentagem, tendo em conta que em 2005 já tinha registado 20,5%, pelo que não será difícil atingir a meta proposta, principalmente pelo elevado potencial registado na utilização das FER na produção de electricidade através das centrais hidroeléctricas. No mesmo ano, a Agência Europeia do Ambiente publica um boletim [24], de periodicidade anual, alertando para o facto de que a UE tem um longo caminho a trilhar na bioenergia e nas FER que representam 6,7% do consumo final de energia na UE, sendo 2/3 derivada da biomassa utilizada principalmente nos *district heating* para aquecimento.

Relativamente à energia proveniente da biomassa (florestal e agrícola) para a produção de calor e electricidade em Portugal, a primeira legislação surge com a RCM n.º 63/2003 [21], que define a meta de 150 MW_e de potência a instalar até 2010, sendo a capacidade instalada em 2001 de apenas 10 MW_e, correspondente à central termoeléctrica de Mortágua. Esta meta representaria em 2010 uma quota de 1,5% dentro do pacote das FER, onde as eólicas e a hídrica representam cerca de 90%. Esta aposta na biomassa está subjacente aos três eixos estratégicos da política energética portuguesa: i) assegurar a segurança do abastecimento nacional, diversificando o *mix* das FER (Portugal importa cerca de 85% da energia em 2003); ii) fomentar o desenvolvimento sustentável; iii) promover a competitividade nacional. Por conseguinte, os objectivos principais que irão nortear a Estratégia Nacional para a Energia englobam a liberalização do mercado, a redução da intensidade energética no produto, a redução da factura energética, a melhoria da qualidade do serviço, a segurança do aprovisionamento e do abastecimento, a diversificação das fontes e o aproveitamento dos recursos endógenos, a minimização do impacte ambiental e, por fim, a contribuição para o reforço da produtividade da economia nacional [21].

Portugal empenhado em cumprir vários trâmites legais europeus e compromissos internacionais, o quadro legislativo nacional começa a sentir um *boom* de diplomas e programas que visam colocar o País na cúpula europeia dos Estados que mais reduzem a sua dependência fóssil e as emissões de GEE, aproveitando as fontes endógenas renováveis. Deste modo, o “Programa de Actuação para reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo” [25] identifica um conjunto de medidas relevantes, com vista a reduzir em 20% a intensidade energética e a dependência ao petróleo, em relação à biomassa oriunda da actividade florestal, agrícola e respectivas fileiras industriais: eliminação de obstáculos no processo de licenciamento; criação de incentivos à existência de circuitos fiáveis de recolha e transporte de biomassa, aumentando a fiabilidade, reduzindo o custo da biomassa e promovendo a prevenção de fogos florestais; desenvolvimento de um processo eficiente de recolha sistémica da biomassa para limpeza de matas e florestas; definição da tarifa para incentivar o investimento, não comprometendo o preço da energia eléctrica ao consumidor final; revisão do sistema de incentivos PRIME.

A Comissão Europeia publica, e adopta em 2005, o “Plano de Acção Biomassa” [26] como instrumento de apoio aos Estados-Membros para a promoção da utilização da biomassa florestal e de resíduos de madeira para produção de energia térmica e eléctrica, incluindo também, medidas destinadas às fileiras do bioetanol e biodiesel provenientes da agricultura. Com este documento, a Comissão pretende incentivar os países europeus a criar planos de acção nacionais para a biomassa, planos estes que são cruciais na avaliação da disponibilidade de recursos de biomassa, inferir medidas de incentivo que devem ser tomadas e na informação aos consumidores e empresários sobre os benefícios da valorização energética da biomassa. Estas medidas previam cumprir a meta de 12% até 2010, o que requer a utilização de 150 Mtep de biomassa, evitando a emissão de 209 Mton CO₂ por ano, estimulando o mercado para a criação de 250 a 300 mil postos de trabalho directos, principalmente em áreas rurais assoladas pela desertificação e emigração. De facto, Portugal não apresentou um programa de acção detalhado para a área da biomassa, em vez disso lançou durante anos diversos diplomas com medidas, metas e concursos para a construção de centrais, algumas não concretizadas, sem ter em conta a biodisponibilidade, a existência de outras fileiras florestais antigas que necessitam desta matéria-prima para a transformação em outros produtos de valor acrescentado, e a necessidade de educação e informação da sociedade para este novo desafio bioenergético.

Como resultado deste vasto quadro de objectivos e metas, Portugal cria a Estratégia Nacional para a Energia (ENE) [27], onde define as linhas estratégicas para a área da energia assentes nos mesmos eixos pilares da Resolução n.º 63/2003, dando também ênfase à adopção de medidas de valorização da biomassa florestal em regime a compatibilizar com as indústrias da madeira e da pasta e papel, medidas de avaliação de critérios de remuneração

da eletricidade produzida tendo em conta as especificidades tecnológicas e os critérios ambientais, bem como a criação de emprego, a eficiência energética e a dinamização de economias de escala. Esta seria substituída em poucos anos pela ENE 2020.

2.1.5 Normalização dos procedimentos de caracterização e classificação das biomassas susceptíveis de valorização energética

O Comité Europeu para a Normalização (CEN/TS) estabeleceu um recente comité técnico específico para a biomassa sólida no espaço europeu, designado por CEN/TC 335 [28]. Desde a classificação e origem do material até à determinação das propriedades físico-químicas do combustível, é possível encontrar uma série de normas técnicas para a determinação de vários parâmetros e a sua classificação. Criado em 2005, este Comité permitiu criar pela primeira vez um conjunto de regulamentos normativos para uma maior uniformização na caracterização da biomassa e a facilitação na identificação da qualidade para a comercialização da biomassa em *pellets*, briquetes, estilha ou na forma tal e qual (sem pré-tratamento) [28].

As biomassas, que são tipicamente abastecidas nas unidades de combustão à escala industrial, são classificadas na Lista Europeia de Resíduos [176] como “resíduos do descasque de madeira e resíduos de madeira” (03 03 01), “serradura, aparas, fitas de aplainamento, madeira, aglomerados e folheados que não contêm substâncias perigosas (03 01 05), “resíduos silvícolas” (02 01 07), “resíduos de tecidos vegetais” (02 01 03), “madeira” (17 02 01), “madeira que não contenha substâncias perigosas” (20 01 38), “rejeitados de fibras e lamas de fibras, *fillers* e revestimentos, provenientes da separação mecânica” (03 03 10), “lamas do tratamento local de efluentes não abrangidas em 03 03 10” (03 03 11), “resíduos do descasque de madeira e de cortiça” (03 01 01) e “outros resíduos não anteriormente especificados” (02 03 99).

Estes materiais combustíveis derivados de biomassa não constituem resíduos, mas sim biomassa, desde que sejam utilizados na agricultura ou na silvicultura, directamente ou após valorização orgânica (compostagem), ou na produção de energia. Desta forma, deve-se referir a estes recursos como “**biomassa residual**” e não como “resíduos de biomassa” [152, 176].

2.1.6 A construção de novas centrais termoeléctricas e os incentivos fiscais à promoção da biomassa para a energia

Aquando da publicação da RCM n.º 63/2003 [21], Portugal apenas possuía duas centrais termoeléctricas a biomassa florestal residual, a central de Mortágua (9 MW_e) e a Centroliva (3,5 MW_e) em Vila Velha de Ródão. O presente diploma definiu para a biomassa florestal a meta de 150 MW_e de potência a instalar até 2010. Em 2006, o Ministério da Economia Português lançou um concurso internacional para construção de 15 novos lotes de centrais termoeléctricas dedicadas, que totalizavam um incremento total de 100 MW_e de potência para a produção de energia eléctrica num investimento total estimado em 225 milhões de euros, com o intuito de cumprir a meta estabelecida na RCM de 2003 [29, 30]. Este concurso teve como pressupostos: quantidade de fitomassa disponível; redução do risco estrutural de incêndio; criação de emprego local na recolha de biomassa das florestas; criação de dinâmicas de inovação na gestão e exploração florestal; distribuição dos pontos de ligação disponíveis ao nível das subestações, onde é possível haver uma injeção de potência na rede [31].

As novas centrais foram distribuídas previamente pelo território continental português tendo em conta, principalmente, dois critérios baseados nas áreas de elevada densidade de biomassa florestal e de elevado risco de incêndio, sem interferir com os actuais e potenciais consumidores de biomassa. Estimou-se que, com a criação destas novas unidades, sejam removidos da floresta nacional cerca de 1 Mton de biomassa florestal residual por ano [29, 30]. Na atribuição das licenças para a construção e exploração das novas centrais, um dos requisitos técnicos obrigatórios relacionava-se com a utilização de um mínimo de 60% de combustíveis provenientes das operações de gestão e exploração dos povoamentos florestais e um máximo de 5% de combustíveis de origem fóssil [32].

Sete anos após a publicação da referida RCM [21], a bioenergia a partir da biomassa florestal abarcou uma nova meta ambiciosa, e pouco realista, de atribuição adicional de 100 MW_e da capacidade instalada até 2010, perfazendo um total de 250 MW_e (aumento de 67% relativamente à meta anterior de 150 MW_e). A RCM n.º 1/2008 [20] aprovou e publicou esta nova meta.

O conjunto de projectos, concursos, metas e regulamentos públicos que brotaram desde 2003 até 2007 foram, sem dúvida, um marco histórico na promoção da cadeia de valor da biomassa florestal residual para a energia. A evolução e o estado actual das centrais termoeléctricas a biomassa, bem como a sua localização e principais características, estão apresentados no sub-capítulo 2.3.

No campo das tarifas de energia, em 2005 é publicado o Decreto-Lei n.º 33-A/2005 [33] que actualiza a tarifa de remuneração da energia eléctrica produzida em centrais a biomassa florestal residual. A tarifa situa-se em cerca de 109 euros por MWh, garantindo-a por um

período de 15 anos, a qual é bastante superior às tarifas praticadas para as restantes FER. Após dois anos, um novo decreto [34] passa para 25 anos a garantia de tarifa, com a possibilidade da licença ser renovada por mais 10 anos. De acordo com estes diplomas [33, 34], estes produtores são remunerados com base numa fórmula estabelecida na legislação. A actualização da tarifa, designada por coeficiente Z, garantiu a remuneração por um prazo considerado suficiente em permitir a recuperação dos investimentos efectuados e a expectativa de retorno económico mínimo dos promotores, em que no caso da biomassa o tarifário aumentou cerca de 39%.

Devido ao risco de abastecimento às centrais dedicadas a biomassa florestal em operação e futuras, o Estado Português veio estabelecer novos incentivos à construção e exploração das referidas centrais e à garantia de sustentabilidade a longo prazo do seu aprovisionamento e, para isso, publicou o Decreto-Lei n.º 5/2011 [35]. Deste modo, o presente regulamento veio estabelecer um incentivo económico às referidas centrais a biomassa, cujo coeficiente Z é de 9,6, colocando assim, numa das remunerações mais elevadas dentro do leque das FER, onde só é ultrapassada pela tarifa garantida à electricidade produzida em centrais fotovoltaicas. Esta medida destina-se a dinamizar a produção e o aproveitamento de fontes de biomassa florestal, que permita atingir 30% do abastecimento das necessidades de biomassa da central por um prazo de 10 anos. O mesmo decreto [35] define as fontes de biomassa abrangidas pelo incentivo, as quais incluem-se a biomassa florestal residual; agrícola e agro-industrial; biomassa oriunda de resíduos; a instalação de culturas energéticas dedicadas. Entende-se por **culturas energéticas**, segundo o artigo 1.º [35]:

«as culturas florestais de rápido crescimento, cuja produção e respectiva silvicultura preveja rotações inferiores ou iguais a seis anos e cuja transformação industrial seja dedicada à produção de energia eléctrica ou térmica.»

Atendendo aos atrasos registados na instalação de várias centrais a biomassa, o prazo fixado para efeitos de acesso ao incentivo previsto no Decreto-Lei n.º 5/2011 (centrais que entrem em exploração até 31 de Dezembro de 2013) foi alargado pelo o actual Decreto-Lei n.º 179/2012 [36] para até 31 de Dezembro de 2016, assegurando e incentivando a produção e aproveitamento de biomassa para o abastecimento das centrais.

2.1.7 A adaptação das estratégias nacionais para as florestas na segurança do abastecimento das centrais termoeléctricas

Na área das políticas florestais e de desenvolvimento rural destaca-se a “Estratégia Nacional para as Florestas” (ENF) de 2006 [37], que foi actualizada recentemente [38] mantendo o horizonte até 2030. A ENF de 2006 contempla uma secção dedicada exclusivamente à utilização da biomassa para fins energéticos. Nos tópicos 3.2 “minimização dos riscos de incêndios e agentes bióticos”, 3.2.1 “defesa da floresta contra incêndios” e 3.2.1.3 “aumento do valor dos produtos florestais através do aproveitamento de biomassa para a energia”, encontramos referências à prioridade em criar um mercado que estimule o aproveitamento dos matos e reduza os custos líquidos de limpeza dos povoamentos. Sublinha-se o facto da temática da biomassa para a energia ter sido edificada nas premissas da prevenção e minimização do risco de incêndios florestais, tipicamente frequentes em Portugal, que estão associados a causas de acumulação e propagação de matos e resíduos (casca, folhas secas, ramos, pinhas, etc.) de forma descontrolada e intensiva. Três propostas são apresentadas nesta categoria, destacadas a negrito no documento original, designadamente [37]:

Proposta 1: «Propõe-se assim que, para além do apoio à utilização da biomassa florestal em centrais de energia, seja efectuada uma discriminação positiva a esta actividade fora da área de influência das centrais, desde que o material consumido seja biomassa florestal proveniente da gestão de combustíveis no âmbito das medidas de silvicultura preventiva e da exploração florestal (instalação, condução e extracção).»

Proposta 2: «recomenda-se como uma prioridade da estratégia o financiamento à investigação de processos para a adopção de tecnologias utilizadoras da biomassa florestal para a produção localizada de energia.»

Proposta 3: «Em Portugal, o carácter inovador de que se reveste o aproveitamento de biomassa para energia confere a esta actividade um risco potencial. Deverá assim ser criado um Observatório que acompanhe e monitorize o aproveitamento de biomassa para energia.»

A primeira proposta procura disseminar os benefícios para os operadores e proprietários florestais de realizarem a manutenção dos povoamentos e de comercializarem os resíduos de limpeza, desbaste, processamento, desrama e exploração, para as centrais de biomassa. A segunda proposta vai ao encontro da microgeração de energia para aquecimento e/ou electricidade nos serviços e residências, através de caldeiras de baixa potência. A ideia de criação de um Observatório da Biomassa (proposta 3) faz todo o sentido quando, para além do carácter embrionário das centrais, a segurança do abastecimento pode ser colocada em causa, devido ao elevado risco de incêndio e da incerteza da biodisponibilidade de

recursos florestais e agrícolas residuais que consigam satisfazer as necessidades de matéria-prima destas centrais. Além disso, o Observatório poderia ser uma peça fundamental para a informação e apoio de pequenos proprietários e operadores florestais, que não estão familiarizados com esta nova realidade. O Centro da Biomassa para a Energia, sediado em Miranda do Corvo e fundado em 1988, poderia assim assumir um papel importante no auxílio e acompanhamento das actividades em conjugação com o Observatório que nunca chegou a sair do papel. Uma das medidas previstas no plano, que poderia apoiar ao desenvolvimento destas três propostas, é a aplicação do conhecimento científico (objectivo 3.6.5) através de programas de I&D florestal, o qual prevê a inclusão do “apoio ao desenvolvimento de culturas energéticas, seja na vertente de produção competitiva de biomassa para queima, seja em vertentes de maior valores acrescentado, bemo como dos métodos de exploração e logística”. Para estes objectivos específicos, a ENF contabiliza como indicadores a entrada em funcionamento de novas centrais a biomassa com uma potência instalada de 250 MW_e até 2012, a criação do Observatório da Biomassa em 2006 e o lançamento de pelo menos um projecto de I&D para 2007.

A ENF adoptou no seu glossário o conceito de biomassa florestal, para além de biomassa e biocombustíveis que correspondem à transposição das directivas europeias que já foram discutidas anteriormente. Nota-se o esforço de colmatar lacunas e imprecisões relativamente ao tipo de material que pode ser valorizado energeticamente e quais as diferenças entre as diferentes terminologias e categorias de materiais combustíveis, assim, entende-se por **biomassa florestal**:

«Fracção biodegradável dos produtos e dos desperdícios de actividade florestal. Inclui apenas o material resultante de operações de gestão dos combustíveis, das operações de condução (ex.: desbaste e desrama) e da exploração dos povoamentos florestais, ou seja: ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes, cascas.»

A utilização da biomassa florestal pelo sector energético em 2006 foi positivo graças aos incentivos fiscais e programas de financiamento ao estímulo económico nacional (Programas Prime, MAPE, etc.), mas com uma evolução ainda tímida, ao que a ENF denuncia que a maior parte desta biomassa provém de resíduos da actividade madeireira ou industrial e não da recolha de biomassa-combustível da floresta. Apesar deste fenómeno, a ENF estima que a biomassa para energia a partir do pinheiro-bravo e eucalipto é de 15% do volume de produção da madeira, enquanto para o sobreiro, azinheira e carvalho considerou-se a totalidade da produção lenhosa para energia (para o pinheiro-manso estimou-se uma situação intermédia) [37]. A actual ENF (2015) [38] mantém, de forma geral, as premissas da anterior ENF 2006, introduzindo algumas novidades no que diz respeito à inclusão da produção de biomassa, lenha e carvão para as centrais energéticas, enquanto função

específica na classificação funcional dos espaços florestais segundo os bens e serviços prestados para a satisfação das necessidades das sociedades actuais e futuras.

No enquadramento de medidas previstas para o planeamento regional em ambas as ENF, como resultado da especialização do território e do reordenamento da ocupação florestal, as áreas foram distribuídas por regiões PROF e em articulação com as áreas de especialização “Produção Lenhosa e Sistemas Multifuncionais”. Nesta nova abordagem, sobre os valores de uso directo e indirecto e as principais funções da floresta, foi incluída como função principal PROF a produção de biomassa para energia, na categoria de áreas de especialização do território para produção lenhosa [37, 38]. Na sua essência, a ENF de 2015 inscreve no seu enquadramento económico, ambiental e social um tópico 2.2.4 dedicado às alterações climáticas e energia, onde destaca os actuais programas nacionais que introduziram novas metas e medidas específicas para a promoção da bioenergia, bem como analisa a evolução dos novos *clusters* na área da biomassa florestal, nomeadamente as centrais e a produção de combustíveis densificados em *pellets* e briquetes para aquecimento [38]. A necessidade de se criar um mercado para os materiais combustíveis, que promovam o aproveitamento dos matos e reduzam os custos de manutenção e limpeza dos povoamentos florestais, é um dos aspectos que sobressai nos documentos estratégicos para as florestas.

2.1.8 A inclusão da biomassa nos planos nacionais de eficiência energética

A Comissão Europeia lançou em 2006 o “Plano de Acção para a Eficiência Energética: concretizar o potencial” [39], que tem como objectivo principal controlar e reduzir a procura de energia no consumo e abastecimento, para garantir uma poupança de 20% no consumo anual de energia primária previsto para 2020, ou seja, pretende mobilizar os diferentes actores sociais na transformação do mercado interno de energia. Contudo, vários estudos sugeriram que a UE estava em vias de não atingir esse objectivo, pelo que surge um novo e actualizado plano europeu em 2011 [40], cujas projecções revelam que a UE irá alcançar apenas metade da meta de 20% de redução no consumo de energia primária até 2020, solicitando que esta quota passe a ser vinculativa pelos Estados-Membros.

Um ano antes do segundo marco europeu na bioenergia, a Directiva Renováveis [19], Portugal apresentou o PNAEE [41], apelidado de “Portugal Eficiência 2015”, que estabeleceu como meta de 10% do consumo final de energia, por comparação ao período 2001-2005, a alcançar até 2015 através da implementação de um conjunto de programas e medidas de melhoria da eficiência energética, como resultado da transposição da directiva europeia n.º 2006/32/CE [42] relativa à eficiência na utilização final de energia e aos serviços energéticos. A biomassa para a energia esteve presente nas medidas de remodelação “calor verde. Instalação de recuperadores de calor alimentados a biomassa, micro-cogeração a biomassa

ou bombas de calor, visando instalar 20 mil recuperadores a *pellets* por ano para um parque de 5,5 milhões de fogos (equivale a uma poupança de 16 020 tep)” para os sectores residencial e serviços, na medida de incentivo à micro-produção eléctrica no sector residencial, sublinhando o facto de “o baixo custo da biomassa torna esta fonte de energia competitiva face às energias convencionais para aquecimento”. A indústria beneficiaria de um programa para a energia competitiva, o qual abrange a revisão do tarifário e do regime de licenciamento para a instalação ou reconversão de sistemas e de co-geração para gás natural e biomassa [41]. Estas medidas, previstas também no Anexo VI da directiva europeia [42], reforçam o apelo da UE para a utilização mais eficiente da biomassa para o aquecimento. Este PNAEE comparativamente à directiva que lhe deu origem [42], posteriormente transposta para a ordem jurídica nacional em 2009 [43], evidencia o empenho com que o País está determinado em alcançar uma maior meta (a directiva propunha no mínimo 9%).

Em Dezembro de 2012 entra em vigor a directiva europeia relativa à eficiência energética [44] que revoga a anterior de 2006 [42] e, entre outras medidas, solicita que os Estados-Membros fixem metas nacionais em matéria de eficiência energética para 2020, estabelecendo igualmente normas vinculativas para os consumidores finais e para os fornecedores de energia que assegurem uma poupança de energia anual de 1,5 % para os consumidores finais.

Recentemente, o PNAEE foi revisto e reestruturado para um novo que já tem como horizonte 2016, contemplando as mesmas quatro áreas de actuação: transportes, residencial e serviços, indústria e Estado [45]. A meta global mantém-se (10%) e as medidas previstas para a biomassa também, destacando-se a medida “calor verde”, cujo impacto estimado é de 110 249 tep até 2016 de energia economizada, estando concretizados apenas 14% até ao presente PNAEE. Na referida medida, os recuperadores de calor e as caldeiras a *pellets* são considerados com uma alternativa complementar aos meios tradicionais de aquecimento aberto (lareira) e à subida dos preços de electricidade e gás. Os recuperadores, segundo o actual PNAEE [45], combinam as vantagens de utilização da biomassa com um sistema de ar forçado, o que permite uma uniformização do ar quente repartido pelos espaços.

A vigente RCM n.º 20/2013 [45] aprovou os actuais PNAEE 2016 e PNAER 2020, revogando as anteriores RCM n.º 80/2008 [41] e n.º 29/2010 [46] respectivamente, e procedeu a uma revisão integrada que resultou na publicação de dois instrumentos de planeamento energético, que consistiram numa acção concertada para o cumprimento dos objectivos nacionais e europeus. Apesar do elevado investimento de Portugal nas FER e na redução do consumo, a intensidade energética da economia nacional produtiva situa-se 27% acima da média europeia [45].

2.1.9 A revisão das políticas nacionais direccionadas à promoção da biomassa para a energia

Em 15 de Abril de 2010, o Governo Português publicou a RCM n.º 29/2010 [46] que define a “Estratégia Nacional para a Energia 2020” (ENE 2020), em que nos seus eixos de desenvolvimento transpõem as metas acordadas na Directiva Renováveis, através da aposta em reduzir a dependência energética do País face ao exterior para 74% até 2020, 60% da electricidade produzida e 31% do consumo de energia final tenham origem em FER até 2020, redução em 25% do saldo importador energético, consolidação de um *cluster* energético no sector das renováveis com um impacto no PIB de 1,7% até 2020 e, por fim, o desenvolvimento de um *cluster* industrial associado à promoção da eficiência energética. Nesta estratégia, a biomassa apresenta “uma elevada importância para o País pela sua transversalidade à gestão florestal, produzindo energia e calor neutros no que respeita às emissões de CO₂”. De acordo com a ENE 2020, a biomassa exhibe uma série de vantagens para a implementação das FER em Portugal, promovendo igualmente a gestão florestal (reduzindo o risco de incêndio) e a criação de emprego em zonas desfavorecidas e desertificadas. A concretização da capacidade a instalar de 250 MW_e para a produção de energia será assegurada por medidas de incentivo à produção de biomassa florestal e à utilização de culturas energéticas, bem como da biomassa residual de actividade agrícola e agro-industrial. Além disso, as autarquias serão articuladas no sentido de criar parques intermédios de recolha e estilhaçamento de biomassa, reduzindo o seu volume e, conseqüentemente, facilitando e economizando o seu transporte, e ainda a instalação de plataformas de armazenamento intermédio da biomassa. Neste contexto, o Centro de Biomassa para a Energia irá assumir a investigação, certificação e coordenação global do sector da biomassa.

O PNAER de 2010 foi objecto de comunicação à Comissão Europeia em Agosto de 2010 [32], como resultado da obrigação imposta pela Directiva Renováveis. As medidas previstas neste Plano para a biomassa são as mesmas que as estabelecidas na ENE 2020. Acrescentam-se algumas medidas que são da exclusividade do PNAER 2010, nomeadamente os incentivos às centrais dedicadas a biomassa florestal para o cumprimento dos prazos de construção das novas centrais, a organização da cadeia logística da biomassa, a optimização da gestão da fileira florestal e o aumento sustentável da produção de biomassa.

A ENE 2020 e o PNAER 2010 reforçam a necessidade urgente de promover o consumo interno de *pellets*, através da aquisição ou substituição doméstica de caldeiras, e de potenciar a utilização de equipamentos mais eficientes na utilização da biomassa com baixas emissões de partículas [32, 46].

Actualmente, em Portugal, encontra-se em vigor o PNAER 2020 [45] que engloba as medidas já analisadas anteriormente para o sector da biomassa nos PNAEE 2016, ENE 2020,

ENF 2030 e PNAER 2010. A novidade introduzida na área da biomassa, por este novo Plano Renováveis [45], foca-se na estimativa da capacidade instalada total de 769 MW_e em centrais a biomassa para 2020, prevendo-se que em 2015 as 12 centrais adjudicadas se encontrem em funcionamento, bem como a projecção de um aumento de 9% para 2020 do contributo das FER relativamente ao valor registado em 2010 (2,241 Mtep) para aquecimento e arrefecimento, sendo a biomassa responsável por uma quota superior a 90% até 2020.

No que respeita às FER e numa visão geral, o PNAER 2020 [45] prevê uma redução de 18% na capacidade instalada em tecnologias baseadas em FER face ao valor de 2010, com a quota de electricidade de base renovável a ser superior (60% vs. 55%), tal como a meta global a alcançar que deverá situar-se em cerca de 35% (face à meta de 31%) para 2020. Com o estabelecimento deste horizonte temporal de 2020 para o actual PNAER, e tendo em conta os cenários e a evolução positiva de Portugal no quadro das FER e da perspectiva positiva em cumprir as metas do “Pacote Clima-Energia 20-20-20”, o Estado Português subscreveu como objectivo principal a redução em 25% no consumo de energia primária e o objetivo específico de redução em 30% para a administração pública.

2.1.10 Novas metas europeias para 2030 e 2050 na transição para uma economia hipocarbónica

Após Quioto, a UE propôs um objetivo de redução das emissões de GEE de 40% até 2030, em relação às emissões de 1990, o que levará ao encorajamento pela defesa de uma meta de renováveis mais ambiciosa de, pelo menos, 27% [47, 48]. Como resultado desta estratégia, o funcionamento do regime de comércio de licenças de emissão interligado com a redução de GEE impulsionaria o investimento nas FER, o que permitiria atingir em 2030 uma quota na electricidade de pelo menos 45% em vez dos actuais 31% (Tabela 2.1). Como foi referido anteriormente, o objectivo de eficiência energética não é vinculativo no espaço europeu, apesar de ser assegurado por medidas e planos de acção adoptados ao nível da UE e dos Estados-Membros. Diversas comunicações e trabalhos apresentados no Livro Verde da UE alertaram sucessivamente para a previsão de um défice em relação ao objectivo de 20%, o que comprometeria a redução das emissões de GEE para 40% em 2030. De acordo com os estudos [47] apresentados pela Comissão, em 2030 necessitaríamos de uma poupança energética de pelo menos 25% para cumprir a meta dos 40%.

A concretização do Plano de Eficiência Energética Europeu é crucial para executar na íntegra o objectivo de aumentar a eficiência energética em 20%, pois só assim a UE estará em condições de reduzir as suas emissões em 25%, superando folgadoamente a meta actual de 20% até 2020 [49]. Estas propostas serão amplamente debatidas e aprofundadas depois da análise e conclusão dos objectivos traçados para o pacote 20-20-20 (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Quadro-resumo das metas estipuladas para as FER até 2020 e 2030 na UE.

Objectivos	Meta [%]	Horizonte [ano]	Meta [%]	Horizonte [ano]
redução das emissões de GEE relativamente aos níveis de 1990	20		40	
aumentar a quota de FER no consumo final bruto de energia	20		27	
aumentar a eficiência energética	20		27	
aumentar a quota de FER na produção de electricidade	31	2020	-	2030
aumentar a incorporação de FER nos transportes	10		-	
aumentar as interligações eléctricas	-		15	
reduzir o consumo de energia na administração pública	30		-	
reduzir o consumo de energia primária	25		-	

A recente crise económica e a instabilidade política e social na Europa poderão desacelerar o investimento na transição para a descarbonização energética. Segundo um recente comunicado da UE [48], as previsões de poupança energética para 2020 serão de cerca 18 a 19% (a meta é de 20%). Apesar desta incerteza, a Comissão propõe discutir o aumento da quota para 30% até 2030, como forma de garantir a segurança do aprovisionamento e a redução da dependência face às importações de fósseis, principalmente de gás natural. O mesmo documento [48] alerta para a situação preocupante que as famílias estão a ser confrontadas com o aumento brutal dos preços de energia, o que desperta a necessidade de implementar as medidas de eficiência para o sector residencial a curto prazo.

O último comunicado europeu sobre o pacote “clima-energia” [50] divulgou um balanço das políticas europeias até então na área da energia, apontando o caminho futuro a percorrer para se constituir o sonho da “União da Energia”. Este roteiro para a hipocarbonização, segurança, sustentabilidade e competitividade está assente em cinco pilares interligados:

- ✓ **Segurança energética, solidariedade e confiança:** diversificar o aprovisionamento, ou seja, fontes de energia (incluindo a biomassa), fornecedores e rotas; reforçar a segurança do aprovisionamento.
- ✓ **Mercado interno da energia plenamente integrado:** conectar os mercados através de interligações, promovendo a cooperação regional num quadro comum da UE e a protecção dos consumidores e das famílias mais vulneráveis.

- ✓ **Eficiência energética como contributo para a moderação da procura de energia:** aumentar a eficiência no sector da construção e edifícios; um sector dos transportes eficiente energeticamente e descarbonizado.
- ✓ **Descarbonização da economia:** definir políticas ambiciosas em matéria de redução de GEE; ser líder nas renováveis.
- ✓ **Investigação, inovação e competitividade:** investir numa estratégia de investigação e desenvolvimento com base no Programa-Quadro 2020, valorizando a bioenergia - “Ser líder mundial a nível de desenvolvimento da próxima geração de tecnologias para as energias renováveis, incluindo a produção ecológica e a utilização da biomassa e dos biocombustíveis, bem como do armazenamento de energia”.

Relativamente ao pilar de desenvolvimento de interligações no mercado da energia dentro do espaço europeu, a recente “Estratégia Europeia de Segurança Energética” [51] definiu a necessidade urgente de cumprir uma meta de, pelo menos, 10% de interconexão da sua capacidade de produção de electricidade instalada para todos os Estados-Membros. Tendo em conta que em 2014 o valor encontrava-se nos 8%, a Comissão propôs alargar a actual meta para 15% até 2030, funcionando como medida de reforço da segurança do aprovisionamento e a necessidade de estímulo ao comércio transfronteiriço de energia. As centrais termoeléctricas dedicadas e de co-geração a biomassa, localizadas em regiões fronteiriças, poderão assumir um papel importante no cumprimento destas medidas para as redes energéticas transeuropeias.

Este quadro apresentado pela Comissão Europeia não pode ser interpretado como vinculativo e obrigatório no momento actual, mas deve ser considerado na próxima abordagem da Directiva Renováveis que deverá ser substancialmente revista e actualizada após a conclusão da Estratégia Europeia 2020.

A Comissão Europeia, com o aproximar do término do Protocolo de Quioto, realizou duas comunicações [49, 52] em 2011 sobre o roteiro para a energia e a transição para uma economia hipocarbónica competitiva num horizonte até 2050. De acordo com ambos os documentos, a descarbonização irá exigir uma grande quantidade de biomassa para a produção de calor, electricidade e transportes. Em conformidade com o objectivo de reduzir globalmente as emissões de GEE em 80 a 95% até 2050, o roteiro conclui que uma transição gradual e economicamente vantajosa requer uma redução interna destas emissões em 40% até 2030 e em 80% até 2050, comparativamente ao níveis de concentração de 1990. Deste modo, poderemos contar em breve com um novo pacote de estratégias de longo prazo para a bioenergia, em prol de uma economia hipocarbónica.

2.2 Impacto das políticas em bioenergia na produção, consumo, ambiente e macroeconomia Portuguesa e Europeia

Após a análise detalhada dos conceitos e legislação aplicáveis à bioenergia e às suas fontes, o impacto deste conjunto de medidas, incentivos e regulamentos reflectiram-se na produção e consumo de energias primária e secundária, tanto em Portugal como na Europa. Duas questões centrais se colocam no momento actual: será que Portugal e a Europa estarão no caminho de cumprir as metas acordadas? Qual o contributo da bioenergia no contexto nacional, desde o início de funcionamento da primeira central termoelétrica? Quais os impactos sociais, económicos e ambientais das renováveis e, em particular, da bioenergia em Portugal e na Europa?

O padrão de consumo de energia nunca foi uniforme, pelo contrário, tem vindo a sofrer alterações durante décadas, provocando mudanças no ambiente e na extracção de recursos energéticos. Algumas das novas fontes de energia primária, e também secundária, conquistaram uma quota substancial no mercado mundial de energia, criando transições energéticas no mercado mundial do consumo.

A biomassa dominou durante séculos o mercado da energia para, principalmente, aquecimento e cozimento de alimentos até aos anos 80 do séc. XIX. A partir daí, influenciada pela Revolução Industrial, uma transição energética iniciou-se para que no início do séc. XX o carvão já tivesse uma quota de 95%, em 1950 de 60% e só em 1965 registou-se uma nova transição para a era do petróleo, donde no começo da crise de 73-74 o petróleo representava 48%. Nos últimos anos, o carvão tem mantido uma quota de 25 a 30%, o petróleo de 35 a 40% e o gás natural de 20 a 25%. Mesmo assim, a biomassa posiciona-se com cerca de 2/3 das renováveis consumidas mundialmente. Assim, as transições energéticas são mundialmente lentas e prolongadas no tempo devido a imperativos geopolíticos, socio-económicos, de infraestruturas, desenvolvimento de tecnologias e a regulamentações. A história demonstrou que uma vez um combustível ter alcançado 5% da produção mundial, demorou 35, 40 e 55 anos para o carvão, petróleo e gás natural, respectivamente, atingirem 25% de quota de mercado de energia primária [1]. O petróleo não é apenas utilizado para energia, hoje em dia os derivados fósseis são utilizados em diferentes indústrias como a cosmética, plástico, etc.

As renováveis surgem num momento, que agora se coloca em termos mundiais, sobre em que altura poderemos estar presentes numa nova transição energética mais limpa, alternativa e com menor intensidade da carbo e petrodependência.

Os gráficos apresentados neste sub-capítulo foram criados e tratados a partir de dados em bruto disponíveis na Direcção-Geral de Geologia e Energia (DGEG) [53-56] e do EUROSTAT [57-59]. O espaço temporal analisado iniciou-se em 2000, coincidente com o

início da produção dedicada de electricidade a partir da biomassa florestal residual em Mortágua, até 2013. Os dados de 2014 ainda não se encontram totalmente disponíveis e validados, prevendo-se que no final de 2015 sejam publicados os valores definitivos pela DGEG.

2.2.1 O consumo de energia primária e a sua estrutura em Portugal

Portugal em 2013 apresentava uma quota global de renováveis de 24,7% no consumo primário de energia, o que resultou numa dependência energética de 73,9% para o mesmo ano, ou seja, o valor mais baixo desde 2000 (85,7%) [55]. Na Figura 2.1 é possível observar a evolução do consumo de energia primária e as quotas representativas de cada fonte energética, incluindo as renováveis, ao longo de 13 anos.

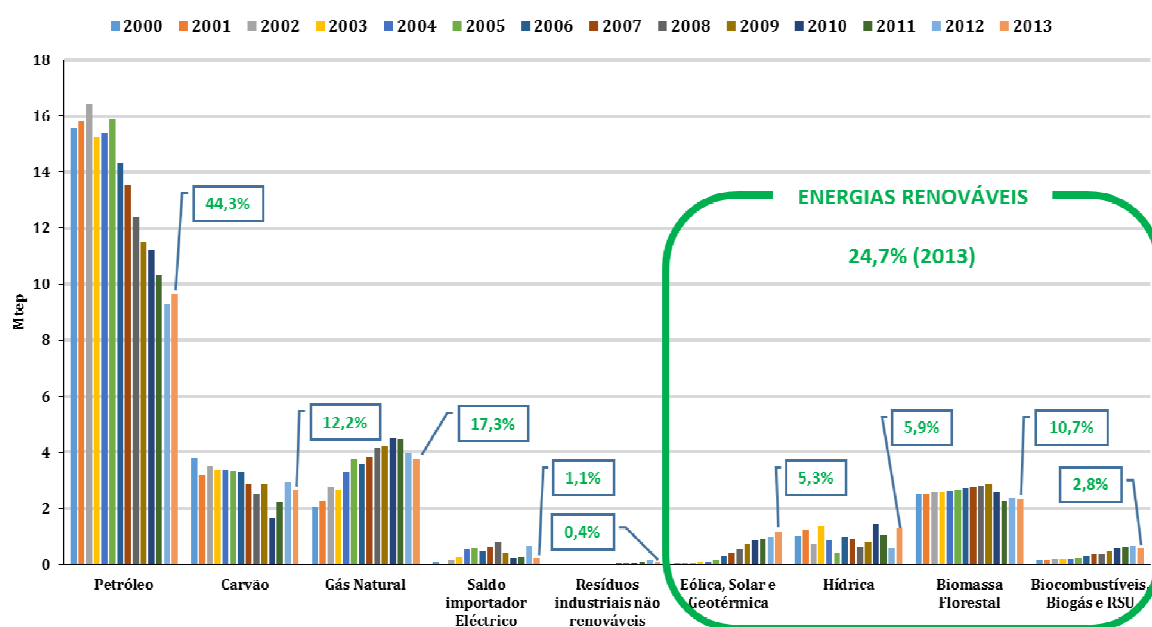


Figura 2.1 – Evolução dos consumos líquidos de energia primária, em Mtep, de 2000 a 2013 e as respectivas quotas de 2013, em %, em Portugal.

No conjunto das FER, a biomassa florestal apresenta um valor muito expressivo e estável entre 10 a 13%. O facto da biomassa assumir uma posição dominante no panorama das renováveis (superior a 50%), este relaciona-se com a sua quantificação em termos de energia primária e da sua utilização na produção de energia térmica (lenhas) para aquecimento doméstico ou em fornos de indústrias, como as panificadoras e a cerâmica e vidro, donde apenas 10% representa o uso da biomassa florestal para fins de produção eléctrica. É de assinalar o acentuado decréscimo do consumo petrolífero superior a 40% e o aumento de cerca de 25% para o gás natural, enquanto o carvão tende a manter-se na quota dos 12%.

Apesar da evolução positiva no parque eólico, solar, geotérmico, biocombustíveis, biogás e RSU, estes continuam abaixo dos 5,5%. Realça-se que relativamente à hídrica, a instabilidade que se observa deve-se à variabilidade dos caudais hidráulicos influenciados por eventos climáticos, tal como foi notório em 2005 (o valor mais baixo em 0,5 Mtep) – o ano da grande seca ibérica.

Observando a evolução dos consumos energéticos primários na Figura 2.1 é possível aferir que, a economia portuguesa é ainda substancialmente dependente dos combustíveis fósseis, apesar de uma ténue e tardia evolução no uso das FER. De acordo com os últimos dados disponíveis [57-59], a UE produziu energia primária através de fontes como a nuclear (29%), FER (22%), combustíveis sólidos (21%), gás natural (17%), produtos petrolíferos (10%) e resíduos não-renováveis (2%). No período de 2002 a 2012, a UE registou uma evolução histórica na produção de energia a partir de renováveis com um aumento de 81% em 10 anos, contrapondo o decréscimo verificado nas fontes a partir de produtos petrolíferos (54%) e gás natural (35%), apesar da dependência energética europeia situar-se estável em torno dos 53%.

Na Figura 2.2 é possível observar o tipo de consumo relativamente aos diferentes recursos energéticos, em termos de produção de electricidade ou para uso nos transportes e aquecimento. No caso do biogás e RSU considerou-se a energia produzida sob a forma térmica, apesar de estar incluída a energia eléctrica também, tendo em conta que a DGEG não diferencia o uso para estes combustíveis. Relativamente aos biocombustíveis, o seu peso total foi incluído nos transportes, correspondendo à produção de biodiesel.

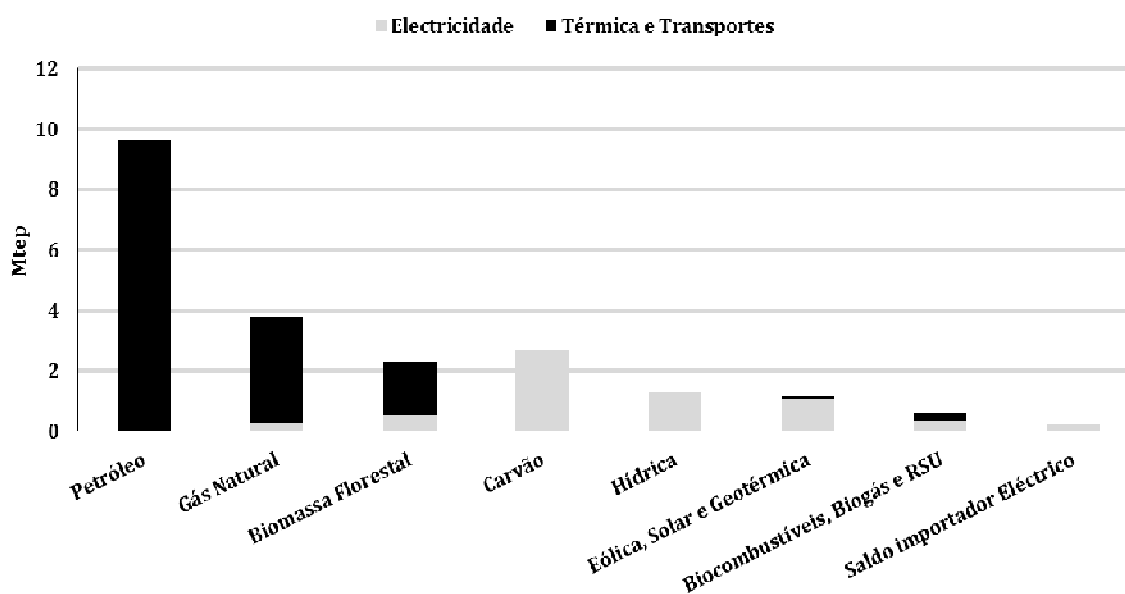


Figura 2.2 – Estrutura do consumo líquido de energia primária, em Mtep, de 2013 em Portugal.

A biomassa florestal é ainda utilizada principalmente para aquecimento (apenas 1/4 é para produção de electricidade), ao contrário das restantes renováveis. A primeira central a biomassa em Portugal continua a operar em regime dedicado à electricidade, contudo, as novas centrais, e as vindouras, operam em sistema de co-geração, produzindo energia térmica e eléctrica em simultâneo, atingindo assim, eficiências térmicas globais até 90%. Por outro lado, as centrais de produção exclusiva de electricidade apresentam rendimentos inferiores a 30% [1, 60].

O petróleo e seus derivados são maioritariamente utilizados como combustível nos transportes, tal como o biodiesel. O gás natural é uma das fontes principais para a produção de calor, sobretudo na indústria, como é o caso da cerâmica e vidro nos seus fornos de cozimento a alta temperatura. Além disso, o gás natural continua a ter uma ligeira expressão nos transportes. As antigas centrais termoeléctricas, como a de Sines, continuam a usar o carvão como combustível principal para a produção de energia eléctrica, apesar de operar em sistema de co-combustão com biomassa residual. As centrais a carvão são extremamente indesejáveis pelos impactes negativos sobre o ambiente e saúde humana, além de contribuir positivamente para o aumento das emissões de GEE, colocando Portugal numa situação mais frágil para o cumprimento dos acordos europeus e internacionais em matéria das alterações climáticas e de descarbonização da economia.

2.2.2 O impacto da produção de electricidade e do consumo final nas metas nacionais e internacionais

Em termos de produção eléctrica, Portugal posiciona-se num cenário bastante favorável e acima da média europeia. A Figura 2.3 mostra o peso dos diferentes recursos energéticos, fósseis e renováveis, na produção de electricidade em Portugal Continental, o qual se excluiu o contributo da energia geotérmica. A biomassa representada no gráfico circular corresponde ao somatório dos contributos provenientes da biomassa florestal, biogás, RSU e biocombustíveis.

A quota de FER no *mix* energético para a produção de energia eléctrica foi significativa, 58% do total, evidenciando o resultado dos investimentos de última década nesta área, sobretudo na construção de novas grandes hidroeléctricas (potência superior a 10 MW_e) e parques eólicos. A biomassa florestal ocupa um lugar nas FER ainda pouco significativo na produção de energia eléctrica, inferior a 5%, o qual corrobora as conclusões anteriores de que a biomassa é utilizada basicamente para produzir energia térmica. No total das FER, a biomassa foi responsável pela produção de 2 516 GWh eléctricos, o que representa um peso de 8% na totalidade dos 30 610 GWh afectos às renováveis. Cerca de 71% da energia eléctrica

produzida em 2013 proveniente da queima de biomassa foi em regime de co-geração, sendo os restantes 29% em regime dedicado [53].

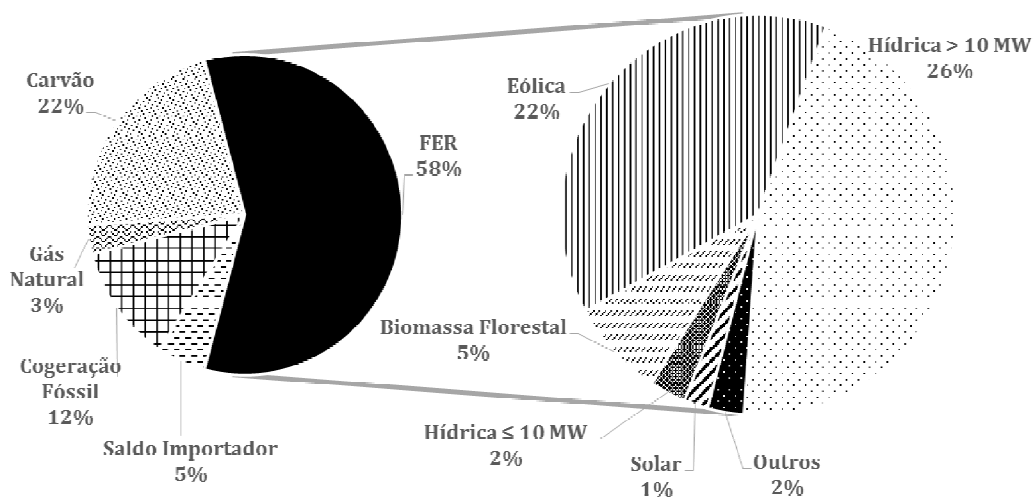


Figura 2.3 – Peso dos recursos fósseis e renováveis na produção de electricidade em Portugal Continental em 2013.

Na UE, 21% é o peso da bioenergia no total do *mix* das FER para a produção de electricidade e 9% representa a bioenergia no total da potência renovável instalada. Relativamente à potência instalada das centrais a biomassa florestal, o próximo sub-capítulo 2.3 analisa com detalhe a produção de energia a partir da biomassa florestal desde 2000, excluindo as outras formas de bioenergia.

A próxima Figura 2.4 permite estudar a evolução do consumo final de energia em Portugal ao longo de 13 anos. A partir destes resultados podemos discutir sobre o progresso e o impacto das diferentes fontes de energia, em especial da bioenergia, no possível cumprimento das metas acordadas com a UE em matéria de renováveis, uma vez que a meta de 20% de FER é relativa ao consumo final bruto de energia e não à produção de electricidade. Um erro bastante vulgar da comunicação social e agentes políticos consiste em apresentarem percentagens de FER bastante superiores às metas do “Pacote Clima-Energia 2020”, quando essas mesmas quotas proferidas são relativamente ao peso das FER (Fig. 2.3) na produção da electricidade e não ao peso final do consumo de energia (Fig. 2.4).

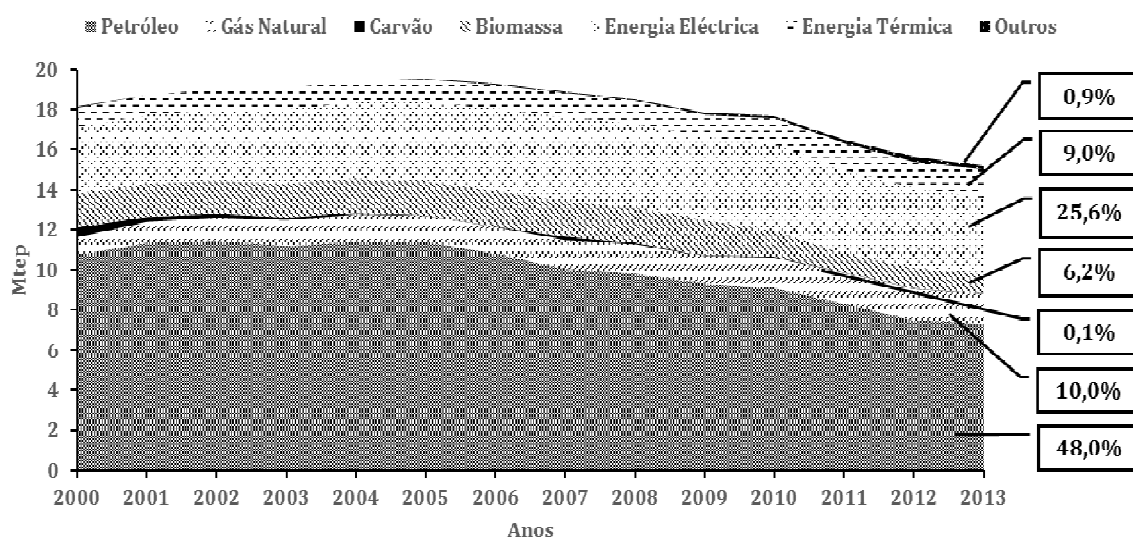


Figura 2.4 – Evolução do consumo final de energia, em Mtep, de 2000 a 2013 e as respectivas quotas de 2013, em %, em Portugal.

Na Figura 2.4 observa-se que a biomassa florestal (lenhas) representam 6,2% no total do consumo final de energia e a electricidade apenas 25,6%, sobressaindo o petróleo e os seus derivados que atingem aproximadamente metade do consumo total [55]. A maior parte da biomassa florestal é utilizada tradicionalmente como lenha, ou seja, o contributo da biomassa florestal está disperso pela energia térmica e eléctrica, tal como se observou através das Figuras 2.2 e 2.3. De 2000 a 2005 observa-se um aumento no consumo que coincide com os anos mais secos registados em Portugal Continental. Posteriormente, o consumo decresce, sobretudo a partir de 2010, período em que a crise económica agrava-se drasticamente, lançando diversas empresas e famílias para dificuldades acrescidas.

O peso final do consumo de energia na UE-28 em 2012, por ordem decrescente, é de 34% para o petróleo, 23% para o gás natural, 17% para o carvão, 14% para o calor nuclear e 11% para renováveis [57-59]. Portugal não possui energia nuclear e o consumo de carvão é muito baixo, na ordem de 0,1%.

A Tabela 2.2 apresenta os resultados finais em 2013 para Portugal, no que se refere ao cumprimento de metas nacionais preconizadas pela Directiva Renováveis até 2020 [19], de acordo com os dados da DGEG.

Tabela 2.2 – Quotas de FER e de bioenergia em 2013 para as diferentes categorias em Portugal, e as respectivas metas para 2020 definidas pela Directiva Renováveis.

	Quota de FER [%]	Quota da bioenergia [%]	Meta Directiva Renováveis para 2020 [%]
Consumo final bruto de energia	25,7	6,2	20
Electricidade	49,2	5,0	31
Transportes	0,7	0,7	10
Aquecimento e arrefecimento	32,5	90	-

A Tabela 2.2 mostra os resultados em 2013 da quota das FER para as diferentes categorias estipuladas e calculadas segundo a Directiva Renováveis [19]. Relativamente à produção de electricidade, as FER apresentaram uma quota real de 58%, tal como se constatou na Figura 2.3, mas as fórmulas de cálculo regulamentadas pela UE determinam esta quota por defeito, justificando assim os 49,2%. Mesmo assim, Portugal solidificou uma posição de terceiro a quarto país no mapa europeu UE-15 com maior incorporação de FER na produção de electricidade.

As renováveis em 2013 alcançaram com sucesso uma quota no mercado que supera os objectivos de 2020, registando valores superiores entre 29 e 59% relativamente às metas estipuladas para 2020 no consumo final bruto de energia e na electricidade, respectivamente. Ao nível dos transportes, Portugal regista ainda um trabalho árduo por realizar na incorporação de biocombustíveis nos transportes, situando-se 93% abaixo da meta a conquistar até 2020.

Os resultados apresentados pela UE-28 desde 2004 a 2012 demonstraram que a meta de 20% de FER no consumo final de energia para 2020 será tangível, se o ritmo de crescimento se mantiver como desde o período de 2004, onde a quota de FER era de 8,3% até atingir os 14,1% em 2012, ou seja, um crescimento de 70% em apenas 8 anos [57-59].

2.2.3 As emissões de GEE e o impacto socioeconómico em Portugal e na Europa

A UE apesar de apresentar uma média inferior à dependência energética portuguesa, esta posiciona-se como o maior importador de energia do mundo, dependendo externamente 53% da energia consumida, o que significa uma despesa de cerca de 400 bilhões de euros. Os dados de 2015 alertam para a existência de seis Estados-Membros dependentes de um único fornecedor externo de gás natural, o que pode criar problemas na segurança do aprovisionamento e abastecimento. Com um parque habitacional 75% ineficiente energeticamente e 94% dos transportes dependentes do petróleo (90% importados), a UE investiu mais de 120 bilhões de euros por ano em subsídios ao sector da energia. Paradoxalmente, o novo programa-quadro da UE prevê investir mais de mil bilhões de euros até 2020 neste sector [50].

As famílias portuguesas têm sofrido um aumento brutal nos encargos com as tarifas energéticas anualmente que, embora tenham sido inferiores à média europeia (4,4%), atingiram patamares quase 5 vezes superiores à inflação nacional. Ao nível do sector empresarial das renováveis na UE, estas apresentam um volume de negócios anual de 129 bilhões de euros e empregam mais de um milhão de pessoas [50].

O impacto macroeconómico das FER em Portugal foi objecto de um estudo nacional, actualizado até ao final do ano de 2014, promovido pela Associação Portuguesa de Energias Renováveis [61]. Em 2013, as FER foram responsáveis por 1,6% do PIB (produto interno bruto), dos quais 89% foram dinamizados pela eólica e hídrica, e pela geração de mais de 40 mil empregos directos e indirectos. Estima-se que até ao final de 2015, a bioenergia poderá ser responsável por 7% das FER e por 5 400 postos de trabalho (equivale a 8% no pacote total das FER) [61].

Geralmente, quando se aborda a questão das alterações climáticas, Protocolo de Quioto, bioenergia e renováveis, é sempre referido o CO₂ como o gás com maior impacto dentro dos GEE, contudo, este é responsável por 60%, enquanto o metano contribui com 20% e os restantes 20% pelo óxido nitroso, ozono e outras emissões. Cerca de 40% destas emissões de GEE está relacionada com a combustão de combustíveis não-renováveis para produção de energia eléctrica [75].

No final do prazo de cumprimento do Protocolo de Quioto, Portugal registou um total de emissões de GEE em 68,8 Mton CO₂e, dos quais 70% foram provenientes do sector energético, 20,8% provenientes da produção e transformação de energia, 13,5% com origem na combustão na indústria e 7,5% da combustão em serviços e residencial [11, 62]. Os custos evitados com licenças de emissões de CO₂e foi de 47 milhões de euros em 2013, totalizando 10,6 Mton CO₂e [61]. Portugal conseguiu cumprir a meta de Quioto graças, também, aos créditos do mercado de emissões comercializados através do Fundo Português de Carbono,

registando 13% de emissões de GEE acima dos níveis de 1990, mas abaixo dos 27% do limite máximo de Quioto [62].

Ao nível das centrais energéticas a biomassa florestal residual em Portugal, uma central de co-geração com uma potência instalada de 53,9 MW_e consegue abastecer cerca de 480 mil habitantes, produzindo 347 GWh_e por ano. As emissões evitadas foram de 251 mil ton CO_{2e} por ano. Esta poupança ambiental é superior ao das outras centrais termoeléctricas dedicadas, menos eficientes, que podem evitar cerca de 78 mil ton CO_{2e} por ano numa central de potência 12,5 MW_e, com 108 GWh_e por ano de produção eléctrica e cerca de 150 mil habitantes abastecidos [63]. A título exemplificativo, as centrais de co-geração detidas pelo sector da pasta e papel tiveram como factor médio de emissão eléctrico de 62 g CO_{2e} por kWh em 2012 (88% inferior ao da média nacional), enquanto para produzir a mesma quantidade de energia nas restantes centrais de co-geração nacionais e centrais termoeléctricas dedicadas foram necessárias 221 e 626 g CO_{2e} por kWh em 2012, respectivamente [64]. Em termos globais, a bioenergia pode evitar 50 a 70% das emissões de CO₂ relativamente aos combustíveis fósseis [75].

Na Europa, a UE-28 conseguiu um patamar de redução das suas emissões de GEE em 17,9% (2012) comparativamente aos níveis de 1990, o que equivale a uma poupança de 1017 Mton CO_{2e}, ultrapassando, desta forma, o objectivo de Quioto que estabelecia os 8%. Não deixa de ser curioso que se não fosse o crescimento do sector da aviação internacional, a UE-28 veria a redução de GEE em 19,2% [57-59]. Apesar da crise económica e do abrandamento da actividade industrial, que aceleraram o decréscimo das emissões de GEE, o crescimento da aviação internacional dentro do espaço europeu, principalmente por companhias *low-cost*, limitou uma redução ainda mais expressiva dos GEE.

Globalmente, Portugal ainda espelha dificuldades em cumprir algumas metas acordadas, quando só faltam apenas 5 anos para terminar o prazo das metas previstas no PNAER e Directiva Renováveis, especialmente no campo dos transportes. A transição para as renováveis ainda permanece, apesar dos avanços, num estado incipiente. As razões relacionam-se com a dependência em relação ao desenvolvimento de tecnologias, aumento da eficiência energética, alargamento do *mix* energético e ao desenvolvimento dos recursos energéticos endógenos, apesar destes possuírem densidades energéticas inferiores ao dos combustíveis fósseis.

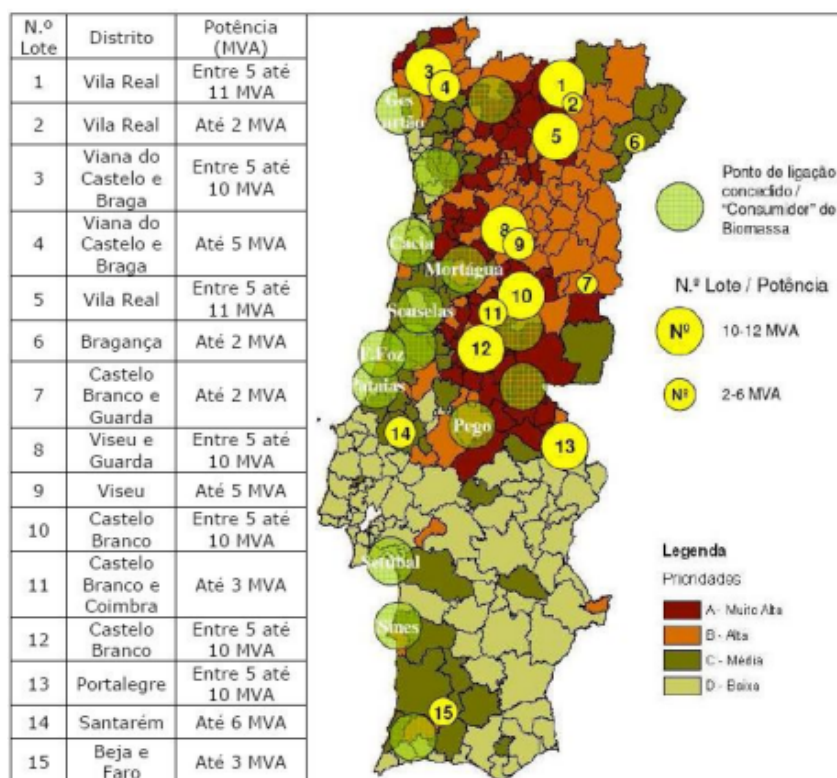
2.3 Centrais termoelétricas a biomassa florestal residual em Portugal

No sub-capítulo 2.1.6 foi apresentado um resumo sobre a evolução das políticas públicas que conduziram à construção e exploração de novas centrais termoelétricas dedicadas e/ou de co-geração em Portugal. Depois de diversos incentivos e regulamentos para a implementação destas unidades, vários relatórios e outros documentos públicos divulgaram alguns dados sobre as centrais, umas em funcionamento e outras adjudicadas, de um modo difuso e incompleto, acompanhadas por uma carência de actualização sobre o estado de exploração destas centrais, ao que levou à necessidade de incluir o presente sub-capítulo para reunir toda a informação disponível e exibir o cenário actual nesta temática.

2.3.1 O concurso público das quinze novas centrais dedicadas

O aproveitamento da biomassa florestal residual, sobretudo proveniente de pinheiro, eucalipto, oliveira, sobreiro e azinheira, esteve sempre associado à produção de energia térmica à escala doméstica, mas também utilizada como cama de gado após as tradicionais limpezas de mato. Com o desenvolvimento do sector secundário, as operações de recolha e transporte das ramagens, bicadas, pinhas, cepos, etc, passaram a ser uma actividade complementar à exploração florestal para abastecer as unidades industriais com esta fonte de energia [30].

O concurso lançado pela DGEG para a ligação à rede eléctrica nacional, destinado a centrais que utilizam a biomassa florestal residual como combustível, decorreu em 2006 com 15 concursos para a construção de centrais termoelétricas dedicadas a biomassa, com uma potência conjunta máxima de 100 MW_e. Neste concurso foram estipulados dois tipos de centrais, umas correspondentes às centrais de 10 a 12 MW_e de potência instalada e outras com 2 a 6 MW_e. As primeiras permitem uma produção em maior escala de energia eléctrica, com um maior raio de recolha de biomassa florestal, enquanto as de 6 MW_e permitem apenas o desenvolvimento de economias locais, ou seja, são unidades de pequena dimensão e com menor raio de recolha de biomassa primária [29-31, 65, 66]. Das 15 centrais, 12 estão localizadas nas regiões com maior densidade de povoamentos de pinheiro-bravo e eucalipto, isto é, regiões Norte e Centro de Portugal, tal como se pode observar na Figura 2.5 [35, 112]. O tipo de biomassa consumida nestas centrais e as suas características encontram-se documentadas nos sub-capítulos 2.1.5 e 2.4.



Fonte: Adaptado de Silva, D. [112]

Figura 2.5 – Distribuição geográfica das 15 centrais termoeléctricas dedicadas a biomassa projectadas, e de outras existentes até 2006, em Portugal Continental.

Até 2005 existiam em Portugal apenas duas centrais termoeléctricas dedicadas a operarem em Mortágua e Vila Velha de Ródão. A Central de Mortágua foi a primeira termoeléctrica a biomassa florestal a entrar em funcionamento em Portugal, a partir de 1999. Com uma potência máxima instalada de 9 MW_e (10 MVA) e um consumo anual superior (para teor de humidade de 30% btq, em plena carga) a 100 mil ton btq de biomassa (8,7 ton btq/h), esta central permite abastecer cerca de 35 mil habitantes. Inicialmente projectada para injectar à rede eléctrica nacional cerca de 60 GWh por ano, a central é abastecida por uma área de cerca 290 mil hectares florestais num raio de 30 km. Este projecto é detido 50% pela EDP Bioeléctrica e a outra metade pelo grupo Altri SGPS, prevendo-se que nos próximos anos a potência instalada desta central aumente para 57 MW_e [29-31].

A central de Vila Velha de Ródão, Centroliva, foi fundada em 1990, passando a partir de 1997 a dedicar-se à produção de energia eléctrica a partir da combustão de matos, casca de pinheiro, serradura e bagaço de azeitona. Inicialmente com uma potência instalada de 3,5 MW_e, a Centroliva aumentou a sua capacidade em 2007 atingindo os 6 MW_e e um consumo superior a 60 kton de biomassa primária [29-31, 65].

O objectivo deste projecto de construção de 15 centrais, considerado de grande interesse nacional, projectava-se na contribuição para o aumento das FER, mas também, no

cumprimento das metas estabelecidas na ENE de potência instalada a atingir até 2010 em 150 MW_e. Este objectivo amplificou-se poucos anos depois para os ambiciosos 250 MW_e até 2010, somando com os 150 MW_e licenciados em Projectos de Interesse Público fora deste concurso. Apenas duas centrais previstas no concurso foram concretizadas e encontram-se em funcionamento, nomeadamente as de Belmonte e Sertã. Registaram-se, também, duas desistências. Entre 2007 e 2009 foram implementadas 5 novas centrais que perfaziam 78 MW_e, o que totaliza pouco mais de 100 MW_e juntamente com as já existentes, ficando assim, longe da meta dos 250 MW_e [66]. Várias razões [66] foram apontadas para o insucesso do concurso, tais como: algumas centrais estavam mal localizadas (junto a outros grandes consumidores de biomassa, em zonas de difícil acesso à biomassa, etc); elevados custos de aquisição de biomassa face à tarifa disponível; problemas identificados no aprovisionamento, logística (extracção e transporte, principalmente) e na disponibilidade útil de biomassa; burocracias nos procedimentos concursais; dificuldades das empresas em garantir financiamento junto da banca.

2.3.2 O contributo das centrais termoeléctricas a biomassa na evolução da potência instalada e na produção de energia eléctrica nacional

Algumas questões se colocam no momento actual: qual o impacto destas medidas e incentivos à construção e operação das centrais termoeléctricas a biomassa florestal em Portugal? Cumpriu-se a meta estabelecida para 2010 em termos de potência instalada? A Figura 2.6 permite responder a estas questões através da análise de evolução da potência instalada das centrais a biomassa em funcionamento em Portugal desde 1990 até 2014, embora se salguarde que antes de 1990 as caldeiras das indústrias de pasta e papel, entre outras, já produziam electricidade e calor para consumo próprio [67].

Desde 1990 até 2014 a potência instalada aumentou, em termos absolutos, 383,2 MW_e, isto é, seis vezes mais. Em 1991 e 1992 a potência era de 70 MW_e, proveniente da central de co-geração da Celbi, aumentando em 1992 para os 100 MW_e, como resultado do funcionamento da nova central de co-geração da Celtejo (30 MW_e). Pela análise da Figura 2.6 podemos identificar quatro períodos de aumento significativo da potência de biomassa, nomeadamente de 1991 a 1992 (aumentou 43%), 2001 a 2002 (30%), 2003 a 2005 (111%) e de 2008 a 2009 (19%). O aumento significativo observado de 1991 a 2006, que engloba os três primeiros períodos, deveu-se principalmente à instalação e funcionamento das novas centrais a co-geração, enquanto de 2006 até 2014 o aumento relacionou-se com a entrada em funcionamento das novas termoeléctricas dedicadas, como resultado do concurso nacional de 2006. Salguarda-se que, e tal como foi descrito no tópico 2.3.1, em 1997 entrou em funcionamento a central Centroliva, acrescentando 6 MW_e de potência, e em 1999 a central

de Mortágua com 9 MW_e, ambas centrais dedicadas à produção de energia eléctrica, sendo as únicas excepções ao período dominado pela incorporação das unidades termoelectricas a co-geração [1, 67].

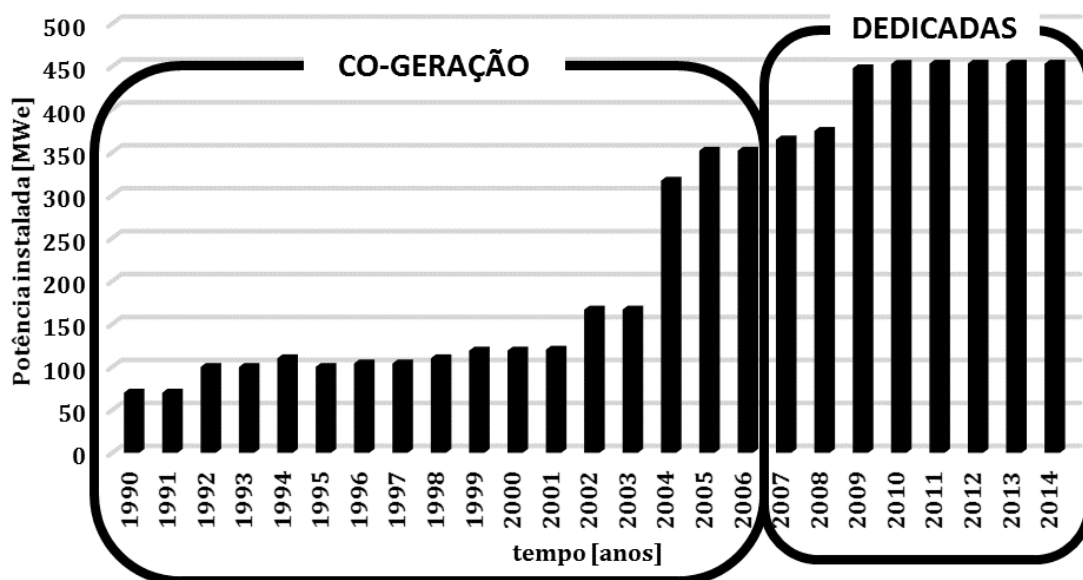


Figura 2.6 – Evolução da potência eléctrica instalada das centrais termoelectricas a biomassa em Portugal desde 1990 até 2014.

A Figura 2.7 ilustra a evolução da produção de energia eléctrica a partir da biomassa florestal residual, excluindo RSU e biogás, segmentada em dois regimes de produção: co-geração e dedicada [53, 60].

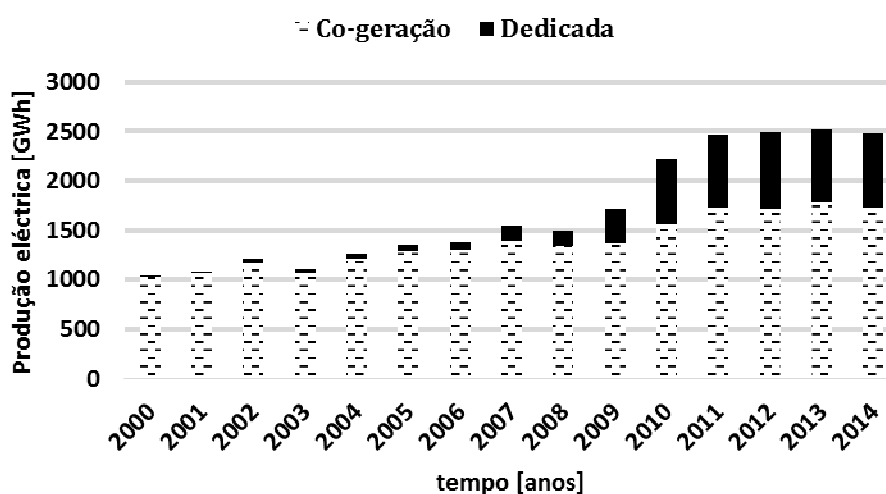


Figura 2.7 – Evolução da produção da energia eléctrica, por co-geração e dedicada, nas centrais termoelectricas a biomassa florestal em Portugal desde 2000 até 2014.

Como se pode observar na Figura 2.7, a produção dedicada só começou a ter expressão a partir de 2006, o qual vem confirmar os resultados exibidos na Figura 2.6, que coincidem com a data do lançamento do concurso nacional para aumento da potência renovável a partir da biomassa florestal residual. Entre 2011 e 2014 a produção manteve-se relativamente estável, com as centrais termoeléctricas dedicadas representando 31% da produção eléctrica total anual, situando-se em cerca de 2500 GWh_e, a partir desta FER [53, 60].

Tendo em conta que grande parte da produção em co-geração a partir de biomassa florestal é da responsabilidade do sector da pasta e papel, nos últimos anos este sector manteve-se excedentário na produção de electricidade, ultrapassando o seu consumo em 40% e produzindo cerca de 1000 GWh líquidos anuais. Este sector auto-sustentável energeticamente foi responsável desde 2011 por praticamente metade da produção em co-geração, o que equivale a cerca de 14% da energia eléctrica produzida no País [64]. O próximo sub-capítulo elucidará melhor sobre a importância deste sector no panorama das centrais termoeléctricas existentes em Portugal.

2.3.3 Panorama actual das centrais termoeléctricas a biomassa florestal residual

Uma das críticas habituais relaciona-se com a disponibilidade de dados actualizados sobre a localização e potência das diversas unidades termoeléctricas, com e sem co-geração. Por essa razão, a Universidade do Porto criou uma plataforma *online*, designada por “e2p” sobre as energias endógenas portuguesas, editada a partir de uma base de dados de FER anualmente actualizada [67]. Os dados mais recentes disponíveis publicamente concentram-se, para além da referida plataforma, nos documentos da ENF de 2015 [38], num relatório do Ministério do Ambiente de Portugal [65] e no relatório do Grupo de Trabalho da Biomassa da Comissão da Agricultura e do Mar, do Parlamento Português [66].

As centrais termoeléctricas dedicadas a biomassa foram categorizadas como centrais dedicadas I, que correspondem aos projectos implementados fora do concurso de 2006 e em funcionamento, centrais dedicadas II, que consistem nos projectos do concurso nacional de 2006, e as centrais dedicadas III, correspondentes aos projectos em licenciamento fora do concurso [38, 65, 66, 68]. A Tabela 2.3 resume o panorama actual para as centrais dedicadas a biomassa florestal, em funcionamento ou em projecto em Portugal, com base na informação recolhida em várias fontes [38, 65, 66, 68].

Tabela 2.3 – Distribuição e capacidade nominal das centrais termoeléctricas dedicadas, em funcionamento ou em projecto, em Portugal.

	Entidade	Concelho	Potência [MW_e]	Consumo biomassa * [kton btq/ano]	Estado
DEDICADAS I	EDP Bioléctrica	Mortágua	9	115	
	Centroliva	V. Velha de Ródão	6	61	
	Termoeléctrica de Terras de Santa Maria	Oliveira de Azeméis	10	122	
	Rodão Power	V. Velha de Ródão	13	140	Operando
	EDP Bioeléctrica	Constância	13	140	
	Portucel/Soporcel	Setúbal	12,5	146	
	Portucel/Soporcel	Aveiro	12,5	146	
	EDP Bioeléctrica	Figueira da Foz	28	400	
DEDICADAS II	Probiomass (lote 1)	Valpaços	11	134	Adjudicado 2008
	MIESE (lote 3)	Braga	10	122	Adjudicado 2010
	PA Termoflorestal (lote 4)	Monção	5	61	Licenciada
	Ecotator (lote 6)	Belmonte	2	24	Operando
	MIESE (lote 5)	Alijó	11	134	Adjudicado 2009
	SIAF (lote 8)	Mangualde	10	122	Não adjudicado
	Biobeiraner (lote 9)	Viseu	5	61	Em projecto
	Palser (lote 10)	Sertã	3	37	Operando
	Enerwood (lote 11)	Fundão	10	122	Adjudicado 2009
	Centro + Bioenergia (lote 12)	Sertã	10	122	Adjudicado 2010

Tabela 2.3 – Distribuição e capacidade nominal das centrais termoelétricas dedicadas, em funcionamento ou em projecto, em Portugal. (continuação)

	Entidade	Concelho	Potência [MW _e]	Consumo biomassa * [kton btq/ano]	Estado
DEDICADAS II	Enerwood	Portalegre	10	122	
	Tecneia + Forestech	Rio Maior	6	73	Adjudicado 2009
	Tecneia + Forestech	Odemira	3	37	
DEDICADAS III		Gondomar	13	176	
		Mortágua	10	243	
	EDP Bioeléctrica	Cabeceiras de Basto	10	134	
		Monchique	15	190	
	EDP Bioeléctrica/Pinorval	Oleiros	9	121	Licenciado
	Forestech	Alcácer do Sal	1	12	
	Isohidra	Anadia	5	122	
	Triquimica	Sintra	1	12	

* Valores médios considerando o teor de humidade da biomassa de 35% btq

As centrais termoelétricas dedicadas I, que se encontram todas em funcionamento, consomem na totalidade aproximadamente 1,2 Mton de biomassa florestal residual por ano. Se acrescentarmos as duas centrais do grupo II que estão operando (Belmonte e Sertã), então o consumo aumenta ligeiramente para 1,3 Mton por ano, totalizando uma potência instalada dedicada de 109 MW_e. As centrais dedicadas III encontram-se todas licenciadas, prevendo um consumo de biomassa anual em 1 Mton e uma potência nominal total de 64 MW_e.

No grupo II, as centrais foram na sua maioria adjudicadas, registando duas desistências, o que totaliza 13 unidades dedicadas a biomassa que acrescentarão um consumo de biomassa primária em 866 mil toneladas anuais e uma potência de 71 MW_e (exclui as licenciadas, em projecto e as não adjudicadas). A distribuição geográfica dos lotes das centrais dedicadas II já tinha sido apresentada na Figura 2.5.

Na Tabela 2.4 é apresentado um quadro-resumo da localização e características das centrais termoelétricas que se encontram operando no regime de co-geração ou em cimenteiras. Os dados sobre o consumo de biomassa florestal residual não estavam disponíveis publicamente nos relatórios e páginas web consultadas [38, 63, 66-68].

Tabela 2.4 – Distribuição e capacidade nominal das centrais termoelétricas de co-geração e cimenteiras a biomassa, em funcionamento em Portugal.

	Entidade	Concelho	Potência instalada [MW_e]	Consumo biomassa * [kton btq/ano]	Estado
CO-GERAÇÃO	Europa & C Energia	Viana do Castelo	39		
	Viana	Castelo			
	SIAF	Viseu	4		
	Costa Ibérica	Viseu	0,3		
		Aveiro	35		
	Portucel/Soporcel	Figueira da Foz	95		
		Setúbal	54	n.d.	Operando
	Caima	Constância	9		
	Celtejo	V. Velha de Ródão	30		
	Celbi	Figueira da Foz	70		
Amorim	Aveiro	1			
CIMENTEIRAS	Secil	Setúbal		30	
	Cimpor	Vários	n.d.	5	Operando

* Valores médios considerando o teor de humidade da biomassa de 35% btq

n.d. = não disponível

A potência instalada das centrais de co-geração totaliza 337,3 MW_e, donde o sector industrial da pasta e papel (Portucel/Soporcel e Altri – Caima, Celbi e Celtejo) detém 90% da produção de energia no conjunto das centrais de co-geração a biomassa da Tabela 2.4. Comparando as capacidades instaladas das termoelétricas dedicadas e de co-geração em

funcionamento em Portugal (Tabelas 2.3 e 2.4), conclui-se que as dedicadas representam 1/3 da capacidade das de co-geração. Este facto justifica-se pelos elevados rendimentos de conversão termoquímica de biomassa na produção de calor e electricidade em simultâneo, o que torna o sistema de combustão muito mais rentável e, obviamente, com menores perdas de energia como no caso das dedicadas, em que o calor não é aproveitado para aquecimento residencial ou nos processos de secagem industrial.

No caso das cimenteiras, a biomassa é utilizada como combustível auxiliar com o fim de produção de calor para os processos de secagem e processamento. Como consequência, a potência é variável e dependente do preço do gás natural e dos combustíveis derivados de resíduos, pelo que se estima que o consumo anual das cimenteiras seja de 35 mil toneladas btq de biomassa por ano, com uma potência total inferior a 6 MW_e. Além das unidades fabris enumeradas nas Tabelas 2.3 e 2.4, crescem-se ainda as 26 fábricas de produção de *pellets* e briquetes, as quais produzem cerca de 900 mil ton por ano, donde 775 mil ton são para exportação [38, 66].

O grupo Portucel/Soporcel é o maior produtor nacional de energia a partir da biomassa em centrais de co-geração. Como exemplo tem-se a central de co-geração de Cacia (Aveiro), que é constituída por duas turbinas a vapor (28,3 e 6,8 MW) e respectivos geradores (35,75 e 8 MVA), produzindo 200 GWh por ano de energia através de uma subestação com ligação à rede nacional à tensão de 60 kV. Esta central possui, também, uma caldeira de recuperação a licor negro proveniente do processamento da madeira (rolaria), uma caldeira de tecnologia em leito fluidizado borbulhante para a combustão da biomassa florestal residual e uma caldeira de reserva a fuelóleo, normalmente parada em *stand-by*, para além de outros sistemas como de transporte da biomassa, armazenamento, torres de arrefecimento, tecnologias de tratamento dos gases de exaustão e de recolha de cinzas, etc [63]. No subcapítulo 3.1 é abordada esta temática sobre a composição e funcionamento das centrais termoeléctricas a biomassa.

A referida central de co-geração de Cacia, com uma potência instalada de 35,1 MW_e e cujo o início de exploração se iniciou em 2005, permite abastecer cerca de 277 mil habitantes, contabilizando uma poupança em emissões de CO₂e em 145 mil ton por ano. Enquanto a central termoeléctrica dedicada de Cacia, detida pelo mesmo grupo empresarial, produz apenas 106 GWh por ano, abrangendo 147 mil habitantes consumidores, 77 mil ton CO₂e evitadas por ano, com um consumo biomassa florestal residual de 150 mil ton btq por ano para uma potência instalada de 12,5 MW_e [63].

A partir do inventário das unidades termoeléctricas em funcionamento e projectadas em Portugal, conclui-se que as dedicadas possuem potências nominais abaixo de 20 MW_e, enquanto nas de co-geração a potência instalada aumenta para muito mais do dobro. Por outras palavras, as centrais dedicadas possuem menor rendimento do que as de co-geração.

2.4 Quantidade e qualidade da biomassa florestal residual

Depois da apresentação da evolução histórica das políticas públicas em biomassa para a energia, dos seus impactos na redução da dependência energética dos combustíveis fósseis e das respectivas emissões de GEE e, por fim, da projecção de uma rede ambiciosa em centrais termoeléctricas em Portugal, segue-se a caracterização das principais propriedades deste tipo de combustível partindo da terminologia, definição e tipos de biomassa utilizados na valorização energética em Portugal, explanado no sub-capítulo 2.1.5.

2.4.1 Produtividade e biogeografia dos recursos florestais em Portugal

As centrais termoeléctricas a biomassa consomem preferencialmente a casca de eucalipto, os resíduos florestais de desbaste, manutenção e cortes sanitários (limpeza de áreas ardidas ou de corte raso de povoamentos afectados por pragas florestais – o caso do pinheiro-bravo), matos (arbustos e herbáceas), resíduos do processamento de madeira (estilha, serrim, entre outros, provenientes da indústria do mobiliário e construção civil), resíduos de manutenção de culturas florestais (silvicultura), cepos e resíduos agrícolas (bagaço de azeitona, palhas, cascas, caroços, etc). Ao nível residencial e serviços, Portugal poderia apostar mais na utilização de *pellets* e briquetes, para além do mato (urze, tojo, acácias, carqueja, etc), em caldeiras para aquecimento e microgeração de energia [34, 36, 37, 60, 63-66, 68, 80, 86, 99-101, 112, 121, 122].

A biomassa consumida no sector da pasta e papel, para a produção de energia eléctrica e térmica, é resultante dos subprodutos e da biomassa residual produzida durante o processo produtivo, ao qual engloba os resíduos resultantes das operações de descasque da matéria-prima florestal (casca de eucalipto, bicadas e cepos), serradura e crivagem das aparas de madeira, licor negro (subproduto resultante do cozimento da madeira) e biomassa florestal residual proveniente dos mercados interno e externo [64].

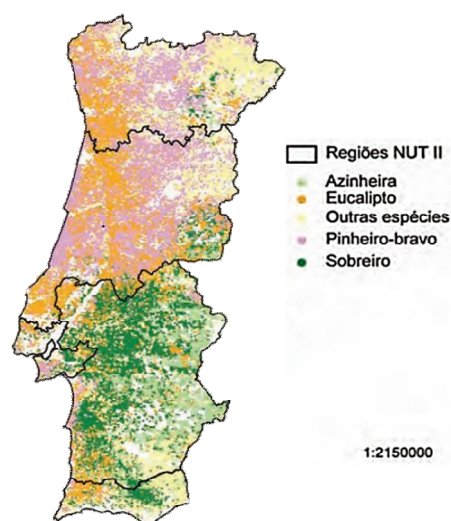
Os recursos florestais na Europa ocupam 1 bilhão de hectares, correspondendo a 25% da área da floresta mundial, representando um potencial total de 4 mil PJ/ano. Contudo, apenas 22% deste potencial está sendo valorizado. Apesar da UE ter criado uma série de iniciativas com vista à harmonização das políticas florestais e de promoção das renováveis entre Estados-Membros, a realidade é que cada País possui características e registos históricos distintos onde, por exemplo, a Finlândia possui 67% do seu território ocupado por floresta, enquanto Portugal e Irlanda possuem 39 e 8% respectivamente [75].

De acordo com o último Inventário Florestal Nacional (2005-2006) [111], a área florestal portuguesa é de 3,5 milhões de hectares, correspondendo a cerca de 39% do território nacional. A biomassa arbustiva designada por matos, que é susceptível de ser também valorizada para aquecimento residencial, ocupa cerca de 22% do território português (áreas

de floresta, agrícola e baldios), ou seja, uma área de 2 milhões de hectares, enquanto a agricultura abrange 33% do uso do solo. Estes grandes números divulgados pelo inventário nacional evidenciam que o potencial de biomassa para a energia provém essencialmente da floresta, matos e resíduos agrícolas.

A extensão florestal em Portugal Continental é caracterizada por povoamentos dispersos e diversificados. Embora os povoamentos dominantes nas regiões Centro e Norte de Portugal sejam os de pinheiro-bravo (*Pinus pinaster* – 50 Mton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* – 36 Mton), nas regiões do Alentejo e Algarve são os sobreiros (*Quercus suber* – 35 Mton) e as azinheiras (*Quercus ilex* – 8 Mton) que abundam. Estes povoamentos são responsáveis em grande parte pela cobertura florestal em Portugal, correspondendo a cerca de 87% da área florestal total. Por conseguinte, a disponibilidade de biomassa na área florestal portuguesa é cerca de 153 milhões de toneladas, o equivalente a 280 Mton de CO₂e armazenado [111]. Desta forma, as regiões Norte e Centro de Portugal são consideradas as mais promissoras na exploração e valorização da biomassa florestal para a produção de energia, por outro lado, a produção de cinzas será maior nestas regiões, o que significa uma maior necessidade na capacidade para gerir estas quantidades crescentes de resíduo num destino final adequado (valorização ou eliminação).

As áreas de pinheiro-bravo e de azinheira sofreram um decréscimo de 9 e 11% respectivamente, relativamente ao penúltimo inventário de 1995-98. Por outro lado, a área de eucaliptal aumentou 10% [111] devido à importância desta espécie na indústria da pasta e papel, bem como para a energia. Uma importante fasquia dos povoamentos florestais em Portugal são mistos, sobretudo de pinheiro e eucalipto como demonstra a Figura 2.8 [34, 112]. Em contrapartida, os matos prevalecem nos cobertos florestais e solos agrícolas abandonados.



Fonte: Adaptado de Silva, D. [112]

Figura 2.8 – Biogeografia das principais espécies florestais em Portugal Continental.

Em termos de produtividade de culturas florestais de curta rotação, os toros de madeira de eucalipto e pinheiro possuem 20 e 4 kg bs, respectivamente, com apenas 3 anos de idade, aumentando para 87 e 27 kg bs ao fim de 5 anos para as respectivas espécies. Com crescimentos de 9 e 4 m ao fim de 3 anos para o eucalipto e pinheiro respectivamente, a massa total de biomassa produzida (inclui todas as fracções das árvores) é de 33 e 10 kg bs para ambas as espécies, respectivamente. Ao fim de 5 anos de crescimento, as árvores atingem 16 e 9 m de altura para o eucalipto e pinheiro respectivamente, o que equivale a produtividades de 119 e 49 kg bs para as respectivas espécies [103].

As culturas de *Eucalyptus globulus* podem ir até 4 rotações com cerca de 8 a 12 anos de idade [99, 101-103]. Cerca de 25% da biomassa encontra-se à superfície e debaixo do solo, constituindo os cepos, podendo apresentar produtividades de 40 a 60 ton/ha em plantações de eucaliptos [99]. Outra biomassa residual bastante comum nas centrais termoeléctricas é composta por casca e resíduos de sobreiro, cuja a casca é removida em rotações com cerca de 10 anos [100]. Os períodos de corte típicos para pinheiro-bravo, eucalipto e matos (tojo) é de 20, 15 e 10 anos na Galiza respectivamente, o que se traduz num aspecto bastante limitante na valorização energética desta biomassa residual [89].

A proporção de casca do eucalipto *globulus* e do pinheiro pode assumir valores médios de 15% em árvores com 3 anos de idade, atingindo 12 e 8% para ambas as referidas espécies ao fim de 5 anos de crescimento, justificando-se esta redução pela maior necessidade biológica das plantas em desenvolver as cascas nos períodos mais críticos do seu crescimento, isto é, na fase inicial das suas vidas em que os tecidos necessitam de maior protecção contra adversidades externas do ambiente e biota [103].

O *Eucalyptus globulus* com 11, 15 e 21 anos de idade possuem DAP (diâmetro à altura do peito) de 18, 21 e 24 cm, respectivamente. O crescimento desta espécie para as referidas idades pode atingir a altura dominante de 32, 37 e 43 m respectivamente, o que corresponde a uma produtividade de biomassa em termos de volume de 0,3, 0,5 e 0,6 m³, respectivamente [102]. Desta forma, culturas energéticas de curta rotação até 7 anos podem produzir entre 10 a 13 ton bs/ha de biomassa anualmente [75].

2.4.2 Identificação e classificação dos factores que influenciam as características físico-químicas da biomassa

A biomassa vegetal terrestre é composta por uma mistura complexa de carboidratos, com uma matriz maioritariamente orgânica com um peso de cerca 93% bs, e uma pequena fracção inorgânica intrínseca aos tecidos vegetais, embora esta última possa aumentar significativamente aquando da presença de material de origem exógena ou antropogénica, como o solo, ou proveniente de herbáceas ou casca que se caracterizam por elevados teores

de cinzas. A biomassa contém diferentes fases, desde líquida até sólida, com propriedades distintas, apresentando como componentes principais as fibras vegetais contendo concentrações de elementos maioritários e minoritários de origem natural e antropogénica, as quais tornam este tipo de material um combustível mais reactivo e menos poluente que o tradicional carvão [8, 71, 76, 77, 79, 81, 85, 86, 94-96, 98, 103, 106, 113, 120, 131, 132, 134].

As características da biomassa variam numa amplitude bastante significativa, o que dificulta a sua valorização para a produção de energia. Estas características incluem a análise próxima (humidade, cinza, voláteis e carbono fixo), poder calorífico, teor de inertes, massa volúmica, a análise elementar (CHNOS), teor em fibras e a composição maior (Si, P, K, Ca, Na, Mg, Al, Fe e Ti) e minoritária (Mn, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn e Hg) [8, 71, 76-103, 106, 110, 112, 117-121, 124, 131, 132, 134, 137]. Os factores que provocam esta variabilidade estão relacionados com:

- Tipo de biomassa: espécie, *softwood* versus *hardwood*, e parte da planta (tronco, raízes, folhas, casca, bicadas, ramos, fuste, cepos, etc). Este é considerado o factor dominante sobre todos os restantes [8, 71, 76-103, 106, 112, 113, 117-119, 120, 131, 132].
- Processos de crescimento e de bioacumulação: cada espécie vegetal apresenta capacidades específicas para a absorção nutricional do solo, água e ar nos seus tecidos [71, 76-80, 102, 103, 106-108, 113, 119, 120, 131, 132].
- Idade das plantas: a biomassa mais envelhecida geralmente apresenta tecidos mais desenvolvidos e distintos em córtex, xilema, floema e epiderme, e ricos em celulose, embora os tecidos mais jovens, sementes, frutos, cascas e folhas possuem uma maior concentração de lenhina que confere protecção aos órgãos vasculares e estomas [71, 76, 77, 79, 82, 83, 99, 100, 102, 103, 113, 120, 131, 132].
- Tipo e quantidade de fertilizantes, pesticidas e materiais de calagem utilizados na agricultura ou silvicultura, influenciando a composição da biomassa principalmente ao nível de Cl, K, N, P, Ca, S e elementos vestigiais [71, 76, 77, 80, 85, 87, 106-108, 113, 119, 120, 131, 132].
- Poluição dos recursos naturais (solo, água e atmosfera) ou a proximidade a cidades, estradas, zonas industriais, mar, minas, áreas ardidas, aterros e outras actividades antropogénicas, que provocam o surgimento de elevadas taxas de bioacumulação em metais pesados na biomassa [8, 71, 76-78, 85, 87, 113, 119, 120, 131, 132].
- Práticas de silvicultura e de exploração de culturas florestais: operações de exploração, desde a extracção da floresta, passando pelo transporte, armazenamento e processamento da biomassa, provocando alterações significativas principalmente

ao nível da composição próxima da biomassa residual, em especial no teor de cinza [8, 71, 76, 77, 79, 85, 87, 89, 92, 98, 99, 101-103, 105-110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 137].

- Altura do corte e técnicas de armazenamento e processamento da biomassa: a época do ano de corte e determinadas práticas de acondicionamento da biomassa podem conduzir a aumentos significativos da humidade, juntamente com o efeito da lixiviação, e a mistura de material exógeno (solo) com a biomassa, provocando variações drásticas no teor de cinza, humidade e poder calorífico do combustível-biomassa [71, 76, 77, 79, 87-92, 99, 101, 105, 106, 109, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132].
- Tipo de solo, condições edafoclimáticas (pluviosidade, temperatura, vento, altitude, etc), estação do ano e a região em que a biomassa se desenvolveu e foi recolhida, influenciando principalmente a composição próxima, elementar e a densidade energética da biomassa [8, 71, 76, 77, 79, 88-92, 106, 112, 113, 119, 120, 131, 132].
- Contaminação da biomassa com mistura de madeira de mobiliário e construção, plásticos, borracha, lamas de ETA, ligas metálicas, químicos (pesticidas, fertilizantes, herbicidas, etc), resíduos de construção e demolição, aditivos ligantes de lignosulfonato, biomassa residual resultante de incêndios florestais, entre outros, que provocam incrementos significativos em metais pesados e cinza na biomassa [8, 71, 76, 77, 79, 81, 84, 85, 87, 97, 98, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132, 134].
- Mistura de diferentes tipos de biomassa, como o caso da mistura de casca e herbáceas com componentes vegetais lenhocelulósicos menos ricos em cinza (*pellets*, estilha, ramos, fustes, etc) [8, 71, 76-79, 81, 84-87, 92, 97-99, 106, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137].

A panóplia de factores que influenciam a variabilidade e complexidade das características da biomassa para a energia conduziu vários autores a debruçarem-se sobre um sistema de classificação consensual, com o intuito de agrupar diferentes biomassas em classes com características físico-químicas mais ou menos homogéneas. Neste sentido surgem três classificações com base na origem da biomassa (A) [71, 78], propriedades físicas e químicas da biomassa enquanto combustível (B) [71, 76, 77, 79, 106, 113, 120, 131, 132, 134] e na origem e fonte da biomassa (C) [84], tal como se pode visualizar na Tabela 2.5. Neste trabalho serão consideradas as biomassas lenhosa, arbustiva (herbáceas e matos), agro-silvícola (sobreiro e bagaço de azeitona) e misturas entre si, de acordo com a classificação B.

Tabela 2.5 – Classificação da biomassa quanto à origem, fonte e propriedades físico-químicas.

A - origem	B - propriedades	C – origem e fonte
Resíduos primários provenientes da floresta e agricultura (bicadas, cepos, etc)	Biomassa lenhosa: <i>softwood</i> , <i>hardwood</i> , casca, folhas, bicadas, <i>pellets</i> , briquetes, resíduos silvícolas, cepos, etc	Biomassa lenhosa: inclui resíduos primários, secundários, terciários e culturas energéticas
Resíduos secundários resultantes do procesamento da biomassa (<i>estilha</i> , <i>pellets</i> , briquetes, casca desfibrada, etc)	Herbáceas e resíduos agrícolas: matos, bagaço de azeitona, casca de arroz, palha, sementes, frutos, flores, pinhas, caroços, relva, etc	Herbáceas e resíduos agrícolas igual à B, sem incluir frutos, sementes e caroços, pinhas, casca de frutos, etc
Resíduos terciários derivados das <i>commodities</i> (madeira de mobiliário e construção, etc)	Biomassa aquática: algas e espécies unicelulares	Frutos: caroços, sementes, frutos, etc
Biomassa proveniente de culturas energéticas	Biomassa animal e resíduos alimentares: camas de gado, resíduos de talho, etc	Mistura de diferentes biomassas
	Biomassa contaminada e resíduos de biomassa industrial: resíduos sólidos urbanos, madeira de mobiliário e construção, lamas, caixas de madeira, papel e cartão, etc	
	Mistura de diferentes biomassas	

2.4.3 Efeito da composição fibrosa da biomassa nas características do combustível

A biomassa é constituída por uma enorme variedade de cadeias complexas de compostos que interagem entre si, os quais se incluem os componentes orgânicos estruturais (celulose, hemicelulose e lenhina), sais minerais e metais (cinza), lípidos, proteínas, extractivos (água, tolueno, etanol, etc), COV (compostos orgânicos voláteis), resinas, terpenos, suberina, óleos essenciais, amido, açúcares e água. Todos os componentes possuem funções biológicas específicas ao nível das células, fotossíntese e respiração, constituição e protecção de tecidos e órgãos das plantas [8, 71, 76-79, 82, 83, 85, 86, 93-96, 99-101, 103, 106, 113, 120, 131, 132].

Globalmente, a composição maioritária da biomassa está associada aos componentes estruturais, ou seja, as fibras vegetais (celulose, hemicelulose e lenhina), variando de espécie para espécie. A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o hidrato de carbono principal que constitui a biomassa, com peso relativo de 40 a 45% bs. Seguem-se as hemiceluloses, que consistem na mistura de açúcares como as pentoses, hexoses e ácidos urónicos, sendo o peso relativo deste polissacarídeo em cerca de 20 a 35% bs na biomassa. Por último, a lenhina é um dos constituintes associado aos tecidos mais jovens (ramos e folhas), casca, cepos e frutos, sendo um polímero fenólico irregular e amorfo, cuja abundância na biomassa é de 15 a 30% bs [71, 76-78, 83, 85, 86, 93-96, 99-101, 106, 113, 120, 131, 132].

As *softwood* caracterizam-se por possuir teor de lenhina superior às *hardwood*, de 33 e 22% bs respectivamente, em que a casca apresenta o dobro da concentração relativamente às *hardwood*. As *hardwood* possuem tipicamente maior teor de celulose do que as *softwood* e a casca viva, 48% bs contra 38% bs, enquanto o teor de hemicelulose (comum nas cascas) não difere significativamente entre as duas categorias de biomassa, mantendo-se em torno de 25% bs, embora a casca dos toros possua cerca de metade da concentração desta fibra comparativamente às *hard* e *softwood* [71, 76, 77, 93, 94, 99, 106, 113, 120, 131, 132]. Outro trabalho [86] sobre a composição fibrosa na biomassa florestal portuguesa, eucalipto, pinheiro e sobreiro, obteve resultados semelhantes, mas salientando que o pinheiro-bravo possui maior teor de lenhina do que o eucalipto. Por exemplo, os cepos de *Eucalyptus globulus* possuem 15% bs de extractivos, 25% bs de lenhina e 67% bs de holoceluloses [99], enquanto os toros sem casca e a casca não ultrapassam os 5 [99] e 7% bs [101] de extractivos, respectivamente. Isto denuncia que os cepos de eucalipto possuem maior poder calorífico, isto é, maiores teores de carbono e hidrogénio em virtude da maior presença de extractivos e do menor teor de inorgânicos induzido pelo pré-tratamento [76, 99].

A casca de eucalipto contém concentrações consideráveis de lenhina (29% bs), com 63% bs de holoceluloses, o que seria de prever maior poder calorífico [76, 101]. Contudo, o elevado teor de matéria inorgânica (cinza intrínseca e solo) incrustada na casca provoca diminuições importantes no PCS e PCI [76, 77, 99, 101, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137]. Geralmente, os finos da casca de eucalipto concentram maiores quantidades de extractivos (11% bs), enquanto partículas mais grosseiras com diâmetro superior a 2 mm possuem apenas metade dessa concentração. Por outro lado, as holoceluloses e lenhina distribuem-se crescentemente nas partículas mais grosseiras da biomassa [76, 101].

Resultados semelhantes observaram-se para a casca do sobreiro *Quercus suber*, com 16% bs de extractivos, 21% bs de lenhina, mas apenas 7% bs de holoceluloses. Esta baixa percentagem de celuloses deve-se ao facto do elevado teor de suberina, que ocupa 42% bs da composição desta biomassa, o que se traduz em maior poder calorífico comparativamente ao

eucalipto ou pinheiro-bravo [100]. A casca de eucalipto possui quantidades insignificantes de suberina, em média, abaixo de 1% bs [101].

Resíduos agrícolas, como a casca de arroz ou bagaço de azeitona, possuem tipicamente teores de celulose semelhantes ao da casca de madeira, em cerca de 25% bs, apresentando concentrações de lenhina 20% superior relativamente à casca resultante do processamento de madeira [76, 94-96]. Os extractivos são quantitativamente superiores nos resíduos agrícolas (casca de arroz, bagaço de azeitona, caroço de fruta, etc), seguindo-se a casca de toros e cepos e, por fim, as *soft* e *hardwood* [76, 77, 94, 96, 99-101, 103, 113, 120, 131, 132].

Na decomposição térmica das fibras, as hemiceluloses degradam-se entre 220 a 315 °C, as celuloses entre 315 e 400 °C e a lenhina pode requerer até 900 °C, produzindo esta última maior quantidade de resíduo carbonizado. Este carbono fixo pode assumir valores de 25% bs para a hemicelulose, inferior a 10% bs para a celulose e cerca de 45% bs de resíduo resultante da decomposição da lenhina [82]. Outros trabalhos identificaram comportamento semelhante [86, 95, 96], referindo que quanto maior o conteúdo em celulose da biomassa, mais rápida será a reacção de combustão por oposição à lenhina, isto é, a lenhina aumenta o teor de carbono fixo como resultado da combustão lenta e incompleta. Por ordem decrescente [75-77, 85, 86, 95, 96, 113, 120, 131, 132], a evolução do teor de carbono fixo, cinza, e carbono nas biomassas e fibras vegetais é a seguinte: lenhina > casca de arroz > bagaço > celulose. Relativamente ao teor de oxigénio e matéria volátil, observa-se a relação inversa, o que explica o maior poder calorífico da lenhina e dos resíduos agrícolas ou herbáceas. Nas Tabelas 2.6 e 2.7 é possível observar a composição elementar e próxima, respectivamente, das celuloses e lenhina (sem extractivos).

A abundância das fibras em tecidos e órgãos das plantas assume especial importância na compreensão das diferenças nos teores de voláteis, cinzas, carbono fixo e poder calorífico observados entre diferentes tipos de biomassa [71, 76-78, 83, 85, 86, 93-96, 99-101, 106, 113, 120, 131, 132]. Um estudo [83] concluiu que quanto maior o diâmetro dos ramos de choupo (2 a 10 cm), maior é o teor de celulose na madeira e casca, podendo atingir 58 e 29% bs respectivamente, aumentando a concentração de hemicelulose para teores de 19 e 14% bs respectivamente, e diminuindo consideravelmente o teor de lenhina para valores inferiores a 16 e 14% bs para a madeira e casca respectivamente. A correlação observada para a lenhina é também coexistente com a mesma tendência para o teor de cinza, em que para ramos com diâmetro superior a 10 cm a cinza decresce para valores inferiores a 1 e 6% bs para os ramos e casca, respectivamente. Os extractivos exibem concentrações elevadas nos ramos e casca de diâmetro mais fino, cerca de 12 e 44% bs respectivamente. O mesmo estudo observou também que quanto mais velha a cultura florestal, maior a produtividade de biomassa, maior o teor de celulose (> 45% bs) e menor o teor de lenhina (< 19% bs). Estes resultados evidenciam que os finos da biomassa, bicadas jovens (tecidos jovens: ápices, ramos e folhas) e

a casca apresentam maiores concentrações de lenhina e extractivos, o que se traduz em maior poder calorífico e carbono fixo [71, 76-78, 83, 85, 86, 93-96, 99-101, 106, 113, 120, 131, 132].

2.4.4 Composição elementar e próxima da biomassa

A análise elementar da biomassa lenhosa, casca e herbáceas depende essencialmente da composição fibrosa vegetal pelo que, tipicamente, os teores de carbono variam na gama de 45 a 55% bs, o oxigénio em 35 a 50% bs, o hidrogénio em 5 a 7% bs, o azoto inferior a 1% bs, e o enxofre, cloro e flúor são praticamente negligenciáveis, embora estes últimos contribuam para emissões nocivas de NO_x e SO_x nas termoelétricas que queimam resíduos agrícolas, matos e casca [8, 71, 77-81, 84-92, 94-97, 99, 103, 106, 110, 113, 117, 120, 121, 124, 131, 132, 134, 137]. Na Tabela 2.6 é possível observar a análise elementar de C, H, N, O, S e Cl para uma vasta gama de biomassas, seleccionadas de acordo com a importância que assumem neste trabalho de investigação.

A composição orgânica diminui para a casca, finos e bicadas jovens, onde o teor de cinza é superior, em que as herbáceas, resíduos agrícolas e cascas concentram maiores teores de Cl e S. Geralmente, a composição elementar é ligeiramente superior nas *softwood* do que nas *hardwood* [71, 76-81, 84-86, 94-97, 99, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132], em que o pinheiro-bravo exhibe tipicamente composição elementar superior ao do eucalipto, com a excepção para os teores de oxigénio, azoto e enxofre, como se pode observar na Tabela 2.6 [80, 92, 97, 99, 121], devido à presença de maior quantidade de extractivos e COV [93-96, 99].

Os teores de carbono, hidrogénio e azoto das folhas de eucalipto e agulhas de pinheiro têm tendência a aumentar ligeiramente na época húmida, em virtude da diminuição do teor de cinza através do efeito lixiviante da água da chuva. O mesmo se constatou para os ramos jovens destas espécies vegetais [89, 90]. O oxigénio é o único componente que apresenta comportamento inverso, justificando-se pela relação directa com o teor de cinza da biomassa [71, 76, 77, 79, 80, 89, 90, 92, 99, 103, 106, 113, 120, 131, 132]. Em contrapartida, cepos, casca de eucalipto, folhas, cápsulas, pinhas e bicadas com diâmetro até 80 mm mostraram comportamento diferente ao registado, em virtude do aumento do teor de humidade e da agregação do solo na biomassa e, conseqüentemente, maior teor de cinza [92, 99, 110, 112].

A lixiviação da biomassa é uma das técnicas que permite a remoção de Cl, S, metais alcalino e alcalino-terrosos, melhorando deste modo a qualidade do combustível e possibilitando a reciclagem natural de nutrientes para o solo. A remoção destes elementos químicos contribuem para minimizar os impactos destes durante e após a combustão da biomassa, nomeadamente em fenómenos como *slagging*, *fouling*, aglomeração do leito, corrosão, depósitos, erosão, volatilização de gases tóxicos e ácidos, bem como de partículas e micropoluentes orgânicos inqueimados [71, 76-80, 85-87, 105, 112, 113, 119, 120, 124, 131,

132]. Trabalhos de investigação nesta área [79, 105, 112, 113, 120, 124, 131, 132] demonstraram que é possível obter reduções, por ordem decrescente, acima de 90% em Cl, 80% em Na e K, 70% em P, 50% em S, 40% em Mg e 25% em Ca.

Tabela 2.6 – Composição elementar de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.

Biomassa	Ref.	C [% bs]	H [% bs]	N [% bs]	O [% bs]	S [% bs]	Cl [% bs]
Celulose	[95]	42,1	6,1	-	46,4	-	-
Lenhina (sem extractivos)	[95]	47,7	4,3	2,9	19,6	0,1	-
Madeira de Pinheiro- bravo PT	[80]	48,4	6,0	0,1	45,3	0,00	n.d.
Estilha de pinheiro	[97]	48,2	5,6	0,1	45,9	0,3	n.d.
Madeira de eucalipto PT	[80]	46,2	5,8	0,2	47,2	0,02	n.d.
Estilha de eucalipto	[97]	44,8	6,3	0,1	48,6	0,2	n.d.
Madeira de <i>hardwood</i> PT	[80]	47,3	5,7	0,2	46,2	0,03	n.d.
Madeira de <i>softwood</i> PT	[80]	48,8	5,8	0,2	44,9	0,01	n.d.
Estilha de pinheiro + eucalipto	[97]	45,9	6,3	1,6	46,0	0,2	n.d.
Casca de eucalipto	[97]	46,5	5,9	1,7	45,6	0,3	n.d.
Casca de madeira	[94]	53,1	6,1	0,2	40,6	0,1	n.d.
Casca de arroz	[95]	38,5	5,7	0,6	32,4	0,3	n.d.
Bagaço de azeitona	[95]	46,3	6,3	0,2	38,9	n.d.	n.d.
Caroço de azeitona	[97]	46,6	6,3	1,8	45,2	0,1	n.d.
Cápsulas de eucalipto	[97]	46,8	5,8	1,1	45,8	0,4	n.d.
Cepos tratados de eucalipto PT	[99]	51,0	5,8	0,2	45,3	0,1	0,04
<i>Pellets</i> de madeira		50,3	5,7	0,2	43,3	0,03	0,005
<i>Pellets</i> de resíduos agrícolas e herbáceas	[87]	46,7	5,6	0,5	41,6	0,1	0,11
Briquetes de madeira	[87]	50,5	5,6	0,3	42,7	0,01	0,02
Briquetes de casca	[87]	50,4	5,3	0,4	38,9	0,04	0,02

n.d. = não determinado; PT = biomassa de origem portuguesa

O carbono apresenta-se na biomassa parcialmente na forma oxidada, o que explica o menor PCS (poder calorífico superior) e PCI (poder calorífico inferior) comparativamente ao carvão [8, 71, 76-79, 85, 86, 91, 97, 98, 106, 113, 120, 131, 132]. Contudo, a biomassa lenhosa possui menor teor de carbono do que as herbáceas florestais, cepos, casca, frutos, bicadas jovens ou resíduos agrícolas, provocando um ligeiro aumento no PCS desta última biomassa devido à maior concentração de lenhina e extractivos [76-79, 81, 84-87, 89, 90, 92-97, 99, 100, 103, 106, 113, 120, 131, 132]. Assim, os teores de carbono e hidrogénio contribuem positivamente para o PCS aquando da sua oxidação em CO₂ e H₂O via reacções exotérmicas, ao contrário do oxigénio [8, 76-81, 86, 97-99, 106, 113, 120, 131, 132].

Alguns trabalhos de investigação [93, 94] debruçaram-se especificamente no estudo das características da biomassa que influenciam o PCS, identificando uma correlação linear entre este parâmetro e o teor de carbono da biomassa, que por sua vez está relacionado com a presença de extractivos, resinas, lenhina e holoceluloses. Por esta razão, as *softwood* como o pinheiro-bravo possuem maior quantidade de compostos aromáticos e fenólicos associados à lenhina e ao carbono. Dentro dos extractivos, a resina e os terpenos podem possuir PCS na gama de 30 a 40 MJ/kg.

As *hardwood* geralmente concentram maiores teores de cinza, oxigénio e enxofre comparativamente às *softwood*, sendo a concentração de azoto semelhante para ambas as categorias. Por outro lado, as *softwood* concentram maiores teores de matéria volátil, carbono fixo, carbono e hidrogénio e, como tal, maior poder calorífico [8, 76-81, 84, 86, 89, 92, 94-99, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132]. Na Tabela 2.7 é possível observar a análise próxima (humidade, cinza, voláteis e carbono fixo) e poder calorífico (PCS e PCI) para uma vasta gama de biomassas, seleccionadas de acordo com a importância que assumem neste trabalho de investigação.

A elevada reactividade característica da biomassa-combustível relaciona-se fundamentalmente com o elevado teor de matéria volátil, situando-se tipicamente entre 60 a 90% bs nas biomassas [8, 71, 76-81, 86, 94-96, 98, 99, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137], tal como se pode observar na Tabela 2.7. A matéria volátil é constituída por gases combustíveis (C_xH_y, CO, H₂) e por outros produtos sem valor energético e altamente poluentes (CO₂, SO₂, NO_x, H₂O e SO₃), influenciando grandemente a decomposição térmica e o comportamento de combustão da biomassa sólida, onde biomassas como a casca, cepos com inertes agregados, caroço de azeitona, casca de arroz e frutos, representam o limite inferior na gama estipulada anteriormente para este parâmetro, contrapondo as *soft* e *hardwood* com percentagens acima de 70% bs [76-79, 85-87, 94-96, 98, 99, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132].

Tabela 2.7 – Composição próxima de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.

Biomassa	Ref.	Humidade [% btq]	Cinza [% bs]	Voláteis [% bs]	C _{fixo} [% bs]	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
Celulose	[86,	5,5	-	89,2	5,3	n.d.	16
Lenhina (sem extractivos)	85]	13,1	12,4	35,7	38,8	n.d.	27
Madeira de Pinheiro-bravo PT	[80]	n.d.	0,2	85,8	14,1	20,1	19,0*
Estilha de pinheiro	[97]	10,3	0,6	81,6	17,8	19,4	18,3*
Madeira de eucalipto globulus PT	[80]	n.d.	0,5	86,3	13,3	17,6	n.d.
Estilha de eucalipto	[97]	11,0	1,9	79,0	19,1	16,5	15,3*
Madeira de <i>Hardwood</i> PT	[80]	n.d.	0,6	84,0	15,4	n.d.	n.d.
Madeira de <i>Softwood</i> PT		n.d.	0,3	84,2	15,5	n.d.	n.d.
Estilha de pinheiro + eucalipto	[97]	13,4	3,6	71,6	24,8	17,0	16,2*
Casca de eucalipto <i>globulus</i>	[97]	8,6	6,2	77,0	16,8	16,2	14,9*
Ramos de oliveira	[81]	n.d.	1,0	88,3	10,7	18,7	17,8*
Casca de eucalipto	[81]	n.d.	19,0	65,7	15,3	15,2	14,0*
Casca de madeira	[94]	n.d.	1,6	66,6	31,8	20,5	19,2*
Casca de arroz	[95]	7,7	15,0	60,7	16,7	n.d.	13,4
Bagaço de azeitona	[95]	5,5	2,8	77,8	13,9	n.d.	n.d.
Caroço de azeitona	[97]	11,0	1,4	78,3	20,4	17,9	16,5*
Cápsulas de eucalipto	[97]	11,7	4,7	73,6	21,7	18,5	17,1*
Toro de eucalipto	[81]	n.d.	0,5	87,3	12,2	19,1	18,4*
Cepos tratados de eucalipto PT	[99]	9,0	0,6	81,1	18,3	18,9	17,7
Estilha de madeira	[81]	n.d.	1,2	83,4	15,4	20,0	19,0*
Agulhas de pinheiro		n.d.	77,7	9,1	13,2	5,7	4,9*
Casca de pinheiro	[103]	n.d.	3,0	83,7	13,8	20,6	19,1*

Tabela 2.7 – Composição próxima de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola. (continuação)

Biomassas	Ref.	Humidade [% btq]	Cinza [% bs]	Voláteis [% bs]	C _{fixo} [% bs]	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
Pellets de madeira		7,7	0,5	n.d.	n.d.	20,3	19,0
Pellets de resíduos agrícolas e herbáceas	[87]	6,4	5,4	n.d.	n.d.	18,8	17,6
Briquetes de madeira	[87]	8,0	0,9	n.d.	n.d.	20,2	18,9
Briquetes de casca		8,5	4,9	n.d.	n.d.	19,9	18,8

n.d. = não determinado; PT = biomassa de origem portuguesa

* valores estimados com base na composição elementar

Várias referências na literatura [76-79, 80, 81, 85, 86, 94, 98, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137] sugerem que elevados rácios H/C induzem maiores teores de matéria volátil, verificando-se o oposto para os rácios O/C que provocam menor conteúdo em matéria volátil, juntamente com o teor de cinza, sendo tipicamente o rácio matéria volátil/C_{fixo} superior a 3,5 para a biomassa.

Outro parâmetro que caracteriza a análise próxima da biomassa é o carbono fixo. Este resíduo carbonoso forma-se após a volatilização total da matéria volátil, excluindo a cinza e a humidade, o qual se relaciona com a reactividade da biomassa enquanto combustível, por isso, quanto maior o rácio matéria volátil/carbono fixo, maior a reactividade. Por conseguinte, o teor de carbono fixo é utilizado como indicador de eficiência da combustão, aferindo se a combustão da biomassa foi ou não completa [8, 76-79, 85, 86, 98, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134].

O carbono fixo tipicamente encontra-se abaixo de 20% bs para as biomassas florestais residuais [8, 71, 76-81, 86, 94-96, 98, 99, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137]. O eucalipto e o pinheiro possuem em termos médios 14% bs de carbono fixo [80], aumentando em termos absolutos para valores de 20 a 35% bs em biomassa agrícola (bagaço, caroço, casca e palhas, etc), herbáceas ou casca contendo elevados teores de cinza, extractivos e lenhina [71, 76-82, 86, 94-96, 98, 99, 113, 117, 120, 124, 131, 132]. Um estudo [94] sobre a relação entre o carbono fixo e a composição fibrosa da biomassa, aponta para a conclusão de que o teor de carbono fixo aumenta quadraticamente para percentagens de lenhina superior a 15% bs, destacando-se as *softwood*. O teor de carbono fixo da biomassa tem tendência a diminuir com a idade e crescimento das plantas, associado ao decréscimo

dos teores de cinza e extractivos e, conseqüentemente, ao aumento do conteúdo em matéria volátil [102, 103].

As propriedades físicas da biomassa, nomeadamente a composição próxima, massa volúmica, diâmetro das partículas e o poder calorífico estão dependentes em grande medida do processamento da biomassa antes da alimentação nas fornalhas de combustão. A crivagem, trituração, desbaste, secagem, densificação, armazenamento, transporte, recolha de biomassa da floresta e de parques industriais, técnica e tempo de armazenamento da biomassa no campo, lixiviação, época de colheita (húmida ou seca), humidificação da biomassa em períodos secos, influenciam as características da biomassa desde a sua extracção até à queima. Estes factores interferem principalmente com o teor de cinza e humidade, que por sua vez causam problemas graves nas condições operatórias das fornalhas, na cinética de combustão, nas tecnologias (*fouling* e *slagging*) e ambiente (emissão de cinzas volantes, gases poluentes e tóxicos, etc), minimizando a quantidade de energia por massa de combustível [8, 71, 75-80, 85-87, 91, 98, 99, 103, 105, 106, 109, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137]. Este assunto é desenvolvido em pormenor no sub-capítulo 3.1.

2.4.5 Impacto da humidade na massa volúmica e poder calorífico da biomassa

A humidade da biomassa está muito dependente das condições de processamento e climáticas (especialmente nas estações húmidas do ano), sendo a característica física da biomassa que mais varia desde os 10 até aos 70% btq [8, 71, 76-79, 81, 85-92, 95, 96, 98, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137], registando valores inferiores a 12% btq para biomassa densificada ou seca ao ar (*pellets* e briquetes) [79, 81, 85-87, 98, 99, 102, 106, 110, 113, 117, 120, 131, 132, 137].

Este parâmetro é de extrema importância na monitorização das características dos diferentes tipos de biomassa para a energia, uma vez que diminui para mais de metade o PCI, reduz a eficiência e performance de combustão pela diminuição da temperatura de combustão, associada ao processo endotérmico na evaporação da água. Outro efeito negativo da humidade está relacionado com o aumento de custos associados ao transporte e armazenamento da biomassa, requerendo tempos de residência e de secagem maiores, o que implica câmaras de combustão sobredimensionadas, o que acaba por modificar o design de todo o sistema de combustão. Além disso, este parâmetro também aumenta o risco de decomposição biológica da biomassa, reduzindo a qualidade física e energética do combustível, e aumentando o risco para a saúde pública com a proliferação de fungos e outras espécies, odores, etc. Dificulta processos de crivagem, trituração, densificação em *pellets* ou briquetes, entre outras operações de pré-tratamento. Durante a combustão e o aumento do tempo de residência da biomassa na fornalha, a formação de voláteis aumenta o

caudal de gases e inqueimados. A precipitação de cloretos, carbonatos, sulfatos, nitratos e fosfatos durante a secagem e a perda de metais e nutrientes por lixiviação são outros exemplos de desvantagens associados à humidade. Desta forma, a humidade aumenta os custos das termoeléctricas, uma vez que contribui para o aumento do peso da biomassa sem adicionar qualquer valor acrescentado, incrementando os custos na aquisição de biomassa pelas centrais [8, 71, 75-77, 79, 85-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137].

Geralmente, biomassas com teores de humidade superiores a 50% btq não devem ser utilizadas na combustão em termoeléctricas, a não ser que sejam pré-tratadas por secagem, uma vez que diminui a reacção exotérmica e aumenta o processo endotérmico necessário para a evaporação da água, além de aumentar a quantidade de inqueimados gasosos (CO, C_xH_y, HAP, dioxinas, furanos, etc) e sólidos (resíduo carbonoso). A quantidade de energia libertada para esta gama é insuficiente, pelo que pode ser necessário recorrer à co-combustão com combustíveis mais secos e de alto valor em PCI, como o gás natural ou o carvão [79, 106, 113, 116].

A biomassa é constituída por dois tipos de humidades com características e abundância distintas, nomeadamente a humidade intrínseca, correspondente à constituição da própria biomassa, e a extrínseca que é influenciada sobretudo pelas condições do clima e pelas operações de recolha, armazenamento e transporte. A primeira tipicamente não excede os 20% btq [8, 71, 76-79, 81, 85-87, 95, 96, 98, 103, 110, 112, 113, 120, 124, 131, 132], enquanto a segunda pode atingir os 70% btq [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137]. Ao longo de um ano, o pinheiro-bravo e o eucalipto podem apresentar variações de humidade de 41 a 61 e 47 a 55 % btq respectivamente, o que reduz o PCI para valores médios de 7,5 MJ/kg btq [89, 92].

A massa volúmica a granel da biomassa florestal lenhosa pode variar de 250 a 1000 kg btq/m³, sendo que na estação seca estes valores descem para mais de metade [8, 85, 86, 88-90, 92, 99, 103, 106, 112]. O eucalipto tipicamente plantado em Portugal possui massas volúmicas a granel de 470 a 650 kg btq/m³ para idades compreendidas entre 9 a 12 anos, enquanto os cepos apresentam valores ligeiramente superiores entre 550 e 710 kg btq/m³ [99] e a madeira do pinheiro sem casca comporta cerca de 300 kg btq/m³ para idades inferiores a 9 anos [103]. Os cepos contêm partículas mais velhas, sem casca e enriquecidas com tecidos impregnados de extractivos, daí a maior densidade [99]. A casca do eucalipto é a que apresenta menor densidade, registando 169 kg btq/m³ em árvores com 9 a 12 anos de idade [101]. Por outro lado, a casca de eucalipto e pinheiro com metade da idade exibem 300 e 278 kg/m³ respectivamente, sendo que esta diminuição de densidade com o crescimento das árvores está associado à perda de humidade, fibras vegetais e componentes de alto valor energético e de maior densidade como os extractivos [103].

A massa volúmica é um dos parâmetros que assume especial importância por razões económicas e técnicas, cujos valores variam numa gama bastante significativa dependendo do tipo de biomassa, teor de humidade, tamanho das partículas e a presença ou ausência de densificação. As herbáceas, resíduos agrícolas, folhas, bicadas e casca são as que representam o limite mais baixo de densidade, em contrapartida, as *pellets* e briquetes são os que apresentam o limite superior, juntamente com os troncos [8, 71, 76-79, 85-90, 92, 98, 99, 106, 112, 113]. Tipicamente, as *pellets* de madeira e de herbáceas/agrícolas possuem massas volúmicas que podem atingir os 640 e 660 kg/m³, respectivamente [71, 87].

Casca de eucalipto, folhas, cápsulas, pinhas e bicadas com diâmetro até 80 mm exibem massas volúmicas a granel de 40 a 70 kg btq/m³, onde a biomassa residual proveniente do pinheiro-bravo normalmente possui densidade superior à do eucalipto [92]. Desta forma, herbáceas, matos e resíduos agrícolas (p.e., palhas) apresentam massas volúmicas a granel bastante inferiores à biomassa lenhosa como a madeira, troncos, estilha ou ramos mais velhos.

Baixos valores de massa volúmica da biomassa têm como consequência directa a redução da densidade energética (conteúdo em energia por massa de combustível) e, consequentemente, diminuição da performance de combustão, aumento dos custos, volumes de transporte e da capacidade de armazenamento desde o local de produção até ao consumidor final [8, 71, 76-79, 85-90, 92, 98, 99, 106, 112, 113].

A densidade das partículas de biomassa é outro parâmetro físico que influencia a massa volúmica a granel da biomassa e o comportamento de combustão desta, pelo que quanto maior a densidade, maior será o tempo de residência da biomassa necessário para realizar a sua combustão completa. Vários autores identificaram uma correlação entre a abrasão dos equipamentos de combustão e de tecnologias de despoeiramento com a densidade das partículas [85-87, 95, 96, 99].

As partículas de biomassa apresentam geralmente densidades médias de 1,2 kg/dm³ para as *pellets* de madeira com diâmetro médio de 8 mm, sendo que os briquetes de madeira possuem partículas com densidade média semelhante às anteriores com diâmetros bastante superiores na gama de 52 a 93 mm [87].

Em Portugal, a casca do sobreiro possui cerca de 47 mm de espessura [100], enquanto a casca de eucalipto pode atingir os 16 mm [101]. Cepos de eucalipto *globulus* e de pinheiro podem atingir diâmetros médios de 145 e 100 mm com 3 anos de idade, respectivamente, aumentando para 249 e 207 mm ao fim de 5 anos, respectivamente [103].

2.4.6 Composição elementar das cinzas de biomassa produzidas a 550 °C

A composição química das cinzas de biomassa produzidas em muflas a 550 °C diferem das cinzas de fundo e volantes, em que estas últimas foram produzidas na conversão termoquímica de biomassa em fornalhas de leito fluidizado ou grelha em unidades termoeléctricas com temperaturas de combustão entre 750 a 1000 °C (Capítulo 3). Contudo, a composição das várias espécies de biomassa, bem como das respectivas fracções e tipos de biomassa (resíduos agrícolas, casca, estilha de madeira, biomassa florestal residual, lamas, ramos, folhas, troncos, cepos, bagaço, etc), permite compreender e prevenir o comportamento e características das cinzas aquando da combustão em reactores de grande dimensão para a produção de energia térmica e/ou eléctrica, nomeadamente nas emissões e problemas relacionados com as tecnologias mencionadas no sub-capítulo 3.1 [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 101, 105, 110, 112, 113, 117-121, 124, 126, 131, 132, 134].

Geralmente, a composição das cinzas, cuja combustão foi completa e sem presença de qualquer resíduo carbonoso, é diferenciada em elementos maioritários [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 101, 105, 110, 112, 113, 117-121, 124, 126, 131, 132, 134], que correspondem a 99% massa bs da composição das cinzas juntamente com o teor de oxigénio, e minoritários [8, 71, 76, 79, 80, 84, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132], onde se incluem os elementos menores e vestigiais que perfazem os restantes 1% bs.

Na Tabela 2.8 é possível observar a diferença entre composições maioritárias de cinzas a 550 °C provenientes de biomassas com (B, D, G e H) e sem (A, C, E e F) inertes exógenos misturados.

Tipicamente, a composição da casca da biomassa é composta maioritariamente por Si, Ca e Mg [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 101, 113, 117-121, 131, 132, 134], enquanto a madeira é caracterizada sobretudo por Si, Al, Fe, K e Ca [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 110, 112, 113, 117-121, 131, 132, 134].

Herbáceas, resíduos agrícolas e fracções verdes das plantas (folhas, ramos jovens, etc) contêm maiores teores de Cl, K, Na, P, S e Si do que a estilha de madeira [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 105, 112, 113, 117-120, 124, 126, 131, 132, 134].

Os resíduos de madeira [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 110, 112, 113, 117-121, 131, 132, 134] contêm tipicamente Ca, Al, Mg, Fe, Ti, Mn e teores residuais de P, Cl e S comparativamente com os resíduos agrícolas e herbáceas [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 105, 112, 113, 117-120, 124, 126, 131, 132, 134]. Em sùmula, os resíduos agrícolas e herbáceas concentram maior quantidade de Si, metais alcalinos, Cl e S, enquanto a madeira é composta maioritariamente por metais alcalino-terrosos, Fe, Al, Mn e Ti.

Tabela 2.8 – Composição elementar maioritária de cinzas, em mg/kg bs, de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Si	n.d.	320000	n.d.	470000	n.d.	n.d.	285000	104000
Al	n.d.	37000	n.d.	16000	n.d.	n.d.	26000	22000
Na	98,5	9000	19,5	14000	167	63,7	11000	1000
K	492	37000	3100	77000	2419	601	65000	355000
Ca	1,0	57000	107	412000	539	55,3	94000	92000
Mg	58,5	15000	83,5	66000	42,2	30,7	27000	35000
Mn	72,0	2000	34,5	11000	66,5	45,8	n.d.	300
Fe	49,0	39000	53,0	8000	46,6	30,7	20000	14000
Cl	23,0	1000	11,7	3000	39,7	27,9	n.d.	2000
P	5,7	7000	1286	10000	432	27,4	6000	27000
Ti	n.d.	4000	n.d.	1000	n.d.	n.d.	2000	1000
S	n.d.	5000	n.d.	14000	n.d.	n.d.	1000	15000

n.d. = não determinado; PT = biomassa de origem portuguesa

Legenda: **A** - Madeira de pinheiro-bravo PT [80]; **B** - Estilha de pinheiro [77]; **C** - Madeira de eucalipto *globulus* PT [80]; **D** - Casca de eucalipto [77]; **E** - Madeira de *hardwood* PT [80]; **F** - Madeira de *softwood* PT [80]; **G** - Estilha de madeira PT [110]; **H** - Resíduos agrícolas de Oliveira [77]

O Mn é, geralmente, o elemento em maior concentração comparativamente com os metais pesados, devido aos processos de fotossíntese e de respiração das plantas que necessitam de iões Mn e Cl [88, 92].

Geralmente, as *softwood* concentram maior quantidade em Al, Fe e Mn, ou seja metais provenientes de solos tipicamente ácidos, enquanto os metais alcalinos Ca, K, Mg, Na e o P são superiores nas *hardwood* [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 110, 112, 113, 117-121, 131, 132, 134].

Elementos minoritários/metals pesados, como Mn, Zn, Ni, Cr, Cd e Cu são bastante superiores nos resíduos agrícolas [8, 71, 76, 79, 85, 87, 113, 117, 118, 120, 131, 132] do que na biomassa florestal [8, 71, 76, 79, 80, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132], por outro lado, as fracções das plantas como raízes, folhas e casca são as que concentram preferencialmente e naturalmente os minoritários. Os metais pesados influenciam a qualidade das cinzas, comprometendo a sua valorização, e aumentam o risco de emissão de partículas finas tóxicas e perigosas para a saúde pública. A utilização de biomassa contaminada com solo e resíduos de madeira processada (mobiliário, construção, etc) ou agrícolas provocam aumentos significativos na quantidade de metais pesados presentes na

biomassa e cinzas [8, 71, 76, 79, 80, 84, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132, 133]. Incêndios florestais são igualmente responsáveis pela maior bioacumulação de metais pesados [88, 91, 92]. A Tabela 2.9 documenta a concentração de metais pesados para algumas cinzas a 550 °C provenientes de alguns tipos de biomassa.

Tabela 2.9 – Composição elementar minoritária de cinzas, em mg/kg bs, de alguns tipos de biomassa florestal e agro-silvícola.

	Ref.	Zn	Ni	Cr	Cd	Cu	Br	Pb
Madeira de pinheiro-bravo PT	[80]	31,0	1,5	0,5	0,003	0,3	0,00	n.d.
Madeira de eucalipto <i>globulus</i> PT	[80]	80,0	0,3	0,6	0,017	0,4	0,00	n.d.
Madeira de <i>hardwood</i> PT	[80]	39,4	1,0	0,5	0,040	0,5	0,00	n.d.
Madeira de <i>softwood</i> PT	[80]	21,5	1,4	0,6	0,010	0,4	0,03	n.d.
<i>Pellets</i> de madeira	[87]	13,2	n.d.	0,6	0,14	1,1	n.d.	0,4
<i>Pellets</i> de resíduos agrícolas e herbáceas	[87]	8,0	n.d.	2,1	0,09	2,5	n.d.	0,6
Briquetes de madeira	[87]	12,4	n.d.	0,7	0,13	1,4	n.d.	1,8
Briquetes de casca	[87]	145	n.d.	5,9	1,2	5,3	n.d.	5,7

n.d. = não determinado; PT = biomassa de origem portuguesa

De modo geral, as cinzas de biomassa de *hardwood* contêm teores superiores de minoritários Mn, Zn e Cu em relação às *softwood*, enquanto estas últimas apresentam concentrações superiores de Ni, Cr, Cd e Br [8, 71, 76, 79, 80, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132].

Tipicamente, resíduos de madeira possuem teores de As, V, Cd e Ni abaixo do limite inferior de detecção de análise, enquanto o Zn, Cu e Pb possuem teores médios de 2 mg/kg bs, o Cr de 1 mg/kg bs e o Hg com concentração inferior ou igual a 0,05 mg/kg bs. A casca “limpa” das *softwood* possui quantidades superiores de Zn e As com 100 e 1 mg/kg bs respectivamente, comparativamente às *hardwood* [84].

A casca “limpa” sem contaminação por material exógeno inerte apresenta concentrações superiores de metais pesados comparativamente aos resíduos de madeira para a mesma espécie, numa proporção de 2 a 10 vezes mais [8, 71, 76, 79, 80, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132].

As condições de processamento dos toros de madeira pelas indústrias transformadoras e de energia podem aumentar significativamente as concentrações de Si, P, Na, Mn, Mg, K e Ca, bem como de metais pesados, tanto para as *softwood* como para as *hardwood*. A fixação e mistura de solo e outros contaminantes (vernizes, resinas, ligas metálicas, fibras industriais,

etc) resultantes da recolha, transporte, armazenamento e processamento da biomassa são exemplos de operações que modificam as propriedades da biomassa e, conseqüentemente, da quantidade e qualidade das cinzas produzidas. O mesmo fenómeno se aplica para as herbáceas, matos e resíduos agrícolas [76, 84, 85, 87, 131, 132, 133, 134].

2.4.7 Contributo dos inertes exógenos na contaminação da biomassa

A matéria inorgânica da biomassa provém de uma fracção exógena, composta por solo (inertes) proveniente das operações de recolha, transporte, armazenamento e processamento (lixiviação, densificação, destroçamento, trituração e crivagem) da biomassa, e outra de origem intrínseca à própria natureza da biomassa, designada por cinza de biomassa. O teor de cinza da biomassa tipicamente varia na gama de 1 a 40% bs, onde a madeira possui teores muito abaixo de 1% bs para *hard* e *softwood*, enquanto herbáceas, folhas, matos, casca e resíduos agrícolas possuem teores médios acima de 5% bs [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137].

Normalmente, a casca “limpa” das *softwood* possui teores médios de cinza ligeiramente inferiores comparativamente às *hardwood*. Atendendo às condições de processamento da madeira pelas indústrias transformadoras e de energia, o teor de cinza pode aumentar para mais do dobro, tanto para as *soft* como para as *hardwood* [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 98, 99, 113, 117, 118, 120, 121, 131, 132]. Realça-se o facto de que o teor de cinza aumenta consideravelmente para os tecidos vegetais em que a lenhina e extractivos são abundantes, correspondendo à categoria de biomassa composta por resíduos agrícolas (frutos, bagaço, cascas, etc), casca, cepos, fracções verdes das plantas e herbáceas com maior PCS [8, 76, 77, 79, 94-96, 99, 100, 103, 106, 112, 117, 119, 120, 121, 124, 131, 132].

O teor de cinza da biomassa é um parâmetro relevante na gestão das cinzas sob o ponto de vista da quantidade gerada nos sistemas de combustão e, conseqüentemente, na necessidade de valorizar ou eliminar de forma económica e ambientalmente sustentável. A sua composição química também é importante no que diz respeito ao impacto sobre as tecnologias da central, provocando fenómenos de *fouling* e *slagging*, corrosão, incrustações/depósitos, desfluidização dos leitos e abrasão-erosão, na redução da densidade energética da biomassa e no potencial que poderá ter na valorização material para solos ou outros fins [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]. Este assunto será abordado em pormenor no sub-capítulo 3.2, no que concerne às diferenças entre as características das cinzas de biomassa a 550 °C e as cinzas produzidas nas termoeléctricas a temperaturas superiores a 750 °C.

Um recente trabalho [119] divulgou que para teores de inertes < 1, 6, 11 e 37% bs na biomassa, o PCS reduz-se drasticamente para 22, 16, 14 e 8 MJ/kg bs respectivamente. Nas

termoeléctricas portuguesas, a biomassa consumida nas fornalhas contém cerca de 30% bs de matéria inorgânica total, onde cerca de 14% bs dos inertes correspondem à soma da cinza de biomassa de origem biogénica e o solo fixo ou aglomerado com a biomassa [137]. Outros estudos [8, 71, 76, 77, 79-81, 85, 86, 88-92, 98, 99, 101, 103, 106, 109, 110, 112, 113, 116-123, 125, 127, 130-137, 139] denunciaram a presença de matéria exógena inerte (solo) nas cinzas produzidas via conversão termoquímica destas biomassas em unidades termoeléctricas ou simplesmente por combustão da biomassa a 550 °C.

A remoção dos cepos é realizada com o auxílio de uma cabeça hidráulica montada numa escavadora, a qual tritura igualmente o material em partículas menos grosseiras, permitindo deste modo, a remoção de solo e pedras (inertes) que surgem agregadas aos cepos. Trata-se de uma operação de pré-tratamento da biomassa com vista à melhoria da sua qualidade enquanto combustível e ao aumento da sua massa volúmica, optimizando o transporte e a redução de custos. Alguns operadores florestais já realizam a crivagem da biomassa no próprio local de exploração para remoção de inertes, após o armazenamento temporário em pilhas sobre o solo florestal, sujeitando à lixiviação e secagem naturais [75, 85, 99, 101, 105, 106, 112]. Por esta razão, os cepos de eucalipto podem apresentar teores de cinza de 0,6% bs, devido às operações de limpeza e melhoramento da qualidade do combustível, por oposição à casca que pode conter cerca de 10 vezes mais do teor em cinza. Acrescenta-se ainda que, o PCS e a composição próxima e elementar (Tabelas 2.6 e 2.7) dos cepos tratados são semelhantes aos valores típicos para toros e restante biomassa florestal lenhocelulósica, demonstrando a eficiência dos tratamentos mencionados [99]. O mesmo pode acontecer com a casca do sobreiro, podendo atingir percentagens de cinza de 1,1% bs [100], enquanto a casca de eucalipto sem pré-tratamento pode possuir cerca de 12% bs de inorgânicos [101].

A distribuição granulométrica das partículas de biomassa determinam o dimensionamento do sistema de alimentação, das tecnologias de combustão e de despoeiramento, estando igualmente relacionada com a acumulação natural e artificial de material inerte de origem exógena [75, 76, 85-87, 99, 100, 101, 106]. Relativamente à casca do *Eucalyptus globulus*, um estudo português [101] demonstrou que 45% da massa da casca corresponde a finos com granulometria inferior a 0,85 mm. As partículas grosseiras acima de 2 mm compõem 41% da massa total da casca. Por este motivo, a densidade dos finos da biomassa podem apresentar valores acima das partículas grosseiras, como resultado da incrustação preferencial de solo e material detrítico nos finos da biomassa, aumentando esta diferença com a presença de altos teores de humidade [76, 101].

A humidade extrínseca da biomassa contribui fortemente para o aumento da quantidade de solo e outros detritos e, conseqüentemente, aumenta o risco da biomassa ser contaminada com sílica, metais alcalinos e pesados [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137]. A sílica de origem intrínseca à biomassa não é causa de preocupação

relativamente a problemas que possam surgir na manutenção das condições operatórias e na vida útil dos sistemas de combustão e de despoejamento, associados à fusão das cinzas, mas pode tornar-se uma questão central se a quantidade de inertes (material de origem exógena) misturados com a biomassa aumentar significativamente o teor de matéria inorgânica total, o qual reduz o valor acrescentado da biomassa, cuja massa total pode ser mais de metade em humidade + inertes [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137].

Observações microscópicas dos finos da biomassa demonstraram que estes acumulam preferencialmente partículas de solo e inertes finos de origem exógena. As partículas finas de solo aglomeram-se e fixam-se incrustadamente nos finos da biomassa, mesmo depois de sofrerem pré-tratamento por secagem, trituração e crivagem, os quais se caracterizam por apresentar granulometrias bastante finas abaixo de 0,85 mm [101]. Materiais finos como a casca de eucalipto ou as folhas são exemplos típicos deste fenómeno. Deste modo, compreende-se que o teor de matéria inorgânica nos finos da casca de eucalipto seja de 23% bs para finos com diâmetro inferior a 0,18 mm, de 15% bs para granulometria entre 0,18 e 0,45 mm inclusive, enquanto para dimensões superiores a esta última, o teor de inorgânicos desce para valores de 4 a 7% bs [101]. Estes resultados demonstram que a densidade da biomassa aumenta consideravelmente para partículas finas, por estas compactarem-se em maior escala do que as mais grosseiras, além de possuírem maior área superficial específica de contacto [99, 101].

2.4.8 Poder calorífico da biomassa

O poder calorífico é influenciado grandemente e negativamente pelos teores de humidade e cinza da biomassa, mas também pelo peso relativo da matéria orgânica, nomeadamente das fibras [8, 71, 75-79, 85, 86, 88-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137]. As hemiceluloses possuem PCI semelhante à celulose (10 a 20 MJ/kg bs), mas menor relativamente à lenhina, como se pode observar na Tabela 2.7. Por outro lado, os extractivos tipicamente possuem o dobro do poder calorífico da celulose, em virtude das holoceluloses terem nível de oxidação superior, ao que induz um menor poder calorífico [71, 76-79, 83, 86, 93-96, 99, 113, 120, 131, 132]. Vários autores [8, 71, 75-79, 85, 86, 88-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137] identificaram que quanto maior os rácios H/C e O/C, menor será o poder calorífico dos combustíveis. Além disso, a lenhina é o componente orgânico da biomassa que está fortemente correlacionado positivamente com o poder calorífico, enquanto os teores de humidade e de cinza se relacionam negativamente com o poder calorífico.

O poder calorífico varia de espécie para espécie e dentro das mesmas espécies, em que geralmente as *softwood* (árvores coníferas, como o pinheiro) exibem maior teor de carbono e poder calorífico do que as *hardwood* (espécies como o eucalipto) [76, 77, 79-81, 86, 88-99, 106, 112, 113, 120, 131, 132]. Por exemplo, o tojo, sobreiro e pinheiro-bravo possuem elevados poderes caloríficos ao longo do ano, estando relacionado com o elevado teor de resinas, COVs, suberina, óleos essenciais e outros extractivos, por oposição ao eucalipto [92, 93-96, 100, 103].

Geralmente, o teor de carbono influencia em maior proporção o PCS do que o teor de cinza de origem biogénica, em que por cada 1% bs de aumento nos teores de cinza e carbono, o PCS decresce 0,2 MJ/kg bs e aumenta 0,4 MJ/kg bs respectivamente [79].

O PCS, a volume constante, é tipicamente cerca de 20 MJ/kg bs quer para *hard* ou *softwood* [79, 81, 84, 85, 89, 90], embora o pinheiro-bravo (20 MJ/kg bs) apresente sempre PCS superior ao eucalipto *globulus* (18 MJ/kg bs) [80, 81], enquanto o PCI a pressão constante desce para valores absolutos de 19 MJ/kg bs. A casca "limpa" das *soft* e *hardwood* apresentam valores típicos de PCS e PCI de 21 e 20 MJ/kg bs, respectivamente [84]. Biomassa residual proveniente de pinheiro-bravo e eucalipto possuem, geralmente, PCI médio de 7,5 MJ/kg btq [89]. A biomassa florestal húmida pode apresentar PCI de 4 a 11 MJ/kg btq para teores de humidade de 71 e 33% btq, respectivamente [79, 88-90, 92].

Outro estudo [102] sobre a influência da idade do *Eucalyptus globulus* no PCS do tronco sem casca e na casca demonstrou uma correlação negativa entre a idade dos eucaliptos e o PCS, isto é, quanto maior a idade, a altura e o DAP das árvores, menor será o PCS. Os mesmos autores verificaram, também, que as fracções mais jovens das árvores, as copas e ramos jovens possuem maior PCS do que as regiões do tronco mais velhas (sem incluir cepos) e a casca (composta por elevado teor de inertes). O PCS decresce 3 e 4% para os toros e casca de eucaliptos, respectivamente, ao fim de 21 anos em relação aos de 11 anos de idade [102].

Relativamente às fracções verdes das plantas, as folhas de eucalipto *globulus* e agulhas de pinheiro-bravo possuem maior PCS do que dos ramos até 6 cm de diâmetro, sendo em média o PCS de 22 MJ/kg btq para ambos os espécimes, enquanto nos ramos jovens de eucalipto e pinheiro é de 19 e 20 MJ/kg btq respectivamente. Relativamente ao PCI verifica-se uma relação inversa, onde as folhas e agulhas possuem menor valor comparativamente aos ramos, sendo o valor médio nas folhas de 6,5 MJ/kg btq e nos ramos de 7,6 MJ/kg btq, o qual se justifica pelo maior teor de humidade nas folhas [89]. As fracções verdes (folhas, pinhas, flores, ramos jovens frutos, resíduos agrícolas, cápsulas e agulhas) e os cepos possuem caracteristicamente maior teor de lenhina, carbono, COVs e extractivos, o que explica o maior PCS e PCI [76, 77, 79, 93-96, 99, 103, 112, 113, 119, 120, 131, 132].

Tipicamente o PCS da biomassa florestal varia na gama de 18 a 21 MJ/kg bs [8, 76, 77, 79-81, 84, 85, 87-92, 94, 96-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137]. O

rácio PCI/PCS diminui com a humidade da biomassa, devido à necessidade de energia latente para evaporar a água, variando de 0,19 a 0,58 para teores de humidade típicos de 71 e 33 % btq, respectivamente [88-92, 97, 98].

Resíduos de eucalipto e de pinheiro abandonados no solo florestal após o desbaste apresentam, geralmente, PCI superior em cerca de 9 MJ/kg btq relativamente à matéria vegetal recolhida após o abate, cujo valor médio era de 7,5 MJ/kg btq [89]. Esta observação está relacionada principalmente com a perda de humidade no ambiente [89-92]. Por outro lado, o PCS é inferior na matéria morta alocada no solo do que quando é transportada de imediato para as centrais (20,4 MJ/kg btq) [89]. Este fenómeno pode estar associado à perda de resinas, COVs, óleos essenciais e extractivos durante a permanência no solo florestal, além da maior quantidade de inertes do solo misturados com a biomassa que contribuem para a diminuição do PCS [76, 77, 79, 93-96, 99, 103, 112, 113, 119, 120, 131, 132].

Estudos sobre o poder calorífico da biomassa nas florestas da Galiza [88-92] revelaram que o PCI aumenta em algumas espécies no Outono e Inverno, em resultado da floração e constituição de novas partes verdes das plantas durante a Primavera e Verão. Por esta razão, os autores recomendam o período do Outono para a recolha da biomassa, atendendo à maior disponibilidade de biomassa e ao menor teor de humidade, contribuindo para um PCI majorado.

O PCS é um parâmetro importante na prevenção e combate aos incêndios florestais, sendo comum na determinação de índices de risco de incêndio. Do mesmo modo, a inflamabilidade é também utilizada como parâmetro que avalia a tendência que a biomassa possui em entrar em auto-combustão [88-92]. Enquanto o PCI está dependente em maior grandeza do teor de humidade da biomassa, o PCS mantém-se constante ao longo do ano, sendo tipicamente de 20 MJ/kg bs para espécies arbustivas semelhantes às existentes no Norte e Centro de Portugal. O PCI reduz-se drasticamente para 6 MJ/kg btq para teores de humidade de 62% btq em épocas húmidas [89-92, 97, 98, 112].

O poder calorífico é um parâmetro físico extremamente importante no dimensionamento do reactor de combustão (fornalha de grelha ou leito fluidizado) e do sistema de alimentação, bem como na eficiência do processo de conversão termoquímico da biomassa em energia, enquanto condição operatória nas centrais termoeléctricas [8, 79, 85, 88-92, 106, 112].

2.4.9 O risco de perda de qualidade da biomassa em pilhas de armazenamento

Alguns autores [70, 107-110, 112, 114] recomendam que os operadores florestais realizem, em primeiro lugar, pilhas de biomassa sobre o solo por um curto período de tempo após o desbaste para permitir a secagem natural, desfolhagem e a perda de material fino e rico em cinza, contribuindo para o ciclo natural dos nutrientes. A selecção do momento de recolha da pilha pelos operadores deve estar dependente das condições do clima antecedentes.

Um trabalho [110] que decorreu na Galiza com pilhas de estilha de pinheiro-bravo, de dimensão 35 x 25 x 5 m e volume de 70 m³, decorreu em solo florestal ao longo de um ano. O teor de carbono teve tendência a diminuir de 50 para 47% bs, enquanto o oxigénio aumentou de 44 para 47% bs e o hidrogénio manteve-se nos 6% bs. Houve, também, o aumento do teor de cinza em 4 vezes mais relativamente ao material original (0,5% bs), aumento do teor de carbono fixo em 10% (estilha inicial possuía 14,5% bs) e a diminuição da matéria volátil em 6% relativamente à estilha inicial (teor de 85% bs). Estes resultados tiveram como consequência directa a diminuição do PCI para menos de metade do valor inicial na base húmida e de 3% na base seca (PCI da estilha inicial de 18,9 MJ/kg bs), influenciada pelo aumento do teor de humidade no primeiro caso. Ao mesmo tempo, a biomassa perdeu nutrientes para o solo em P, K, Na, Ca e Mg, aumentando os teores em Fe, Al e Ti devido, provavelmente, à contaminação com solo e poeiras.

Num outro trabalho [109] verificou-se que nos primeiros 2 meses de permanência das pilhas de biomassa (dimensão 20 x 10 x 3,5 m) sobre o solo florestal, a temperatura sobe até 60 °C devido à compostagem, diminuindo depois para valores de 30 a 40 °C. Caso a pilha sofra compactação, a temperatura desce drasticamente para 20 a 30 °C após os 2 meses, reduzindo a perda de fracções verdes das plantas.

2.5 Potencialidades e riscos na valorização da biomassa para a energia

A fotossíntese é o processo vital e natural da vida da biomassa vegetal, constituindo um processo bioquímico que envolve a reacção entre o CO₂, ar, água e raios solares, para produzir carboidratos e outros compostos constituintes dos tecidos fibrosos. A biomassa é referenciada como um recurso renovável, devido ao ciclo em que o CO₂ libertado na combustão é equivalente ao consumido durante o crescimento das plantas. Por esta razão, a biomassa para a energia contribui com balanço zero de emissões de GEE, reduzindo deste modo a dependência energética dos combustíveis fósseis. As culturas energéticas de 2^a geração com apenas 3 a 4 anos de maturidade podem assumir um papel promissor doravante, por conter menos contaminantes (solo, madeira de mobiliário e construção, etc), baixo custo de exploração e maior rendimento produtivo. Estes factores estão dependentes das condições bioclimáticas e das características do solo de uma determinada região [1, 8, 71, 75-79, 85, 106, 112-114, 131, 132, 133].

Alguns autores [75, 77, 78, 113, 133, 147, 148, 172-174] consideram incorrecto considerar o balanço neutro em termos de carbono para a biomassa florestal para a energia, uma vez que esta contribui ainda mais para a redução de CO₂ através do sequestro realizado pela própria cinza produzida durante a combustão. Este processo designado por carbonatação ou *self-hardening*, resulta da presença de óxidos e hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos, que em contacto com o CO₂ (de origem atmosférica e da própria conversão termoquímica da biomassa) e a humidade do ar criam novas formas mais estáveis e menos solúveis como os carbonatos.

A valorização da biomassa florestal residual para a energia permite criar novas economias de escala, investir em novas tecnologias, processos e investigação, promover o emprego em todas as fileiras florestais e da energia, contribuir para a redução de assimetrias sociais, o despovoamento e o subdesenvolvimento que as regiões rurais estão submetidas. Além disso, diminui o risco de incêndio pela remoção de biomassa residual seca e arbustiva e, ainda, reduz o uso de pesticidas e fertilizantes, contribui para a reflorestação e recuperação de áreas abandonadas ou incendiadas [1, 8, 34, 77, 78, 88-92, 106, 112, 113, 124]. O acesso à biomassa florestal é muitas vezes difícil, devido à orografia, relevo, tipo de solo, acessibilidades, entre outros, o que torna os processos de extracção e transporte onerosos.

As Tabelas 2.10 e 2.11 resumem as potencialidades e riscos associados à valorização da biomassa para a energia, respectivamente, encontrando-se categorizadas nas classes "cat." A (ambiente e políticas públicas), B (propriedades, combustão e ambiente), C (gestão das cinzas) e D (economia e sociedade).

Tabela 2.10 – Potencialidades na valorização da biomassa florestal residual para a energia.

Cat.	Descrição
Potencialidades	A promoção e diversificação das energias renováveis; segurança do aprovisionamento; combate às alterações climáticas; balanço de carbono nulo ou negativo; redução da dependência energética relativamente aos combustíveis fósseis; redução do risco de incêndio florestal; incentivo às práticas de reflorestação, de preservação e certificação florestal; mitigação de emissões de GEE; incentivo na aceleração da transição para a 2ª geração de biocombustíveis e biorefinarias
	B baixos teores de cinza de biomassa, C, C _{fixo} , N, S e metais pesados, reduzindo emissões tóxicas e poluentes de C _x H _x , NO _x , SO _x , CO ₂ e micropoluentes orgânicos; elevada reactividade (matéria volátil) e concentrações significativas de H, P, metais alcalinos Ca, K e Mg com elevado potencial de calagem e fertilização de solos, substituindo os pesticidas e fertilizantes tradicionais; fibras e extractivos de alto valor energético com várias outras aplicações (resinas, borracha, colas, etc); cinzas contêm nutrientes solúveis de K, Ca, S, Mg, Na, Mn e Cl úteis à fertilização; sequestro e armazenamento de componentes tóxicos (Hg, S, Cl, micropoluentes orgânicos, etc) durante a combustão de biomassa; geralmente a biomassa é enriquecida em Ca e Mg, descartando a necessidade do uso de aditivos calcários nos leitos fluidizados
	C cinzas com elevado poder neutralizante e pH para a calagem de solos; nutrientes biodisponíveis para a fertilização de culturas; encerramento de minas e pedreiras; incorporação em argamassas; tratamento de efluentes líquidos; remoção de contaminantes, corantes, óleos, etc; sequestro de carbono; retenção hídrica; diminuição das cargas de cinzas para aterros
	D criação de economias de escala; aumento do emprego directo e indirecto em todas as fileiras; redução do abandono de terras; competitividade com biomassa a preços relativamente mais baixos; investimento em investigação e desenvolvimento; novas tecnologias; promoção da microgeração de energia ao nível residencial e serviços; maior coesão territorial; combate à desertificação do meio rural; contribui para o cumprimento de protocolos, acordos, directivas e outros regulamentos nacionais e internacionais; redução das importações de energia; exportação de <i>pellets</i> e briquetes; criação de novos nichos de mercado no sector da biomassa para aquecimento; redução de custos inerentes à eliminação de cinzas por aterro

Fontes: **A:** 70, 71, 77, 78, 112-114, 144, 145, 172-174; **B:** 8, 71, 76-103, 106, 110, 112, 113, 117-121, 124-126, 131-139; **C:** 70, 78, 113, 122, 123, 125, 130, 133, 135, 136, 138-148, 151, 157-175, 191-193; **D:** 1, 8, 22, 29-31, 50, 52, 64-66, 68, 70-75, 78, 85, 112-115, 138, 144, 145, 151, 172-174

Tabela 2.11 – Riscos associados à valorização da biomassa florestal residual para a energia.

Cat.	Descrição	
A	culturas energéticas competem com a agricultura; remoção da biomassa da floresta provoca erosão do solo e perda de nutrientes; desflorestação sem práticas regulamentadas de reflorestação e certificação; longo período de crescimento natural das espécies florestais e arbustivas, incêndios, clima e relevo comprometem a disponibilidade da biomassa para a energia; fraca ou inexistente regulamentação para a protecção do solo, água e ar	
Riscos	B	biomassa e cinzas com composição e características bastante variáveis, comprometendo a sua valorização e a criação de regulamentação para o sector; elevado teor de humidade da biomassa e contaminação com material exógeno (solo florestal, madeira de construção e mobiliário, etc) que provoca redução do valor acrescentado e da qualidade da biomassa; humidade e elevado conteúdo em inertes na biomassa causam o baixamento da temperatura combustão, reduzem a eficiência e performance da conversão termoquímica; baixa densidade energética, massa volúmica, PCI e PCS, estando dependente da espécie, fracção da planta, idade, tipo de biomassa, etc; cinza concentra elementos solúveis e voláteis de Cl, K, Na e S e alguns metais pesados, que são responsáveis por <i>fouling</i> , <i>slagging</i> , aglomeração do leito, depósitos, corrosão, desfluidização do leito, abrasão-erosão das fornalhas e das tecnologias de despoeiramento; emissões de inqueimados, dioxinas e furanos, HAP, partículas de cinza fina que constituem riscos para a saúde pública com a formação de aerossóis e PM, gases ácidos, odores (COVs); auto-ignição da biomassa armazenada em elevado estado de decomposição biológica nos parques e floresta; reduzida biodisponibilidade de P, Ca e K
	C	lixiviação das cinzas acondicionadas em aterros, contaminando recursos hídricos e solo; reciclagem da cinza no solo pode provocar salinização, “queima” das plantas por aumento brusco do pH, iluviação de nutrientes e metais do solo; emissão de poeiras e aerossóis no ar; alterações do comportamento de microorganismos; bioacumulação na cadeia alimentar com metais pesados; alterações bruscas na textura e porosidade do solo; necessidade de estabilização das cinzas para compensar a falta de N e matéria orgânica
	D	custos elevados no corte, recolha, transporte, armazenamento, pré-tratamento (secagem, crivagem, trituração, densificação) da biomassa; elevado investimento inicial; custos de manutenção das fornalhas e restantes tecnologias; redução da vida útil das tecnologias; disponibilidade de biomassa útil flutuante e imprevisível; importação de biomassa, <i>pellets</i> e briquetes; biomassa de má qualidade com elevado teor de humidade e inertes; necessidade de investimento para melhoria de práticas florestais

Portugal apresenta um sector florestal extremamente importante para as dinâmicas económicas, sociais e ambientais a nível local, regional e nacional. Este sector é responsável por 2% do PIB nacional, 10% das exportações e 11% do PIB industrial, assegurando mais de 100 mil postos de trabalho, dos quais 1724 estão relacionados com o sector da produção de energia a partir de biomassa. As indústrias transformadora e da pasta e papel foram as que desenvolveram substancialmente a fileira da madeira para a produção de produtos de valor acrescentado, mas também para a produção de energia eléctrica e/ou térmica [34, 64].

O estudo [115] mais recentemente publicado em Portugal sobre estimativas da disponibilidade potencial de resíduos florestais para a produção de energia, o qual serviu de base para a discussão do potencial e importância deste recurso endógeno no panorama nacional das energias renováveis, foi realizado pelo antigo INETI, actual LNEG. A produção estimada foi de 2 milhões de toneladas de resíduos florestais por ano, donde inclui os matos (0,6 Mton/ano), a biomassa das áreas ardidas (0,4 Mton/ano), ramos e bicadas (1,0 Mton/ano). Estima-se também que as indústrias transformadoras da madeira produzam cerca de 0,2 Mton de resíduos de estilha por ano, sendo utilizados para proveito próprio [66]. Um projecto europeu [37], que envolve Portugal, indica que a biodisponibilidade anual de biomassa pode atingir os 8,3 Mton. O decréscimo dos recursos florestais registados nos últimos tempos deve-se sobretudo aos incêndios florestais (100 mil hectares de área ardida registada no último inventário). Contudo, novas ameaças surgem, como as pragas de nemátodo (11% da área total de pinheiro-bravo está infectada, ou seja, superior a 88 mil hectares) e a substituição de povoamentos nativos por culturas de rápido crescimento (eucalipto) [111, 112].

A área arbustiva tem tendência a aumentar no futuro, devido ao abandono da agricultura promovido pelo êxodo rural, da ocorrência de incêndios florestais causados em grande parte pela acumulação incontável de arbustos e da desflorestação de vastas áreas interiores da floresta, culminando na invasão do mato da orla costeira para o interior da floresta [89, 91, 112]. Estes fenómenos são responsáveis pela diminuição da fertilidade dos solos (erosão) e pelo aumento da produção de resíduos florestais que podem ser valorizados energeticamente, a nível local ou regional, pelas centrais termoeléctricas dedicadas ou em co-geração, contribuindo para a diminuição do risco de incêndio.

A disponibilidade de biomassa é limitada e exposta a diversas ameaças, o que torna urgente a adopção de estratégias, políticas e práticas sustentáveis para a defesa destes recursos endógenos de elevado potencial económico, social e ambiental. É de todo o interesse preservar e reflorestar, de modo a criar sustentabilidade na cadeia de valor da biomassa para a energia, preservando os ecossistemas, a biodiversidade e as diversas funções ecológicas da floresta, incluindo a reposição de nutrientes para o solo [1, 37, 66, 70, 89, 91, 107-110, 112].

Um estudo [89] sobre o potencial energético da biomassa residual, proveniente das florestas na Galiza, revelou que áreas de 550 e 250 mil hectares de *Pinus pinaster* e *Eucalyptus globulus* respectivamente, equivalem a uma injeção de energia eléctrica na rede em 3 e 2 TWh/ano, respectivamente. Isto considerando um rendimento médio de 25% para as centrais termoeléctricas dedicadas e um PCI, a pressão constante, de 7,6 e 7,5 MJ/kg btq para o pinheiro-bravo e eucalipto, respectivamente. O rendimento económico associado à valorização energética desta biomassa na Galiza gera cerca de 210 M€/ano para uma tarifa de 0,04 €/kWh.

Em Portugal, o preço médio da biomassa que é pago à cabeça das centrais termoeléctricas é de 35€/ton btq, sendo que os preços podem flutuar consoante a qualidade da biomassa em 25 a 40 €/ton btq [34, 66]. O baixo valor pago aos operadores florestais que garantem o abastecimento das termoeléctricas está associado, sobretudo, à má qualidade da biomassa, por esta conter elevadas quantidades de material inerte (solo e outros resíduos de construção e demolição) e humidade [8, 71, 76, 77, 79-81, 85, 86, 88-92, 98, 99, 101, 103, 106, 109, 110, 112, 113, 116-123, 125, 127, 130-137].

A remoção de biomassa da floresta sem controlo regulamentar e certificação pode causar problemas graves nos ecossistemas florestais [70, 78, 107-110, 112, 114]. A reciclagem de cinzas no solo pode ser um contributo para fechar este ciclo da cadeia de valor da biomassa para a energia, recompensando a exportação da biomassa, dos seus nutrientes e alcalinidade. Contudo, sem políticas públicas que controlem a actividade e que fomentem as boas práticas, os esforços para minimizar os impactes ambientais e socioeconómicos podem ser ineficazes e ineficientes.

2.5.1 Breve reflexão sobre o futuro do potencial de biomassa para a energia

A Agência Europeia do Ambiente publicou um relatório [69], em 2006, sobre o potencial de bioenergia que a Europa pode usufruir sem prejudicar o ambiente, ou seja, salvaguardando as boas práticas agrícolas, a produção sustentável de biomassa florestal e a produção interna de produtos alimentares. Nesse estudo, a bioenergia derivada de produtos agrícolas, florestais e de resíduos utilizando apenas recursos europeus foi designada por “potencial de biomassa europeu”. Este estudo revelou algumas projecções até 2030, em que 15 a 16% da procura energética europeia projectada para 2030 poderá ser satisfeita com o potencial de biomassa europeu onde se prevê, na mesma medida, que na UE-25 este potencial irá aumentar de 190 Mtep em 2010 para 295 Mtep em 2030. Relativamente ao potencial da biomassa florestal residual, a projecção é de aumento de 15 Mtep em 2010 para 16,3 Mtep em 2030.

O mesmo estudo [69] ainda indica que, o cumprimento da meta de 20% da quota de renováveis no consumo total de energia primária para 2020 requer entre 230 a 250 Mtep do potencial de biomassa. Portugal apresenta um potencial de biomassa para 2010, 2020 e 2030 de 3,6, 3,9 e 4,1 Mtep, respectivamente. Outra informação relevante sobre Portugal relaciona-se com a bioenergia produzida a partir de biomassa florestal, projectando-se ser constante em 0,2 Mtep no período de 2010 a 2030. Poderá haver um incremento ligeiro resultante do aumento do potencial proveniente dos resíduos (RSU, efluentes de ETAR, etc). Na UE-15, a biomassa florestal tem a capacidade de produzir 35,7, 33,2 e 33,3 Mtep de bioenergia em 2010, 2020 e 2030, respectivamente, salientando-se que o contributo dos resíduos e das culturas energéticas é superior ao da biomassa florestal.

Alguns trabalhos apontam para uma procura de energia superior a 70 EJ/ano até 2030 na UE-25. Os custos de energia devem ser mantidos a um nível baixo para permitir o crescimento económico, a competitividade e o emprego. Assim, os resíduos florestais poderão contribuir para a produção de 14 a 27 Mtoe por ano, dependendo das restrições ambientais, ou de 38 a 70 Mtoe por ano desde que a tonelada de CO₂ oscile entre 30 a 65 euros. Mesmo assim, estes valores estão abaixo dos 5% do consumo total de energia na UE-25 [70].

Outros estudos [71-74] estabeleceram horizontes temporais mais longos até meados ou finais do século XXI. É o caso de um relatório [74] publicado pela Agência Internacional de Energia, onde prevê um aumento substancial no potencial global de biomassa para a energia durante o presente século, em termos mundiais, na ordem dos 200 a 400 EJ/ano, em que resultaria em 100 a 200 EJ/ano de produção de electricidade e 130 a 260 EJ/ano em biocombustíveis para os transportes. Considerando apenas a biomassa residual de origem florestal e agrícola para a produção de calor e electricidade (tipo de biomassa que é estudada nesta tese), a Tabela 2.12 resume as projecções no potencial de biomassa até 2050 e os custos unitários por energia produzida associados a diferentes cenários.

Um outro estudo [73] estimou a produção bioenergética no horizonte de 2050, para diferentes tipos de biomassa, incluindo a biomassa proveniente de resíduos florestais, agrícolas, entre outros, e pelo crescimento florestal. O potencial de bioenergia, a partir do superávit de crescimento natural da floresta para 2050 (exclui as necessidades de biomassa para a indústria transformadora e de lenha como combustível tradicional) é estimado em 74 EJ/ano. O potencial bioenergético proveniente de resíduos agrícolas, florestais e outros resíduos é estimado entre 76 a 96 EJ/ano. Estas estimativas são ligeiramente inferiores às estimadas pelos estudos anteriormente analisados [69, 74], embora seja superior aos 30 EJ/ano estimados de potencial proveniente de biomassa residual florestal e agrícola em outros trabalhos desenvolvidos [75, 106].

Tabela 2.12 – Potencial mundial de biomassa para a produção de energia eléctrica e térmica até 2050 e os respectivos custos associados.

Tipo de Biomassa	Pressupostos	Potencial biomassa [EJ/ano]	Custo para produção de energia
Biomassa agrícola residual	Cenários dependentes do rendimento do produto agrícola por área total agrícola e do sistema de produção. A maior estimativa corresponde aos sistemas de produção intensiva, enquanto a menor à produção extensiva que requer uma parte dos agro-resíduos aplicados no solo para garantir a manutenção da fertilidade.	15 - 70	Electricidade: 4 – 10 €/kWh _e
Biomassa florestal residual	O potencial energético sustentável nas florestas mundiais não é claro e com lacunas identificadas (algumas áreas de elevado valor conservacionista estão protegidas). A maior estimativa corresponde ao potencial técnico, e o menor ao cenário de maiores limitações relacionadas com a logística e as normas/legislação referentes à remoção da biomassa da floresta.	30 - 150	Calor: 1 – 5 €/kWh _{th}

Fonte: Adaptado de IEA [74]

Outro trabalho mais recente [72] estimou que a biomassa tem um potencial para a produção de energia entre 100 a 400 EJ por ano em 2050 no mundo, resultado semelhante ao do estudo discutido anteriormente. Os autores prevêm que o comércio internacional em bioenergia irá aumentar o desenvolvimento do potencial de biomassa, embora actualmente se encontre numa fase prematura, poderá no futuro representar 80 a 150 EJ por ano de potencial do comércio de biomassa a nível mundial, principalmente a partir de resíduos de biomassa produzidos na indústria e por *pellets* de biomassa para aquecimento e cozimento de alimentos. Por outras palavras, a importação de biomassa florestal para a energia, em *pellets* ou resíduos, é uma realidade cada vez mais presente em Portugal, como resultado do País não ter capacidade suficiente para abastecer o mercado interno de energia. Por outro lado, tal como se referiu no sub-capítulo 2.3, Portugal exporta *pellets* de biomassa para a Europa.

Um estudo de revisão literária [71] documentou várias projecções, que apontavam para 2100 a biomassa poder satisfazer até 30% as necessidades de energia primária. Vários factores condicionaram os vários cenários, tais como o crescimento populacional, procura

alimentar, desenvolvimento económico, eficiência na produção alimentar, produtividade das plantações energéticas em diferentes tipos de solo, competição entre bioprodutos e restrições regulamentares ambientais. Assim, a biomassa pode contribuir com 100 a 400 EJ por ano de potencial energético para este século, sendo uma conclusão semelhante a outros trabalhos [72, 106].

Em 2008, a Agência Europeia do Ambiente realizou outro estudo [24] sobre o melhor modelo de aproveitamento do potencial de biomassa europeu, tendo como base minimizar os efeitos adversos no ambiente e torná-lo o mais rentável possível. Assim, a utilização mais rentável do potencial de biomassa seria em fornecer 18% no aquecimento, 12,5% na electricidade e 5,4% nos combustíveis para os transportes na Europa até 2030. Esta projecção para o uso energético da biomassa é concordante com a análise descrita sobre a segunda geração de biocombustíveis apresentada no sub-capítulo 2.1, isto é, as culturas alimentares devem manter-se como tal e a prioridade das políticas nos biocombustíveis para incorporação nos transportes deve ser revista e prolongar o prazo, para permitir a transição e desenvolvimento para a produção de biocombustíveis a partir de material lenhocelulósico.

Teoricamente, o potencial de biomassa terrestre é cerca de 3500 EJ/ano, diminuindo para valores abaixo de 1000 EJ se forem considerados factores limitativos o rendimento das culturas, o crescimento populacional, entre outros [75].

A biomassa pode ser considerada como a melhor opção na mitigação dos fósseis e emissões de carbono, respondendo ao mesmo tempo às necessidades futuras de energia graças ao seu amplo potencial. Nos países industrializados, a modernização das tecnologias de conversão de biomassa conduziram a produções de energia mais eficientes e sustentáveis sob o ponto de vista ambiental e económico. Apesar da bioenergia possuir uma quota de 10 a 15%, equivalente a 45 EJ, no consumo mundial de energia, vários cenários sugerem que até 2050 essa quota poderá atingir os 50% [75].

Em súpula, as várias projecções para o potencial de biomassa florestal e agrícola residuais confirmam que, pelo menos, até ao final do presente século, as quantidades de cinzas provenientes da conversão termoquímica de biomassa, desde as fornalhas de 1 ou mais KW_{th} até às de grande capacidade térmica (1 a 200 MW_{th}), irão aumentar e, conseqüentemente, a necessidade de valorizar este resíduo de forma a garantir uma gestão ambiental sustentável.

Gestão das cinzas de biomassa

————— 3 —————

da produção e características ao efeito no solo e
biota

3.1 Tecnologias de conversão termoquímica e o impacto nos sistemas de combustão e ambiente

A biomassa florestal residual pode ser convertida por via bioquímica, química e termoquímica. Nesta última incluem-se a combustão, pirólise e gasificação, sendo que estas duas últimas encontram-se ainda numa fase de investigação, desenvolvimento e experimentação à escala industrial [8, 71, 75, 85, 86, 106, 116-118], embora neste trabalho o enfoque será na combustão, atendendo à origem das cinzas estudadas ser proveniente da combustão de biomassa em centrais termoeléctricas.

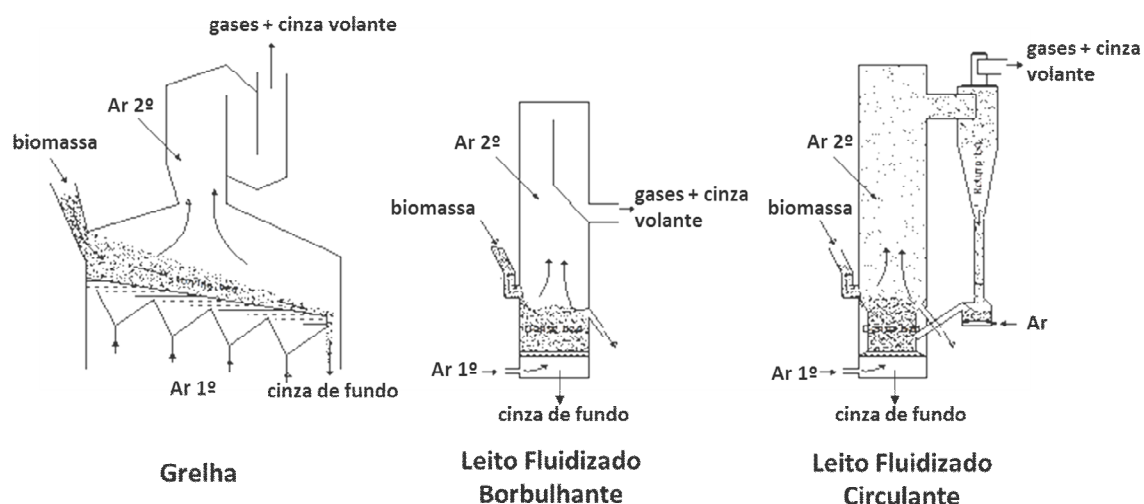
A combustão é responsável por cerca de 97% da produção mundial de bioenergia, sendo principalmente utilizada como meio para aquecimento e alimentação em ambientes domésticos, através de caldeiras e fogões na ordem dos poucos kW_{th} . Os fogões abertos, como as lareiras, e os recuperadores de calor possuem eficiências inferiores a 7 e 15%, respectivamente [8, 75]. Outra fasquia importante para a contribuição da referida quota de combustão no panorama mundial é a energia produzida pela conversão termoquímica da biomassa à escala industrial, onde se inserem as centrais termoeléctricas.

As centrais termoeléctricas a biomassa possuem, geralmente, rendimentos finais superiores a 80% para sistemas de co-geração que aproveitam o calor para aquecimento e produção de electricidade em simultâneo e em ciclo, com mais de 200 MW_{th} . Este valor de eficiência reduz-se para mais de metade quando se trata de centrais dedicadas, situando-se nos 20 a 40%, onde o calor residual é desperdiçado e descartado no ambiente [8, 75, 106, 116, 118]. Tipicamente, a potência nominal das centrais dedicadas pode variar de 1 a 50 MW_e , embora a maioria não possua mais de 20 MW_e , enquanto as centrais de co-geração podem apresentar potências instaladas de 50 a 150 MW_e , as de co-combustão (de biomassa e carvão, por exemplo) variam na gama de 10 a 50 MW_e com eficiências de 35 a 40% [75, 116, 118]. Nas últimas duas décadas, as centrais de co-geração têm sido implementadas numa perspectiva de “district heating”, assente numa política de descentralização da produção de energia via industrial e doméstica de microgeração, promovendo economias de escala local sustentáveis mais próximas dos locais de consumo de energia [75, 106, 116-118, 121-123, 125, 127, 134-136], o qual se traduz numa maior necessidade de gestão dos recursos de biomassa e das respectivas cinzas produzidas.

As tecnologias de fornalha industrial subdividem-se em pulverizados, leitos fluidizados circulares e borbulhantes (LFB) e as grelhas, sendo estas duas últimas o objecto deste trabalho, tal como se pode observar na Figura 3.1. As tecnologias LF utilizam areia no leito da fornalha que é mantida em permanente fluidização, através da injeção de ar primário para velocidades de fluidização baixas entre 1 a 3 m/s para os LFB, enquanto nos circulantes pode atingir o dobro. A areia dos leitos permite uma maior superfície de contacto entre as

partículas de biomassa (combustível), melhora a mistura e fluidização com estas últimas e permite um melhor controlo da temperatura e eficiência de conversão termoquímica, comparativamente com as outras fornalhas como as grelhas. As temperaturas de combustão nos leitos fluidizados variam normalmente entre 750 a 1000 °C, podendo ser reduzidas pela injeção de ar secundário. Geralmente, os leitos circulantes possuem maior eficiência térmica do que os LFB, devido às altas velocidades de fluidização [8, 71, 75, 85, 86, 117, 118, 126, 134, 135, 136, 138, 139].

A biomassa fornece já por si uma fracção de oxigénio necessária à combustão, sendo injectado adicionalmente oxigénio atmosférico para garantir a combustão completa, a manutenção de temperatura de combustão e a fluidização do leito, onde as razões de oxigénio estequiométrico relativamente ao oxigénio da biomassa devem ser iguais ou superiores a 1 [85-87, 106, 117, 124, 126, 134-136, 138].



Fonte: Adaptado de Neves, D. [86]

Figura 3.1 – Tipologias de fornalhas tipicamente utilizadas na combustão de biomassa em centrais termoeléctricas.

Os leitos fluidizados são reconhecidos como a tecnologia mais promissora e apropriada para a combustão de biomassa, devido à sua flexibilidade em tipo de combustível, baixas temperaturas de conversão, condições operatórias isotérmicas, elevada eficiência de combustão e baixo impacto ambiental. O LFB difere do circulante em termos da hidrodinâmica gás-sólido, tamanho de partículas do leito, taxas de aquecimento e de transferência de massa, temperatura de combustão e composição dos gases de exaustão. Os leitos fluidizados apresentam várias vantagens que justificam a sua ampla utilização em Portugal, nomeadamente a distribuição uniforme da temperatura, elevada área de permuta/contacto sólido-gás, elevados coeficientes de transferência de calor entre o leito e os

permutadores de calor, versatilidade na utilização de um vasto leque de biomassas com diferentes características físico-químicas, temperaturas de combustão estáveis e sem emissões térmicas de NO_x . Por outro lado, algumas desvantagens têm sido apontadas a este tipo de tecnologia, nomeadamente a necessidade de implementação de um maior número de tecnologias de tratamento do efluente gasoso (ciclones, filtro de mangas e precipitador electrostático), elevada taxa de erosão das superfícies dos leitos, elevada carga de cinzas volantes nos gases de exaustão e problemas de desfluidização provocados pela aglomeração do material do leito [71, 75, 85, 86, 117-119, 124, 125, 134, 135, 137-139].

A distribuição granulométrica da biomassa e dos seus inertes e finos, da areia do leito e dos aditivos devem ter velocidade terminal superior relativamente à velocidade de fluidização, tipicamente de 1 a 2 m/s, caso contrário perder-se-ia partículas para fora do *freeboard*, sendo posteriormente retidas nos ciclones e outras tecnologias de despoeiramento, afectando igualmente as propriedades das cinzas volantes [71, 85, 86, 118, 124-126, 134, 135, 137]. A areia do leito e aditivos utilizados em LFB não devem ultrapassar granulometrias superiores a 2 mm para evitar a desfluidização, nem devem ser inferiores a 0,25 mm para evitar a elutriação de partículas finas para fora do *freeboard* à velocidade de fluidização de 1,5 m/s [126].

Uma grande variedade de estudos [8, 79, 85-87, 110, 113, 117-120, 124, 131-134, 137, 139] têm identificado que elementos como o Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe estão envolvidos em mecanismos e reacções que conduzem à ocorrência de fenómenos como o *slagging*, *fouling*, aglomeração do leito, desfluidização de leitos móveis de areia, corrosão, depósitos e abrasão-erosão das tecnologias.

O Cl, juntamente com o S, é um elemento presente em algumas biomassas, especialmente em herbáceas, casca e resíduos agrícolas, que provoca a corrosão por FeCl_2 e ZnCl_2 e depósitos nos equipamentos da termoelétrica. Este elemento juntamente com o K e Na, a temperaturas abaixo de 700 °C, conduzem a problemas severos de aglomeração do leito, incrustações/depósitos e corrosões nas unidades de combustão, sobreaquecedores e tecnologias de despoeiramento. O Cl assume um papel precursor na mobilidade de metais alcalinos, especialmente do K, pesados e até mesmo das emissões de HCl e SO_x , furanos, dioxinas, funcionando como regulador da quantidade de metais alcalinos que se volatilizam durante a combustão da biomassa, entrando em contacto com as superfícies das tecnologias (p.e., permutadores de calor), onde se fixam na forma de sulfatos (K_2SO_4). Assim, o KCl é um dos compostos mais estáveis a altas temperaturas, concentrando-se preferencialmente nas cinzas volantes. Por outro lado, em biomassas com teor de Cl insignificante, hidróxidos alcalinos são as espécies mais estáveis nos gases de exaustão [71, 79, 80, 85, 117-119, 124, 126, 131-133, 137, 139].

Tipicamente, concentrações de Cl e S acima de 0,1% bs e de N acima de 0,6% bs nas biomassas provocam um aumento significativo do risco de ocorrência dos problemas mencionados anteriormente. Concentrações na cinza em K, Na, Zn e Cd superiores a 15, 7, 0,08 e 0,0005% bs respectivamente, e de Ca inferior a 15% bs, são responsáveis por problemas como a formação de aerossóis, redução do ponto de fusão das cinzas, depósitos, corrosão, *fouling*, *slagging* e aglomeração [117].

Aditivos como calcite, cal, mulite, quartzo, dolomite, alumina, carvão e a própria cinza, podem ser usados para aumentar a temperatura de fusão das cinzas, de modo a evitar aglomeração no leito de areia e *slagging*, através da formação de minerais de propriedades refractárias estáveis (minerais de sílica, mulite, silicatos de Ca e Mg e óxidos) em detrimento das fases mais instáveis e solúveis, tais como silicatos de K e Na, cloretos, sulfatos e fosfatos. Os inertes da biomassa contribuem directamente para este fenómeno, funcionando como um aditivo (não desejado) [113, 117-119, 124, 126, 131, 133, 135, 137, 139].

Os teores de S e Cl, juntamente com o N, são responsáveis por emissões gasosas altamente poluentes em SO_x, NO_x, HCl, dioxinas, furanos e HAP. Gases de Cl₂, (Na,K)Cl, sulfatos, etc, são igualmente responsáveis pela corrosão dos equipamentos, bem como pela precipitação ácida de nitratos, formação de amónia, de percursores de smog e de ozono troposférico, *slagging* e *fouling*, depósitos, partículas finas (aerossóis com Zn, Pb, Hg, Cd e As), mobilização de sulfatos e metais pesados, aglomeração, entre outros [8, 71, 79, 85-87, 98, 113, 117-119, 124, 126, 133, 134, 139].

Em termos ambientais e de saúde pública, as emissões poluentes podem subdividirem-se em duas categorias, os inqueimados resultantes da combustão incompleta da biomassa e os poluentes que provêm da combustão completa da biomassa. A diferença entre estes dois tipos de poluentes relaciona-se principalmente com os seguintes factores responsáveis pela combustão incompleta, ou seja, pela baixa eficiência de conversão termoquímica da biomassa: a baixa temperatura de combustão na câmara, ineficiente mistura do combustível com o ar de combustão (estequiometria de combustão ar-combustível < 1), elevado tamanho das partículas de biomassa, elevado teor de finos e de matéria inorgânica (inertes e cinza de biomassa) e baixo tempo de residência dos gases de exaustão na câmara de combustão [71, 79, 85, 87, 98, 117-119, 121, 125-127, 131, 133, 135-137, 139].

A consequência directa da combustão incompleta é o aumento do teor de carbono fixo inqueimado presente nas cinzas, emissões gasosas de COVs, CO, HAP, C_xH_y, dioxinas, furanos, etc. Na outra categoria de poluentes, incluem-se as PM (matéria particulada volátil fina), óxidos de azoto (NO_x – NO, NO₂ e N₂O), óxidos de enxofre (SO_x – SO₂, SO₃ e sulfatos alcalinos), gases ácidos (HCl, etc), metais pesados condensados nas cinzas volantes e aerossóis [8, 71, 79, 80, 85-87, 94, 98, 117-119, 124, 127, 131, 133, 139].

3.2 Propriedades físico-químicas das cinzas de combustão de biomassa

Após a descrição sumária das tecnologias, processos de conversão, condições operatórias e os impactos sobre os sistemas de combustão e ambiente, segue-se o presente sub-capítulo que pretende mostrar e desenvolver alguns aspectos fundamentais relacionados com a caracterização físico-química das cinzas produzidas em centrais termoeléctricas, iniciando numa primeira abordagem por distinguir as cinzas nos diferentes fluxos, em volantes e de fundo.

3.2.1 Origem e diferenciação das cinzas de fundo e volantes

Nas centrais termoeléctricas, equipadas com fornalhas de combustão de design e tipologia esquematizadas na Figura 3.1 (sub-capítulo 3.1), ocorre a produção de dois fluxos de cinzas com características e locais de recolha distintos. Assim, as fracções de cinza podem classificarem-se da seguinte forma [8, 71, 85, 117, 118, 121, 125, 126, 134, 135, 138, 139]:

Cinzas de fundo: corresponde à fracção de partículas sólidas grosseiras purgadas directamente do fundo da fornalha. Em fornalhas de grelha, esta cinza é composta por materiais exógenos (solo) e escória sintetizada ou aglomerada. Nos leitos fluidizados, a cinza de fundo é constituída pela mistura e/ou aglomeração com materiais do próprio leito (areia e adsorventes) e, também, por contaminantes exógenos (solo, entre outros) misturados com a biomassa.

Cinzas volantes: este tipo de cinza corresponde à fracção de partículas sólidas finas que são volatilizadas desde a fornalha e transportadas pelo efluente gasoso. A cinza volante pode ser recolhida em diferentes locais, tais como nos sobreaquecedores, economizadores e tecnologias de despoejamento (ciclone, filtro de mangas e precipitador electrostático). Normalmente, as partículas de cinza recolhidas nos ciclones ou multi-ciclones possuem diâmetros superiores a 5 μm , enquanto nas tecnologias a jusante, filtros e precipitadores, as partículas são mais finas com diâmetro inferior a 1 μm . Contudo, os filtros e precipitadores, dependendo das suas eficiências, não conseguem reter partículas de tamanho sub-micrométrico, as quais serão emitidas para a atmosfera juntamente com os gases de exaustão, constituindo um aerossol que aumenta o risco para a saúde pública e ambiente.

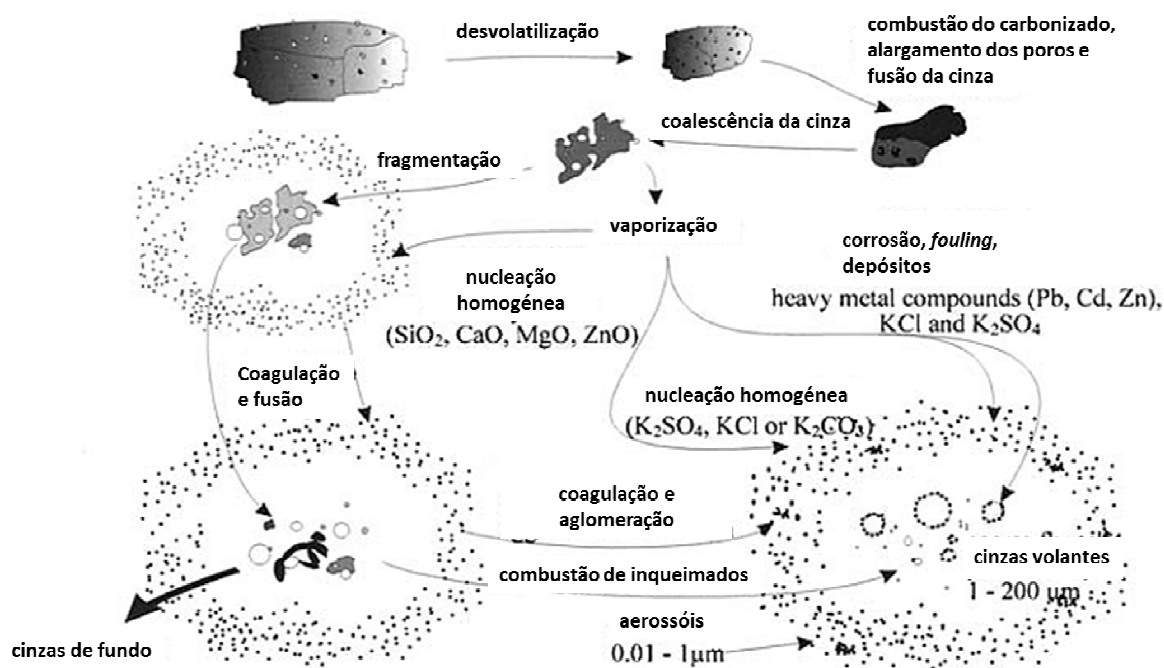
As características das cinzas dependem de variadíssimos factores, por essa razão, antes de qualquer tratamento e/ou valorização material no solo, estas devem ser caracterizadas físico-quimicamente para prever possíveis impactes negativos sobre o ambiente e saúde. As características físico-químicas das cinzas variam significativamente, por estarem dependentes das propriedades da biomassa-combustível (sub-capítulo 2.4) e da ocorrência ou não de co-combustão (lamas, RDF, etc), das operações logísticas de recolha,

transporte e armazenamento, das tecnologias de conversão (leitos fluidizados ou grelhas) e de despoeiramento (ciclone, filtros, precipitadores electrostáticos, etc), do processo termoquímico (combustão ou gasificação) e das condições operatórias (temperatura, estequiometria, estágios de ar, aditivos, etc), influenciando a quantidade e composição química das cinzas produzidas em termoeléctricas [8, 85, 86, 113, 117-119, 121-143].

Além das condições operatórias (tempo de residência das cinzas nas tecnologias, etc), a quantidade de cinzas de fundo e volantes produzidas depende da tecnologia de combustão utilizada e das características da biomassa. Assim, nos leitos fluidizados industriais a fracção mássica maior corresponde ao fluxo de cinzas volantes [121, 122, 125, 134, 135, 138], enquanto nas de grelha são as cinzas de fundo [118, 121, 123, 127, 136, 138, 139]. Além da tecnologia, as condições operatórias, como a qualidade da biomassa e os tempos de descarga, influenciam também os caudais mássicos de cinzas produzidas. Biomassas contendo elevados teores de inertes exógenos (solo) misturados irão-se reflectir em maiores quantidades de cinzas de fundo produzidas em LFB, tal como acontece frequentemente em Portugal [137, 138].

A descarga e o maior peso das cinzas de fundo purgadas dos leitos fluidizados resultam da necessidade de substituição do leito de areia, de modo a evitar aglomeração e desfluidização, manter a altura do leito e as condições hidrodinâmicas com areia do leito renovada e com granulometria adequada para o efeito [85, 118, 134, 138, 139].

Durante a combustão da biomassa nos leitos fluidizados ou grelhas, uma série de fenómenos ocorrem em resultado da interacção das fases sólido-gás-líquido, mantendo ou formando-se novas fases minerais. Geralmente, as reacções que conduzem à formação das cinzas envolvem i) combustão da fracção orgânica entre os 200 e 850 °C; ii) fragmentação das partículas a 500 °C; iii) aglomeração e aumento de volume das partículas para temperaturas superiores a 700 °C; iv) fusão de partículas e minerais a temperaturas superiores a 700 °C; v) novas fases cristalinas formadas entre 500 a 1500 °C; vi) formação de fases cristalinas e vítreas entre 700 e 1500 °C [117, 131]. Na Figura 3.2 encontram-se esquematizados os processos, tipo de reacções e diâmetros que caracterizam a formação de cinzas de fundo e volantes.



Fonte: Adaptado de Obernberger, I. [117]

Figura 3.2 – Mecanismos envolvidos na formação das cinzas de fundo e volantes.

3.2.2 Propriedades físicas e alcalinas das cinzas

As cinzas de fundo e volantes produzidas em grelhas ou leitos fluidizados apresentam propriedades (pH, condutividade, diâmetro, densidade e porosidade das partículas, poder neutralizante) que conduzem a uma elevada reactividade [85, 113, 120, 122, 125, 128-133, 135, 138, 140-143].

As cinzas de leito fluidizado ou grelha produzem um lixiviado com pH entre 11 a 13, sendo que em média as cinzas de fundo apresentam a gama mais baixa que pode ir entre 11 a 12 [113, 122, 125, 128, 129, 135, 138, 141, 142] e as cinzas volantes com valores tipicamente acima de 12 [113, 122, 125, 130, 133, 135, 138, 140-143]. Como tal, o pH dos lixiviados é fortemente alcalino, podendo atingir 12,5 para cinzas provenientes da queima de biomassa lenhosa e casca rica em Ca e menos em S e Cl. Este elevado pH está relacionado com a produção hidrolisada de formas solúveis de Ca, Mg, K e Na na forma de óxidos, hidróxidos e, em menor extensão, por carbonatos e bicarbonatos, sendo frequentemente dominado por KOH e NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [113, 120, 122, 125, 128-133, 135, 138, 140-143].

O pH diminui com o aumento da temperatura de combustão (volatilização de carbonatos acima de 500 °C e a prevalência de silicatos e óxidos acima de 800 °C) e do tempo de armazenamento (transformação de hidróxidos solúveis em carbonatos menos solúveis),

dependendo igualmente do teor em S [120, 125, 129-131, 133, 135, 141, 142]. Assim, alguns trabalhos [113, 120, 128-133, 141, 142] denunciaram que os lixiviados das cinzas exibem também o aparecimento de alguns precipitados de etringite, portlandite, calcite, gesso e de silicatos de Ca hidratado a pH extremamente alcalino.

A condutividade eléctrica das cinzas volantes é geralmente bastante superior do que nas de fundo, reflectindo a elevada força iónica dos metais alcalinos associados a sais dissolvidos de óxidos e hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, sulfatos, cloretos, fosfatos, nitratos, apresentando valores médios acima de 13 mS/cm para as volantes e abaixo de 4 mS/cm nas de fundo [125, 135, 138].

O poder neutralizante é um parâmetro amplamente utilizado na agricultura para a calagem de solos [78, 122, 125, 135, 143, 144]. A capacidade da cinza em neutralizar um solo ácido está dependente da quantidade e do nível de solubilidade das bases alcalinas K+Na+Ca+Mg associadas a carbonatos, óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos, fosfatos, nitratos, silicatos e material amorfo [76, 113, 120, 122, 125, 131-133, 135, 143].

O poder neutralizante das cinzas volantes é em média cerca de 50% bs CaCO_3 , podendo descer para metade no caso de Ca+Mg+K+Na serem bastante inferiores à concentração de Si nas cinzas [122, 125, 135, 143]. Por esta razão, as cinzas de fundo apresentam geralmente poder neutralizante na gama de 20 a 25% bs CaCO_3 [122, 125, 135]. Estes valores das cinzas são tipicamente menos de metade relativamente aos materiais de calagem comerciais como a cal, dolomite ou calcite [122, 125, 135, 143].

A reactividade é outro parâmetro utilizado para avaliar a rapidez e eficiência do potencial neutralizante das cinzas como material de calagem, utilizando para o efeito rácios reactividade/poder neutralizante. Valores acima de 50% mostram uma rápida acção neutralizante das cinzas [125, 135]. A reactividade de cinzas volantes de LFB é de aproximadamente 50% CaCO_3 e das cinzas de fundo é inferior a 10% CaCO_3 [125, 135].

A granulometria das cinzas está dependente de fenómenos como aglomeração, fragmentação, erosão-abrasão, *fouling*, *slagging*, depósitos, corrosão e condensados que aumentam ou diminuem o tamanho das partículas, a porosidade, densidade e área superficial específica, para além das características da biomassa, contaminação da biomassa com inertes do solo e/ou da presença de areia do leito no caso de leitos fluidizados [85, 118, 125, 128, 134-138].

As cinzas de fundo de LFB possuem tamanhos superiores a 0,2 mm, sofrendo fenómenos de fragmentação, sintetização, desfluidização e atracção por forças de Van der Waals, podendo atingir uma camada externa de cinzas ultrafinas agregada ou fundida com espessura até 5 μm [134, 137, 138]. Cinzas de fundo de LFB em Portugal geralmente apresentam granulometrias concentradas maioritariamente na gama de 0,5 a 4 mm, exibindo 60% para d

< 1 mm, evidenciando assim, o efeito da contaminação da biomassa com inertes durante a recolha e processamento [137, 138].

As cinzas de fundo de grelha possuem granulometria variável, podendo ir acima de 4 mm [128, 138]. Em Portugal, as escórias de grelha apresentam 50% de massa de partículas acima de 2,8 mm, 30% acima de 4,75 mm, onde somente 23% situam-se abaixo de 1 mm [138]. As cinzas de fundo de LFB apresentam granulometria 90% concentrada na gama de 0,5 a 1 mm, evidenciando uma quantidade significativa de areia do leito e inertes do solo misturados com a biomassa, enquanto as volantes apresentam percentagens semelhantes para $d < 0,1$ mm, onde os metais pesados concentram-se preferencialmente nestas fracções finas [125, 134, 135].

As cinzas volantes possuem mais de 90% da sua distribuição granulométrica abaixo de 0,21 mm em grelhas ou leitos fluidizados, podendo ser ligeiramente inferior à referida percentagem no caso das grelhas devido à perda de fracções finas de inertes da biomassa para fora do *freeboard* e/ou à presença de inqueimados [121].

O tamanho das partículas finas de cinza varia entre 10 a 50 nm, até superior a 1 mm em casos que possuem maior teor de inqueimados. Predominantemente encontram-se abaixo de 10 μm [113, 118, 131, 133, 134, 136, 138], sendo as classes de diâmetro dominante as de 0,1 e de 1,3 a 6,1 μm [71]. Em LFB, as cinzas volantes de filtro podem aumentar o tamanho até 100 μm com a síntese e aglomeração de cinzas ultrafinas [134]. Cinzas volantes de grelha concentram fracções inferiores a 0,1 mm e diâmetro mediano de 4,5 μm [127, 136], registando importantes fracções superiores a essa devido à presença de teores elevados de inqueimados, sobretudo acima de 2 mm [127]. Em Portugal, o diâmetro mediano das cinzas volantes de grelha triplica devido à presença significativa de inqueimados [138].

As consequências directas destas propriedades finas e de baixa densidade das cinzas relacionam-se com o risco para a saúde pública, devido à dispersão de partículas finas no ar durante o transporte, armazenamento e processamento das cinzas, cuja composição é enriquecida em metais pesados e outros micropoluentes orgânicos [113, 125-127, 130-136, 144-146, 148, 172-174], comprometendo da mesma forma a sua reciclagem no solo [78, 113, 125, 128, 130, 135, 136, 138, 141-144, 148, 172-174]. Algumas alternativas para o melhoramento destas propriedades reside no auto-endurecimento, granulação, carbonatação, pelletização ou mistura com outros materiais [113, 125, 128, 130, 135, 138, 141, 142, 144-148, 156, 161, 163, 171-174].

Não existe muita informação relativamente à massa volúmica a granel das cinzas na literatura consultada. A massa volúmica das cinzas de fundo é muito superior à das volantes, podendo atingir o dobro. Tipicamente, as cinzas volantes possuem em média 194 kg/m^3 , podendo variar de 100 a 400 kg/m^3 , estando dependente das tecnologias de despoeiramento (presença do ciclone evita a presença de partículas mais grosseiras, diminuindo a massa

volúmica das partículas retidas no precipitador), do destino dos fluxos de cinzas dentro do sistema de despoejamento, de fenómenos de fragmentação e micro-aglomeração, contaminação da biomassa com solo, entre outros [85, 113, 131-133, 136].

A densidade das partículas de cinzas volantes pode variar de 2,2 a 2,7 g/cm³, dependendo do tamanho das partículas e do seu estado (fragmentadas e/ou aglomeradas), da presença de inqueimados, embora a biomassa de casca e resíduos agrícolas produzam quantidades significativas de partículas finas responsáveis pela menor densidade e maior reactividade e grau de espalhamento ao ar [136, 138].

Tipicamente, as cinzas volantes de grelha e de LFB em Portugal possuem densidade específica de 2,2 g/cm³, enquanto as cinzas de fundo possuem 2,4 e 2,6 g/cm³ de densidade, respectivamente, para diâmetro de corte inferior a 1 mm [138]. A área superficial específica não difere entre as cinzas volantes de LFB ou de grelha para partículas com $d < 1$ mm, registando 14 m²/g para a grelha e 13 m²/g para LFB. Para o mesmo diâmetro de corte, as cinzas de fundo possuem apenas 0,4 m²/g, enquanto as de grelha apresentam 18 vezes mais de área superficial específica relativamente às anteriores [138].

As cinzas de fundo [85, 125, 128, 134, 135, 137, 138] possuem geralmente maior tamanho e densidade de partículas do que as cinzas volantes. Por outro lado, as cinzas volantes [85, 121, 125-127, 134-136, 138] provenientes de LFB e grelha apresentam menor densidade e maior área superficial específica quando comparadas com as cinzas de fundo. A areia do leito, quartzo, utilizada em leitos fluidizados possui tipicamente densidade específica de 2,6 g/cm³ [104, 126, 138].

A área superficial específica das cinzas volantes aumenta significativamente com a presença de inqueimados [121, 127, 134, 136 138], reduzindo para baixo de 6 m²/g nas fracções mais finas pobres em carbono [121, 138].

3.2.3 Matéria inqueimada e termogravimetria das cinzas

A humidade das cinzas de fundo e volantes situa-se frequentemente na gama de 0,5 a 2% btq durante o seu manuseamento, reflectindo a sua recolha a quente embora as escórias de grelha sejam arrefecidas tipicamente em banhos-de-água aquando da sua purga, disparando o teor de humidade para os dois dígitos [122, 125, 134-136, 138, 140]. Este parâmetro está igualmente dependente da quantidade de carbono inqueimado presente nas cinzas [125, 135, 136]. As cinzas de fundo representam normalmente o limite inferior da gama [122, 125, 134, 135, 138], enquanto as volantes [122, 125, 134-136, 138, 140] o superior devido às suas propriedades absorventes.

O teor de carbono residual presente nas cinzas resulta da ineficiência do processo de combustão na fornalha (incompleto), caracterizando-se por ser um material isotrópico, não

fundido e bastante poroso, de elevada área superficial específica e com capacidade de sequestro de humidade do ar, gases e metais pesados. Algum carbono inqueimado poderá ter origem de contaminações com solo ricos em matéria orgânica durante os processos de recolha, transporte e armazenamento da biomassa e cinzas [119, 121, 125-127, 131, 133, 135-138, 140-142].

Os carbonos inqueimados concentram-se preferencialmente nas cinzas volantes [119, 121, 125-127, 131, 135, 136, 138, 140-142] com granulometria grosseira igual ou superior a 0,2 mm [121, 127], sendo bastante inferior a 1% bs nas cinzas de fundo de LFB ou de grelha [125, 126, 135, 137, 138, 141, 142]. A menor quantidade de inqueimados nas escórias deve-se ao maior tempo de residência nas fornalhas, ao contrário das volantes que se escoam através dos gases de exaustão [125-127, 135, 137, 138, 141, 142].

Em leitos fluidizados, o teor de carbono inqueimado é inferior ou igual a 5% bs nas cinzas volantes [119, 121, 125, 126, 135, 138, 141, 142], enquanto nas grelhas pode atingir os 20% bs nas volantes [121, 127, 136, 138, 140-142]. Este material carbonoso pode ser utilizado como carbono activado ou combustível por recirculação na fornalha, enquanto a fracção fina das cinzas volantes, essencialmente de matriz inorgânica, pode ser utilizada como fertilizante ou incorporada em argamassas [121, 127, 131, 133, 136, 138]. Cinzas com teores de inqueimados superiores a 5% bs não devem ser utilizadas na reciclagem no solo, devido à sua contaminação com HAP, dioxinas e furanos [127, 153].

Nos termogramas de cinzas volantes são reconhecidas quatro intervalos de temperaturas com características e fenómenos distintos [121, 127, 131, 137, 138]: i) perda endotérmica de humidade até 200 °C (efeito maior em volantes com maior quantidade de inqueimados); ii) combustão do carbono residual inqueimado entre 350 e 550 °C (processo exotérmico), podendo ocorrer a decomposição do carbonato de magnésio; iii) decomposição endotérmica de carbonatos, calcite, entre 550 e 700 °C; iv) decomposição do carbonato de cálcio (calcite) e do sulfato de cálcio (anadrite), e volatilização de espécies alcalinas associadas a cloretos, especialmente KCl, para temperaturas superiores a 700 °C, podendo ocorrer outros processos como decomposição de vários carbonatos residuais, sulfatos e fosfatos, e a formação de silicatos, transformações polimórficas e fusão.

3.2.4 Potencial da composição elementar das cinzas na reciclagem para o solo

O potencial de valorização das cinzas no solo é comprometido ambientalmente pela variabilidade da sua composição química, influenciada pela presença de metais pesados e elementos vestigiais como Hg, HAP, dioxinas e furanos, mas também pela reduzida quantidade em nutrientes essenciais ao crescimento das plantas como o P e Mg, ou pelo

inexistente N, o qual pode minimizar as suas propriedades de fertilizante agrícola ou florestal [78, 85, 118, 121-130, 134-145, 148, 172-174].

Elementos como Al, Ca, Mg e P são os menos voláteis comparativamente a outros maioritários, embora as cinzas volantes [78, 85, 118, 121-127, 130, 134-136, 138-144] concentrem estes metais em maior percentagem do que as de fundo [78, 85, 118, 122, 123, 125, 126, 128, 129, 134, 135, 137-139, 141, 142, 144], quer seja em centrais de grelha ou de leito fluidizado.

Nas cinzas volantes, Si, Al, Fe, Ca e Mg são frequentemente superiores em cinzas provenientes da queima de estilha de madeira e casca [78, 85, 118, 121-123, 125, 128-130, 134-144], enquanto nas herbáceas e resíduos agrícolas prevalece o K, Na, P, Cl e S [78, 85, 118, 124, 126, 139, 144]. O P é bastante comum nas cinzas volantes de resíduos agrícolas e frutos [78, 85, 118, 124, 126, 139, 144], e em menor extensão na madeira e casca [78, 85, 118, 121-123, 125, 128-130, 134-144], volatilizando-se em grande parte com o aumento da temperatura de combustão [78, 85, 118, 119, 121-130, 134-144]. O P é 75 a 98% retido nas cinzas volantes, onde o P elementar volatiliza-se a partir de 280 °C, enquanto o P-biodisponível (fosfato) sublima a 360 °C, o que justifica a sua retenção nas volantes [119].

O Si está associado a minerais de sílica, como o quartzo, feldspatos, silicatos, material amorfo, rutilo (TiO_2) e corindo (Al_2O_3), os quais são responsáveis por fenómenos de abrasão-erosão e *slagging* [76, 113, 120-122, 125-127, 130, 131, 134, 135, 137, 138, 142]. Representa cerca de 90% bs em SiO_2 da composição total das cinzas de fundo [78, 85, 118, 122, 123, 125, 126, 128, 129, 134, 135, 137-139, 141, 142, 144], reduzindo-se para metade no caso das volantes [78, 85, 118, 121-127, 130, 134-136, 138-144]. As escórias de grelha normalmente possuem quantidades inferiores de Si [78, 85, 118, 123, 128, 129, 138, 139, 141, 142, 144] comparativamente às cinzas de fundo de LFB [78, 85, 121, 122, 124-126, 130, 134, 135, 137, 138, 142, 144].

Em termos de fertilização do solo, as cinzas volantes possuem maior quantidade de nutrientes, sendo capazes de reter em mais de 60% de P+Ca+Mg+Mn+Cu e em mais de 30% em S+K+Fe [78, 85, 118, 123, 125, 126, 135, 136, 139-142, 144]. Enquanto nas cinzas de fundo é extremamente baixo o teor de nutrientes, pelo que se aconselha a mistura de cinzas de fundo e volantes para reciclagem no solo, aumentando para 75% em P+Ca+Mn+Mg [78, 85, 118, 123, 125, 126, 135, 137, 139-142, 144].

A origem do Si, Al, Ti, Fe e Na, para além da areia do leito e da natureza da própria biomassa, relaciona-se também com as contaminações da biomassa com argilas, limo, areia, pedras e cascalho, poeiras e detritos da manta morta durante as operações de recolha, transporte, armazenamento, pré-tratamento e processamento da biomassa e cinzas [78, 85, 118, 121-130, 134-144].

O K, Na, P, S e Cl acumulam-se preferencialmente em partículas submicrométricas, enquanto o Ca e Mg nas cinzas provoca a sua expansão granulométrica em volume [119, 121, 125, 126, 131, 135, 138]. O K é frequentemente associado aos tecidos jovens das plantas e aos primeiros anos da plantação, sendo um nutriente essencial à vida das plantas no primeiro ano, juntamente com o N e P [77, 78, 125, 135, 136, 144]. A origem de K e P pode estar igualmente relacionada com o uso de fertilizantes.

O Ca e Mn são acumulados preferencialmente nas folhas (fracções verdes) e casca através da precipitação de oxalatos de cálcio e manganês [77]. O Na ocorre nas cinzas por origem da proximidade à costa marítima e/ou ao uso de aditivos e conservantes [76, 77].

O S nas cinzas está associado a emissões de SO_x , precipitação de condensados ácidos, sulfatos, aglomeração do leito, depósitos e corrosão das superfícies das tecnologias durante a combustão; ou pela contaminação da biomassa com aditivos, fertilizantes, pesticidas, adesivos, colas, vernizes, conservantes, etc. Biomassas como as herbáceas, resíduos agrícolas e madeira de construção e mobiliário incluem-se neste grupo. Apresenta-se maioritariamente nas cinzas volantes e resulta da captura de S pelos sulfatos formados durante a conversão termoquímica da biomassa [76, 77, 113, 126, 131, 134, 136]. A presença de S nas cinzas está dependente da concentração de Ca na biomassa [71, 76, 80, 126, 136]. Além disso, a utilização de aditivos de lignosulfonato em *pellets*, briquetes e outros materiais de mobiliário e construção provocam, também, o aumento do teor de S nas cinzas [76, 87].

A ocorrência de concentrações significativas de Cl e S na biomassa e cinzas pode estar associada à contaminação química pelo uso de insecticidas, materiais aderentes, colas, borrachas, vernizes, solo contaminado de zonas mineiras ou aterros, conservantes da madeira, uso de aditivos na combustão, mistura da biomassa com lamas e resíduos agrícolas, solos fertilizados, solos com correcção de pH, etc [78, 87, 117, 118, 126, 131, 134, 136, 144].

Em todos os trabalhos de caracterização físico-química de cinzas de fundo e volantes [78, 85, 118, 121-130, 134-144], de LFB e grelha, houve a denúncia da presença de partículas de solo na constituição das cinzas através das operações de recolha, tratamento e armazenamento da biomassa e cinzas, alterando a sua composição mineral e química.

Os metais alcalinos K e Na, juntamente com os halogénios tipicamente frequentes nas cinzas como o Cl, estão associados a formas inqueimadas, cloretos, sulfatos, carbonatos, oxalatos, nitratos, óxidos, hidróxidos, fosfatos e materiais amorfos que são responsáveis pela formação e volatilização de Cl_2 , HCl, HBr, HF, dioxinas, furanos, HAP, metais pesados, etc; aparecem preferencialmente na emissão de partículas finas; aumentam a condutividade das cinzas pela solubilidade destes; diminuem a temperatura de fusão das cinzas; aumentam a probabilidade de ocorrência de depósitos, *slagging*, *fouling*, aglomeração e corrosão dos equipamentos; prejudica a incorporação em argamassas; diminuem a funcionalidade de aditivos catalíticos utilizados na redução de NO_x e SO_x ; "queima" pelo choque inicial de pH nas

plantas e tecidos vivos por compostos alcalinos com fraca ou alta taxa de solubilidade [113, 125, 126, 131, 132, 135-138, 148, 172-174]. Contudo, as cinzas podem apresentar propriedades designadas por *self-cleaning*.

Self-cleaning: processo em que a composição original das cinzas e as novas formas e fases minerais formadas durante a combustão criam condições propícias ao sequestro e imobilização de outros componentes voláteis perigosos e tóxicos, resultante da presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos na forma de carbonatos, óxidos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos, cloretos e material amorfo, bem como de inqueimados orgânicos com elevada área superficial específica. Em contrapartida, elevadas concentrações de K, Na e Cl nas cinzas de fundo ou volantes conduzem à formação de sais de KCl e NaCl, acabando por diminuir a disponibilidade de voláteis de Cl na síntese de dioxinas, furanos, HAP e outros micropoluentes orgânicos inqueimados, bem como de gases altamente poluentes e tóxicos [76, 113, 119, 126, 131-133]. Acrescenta-se ainda o facto do Cl juntamente com o Br nas cinzas possuir um papel importante na captura e imobilização do Hg, especialmente ao nível das cinzas volantes nos gases de exaustão [113, 131, 133]. O P apresenta-se geralmente na cinza na forma de fosfatos de Ca e Mg, o qual aumenta o ponto de fusão das cinzas, contribuindo na redução do risco de *slagging* [119, 126, 131, 133]. A cal (CaO) e a portlandite são mais porosos que a calcite, o que criam igualmente condições favoráveis à adsorção de sais alcalinos durante a combustão, uma vez que as cinzas contêm estas fases minerais abundantemente, acabando por funcionar como um aditivo [126].

O azoto é praticamente negligenciável nas cinzas volantes, sendo tipicamente inferior a 0,2% bs, devido à sua volatilização em NO_x e gases ácidos [85, 125, 133, 135, 136, 143].

3.2.5 Composição mineralógica das cinzas

A mineralogia das cinzas é caracterizada por uma matriz inorgânica igual ou superior a 98% bs, sendo a restante composta por resíduos carbonosos inqueimados resultantes do processo de combustão. Nesta matriz é possível encontrar fases sólidas cristalinas (fosfatos, carbonatos, silicatos, cloretos, sulfatos, óxidos, hidróxidos, nitratos, etc), semi-cristalinas (alguns silicatos, fosfatos, hidróxidos, etc) e amorfas (silicatos, vidro, etc) [76, 77, 113, 120, 131, 133].

A mineralogia das cinzas é caracterizada por fases inorgânicas, em ordem decrescente de abundância, como i) Si-Al-Fe-Na-Ti em silicatos, óxidos, hidróxidos e vidro; ii) Ca-Mg-Mn em carbonatos, óxidos, hidróxidos, vidro, silicatos e alguns fosfatos e sulfatos; iii) K-P-S-Cl em fosfatos, sulfatos, cloretos, vidro e alguns silicatos e carbonatos [76, 113, 120, 131, 133]. A origem destas fases estão associadas a processos naturais e antropogénicos ou exógenos. Dentro dos primeiros incluem-se o grupo dos biogénicos ou autogénicos (intrínsecos aos

próprios processos bioquímicos da biomassa) e os detritos (extrínsecos à biomassa, mas fixos ou misturados com esta, onde se inclui a matéria morta, partículas finas com $d < 100 \mu\text{m}$ introduzidas pela água e vento), enquanto o outro grupo insere-se nos materiais tecnogénicos que se formaram dentro ou fora da biomassa (poeiras, solo, aditivos, contaminantes formados com a combustão, etc), fixando ou misturando-se na biomassa durante os processos de recolha, transporte, armazenamento e pré-tratamento [76, 77, 120, 122, 131]. Os minerais tecnogénicos possuem propriedades muito mais variáveis do que os restantes grupos de fases [76, 113, 120, 131].

Vassilev *et al.* [76, 77, 120, 131, 132] identificou três origens distintas nas fases minerais que compõem as cinzas: primária (biogénica – antes, durante e depois (morte) do crescimento das plantas), secundária proveniente da combustão da biomassa e terciária, resultante do transporte, armazenamento e eliminação da cinzas. Vários trabalhos [76, 120, 131] têm identificado a mineralogia das cinzas de fundo e volantes composta por:

- **Silicatos:** quartzo > micas (moscovite, etc) > albite > aluminossilicatos de K, Na, Ca, Mg e Fe (minerais de argilas) e feldspatos de K-Na-Ca > caulinite e opalas (biogénicas). A origem destes minerais é biogénica e exógena, estando associada aos constituintes do solo, à aglomeração do leito e ao processo de combustão, onde estes últimos são menos solúveis do que os biogénicos.
- **Óxidos e hidróxidos:** associados a metais alcalinos, alcalino-terrosos e a Fe, Al e Ti. Têm origem exógena e do próprio processo de combustão, sendo que os silicatos de Fe, Al e Ti estão associados aos minerais do solo (menos solúveis). A ocorrência dos hidróxidos deve-se sobretudo à hidratação e hidroxilação das formas menos estáveis da cinza, em contacto com a humidade do ar e a água durante o armazenamento e transporte.
- **Sulfatos, sulfitos e sulfuretos:** anidrita, gesso, etringite e outros associados a K, Na, Ca, Mg, Fe, Al e Ba. Podem assumir ambas as origens, sendo as mais solúveis associadas aos exógenos (solo, aditivos, lamas, biomassa contaminada, etc), sobretudo aos processos de combustão. O gesso, singenite e a etringite formam-se sobretudo nas fases terciárias menos estáveis, com a hidratação e hidroxilação durante a exposição ao ar no armazenamento e transporte.
- **Fosfatos:** apatite e outros associados a Fe, K, Mg e Ca. Podem assumir todas as origens, sendo que as formas mais solúveis estão associadas às biogénicas. Nas fases secundárias, a apatite resulta da cristalização dos materiais vítreos de K-Si formados a partir da fusão das cinzas e areia do leito. Na fase terciária pode ocorrer formas

fosfatadas menos estáveis de apatite e de pirofosfato hidratado e hidroxilado, resultante da presença de humidade.

- **Carbonatos e bicarbonatos:** calcite > dolomite e outros em menor concentração associados a K e Na. Este grupo corresponde aos minerais relativamente solúveis, podendo assumir todas as origens, embora a sua presença, sobretudo de calcite e dolomite, esteja associada às partículas de solo com ou sem calagem e fertilização. Podem assumir origem terciária aquando do contacto dos carbonatos menos estáveis com a humidade, formando novos grupos de moléculas de água e hidróxidos associados. Os hidróxidos de Ca e Mg formados durante a combustão da biomassa podem dar origem a carbonatos terciários durante o contacto destas formas com o CO₂ dos gases de exaustão e atmosfera.
- **Cloretos:** sais como a silvite e halite. Possuem origem intrínseca e extrínseca à própria biomassa, pertencendo ao grupo dos sais extremamente solúveis, juntamente com os sulfatos e nitratos. Uma fracção importante destes minerais têm origem na interacção entre o gás de exaustão, rico em Cl e S, e os metais Ca, Cd, K, Na, Pb e Zn presentes nas cinzas. Fases terciárias são igualmente identificadas com a hidratação e hidroxilação das fases menos estáveis durante a exposição ao ar húmido.
- **Nitratos:** nitrocalcite e outros associados a Ca e K. Os nitratos são essencialmente de origem biogénica e exógena com solo fertilizado ou por co-combustão da biomassa com lamas e aditivos. Embora este grupo de fases cristalinas seja o menos comum nas cinzas, devido à volatilização total do N da biomassa durante a combustão, estas podem ocorrer nas cinzas volantes como resultado da reacção entre os gases de exaustão ácidos de NO_x e o K presente nas cinzas, formando o nitrato de potássio.
- **Materiais vítreos e outros amorfos:** Possuem origem secundária, em que o vidro é resultante da fusão das cinzas e do seu rápido arrefecimento, sendo composto principalmente por Si, K, Ca e Na e em menor quantidade por Mg, S, P, Fe, Mn e Al. O material amorfo representa as partículas que não sofreram fusão, como argilas, micas e minerais de Si e alguns hidróxidos, sulfatos e fosfatos que perderam a sua água de cristalização a partir dos 300 °C.

3.2.6 O risco de contaminação do solo com metais pesados das cinzas

Os metais pesados estão associados a cinzas provenientes da queima de lamas, bagaço de azeitona e outros resíduos agrícolas [78, 85, 118, 139, 144], sendo que as cinzas volantes concentram a maior fracção de metais pesados, associados a formas orgânicas inqueimadas, carbonatos, cloretos, sulfatos, nitratos, óxidos e hidróxidos, fosfatos, materiais amorfos e outros. Os metais pesados possuem percentagens elevadas de volatilização comparativamente com o Si, Fe, Al e metais alcalinos e alcalino-terrosos [78, 85, 113, 118, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144]. Além disso, vários trabalhos [78, 113, 129, 132, 133, 143, 144] apontam para a mobilização e solubilização dos metais pesados por lixiviação durante longos períodos com o baixamento do pH, por exposição ao ar e ao ambiente durante o armazenamento ou aplicação no solo.

A volatilização dos metais pesados e de outros metais (Cl, S, P, K, etc) a altas temperaturas de combustão está associada a fenómenos de nucleação homogénea na formação de novas partículas de cinza volante e, conseqüentemente, à condensação heterogénea e/ou agregação de partículas por arrefecimento do gás de exaustão ou adsorção à superfície de partículas finas de volantes ($d < 1 \mu\text{m}$) de maior área superficial específica [113, 117, 119, 120, 131-133]. O sequestro e imobilização dos metais pesados nas cinzas estão associados a minerais de argilas, Ca, Mg, K, Na, Fe e Al ligados a sulfatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos, carbonizados, vidro e material amorfo [120, 132, 133].

Existem duas categorias de metais pesados com comportamentos de volatilização e de solubilização distintos. Por um lado tem-se As, Br, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Se, V e Zn com elevadas percentagens de volatilização nas cinzas volantes durante a conversão termoquímica da biomassa, e por outro tem-se As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn que possuem taxas de remoção por lixiviação superiores, até comparativamente com a biomassa. Por esta razão, as cinzas provenientes da queima da biomassa são mais enriquecidas em metais pesados com características solúveis e associados a compostos perigosos, mais do que o carvão e a respectiva cinza [113, 131-133].

Os metais que possuem elevadas taxas de volatilização durante a conversão termoquímica da biomassa, por ordem decrescente em Cl, Hg, Pb > Cd, Sb, Se, V, Zn > As, Br, K, S > Cr > Na, acumulam-se preferencialmente nas cinzas volantes. A maioria destes metais estão associados a fases minerais solúveis ou pouco solúveis em cloretos, sulfatos, oxalatos, nitratos, carbonatos, fosfatos e material amorfo [113, 132, 133]. Assim, as cinzas volantes concentram preferencialmente os metais pesados [78, 85, 118, 122, 123, 125, 130-133, 135, 136, 138-144], enquanto as cinzas de fundo apresentam tipicamente baixas concentrações em Cu, Cr, As, Cd, Pb e Hg [78, 85, 118, 122, 123, 125, 128-130, 135, 138, 139, 141, 142, 144], quer seja em centrais de grelha ou de leito fluidizado. Além disso, as cinzas volantes contêm

concentrações significativas de Cd, Pb e Zn que são volatilizados na combustão em formas estáveis de óxidos ou cloretos. Por estes motivos, é bastante comum encontrar concentrações elevadas destes metais nas partículas de cinza volante mais finas, por possuírem maior área superficial de contacto [71, 80, 87, 125, 131-133, 135, 136]. Fe, Cu, Cr e Al aparecem em maior concentração nas volantes, tendo em conta que estão associados sobretudo a formas oxidadas, isto é, bastante estáveis [78, 85, 118, 122, 123, 125, 130-133, 135, 136, 138-144].

A volatilização está dependente da tecnologia da fornalha, condições operatórias, tipo de biomassa com ou sem co-combustão, espécies e fracções de biomassa alimentadas, tipo de solo e clima onde a biomassa se desenvolveu, a eficiência e tipo de tecnologia de tratamento do gás de exaustão (ciclones, precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, etc) [78, 85, 113, 118, 120, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144].

As cinzas de fundo são pobres em compostos não voláteis, contendo essencialmente partículas fundidas, sintetizadas e/ou aglomeradas ricas em Ca, Si, Mg, Al, Fe e P [78, 85, 118, 121-130, 134-144]. Elementos como As, Cd, Cr, Cu, Pb e Hg são principalmente provenientes da casca de biomassa e de resíduos de madeira de mobiliário, construção e demolição, em que as cinzas volantes acumulam preferencialmente estes metais pesados e a matéria inqueimada volatilizada [71, 76, 78, 80, 85, 118, 122, 123, 125-127, 130-133, 135, 136, 138-144], embora possa ocorrer a deposição natural de Cd e Pb por fontes atmosféricas [71, 76, 78, 80, 132, 133, 139, 140, 144]. Geralmente, o Hg volatiliza-se quase totalmente no gás de exaustão, pelo que a concentração típica nas cinzas volantes é normalmente inferior a 0,3 mg/kg bs [78, 85, 118, 125, 135, 136], enquanto nas de fundo é 10 vezes inferior [78, 85, 125, 129, 135].

Alguns trabalhos [76, 80] relatam que o Zn e o Cd presente nas cinzas estão associados a solos contaminados com esses elementos. Assim, os metais pesados surgem sobretudo por contaminação do ar, água, solo, uso de pesticidas, herbicidas, fertilizantes, materiais de calagem e aditivos [78, 85, 113, 118, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144].

As cinzas volantes também retêm quantidades significativas de HAP, dioxinas, furanos e outros micropoluentes orgânicos com relevância ambiental, comprometendo a sua reciclagem no solo por contaminação do solo, recursos hídricos e biota [78, 85, 132, 133, 144, 148, 172-174]. Por esta razão, os metais pesados Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, Th, Tl, U, V e Zn associados ao carbono inqueimado, Cl, Mn, N, S e outros compostos presentes no gás de exaustão (CO, CO₂, CH₄, HCl, Cl₂, HF, NO_x, N₂O, NH₃, SO_x, H₂S, HAP, dioxinas, furanos, etc) são considerados de potencial risco para a saúde pública e ambiente [78, 85, 113, 118, 120, 122, 123, 125, 128-130, 132, 133, 135, 136, 138-144].

As consequências da presença de metais pesados associados a formas solúveis, voláteis e compostos perigosos e inqueimados são adversas no ambiente, desde a contaminação de recursos hídricos superficiais e subterrâneos ao ar (aerossóis, PM, micropoluentes orgânicos, etc), solo, fauna e flora, comprometendo gravemente a valorização das cinzas no solo por

estas atingirem elevado risco de bioacumulação no ambiente e na saúde humana através das cadeias alimentares. Como tal, as cinzas volantes em alguns países não são utilizadas na reciclagem no solo, por estarem enriquecidas por concentrações significativas de metais pesados de As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Zn e outros [78, 85, 113, 118, 120, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144]. Estas características das cinzas volantes em metais pesados, Cl e S necessitam de maior regulação para prevenir os casos mencionados anteriormente.

3.2.7 A lixiviação das cinzas e o risco de contaminação dos recursos hídricos e solo

A lixiviação da cinza é influenciada pelos métodos *batch* [128, 138, 141] ou aberto [129, 156] e pelas condições operacionais como o pH, razão líquido/sólido (L/kg), temperatura e o tamanho das partículas [128-130, 138, 141, 142, 156]. Partículas com granulometria fina inferior a 0,1 mm possuem maior índice de lixiviação do que partículas com distribuição inferior a 4 mm, em sistemas *batch* e a pH alcalino [128, 130]. Todos os elementos que compõem as cinzas aumentam a sua biodisponibilidade para razões líquido/sólido (L/S) de 1000 do que de 10 para cinzas com a mesma granulometria [128], o mesmo acontece entre L/S de 10 e 2 [130], embora a razão L/S de 10 forneça um lixiviado representativo satisfatório para granulometrias até 1 mm [128-130, 138].

A composição da cinza pode ser lixiviada até cerca de 60% na sua totalidade a pH alcalino, embora a diminuição do pH contribua para aumentar a disponibilidade de metais para valores até 90% [133]. Em termos gerais, vários trabalhos [113, 119, 120, 133] têm identificado taxas de solubilização de metais nas cinzas, por ordem decrescente, em Na, Cl, K, S >> Sr > Ni > Mn > Cd > Cr > Zn > Co > Si > Mo > Li > Mg, Pb > Ca > Cu > Ba > P > Se > Sb > Al > Fe > Br, Hg, As, B, Sn, Ti, V. Outros trabalhos [77, 120, 129, 130, 133, 138, 141, 142, 156] identificaram relações semelhantes em que, geralmente, Al, Fe, Ca, Mn e Si apresentam taxas de solubilização muito baixas ou nulas, enquanto Ca, Cl, K, Mg, Na e S apresentam maiores taxas, sobretudo nas cinzas volantes.

Elementos como Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si e Ti podem associarem-se a metais pesados de As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V, Zn, e a formas inqueimadas podem ocorrer igualmente nos lixiviados das cinzas [132, 133].

Tipicamente, o P solúvel das cinzas lixiviadas é na ordem inferior a 0,01% bs [122, 130, 138, 141, 142], o qual evidencia a sua difícil extracção. Apesar da sua solubilidade nas cinzas aumentar com a temperatura de combustão, em virtude da sua maior acumulação nestas, as formas minerais de P são maioritariamente insolúveis (apatites). Técnicas em fase experimental e em desenvolvimento, utilizadas na indústria de fertilizantes, têm sido

implementadas com o objectivo de extrair o P das cinzas, através de bio-lixiviação para a bio-fertilização líquida de plantas, via SCWO (“supercritical water oxidation” – água com temperatura e pressão acima do ponto crítico termodinâmico), incineração ou por extracção química ácida a $\text{pH} < 1$ [119].

Análises de DRX a cinzas volantes de LFB lixiviadas [124, 141, 142] demonstraram que algumas fases minerais são removidas quase na totalidade, como o caso da portlandite, cal, hidróxidos de apatite, dolomite, arcanite, sais de Cl e S, óxido de magnésio (periclase) e moscovite. Em cinzas de fundo de grelha, endurecidas e lixiviadas [129, 141, 142], obteve-se a remoção das mesmas fases cristalinas, ao mesmo tempo com o aumento do teor em calcite devido à hidratação e carbonatação. Assim, os eluatos são compostos basicamente, na seguinte ordem crescente de solubilidade, por: silicatos (micas, feldspatos, silicatos de Ca) < fosfatos (apatite) < carbonatos (calcite) < óxidos (cal) e hidróxidos (portlandite) < sulfatos (gesso, etringite) < cloretos (halite, silvite) < nitratos [77, 113, 120, 130, 132, 133, 141, 142].

O elevado pH dos eluatos causa uma menor disponibilidade de Mn, Al, Cu, Fe, P e Zn [130, 132, 138, 141, 142], bem como reduz a disponibilidade de metais pesados de Al, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti e Zn [132, 141, 142]. Por outro lado, ambientes alcalinos aumentam a disponibilidade de formas oxianiónicas de metais pesados de As, B, Cr, F, Mo, Sb, Se, V e W [132], constituindo um problema ambiental os lixiviados produzidos em aterros por este tipo de resíduos.

Geralmente, Ca e Mg apresentam o mesmo comportamento de lixiviação, assim como entre K e Na [130, 132, 138, 156]. A especiação e a biodisponibilidade de metais como o S e Cl é praticamente total a qualquer gama de pH ou razão L/S inicial [128, 141, 142]. A lixiviação de cinzas com a mesma granulometria fina e L/S mostrou que a solubilidade de Ca, Cu e Zn é beneficiada para pH 7 do que 10, observando-se o contrário para Al e Pb que prevalecem a pH 10 [128, 130].

A especiação dos metais pesados permite justificar a reduzida mobilidade aquando da reciclagem das cinzas no solo, associada ao elevado $\text{pH} > 11$. Contudo, o pH decresce com o tempo de exposição no solo, o qual provoca uma maior disponibilidade deste metais, aumentando o risco para o ambiente, recursos hídricos e biota [70, 78, 114, 141, 142, 144-148, 156, 172-174]. Vários trabalhos [139, 140] têm sugerido a remoção prévia destes metais antes da sua valorização material, por exemplo, através de lixiviação ácida ou extracção em condições neutras ou alcalinas das cinzas usando agentes como citrato de amónio e amoníaco em remediação electrodiálítica, reduzindo em mais de 70% o conteúdo em metais pesados das cinzas, tal como acontece com o Cd.

O destino mais comum das cinzas de biomassa em Portugal é a deposição em aterro, que acarreta riscos ambientais preocupantes, sobretudo ao nível dos lixiviados produzidos e a consequente contaminação de aquíferos. A deposição de resíduos em aterro é regulamentada

pelo Decreto-Lei n.º 183/2009 [155], o qual define os valores-limite máximos de parâmetros de lixiviação dos resíduos conforme a classe de aterro e a origem do resíduo, tal como consta na Tabela 3.1. De acordo com a hierarquia da gestão de resíduos, as opções de valorização de cinzas no solo são prioritárias à deposição em aterro.

Tabela 3.1 – Valores-limite máximos de lixiviação do Decreto-Lei n.º 183/2009, em mg/kg bs e à razão de L/S 10 (L/kg), para a admissão de cinzas em aterros em Portugal.

Parâmetro	Aterro para resíduos inertes [mg/kg bs]	Aterro para resíduos não perigosos [mg/kg bs]	Resíduos granulares não perigosos juntamente com resíduos perigosos estáveis não reactivos [mg/kg bs]
As	0,5	5	2
Ba	20	100	100
Cd	0,04	2	1
Cr total	0,5	20	10
Cu	2	50	50
Hg	0,01	0,5	0,2
Mo	0,5	10	10
Ni	0,4	10	10
Pb	0,5	10	10
Sb	0,06	0,7	0,7
Se	0,1	0,5	0,5
Zn	4	50	50
Cloreto	800	50000	15000
Fluoreto	10	250	150
Sulfato	1000	20000	20000
Índice de fenol	1	n.a.	n.a.
COD	500	1000	800
SDT	4000	60000	60000

n.a. = não aplicável

A lixiviação prévia das cinzas permite, também, evitar os problemas correntes de corrosão, *slagging*, *fouling*, depósitos e erosão-abrasão nas tecnologias das termoeléctricas [77, 119, 120, 129, 130, 132, 133, 138].

3.3 Gestão ambiental das cinzas

Na gestão ambiental das cinzas de combustão de biomassa é necessária a estimativa da quantidade que é produzida deste resíduo sólido anualmente. A produção de cinzas tem vindo a aumentar gradualmente, devido aos recentes incentivos fiscais e às crescentes oportunidades derivadas das políticas nacionais e europeias para o fomento da energia a partir da valorização da biomassa residual, conforme se verificou no sub-capítulo 2.1. A partir da caracterização físico-química das cinzas, da sua classificação legal e, caso necessite, do seu pré-tratamento, é possível seleccionar a melhor opção de gestão para este tipo de resíduo, prevenindo impactes negativos sobre o ambiente e saúde pública.

3.3.1 Quantidade de cinzas produzidas em unidades de combustão a biomassa

A quantidade de cinzas de biomassa produzidas anualmente, que tem vindo a aumentar devido aos incentivos e oportunidades emergentes na área da bioenergia [1-175], é de difícil contabilização, tendo em conta que as indústrias da pasta e papel, da transformação e produção de energia, dos resíduos sólidos e outras, são as que detêm esses dados. Algumas delas realizam a co-combustão da biomassa com outros combustíveis (carvão, RSU, combustíveis derivados de resíduos, lamas de ETAR, etc), o que torna ainda mais difícil a gestão das cinzas e a sua valorização. Contudo, algumas estimativas foram realizadas em alguns países.

Em Portugal, apesar da escassez de informação relativamente à quantidade de cinza produzida anualmente pelas actuais centrais termoeléctricas, indústrias de celulose e de processamento de madeira, estima-se que a carga seja de 90 mil ton bs/ano de cinza de biomassa, sendo 40% (36 mil ton) correspondente às cinzas de fundo e as restantes às cinzas volantes. Actualmente, o plano de renováveis português [35-37, 65, 66], que previa a criação de 15 centrais termoeléctricas e a ampliação de outras unidades já existentes, ainda não atingiu os seus objectivos e metas em pleno, mas caso venha a ser concretizado, a produção anual será de 205 mil toneladas secas de cinza, sendo 34% correspondente às cinzas de fundo [138].

Segundo dados de 2013 [64], a indústria papeleira portuguesa produziu e queimou cerca de 600 mil toneladas de resíduos de madeira e casca, tendo sido utilizadas como combustível para a produção de calor e energia eléctrica em regime de co-geração. Como consequência, foram produzidas cerca de 100 mil toneladas de cinza volante e escória resultante da combustão daqueles resíduos florestais. Estas cinzas foram misturadas com lamas, cuja produção anual de lamas é de cerca de 300 mil toneladas, e aplicadas em mais de 180 mil hectares de floresta, pertencentes à própria indústria, e para a agricultura. Apenas 13% do

total dos resíduos sólidos produzidos no sector da pasta e papel é encaminhado para a deposição em aterro.

Comparativamente a outros países com maior tradição na produção de energia a partir da biomassa, as produções anuais de cinza são consideravelmente maiores. Por exemplo, estima-se que a Suécia produza anualmente 800 mil toneladas de cinza [145-147], sendo que apenas 38% da cinza seja susceptível de reciclar para o solo [145, 146]. Na Finlândia, a quantidade é menor, com cerca de 500 mil ton/ano de cinzas de biomassa [122]. Em 2001, a produção de cinzas pelas indústrias da madeira (primárias e secundárias) e da pasta e papel nos EUA era de 3 a 5 milhões de toneladas [148]. Mundialmente estima-se uma produção anual de cinzas de biomassa em 480 milhões de toneladas, enquanto as cinzas de carvão representam 780 milhões de toneladas por ano [133].

3.3.2 A cinza como resíduo sólido: diferentes opções de valorização material e a deposição em aterro

As cinzas produzidas em unidades de combustão de biomassa são classificadas como um resíduo sólido, de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER) [176], as quais podem assumir diferentes códigos, consoante o local de recolha de cinzas nas tecnologias: cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada – código LER 10 01 03; areias de leitos fluidizados (cinzas de fundo) – código LER 10 01 24; *slags*, cinzas, escórias e poeiras de caldeiras – código LER 10 01 01. Atendendo ao PERSU II (Plano Estratégico para Resíduos Sólidos Urbanos 2007-2016), os leitos fluidizados de combustão de biomassa poderão utilizar até 10% de CDR (combustíveis derivados de resíduos), em regime de co-combustão com a biomassa residual [152]. Neste grupo incluem-se as cinzas de co-incineração, cujos códigos LER se identificam por 10 01 14 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras de co-incineração contendo substâncias perigosas), 10 01 15 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras de co-incineração não abrangidas em 10 01 14), 10 01 16 (cinzas volantes de co-incineração contendo substâncias perigosas) e 10 01 17 (cinzas volantes de co-incineração não abrangidas em 10 01 16) [176].

As cinzas de combustão de biomassa não estão abrangidas no PERSU II, contudo, estas devem respeitar os mesmos critérios discriminados no referido plano estratégico português, nomeadamente a “Estratégia temática sobre a utilização sustentável de recursos naturais” e a “Estratégia temática para a protecção dos solos”, prevenindo o risco de contaminação com metais pesados, perda de matéria orgânica, acidificação e salinização dos solos [152].

De acordo com esta classificação, as cinzas são geridas por deposição em aterro, sendo esta a prática mais comum. Contudo, esta operação de eliminação deve ser considerada como a última opção na hierarquia da gestão de resíduos, por envolver impactos significativos na

saúde e ambiente, no que diz respeito ao solo, recursos hídricos, fauna e flora. Por esta razão, as recentes políticas ambientais penalizam esta prática de gestão das cinzas, reflectindo custos crescentes para as termoeléctricas.

A deposição de cinzas em aterro, em detrimento de outras alternativas mais sustentáveis, apresenta custos crescentes para as centrais. Na Suécia, os preços da biomassa para a energia, com teor médio em cinza de 4% bs, atingem os 40€ por tonelada btq. Assim, os custos por deposição da cinza em aterro são de 4€ por tonelada seca de biomassa, isto é, 100€ por tonelada seca de cinza [145, 146]. Em Portugal, as unidades termoeléctricas pagam uma taxa de gestão de resíduos (de periodicidade anual visando compensar os custos administrativos de acompanhamento das respectivas actividades e estimular o cumprimento dos objectivos nacionais em matéria de gestão de resíduos), sendo o valor em 2015 de 5,5€ por tonelada de resíduos inertes e industriais não perigosos depositados em aterro (operação D1 – eliminação). Esta taxa irá aumentar 1€ por ano até atingir 11,0€/ton resíduos em 2020, como resultado da nova lei da fiscalidade verde (de acordo com o novo “Regime Geral da Gestão dos Resíduos”), cujas receitas serão utilizadas no financiamento do “Fundo de Intervenção Ambiental” com vista ao cumprimento da “Estratégia do Crescimento Verde” [149].

A eliminação das cinzas em aterros deve ser evitada, por esta opção de gestão aumentar os custos associados, bem como a dificuldade em adquirir novos espaços físicos para a localização dos aterros. As novas restrições ambientais jurídico-legais no quadro nacional e europeu são cada vez mais exigentes e punitivas, o qual se pode tornar um encargo oneroso para as unidades termoeléctricas [146, 150]. Contudo, novas oportunidades têm surgido no campo das operações de valorização de cinzas provenientes da conversão termoquímica da biomassa, nomeadamente em:

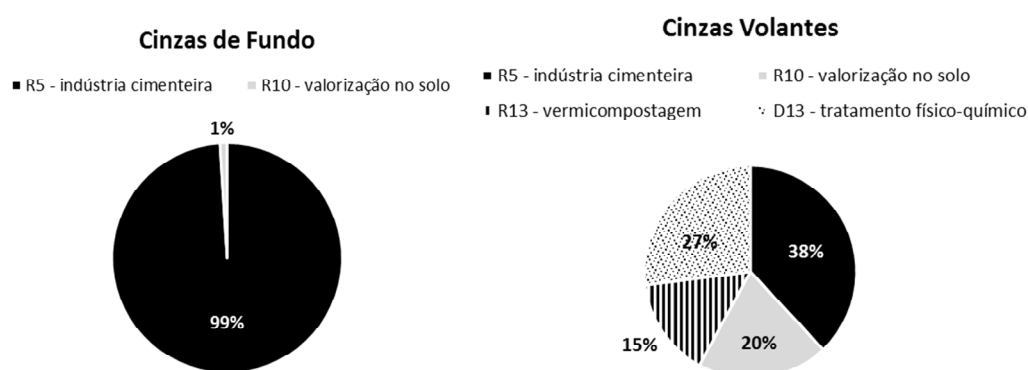
- **Impermeabilização e encerramento de aterros, minas e pedreiras:** Num *district heating* finlandês é utilizado cerca de 20% de mistura de cinzas de fundo de LF com volantes para a impermeabilização e encerramento de minas, sendo os restantes 80% depositados em aterro [125]. Ou a utilização de 40% de cinzas volantes produzidas em LFB para endurecimento natural e impermeabilização com rega em minas, pedreiras e aterros, sendo a restante fracção de volantes e as cinzas de fundo depositadas na sua totalidade em aterro [135]. A utilização das cinzas volantes misturadas com lamas numa proporção de cinza superior a 40% em massa, tem como objectivo a impermeabilização dos aterros, minas e pedreiras, ou seja, a redução da quantidade de lixiviados que podem atingir o ambiente envolvente. A vantagem da utilização das cinzas relaciona-se com o seu elevado poder alcalinizante e conteúdo em sais, além da elevada dureza provocada pelo auto-endurecimento

natural, o qual impede a decomposição biológica das lamas, bem como aumenta a estabilidade mecânica da camada impermeabilizante com o tempo [147]. Assim, as cinzas podem funcionar como um material com grande aptidão e utilidade prática para o encerramento de aterros, minas e pedreiras, que juntamente com materiais orgânicos como as lamas, podem contribuir para a preservação da paisagem natural destas áreas, permitindo uma melhor impermeabilização juntamente com o coberto vegetal, salvaguardando a recuperação paisagística [147].

- **Construção civil:** As cinzas de fundo e, em menor extensão, as volantes (por conterem menos Si e mais metais alcalinos e hidróxidos) de leitos fluidizados e grelhas podem ser utilizadas na pavimentação e alcatroamento de estradas, bem como na incorporação em argamassas, betões e materiais cerâmicos e de vidro [113, 125, 129, 133, 135, 137, 138, 147].
- **Adsorventes e/ou absorventes no tratamento de efluentes:** as cinzas têm mostrado ser promissoras no tratamento dos gases de exaustão em sistemas de combustão (processo designado por *self-cleaning*), através do sequestro de HAP, dioxinas, furanos, CO₂, NO_x, SO_x, PO₄, NH₃, Cl, gases e condensados ácidos, pigmentos, odores (COVs), corantes, óleos, metais pesados (p.e., Hg), etc. Também têm sido testadas no tratamento de efluentes líquidos em estações de tratamento [113, 133].
- **Leito ou aditivo em leitos fluidizados:** reutilização e recirculação das cinzas de fundo em leitos fluidizados, promovendo a sustentabilidade económica [137].
- **Valorização dos inqueimados:** recuperação da fracção carbonizada inqueimada presente nas cinzas para a produção de carbono activado, sequestro de carbono no solo ou para reutilização como combustível nas fornalhas [113, 133, 147].
- **Síntese de minerais e de novos materiais:** portlandite, materiais amorfos e vítreos, cerâmicos, etc [76, 113, 120, 131, 133, 138].
- **Reciclagem no solo:** valorização das cinzas no solo para a correcção de acidez (calagem) e reposição de nutrientes, podendo envolver outras práticas como a compostagem e a mistura com lamas de estações de tratamento de efluentes líquidos [70, 78, 113, 117, 118, 122, 123, 125, 128-130, 133, 135, 136, 140-148, 157-175].

As operações de valorização de cinzas de fundo e volantes geridas numa central termoelétrica portuguesa, equipada com LFB e com combustão de biomassa florestal residual, constituem-se principalmente em [150]: valorização na indústria cimenteira (operação R5), essencialmente das cinzas de fundo enriquecidas em areia do leito e inertes da biomassa; valorização no solo (operação R10), sendo utilizadas essencialmente as cinzas

volantes por apresentar maior poder neutralizante e quantidade de nutrientes; vermicompostagem (operação R13), sendo utilizadas apenas para o efeito as cinzas volantes; tratamento físico-químico de efluentes (operação D13) produzidos no próprio sector da pasta e papel, onde as cinzas volantes assumem maior importância. Na Figura 3.3 é possível observar as percentagens, em massa, de cinzas de fundo e volantes nos diferentes destinos finais por valorização material.



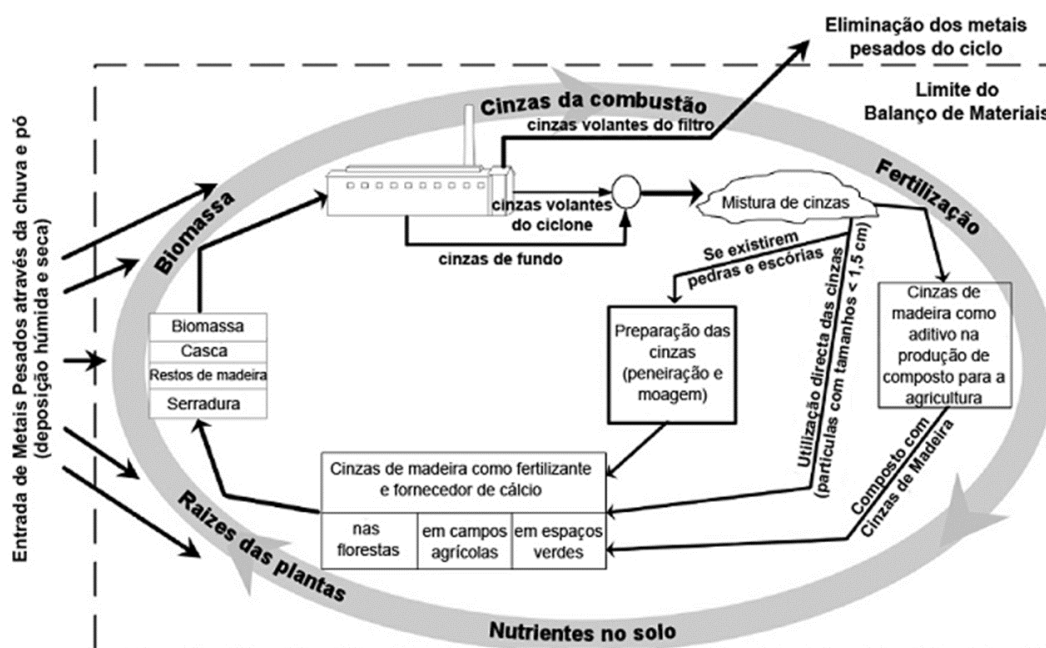
Fonte: Adaptado de Heleno, L. *et al.* [150]

Figura 3.3 – Operações de valorização das cinzas de fundo e volantes produzidas numa central LFB de combustão de biomassa em Portugal.

A valorização das cinzas na indústria cimenteira e no solo, para agricultura e culturas florestais, tem vindo a crescer como destino final em detrimento dos aterros em Portugal [150]. Conforme a lista anterior, a procura por novas alternativas mais sustentáveis, tal como a valorização material no solo, têm vindo a ser testadas, apesar de se encontrarem numa fase ainda experimental e em desenvolvimento. Neste trabalho o enfoque será na reciclagem de cinzas no solo (operação R10), embora esta prática não seja ainda muito comum em Portugal.

A valorização das cinzas no solo surge em resultado da necessidade em colmatar os impactes negativos inerentes à remoção da biomassa florestal para a energia. Os impactes frequentemente mencionados relacionam-se com a exportação de nutrientes do solo, alteração do ciclo natural de regeneração do biota, perturbação dos habitats de espécies e nichos ecológicos, aumento do risco de incêndios, diminuição da retenção hídrica, aumento da probabilidade de invasão das áreas florestais por espécies invasoras e exóticas, alteração dos equilíbrios naturais de actividade biológica, compactação do solo pelo uso de veículos pesados na remoção da biomassa e erosão do solo. Contudo, o aspecto crucial e de maior magnitude comumente referido é a perda de fertilidade do solo (sobretudo em N, P, K, B e catiões alcalinos – Ca, Mg, Na e K), acompanhada pela sua acidificação e redução do teor em matéria orgânica. Salienta-se que a remoção de cepos, raízes, bicadas, folhas, frutos, pinhas e casca, incrementa ainda mais todos os fenómenos referidos anteriormente [70, 99, 109, 114, 140-148, 157-175].

A avaliação ambiental inerente às diferentes opções de valorização material das cinzas é fundamental, enquanto instrumento de decisão com base nos impactes negativos e positivos que estas apresentam. Um estudo recente [151] concluiu que, a reciclagem de cinzas em solo florestal permite salvaguardar uma maior quantidade de recursos naturais e energia comparativamente a outros cenários de gestão ambiental, incluindo a deposição em aterros. Na Figura 3.4 encontra-se esquematizado o ciclo da cadeia de valor da biomassa para a energia, considerando a reciclagem de cinzas no solo como destino final das cinzas para reposição dos nutrientes e alcalinidade extraídas pela remoção de biomassa em povoamentos florestais.



Fonte: Coelho, A. [138]

Figura 3.4 – Fluxo de materiais na cadeia de valor da biomassa para a energia, numa perspectiva de gestão ambiental sustentável por reciclagem de cinzas no solo.

As cinzas de biomassa funcionam como um excelente agente de calagem, permitindo corrigir a acidificação do solo. A aplicação da cinza no solo é aconselhada para a reciclagem de nutrientes (K, Ca, Mg, P, entre outros), que tinham sido removidos pela extracção da biomassa do solo ou por outros fenómenos como a erosão e a chuva contribuindo, assim, para a manutenção do balanço de nutrientes nos ecossistemas florestais, o crescimento vegetal e a diminuição dos custos associados à utilização de adubos químicos [70, 78, 140-148, 157-175].

3.3.3 Restrições regulamentares na valorização das cinzas no solo

Vários Estados-Membros da UE têm vindo a definir algumas linhas orientadoras e regulamentares na gestão das cinzas de combustão de biomassa para a reciclagem no solo, tais como a Suécia, Finlândia, Áustria, Dinamarca, Lituânia, entre outros. Estas medidas regulamentares estabelecem as doses máximas, em ton/ha, de cinzas a aplicar no solo, os valores-limite máximo para determinados metais pesados e mínimos para a reposição de nutrientes, entre outros enquadramentos que envolvem a estabilização das cinzas e a mistura com outros materiais para a compensação de nutrientes em défice nas cinzas.

A determinação das doses óptimas de cinza para aplicação no solo depende do objectivo que se pretende, ou seja, se é para aumento da produtividade agrícola e florestal ou se é para manter o equilíbrio ambiental dos ecossistemas florestais por reposição dos nutrientes extraídos [70, 78, 118, 122, 123, 136, 139, 144-148, 153, 172-174]. Nos países nórdicos da Europa existem vários programas de investigação e desenvolvimento nesta área, com especial objectivo de criar regulamentação para a valorização das cinzas no solo. O programa “Environmentally friendly use of ashes” é um exemplo pioneiro, onde foi possível criar uma base de dados designada por “Allaska” sobre a composição físico-química das cinzas produzidas por combustão na Suécia, embora as suas características sejam bastante diferentes das cinzas produzidas em Portugal, em resultado da presença de grande quantidade de inertes na biomassa e da queima conjunta com outros tipos de biomassa contendo elevados teores de metais pesados [147].

Na perspectiva de equilíbrio ambiental nos ecossistemas florestais, existem dois métodos que permitem quantificar as doses de cinzas de biomassa necessárias. Um deles corresponde ao método *standard*, que é utilizado quando não existem informações sobre as quantidades de biomassa extraídas ou quando a compensação fertilizante é realizada durante o período corrente de rotação em áreas de extracção de troncos (os cepos são deixados no solo). A compensação é normalmente realizada uma vez por cada período de rotação. O outro método tem por base o balanço de nutrientes no solo, sendo mais preciso, pois as doses são calculadas a partir da quantidade de nutrientes e da capacidade de diminuir a acidez extraídas com o desbaste, assegurando sempre que a cinza não irá aumentar a presença de metais pesados no solo [145].

As doses de cinza de biomassa a serem aplicadas na floresta dependem de vários factores correlacionados com as características do solo. Assim, é difícil estabelecer uma dose óptima de cinza para aplicação no solo florestal, pois os solos e as suas características são extremamente variáveis e alteram-se por acções antrópicas e ambientais [70, 78, 140-148, 157-175].

Em solos de qualidade moderada na Suécia, onde a extracção de biomassa foi realizada por desbaste completo, o suplemento de azoto pode ser necessário, caso a deposição atmosférica anual de azoto seja inferior a 5 kg/ha. As regiões suecas, em que houve remoção intensiva de biomassa florestal, ficaram expostas a um processo de forte acidificação, as quais podem não recuperar dentro de 20 a 25 anos. Assim, o método aplicado na Suécia para correcção destes solos é a utilização de um suplemento de cal com a cinza de biomassa, isto é, utilizam uma mistura de 2 toneladas de cal com 2 toneladas de cinza por hectare [145].

Numa área florestal do nordeste da Suécia [145, 146], em que o solo é pobre, submetida a corte de árvores inteiras e à remoção total da biomassa, a biomassa residual que é removida (ramos e copas) corresponde a um *output* de 0,5 toneladas de cinza por hectare. Por outro lado, num solo fértil do sudeste da Suécia com uma produtividade média de cerca de 10 m³ de troncos de madeira por ano, a taxa de remoção de cinza contida nos troncos, ramos e copa é de cerca de 4 ton/ha. Assim, a compensação com doses de cinza nestes solos, proveniente da conversão termoquímica da biomassa florestal, pode variar entre 0,5 (quando é removido os ramos e copas) a 4 (total remoção da biomassa) toneladas por hectare. Este procedimento é com vista à manutenção da fertilidade dos solos florestais.

Na Suécia [78, 136, 144-146, 153], os regulamentos sugerem a aplicação de mistura de cinzas de fundo e volantes do ciclone, sendo exigido o pré-tratamento por estabilização antes da sua reciclagem no solo. Neste País, a valorização das cinzas no solo é encarada como uma medida ambiental para a reposição de nutrientes e alcalinidade do solo, enquanto na Finlândia o principal objectivo é aumentar a produtividade do solos ácidos [78, 122, 153]. Por esta razão, nestes países a legislação estabelece limites máximos de metais pesados nas cinzas e limites mínimos de nutrientes presentes nas cinzas [78, 122, 136, 144-146, 153]. Na Dinamarca, a reciclagem de cinzas no solo é vista como um meio para compensar a perda de P e K dos solos [153]. Neste contexto, a Tabela 3.2 discrimina as concentrações máximas permitidas nas cinzas aquando da sua aplicação em solo florestais (Suécia), agrícolas (Finlândia e Áustria) e agrícolas/florestais (Dinamarca e Lituânia). Na mesma Tabela 3.2 é possível constatar os valores-limite máximos para lamas com vista à sua aplicação em solos agrícolas (Portugal e Áustria).

Em Portugal não existe ainda legislação específica que regule a valorização das cinzas de combustão de biomassa em solo florestal ou agrícola. A legislação de referência utilizada é estabelecida por critérios de protecção do ambiente e do solo, na utilização de lamas de depuração em solos agrícolas estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 [154]. Destaca-se o facto de que o recurso a esta legislação para aplicação de lamas em solos cultivados pode induzir em erro, tendo em conta que as lamas (matriz predominantemente orgânica) diferem substancialmente das cinzas de biomassa (matriz predominantemente inorgânica).

Tabela 3.2 – Valores-limite máximo de aplicação de metais pesados nos solos florestais e agrícolas, em mg/kg bs, em vários países europeus.

País	Ref.	Material	Hg	As	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd	V	Co
Áustria	[118]	cinzas	n.a.	n.a.	100	300	60	100	100	1	50	50
	[139]	lamas	n.a.	20	500	2000	100	500	500	10	n.a.	100
Finlândia	[122]	cinzas	1	40	700	4500	150	300	150	25	n.a.	n.a.
Dinamarca	[153]	cinzas	0,8	n.a.	n.a.	n.a.	30	100	120	15	n.a.	n.a.
Suécia	[136]	cinzas	3	30	400	7000	70	100	300	30	70	n.a.
Lituânia	[136]	cinzas	3	30	400	700	70	100	300	30	70	n.a.
Portugal	[154]	lamas	16	n.a.	1000	2500	300	1000	750	20	n.a.	n.a.

n.a. = não aplicável

A Finlândia e a Suécia são os únicos países que definiram valores mínimos na concentração de nutrientes (Ca, K, Mg, P e Zn) para aplicação no solo florestal (Suécia e Finlândia) e agrícola (Finlândia), com o objectivo de reposição da sustentabilidade ambiental e do aumento da produtividade de solos ácidos, conforme se pode observar na Tabela 3.3. No caso da Finlândia, as concentrações de K e P aparecem em conjunto como K+P. Deste modo, as cinzas assumem a principal função de produto fertilizante.

Tabela 3.3 – Valores-limite mínimo de aplicação de nutrientes nos solos florestais e agrícolas, em g/kg bs, na Finlândia e Suécia.

País	Ref.	Tipo de solo	Ca	K	P	Mg	Zn
Finlândia	[153]	Agrícola	80	20		n.a.	n.a.
	[153]	Florestal	60	10		n.a.	n.a.
Suécia	[153]	Florestal	125	30	7	15	0,5

n.a. = não aplicável

A Finlândia permite apenas a reciclagem de cinzas de fundo, distinguindo-a em termos de destino final, ou seja, para solos agrícolas ou florestais [78, 122]. Na Áustria somente as cinzas de fundo podem ser valorizadas, caso sejam provenientes da queima de biomassa não contaminada com madeira de mobiliário e construção, vernizes e produtos industriais, etc [118, 139]. Na Dinamarca, a dose máxima recomendada para reciclagem de cinzas volantes no solo situa-se entre 2,2 e 2,9 ton/ha [123].

Alguns países definiram as doses máximas de cinzas a aplicar nos solos, embora estas cargas estejam geralmente dependentes do teor em Cd (g Cd/ha e por rotação da cultura) [78,

144-146, 153]. Em Portugal, a dose máxima de lamas aplicadas no solo é definida com base no valor-limite de carga de metais pesados introduzidos no solo por ano [154], em kg/ha e ano, de 0,15 para Cd, 4,5 para Cr, 12 para Cu, 0,1 para Hg, 3 para Ni, 15 para Pb e 30 para Zn.

A Tabela 3.4 documenta as doses máximas de cinzas a aplicar em solos, com base no tipo de solo e período de rotação das culturas. Na Suécia o período de rotação não está definido, no entanto existe uma recomendação de que se as folhas são recolhidas juntamente com a biomassa após o desbaste florestal, então a quantidade total de copas e ramos removidos devem corresponder a mais de metade da dose de cinza aplicada durante um período de rotação [153]. No Reino Unido, as cargas de cinza a aplicar no solo não devem exceder as 10 ton/ha [173].

Tabela 3.4 – Doses máximas de cinza a aplicar nos solos florestais e agrícolas, em ton bs/ha, em vários países europeus.

País	Ref.	Tipo de solo	Rotação da cultura [anos]	Dose [ton bs/ha]
Dinamarca	[153]	Agrícola	5	5
	[153]	Florestal	100	7,5
Suécia	[153]	Florestal	n.a.	3
Áustria	[153]	Agrícola	n.a.	2

n.a. = não aplicável, depende do tipo de cultura

Nos países nórdicos europeus (Noruega, Finlândia, Dinamarca e Suécia) existe uma recomendação que limita a utilização das cinzas de biomassa no solo, a qual se relaciona com o pH das cinzas. Devido à rápida dissolução dos sais alcalinos contidos nas cinzas, estas podem provocar a “queima” da vegetação e de plantações. Por conseguinte, cinzas com valor de pH igual ou superior a 13 não devem ser utilizadas na reciclagem no solo. Caso seja inferior ao referido limite, então a dose máxima de cinza a aplicar no solo deve seguir o critério da reactividade medido pela condutividade eléctrica das cinzas numa extracção 1:10 (g/mL) [153], de acordo com os critérios estabelecidos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Doses máximas de cinza a aplicar no solo florestal, em ton bs/ha, segundo as gamas de condutividade eléctrica das cinzas.

Condutividade eléctrica [mS/cm]	Tipo de solo	Rotação da cultura [anos]	Dose [ton bs/ha]
< 28			2 – 3
28 - 32	Florestal	10	1 – 2
32 - 36			< 1

Fonte: Nordtest [153]

A distribuição granulométrica das cinzas influencia igualmente a dose máxima de cinza a aplicar no solo florestal. Em caso de que mais de 50% das partículas de cinza possuam tamanho igual ou superior a 4 mm, então a dose de cinza incrementa em 1 ton/ha com base nos valores estipulados na Tabela 3.5 [153]. Por exemplo, se as cinzas, ou mistura de cinza com outros materiais, possuírem condutividade de 20 mS/cm, então a carga máxima a aplicar no solo poderá ser aumentada de 3 para 4 ton bs/ha.

As cinzas de fundo com granulometria superior a 2 mm são mais susceptíveis para deposição em aterro ou na incorporação em argamassas [125, 135]. Existem, também, recomendações no sentido de realizar a mistura de cinzas de fundo com cinzas volantes do ciclone, funcionando como material secundário na fertilização e calagem de solos, tal como acontece na Áustria. Caso não seja possível remover os metais pesados das cinzas volantes do filtro de mangas ou precipitador electrostático, então estas devem ter como destino final os aterros ou aplicações industriais [117, 118, 123].

Ao longo da última década, vários estudos [78] têm sugerido limitar à carga de 3 ton/ha de cinza a aplicar no solo durante períodos de 10 anos de rotação de culturas, no qual a estimativa deve ser baseada na quantidade de bases (Ca, K e Mg) removidas e que tenham efeito de calagem (CaO). Em solos de turfa e pantanosos, a carga de cinza a aplicar deve ser na gama de 4 a 8 ton/ha. De acordo com o manual [78], estas cargas têm de ser estabilizadas previamente e a quantidade de metais pesados introduzidos com a cinza, por período de rotação, não deve exceder a quantidade extraída aquando da remoção da biomassa. A época para a aplicação no solo está dependente das características edafoclimáticas da região, pelo que não se recomenda a reciclagem durante o Inverno ou 5 anos antes e após a remoção da biomassa, de forma a minimizar as perdas de nutrientes da cinza por lixiviação.

Na Europa existe uma norma técnica para a determinação da quantidade de material de calagem a aplicar para a correcção de acidez e manutenção da fertilidade dos solos agrícolas [194]. Esta norma estabelece doses máximas com base em classes de textura do solo, pH e teor de matéria orgânica do solo agrícola, bem como do poder neutralizante do correctivo

(cinza, dolomite, lama, calcite, etc). Com o objectivo de atingir um pH óptimo de 6,5 no solo, a dose de cinza a aplicar poderá ser, para rotações de cultura de 3 anos, na gama de 3 a 9 ton equivalentes em CaO/ha, cujo limite inferior corresponde a solos arenosos e moderadamente ácidos e o superior a solos argilosos e bastante ácidos. As cargas de cinza a aplicar no solo podem ter que ser subdivididas e desfasadas, de modo a evitar compactação e erosão do solo [194].

Em Portugal existe uma norma que regulamenta a qualidade, rotulagem e comercialização de fertilizantes e materiais de calagem para solos, a norma portuguesa NP 1048 [190], a qual regulamenta a aplicação das cinzas no solo enquanto fertilizante/correctivo agrícola que segue o Decreto-Lei n.º 190/2004, de 17 de Agosto, onde são estabelecidos os critérios na colocação no mercado dos adubos e correctivos agrícolas. Este Decreto-Lei é acompanhado pela Portaria n.º 1322/2006, de 24 de Novembro, onde são indicados os formulários para solicitar a autorização da colocação no mercado dos materiais fertilizantes.

Actualmente, as discussões em torno da certificação florestal já propõem a inclusão da reciclagem de cinza no solo como critério de sustentabilidade na gestão florestal sustentável [70, 174].

3.4 Estabilização das cinzas e métodos de aplicação no solo

As cinzas de combustão de biomassa possuem elevadas propriedades reactivas associadas ao elevado pH, quantidade de sais solúveis e área superficial específica, experimentando reacções com altas taxas de reacção e lixiviação após aplicação no solo, as quais provocam efeitos negativos se aplicado directamente tal e qual no solo [70, 78, 113, 128-130, 133, 140-148, 156-175].

A utilização tal e qual (em “pó”) das cinzas está frequentemente associada à dispersão de matéria particulada no ar, incrementando problemas de saúde pública e poluição atmosférica. Além disso, considerando a fertilização do solo, a reciclagem de cinzas pode não ser suficiente devido à ausência de alguns nutrientes essenciais ao crescimento das plantas, tal como o N. Neste contexto, o pré-tratamento das cinzas é necessário, sendo o procedimento mais comum a estabilização físico-química. É usual a estabilização química combinada com os processos de estabilização física por aglomeração de partículas de cinza, com o intuito de aumentar o tamanho e densidade das cinzas aplicadas no solo [78, 141, 142, 144-148, 156].

A escolha do método de estabilização das cinzas depende das condições específicas do local onde se realizará o envelhecimento natural ou densificação, dos objectivos de aplicação (valorização no solo ou deposição em aterro) e dos requisitos legais a cumprir [129, 130, 135, 144-146]. Os três principais processos que têm vindo a ser utilizados para a estabilização das

cinzas consistem no auto-endurecimento ou endurecimento natural (*self-hardening*) com fragmentação, pelletização (compactação) e granulação [141, 142, 144-146, 156]. Todas estas práticas são baseadas numa primeira fase na adição (tipicamente, até 20% btq de humidade [146]) ou sequestro de humidade, para facilitar e acelerar o endurecimento químico através da reacção entre a água e os óxidos presentes nas cinzas para produzir hidróxidos (bastante solúveis) que sequestram o CO₂ atmosférico, realizando a carbonatação em CaCO₃ (pouco solúvel). Dependendo do pH e da composição química das cinzas, diferentes fases cristalinas podem ser formadas na fase sólida. A quantidade de água e/ou a utilização de agentes ligantes (ex.: cimento, feldspatos alcalinos) varia consoante os métodos e as características físico-químicas das cinzas [133, 141, 142, 146, 156].

O endurecimento natural das cinzas é o processo mais simples e o menos dispendioso [141, 142, 146], embora com períodos de tempo mais longos que podem ir desde 1 [141], 3 (mais comum) [129] e 6 meses [128, 142] ou vários anos [141], ocorrendo nas condições descritas anteriormente de modo natural, por exemplo, durante o armazenamento da cinza em parques abertos, sendo favorecida pela compactação das cinzas nas pilhas de armazenamento [141, 142, 146]. A pelletização é baseada na humidificação das cinzas com prensagem cilíndrica, em que cinzas com baixo poder de endurecimento e aglomeração são tratadas com agente ligante como o cimento, que permite produzir *pellets* mais estáveis [130, 141, 142, 146, 156] e com uma classe típica de tamanhos de 4 a 10 mm de comprimento [130, 156]. A granulação consiste na mistura entre a cinza e a água num tambor ou disco rotativo. De seguida, os agregados sofrem secagem a quente sem desintegração [130, 146], com uma classe típica de tamanhos de 2 a 4 mm de diâmetro [130]. As cinzas granuladas utilizadas nos solos são menos solúveis do que os fertilizantes químicos comerciais ou do que as cinzas estabilizadas por endurecimento natural [130, 146]. Teores de matéria orgânica inqueimada igual ou superior a 10% bs nas cinzas tornam inviável a solidificação/endurecimento [142].

Os carbonatos formados durante o envelhecimento da cinza exposta ao ar resultam da reacção sólido-gás com o CO₂, atmosférico e/ou formado durante a combustão da biomassa, com o respectivo sequestro pelos óxidos, hidróxidos de Ca e Mg formados durante a combustão. Em condições de elevado pH, minerais de Ca-Mg formam-se como silicato de Ca hidratado, aluminossilicatos de Ca hidratados, portlandite, calcite e etringite. Estas formas cristalinas reduzem a mobilidade dos metais pesados e dos elementos maioritários pela redução da área superficial específica de contacto e, conseqüentemente, da sua porosidade, retendo nutrientes essenciais ao solo e ao crescimento das plantas [113, 128, 129, 131-133, 141, 142, 146, 156]. Por outro lado, aquando da sua aplicação no solo, o pH vai diminuindo durante o envelhecimento natural das cinzas no ambiente por longos períodos de tempo, aumentando a disponibilidade e lixiviação de metais pesados [78, 125, 129, 130, 132, 133, 141, 142, 144-148, 156, 172-174].

O tratamento das cinzas e a sua aplicação no solo pode ser melhorada através da mistura com outros materiais, tais como o composto orgânico [163], lamas [130, 161, 171] e fertilizantes químicos de azoto [160-165], contribuindo para o melhoramento das características aglomerantes das cinzas e a compensação do défice de alguns nutrientes essenciais para as plantas (essencialmente N e algum P). O tratamento térmico das cinzas é outra forma de estabilização, aplicada após os tratamentos físicos de endurecimento, pelletização e granulação, onde as cinzas densificadas são incineradas a temperaturas entre 800 e 850 °C numa atmosfera de CO₂, assumindo uma vantagem em relação a todos os outros tratamentos descritos anteriormente – a volatilização de metais pesados associados a Cl e S das cinzas, minimizando o risco de contaminação do solo [156].

De acordo com o sub-capítulo 3.2.6, as partículas mais finas de cinza possuem maior teor em metais pesados e HAP, assim, a crivagem das cinzas é uma outra forma de pré-tratamento antes da aplicação no solo, removendo estas fracções [125, 135]. Com o intuito de evitar contaminação dos solos com metais pesados provenientes da aplicação de cinzas volantes, alguns autores [125, 135] aconselham valorizar a fracção mais grosseira das cinzas volantes que são recolhidas durante o fraccionamento no precipitador electrostático, sendo que as mais grosseiras correspondem ao primeiro campo da tecnologia, seguindo-se as mais finas.

Em alternativa deve-se misturar as cinzas volantes com as de fundo para obter os macronutrientes suficientes P+K+Ca+Mg+Mn, uma vez que as volantes concentram maioritariamente estes metais, além de que permite diluir a quantidade de metais pesados presentes em maior quantidade nas volantes, aumentar a reposição de nutrientes para o solo, prevenindo a contaminação de recursos hídricos subterrâneos e a bioacumulação das plantas por metais pesados e tóxicos aquando da reciclagem no solo [123, 125, 139]. Alguns autores [139] recomendam a mistura de fundo e volantes na proporção 50:50 (% massa), alertando que esta medida é de curto prazo, porque a longo prazo é necessário maior desenvolvimento tecnológico no pré-tratamento das cinzas volantes e na separação da fracção mais fina enriquecida em metais pesados, valorizando apenas a fracção mais grosseira.

Alguns trabalhos realizaram a lixiviação de grânulos, *pellets* com ou sem mistura de lamas celulósicas [130, 141, 142, 146, 156]. Cerca de 75% dos elementos lixiviados a L/S de 10 correspondem aos metais K, Na, Ca e Mg, quer seja com ou sem mistura de lamas, sendo que a lama necessita de maior tempo de lixiviação [130]. Metais como Mn, Al, Cu, Fe, P e Zn são praticamente insolúveis na mistura lama+cinza volante na forma de *pellets*, enquanto a cinza volante granulada sem lama apresenta maior taxa de lixiviação para esses mesmos elementos [130]. Assim, a mistura de cinzas volantes com lamas celulósicas com 60% btq de humidade na proporção 60 cinza: 40 lama (% massa), em grânulos ou *pellets*, prolonga a disponibilidade de nutrientes e retém consideravelmente os metais pesados e catiões ácidos.

Esta mistura apresenta pH inferior às cinzas sem mistura (tal e qual), entre 9 e 10, minimizando o elevado pH das cinzas e os seus efeitos negativos sobre as plantas [130].

As práticas de mistura é um tipo de pré-tratamento da cinza capaz de criar condições de menor dissolução da cinza, mitigando os efeitos negativos no solo. Os métodos e técnicas de estabilização, e de mistura enunciados, permitem reduzir significativamente a taxa de lixiviação dos solúveis das cinzas e prolongar por mais tempo a capacidade de neutralização ácida do solo [78, 141, 142, 144-148]. As vantagens associadas a estes tipos de pré-tratamento das cinzas são os seguintes: i) melhor espalhamento das cinzas no solo, permitindo reduzir as perdas de cinza devido às condições atmosféricas adversas (vento e chuva) [130, 133, 141, 142, 145, 146, 156, 172-174]; ii) reduz alguns aspectos negativos sobre o solo, biota e saúde pública, evitando o choque inicial de pH sobre o solo, plantas e microorganismos [78, 113, 128-130, 133, 141-148, 156, 172-174]; iii) permite a introdução de matéria orgânica e de outros nutrientes essenciais (N e P) ao desenvolvimento das plantas, quando as cinzas são misturadas com lamas e outros materiais [78, 130, 133, 146-148, 161, 171-174].

Relativamente às técnicas de aplicação de cinza no solo, estas podem ser por transporte e dispersão aérea ou terrestre. Contudo, o método mais aconselhável corresponde ao terrestre, isto porque permite que a dispersão da cinza no solo seja mais precisa, evitando que áreas adjacentes protegidas, públicas ou particulares sejam afectadas. Além disso, os custos associados aos meios de dispersão aérea são muito mais dispendiosos [78, 144-146]. De acordo com a Agência Florestal Sueca, os *ground spreaders* (tratores) podem atingir 2,6 m de largura com *forwarders* de capacidade de carga até 6 ton e raio de aplicação até 25 m, podendo espalhar 40 a 80 ton cinza/dia no solo. Contudo, em terrenos acidentados, declivosos, sem estradas, encharcados, com neve ou com densa biomassa, a utilização de helicópteros para aplicação da cinza por via aérea é a opção mais vantajosa, apesar dos elevados custos associados. A capacidade de carga de um helicóptero típico é de 500 kg de cinza, sendo a capacidade de espalhamento no solo florestal de 100 ton cinza/dia [145, 146].

Com o objectivo de minimizar os impactes negativos sobre o ambiente em resultado da aplicação de cinzas em solo florestal ou agrícola, um conjunto de procedimentos preventivos devem ser seguidos, de modo geral, em:

- 1.º caracterização físico-química das cinzas e do respectivo solo a tratar [70, 78, 138-148, 157-175, 191-193].
- 2.º pré-tratamento das cinzas por estabilização e/ou mistura com outros materiais [78, 130, 141, 142, 144-148, 156, 160-165, 171-174].
- 3.º determinação da carga óptima de cinza a aplicar no solo [143, 157-159, 191-193].
- 4.º selecção do método e técnica de espalhamento das cinzas [70, 78, 141, 142, 144-148, 156, 172-174].

3.5 Impactes ambientais da valorização das cinzas no solo

Tal como se apresentou no sub-capítulo 3.3.3, a carga óptima de cinza a aplicar num solo deve ser estimada através de ensaios prévios de incubação com diferentes doses aplicadas em vasos de 1 kg de solo de características rigorosamente conhecidas, numa atmosfera controlada e em condições aeróbias à temperatura entre 20 e 25 °C [143, 157-159, 193].

Um trabalho português [143] avaliou o efeito de diferentes doses de cinza volante de combustão de biomassa (LFB) até 10 g/kg, num cambissolo de pH 5,5 e de baixo teor em matéria orgânica (< 1% bs). Ao fim de 18 semanas de incubação, a dose óptima era de 2,5 g/kg para um pH do solo de 6,7, enquanto a dose óptima de cal foi de 1 g/kg com pH de 6,1. Na biodisponibilidades dos nutrientes das cinzas, destaca-se um aumento substancial no K, Ca, Mg e Mn e, de forma mais ligeira, no P. Os metais pesados (Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Cd e Cr) mantiveram praticamente a sua concentração no solo, devido ao aumento do pH provocado pela cinza. A capacidade de troca catiónica do solo (CTC) aumentou para o dobro, sendo dominado pelo grau de saturação do Ca em 67%, sem registar qualquer risco de salinidade. Outros trabalhos nacionais [191-193] obtiveram como cargas óptimas de cinza volante (LFB) a aplicar no solo na ordem de 1 a 2 ton/ha.

Outro estudo de incubação [157], com cinzas volantes de combustão de biomassa (LFB), durante 60 dias num solo ácido tropical de pH aproximadamente de 4,8 revelou que o pH, Ca, Mg, K, C inorgânico, S e COD aumentaram após a aplicação da cinza. Análises ao solo no final do período de incubação mostraram concentrações relevantes de sulfatos e nitratos para as doses mais elevadas de cinza, com pH do solo acima de 7, o qual pode representar um potencial risco de contaminação dos recursos hídricos subterrâneos e superficiais.

No Brasil, um estudo laboratorial [158] sobre o efeito das cinzas volantes no crescimento de mudas de eucalipto *viminalis* em vaso, com 60 dias de idade, demonstrou que o eucalipto não sofreu qualquer crescimento, produtividade ou alteração ao fim de 70 dias, após a aplicação de 3 a 24 ton cinza/ha. Apesar disto, os teores em K, P, Ca, Mg e a CTC aumentaram nos solos ácidos (de pH 4 a 5), a saturação por Al diminuiu e não houve registo de alterações no pH do solo. A folhagem dos eucaliptos registou um aumento do teor em K. Outro trabalho de incubação [159] com cinzas volantes estabilizadas por endurecimento natural, de pH aproximadamente de 9 e valor neutralizante médio de 14% bs CaCO₃, foram aplicadas em várias doses até 50 g/kg num solo agrícola (mediterrânico de pH 5,8) em vasos plantados com sementes de erva gramínea. Os resultados evidenciaram que o P e B do solo foram pouco afectados pela aplicação da cinza, o qual sugere a sua baixa biodisponibilidade em resultado da estabilização e mineralogia das cinzas. A produtividade da biomassa gramínea em termos de massa total seca e de massa de raízes aumentaram ligeiramente, tal como para os nutrientes foliares P e B, para a dose óptima de 5 g/kg num solo em que o pH

aumentou para 6,5, sem risco de salinidade ($< 1,3$ S/m). Os autores recomendam, com base nestes resultados, cargas de cinzas volantes estabilizadas que não excedam as 40 ton/ha.

A deposição das cinzas em aterro tem aumentado o risco de contaminação das águas subterrâneas com metais pesados e bases fortes. Estas crescentes preocupações têm surgido também com a aplicação de cinza no solo [70, 78, 144-148, 160, 172-174]. O risco de contaminação do solo por metais pesados, de lixiviação de nitratos e de danos que podem ser provocados na vegetação do solo, raízes e micorrizas, está relacionado com a aplicação de doses excessivas de cinza no solo ou, então, resulta da aplicação da cinza “tal e qual” sem estabilização prévia. Quando a cinza é aplicada sob a forma estabilizada e nas quantidades equivalentes à remoção da biomassa (1 a 3 ton cinza/ha), estes impactes ambientais negativos são minimizados [78, 144-146, 148, 153, 160]. Assim, um investigador sueco [160] estudou a aplicação de várias doses de cinza volante granulada (1 a 6 ton/ha) juntamente com 150 kg N/ha num solo ácido colonizado por um povoamento de pinheiro *sylvestris* com 30 a 60 anos de idade. Após 5 anos, as agulhas dos pinheiros revelaram maiores concentrações de nutrientes P, K, S, Mn e B, devido ao estímulo à mineralização microbológica da matéria orgânica do solo, mas sem nenhum efeito sobre o crescimento ou aumento do diâmetro do tronco dos pinheiros. Além disso, as análises físico-químicas à água do solo, a 50 cm de profundidade, não revelaram qualquer efeito tóxico nem níveis de nitratos preocupantes, registando ao fim de 2 anos um aumento do teor em K nos lixiviados após aplicação das cinzas granuladas. Os metais pesados Al, Fe, Zn, Cu e Cd aumentaram nas agulhas dos pinheiros nos três anos após a fertilização, devido provavelmente à dissolução da cinza para pH ligeiramente ácido.

Resultados semelhantes foram apresentados em outro estudo nas camadas de solo 0-5, 5-10 e 10-20 cm [167], após 6 anos de aplicação 3 ton/ha de cinza volante granulada, endurecida naturalmente com adição de água, em solos de pH entre 4 a 5 onde se encontrava um povoamento jovem de abeto norueguês com 10 anos de idade. Os resultados evidenciaram um aumento substancial na CTC efectiva devido aos catiões trocáveis Ca, Mg e K, um incremento de pH até 0,7 unidades e um aumento da saturação em bases até 39%, reduzindo significativamente a acidez trocável dos solos. Este conjunto de observações foram expressivas apenas na camada superficial dos solos até 5 cm de profundidade, onde a razão C/N subiu até 25% devido à mineralização do húmus e a perda de N por lixiviação, volatilização e absorção radicular.

Um trabalho de campo [161] estudou a aplicação de cinzas volantes misturadas com lamas da indústria da pasta e papel, em proporção de 10 ton/ha para cada material (1:1), numa plantação inicial de mudas de eucalipto *grandis*. Além da parcela-controlo, numa outra parcela foi aplicado 250 kg/ha de NPK 10:20:10 dentro da caldeira à volta de cada eucalipto imediatamente após a plantação, e mais 150 kg/ha fora da caldeira ao fim de 1 ano de

crescimento. Uma outra parcela foi tratada com a mistura total de 20 ton/ha, de lamas celulósicas (ricas em N e P) com cinzas volantes na forma de grânulos, imediatamente após a plantação e durante os três anos consecutivos seguintes. As consequências da aplicação das lamas com cinzas volantes (com pH 9) espelham-se no aumento do pH do solo de 4 a 5 para 5 a 6, da CTC e dos nutrientes Ca, Mg, Zn e Mn, enquanto o B manteve-se constante. Não houve registo de alterações ao nível da massa volúmica a granel do solo, nem no teor de matéria orgânica, observando-se um incremento na decomposição desta camada em virtude do aumento de pH provocado pela mistura. Os elevados valores de Ca no solo provocaram um antagonismo em relação ao K, provocando deficiência nutricional em K nas folhas dos eucaliptos após 2 anos. Em termos de nutrição foliar das plantas, os autores verificaram um aumento ligeiro nos teores de N, P e Mg, um aumento mais significativo em Ca e K até 2 anos e a manutenção ou redução ligeira em S, B, Cu, Fe, Mn e Zn em resultado do aumento do pH do solo. Ao nível da produtividade dos eucaliptos, a utilização da mistura de lamas com cinzas mostrou ser mais vantajoso do que o fertilizante NPK, aumentando entre 38 a 64% em volume. Assim, os autores recomendam que a mistura de lamas celulósicas com cinzas volantes seja aplicada imediatamente após a plantação e após 1 ano de idade, sendo mais económico e vantajoso para suprimir as necessidades iniciais de nutrientes pelos eucaliptos, evitando a lixiviação e perdas gasosas de nutrientes no solo devido à estabilização que liberta gradualmente os nutrientes essenciais ao crescimento.

Um outro estudo de campo [162], num solo de pH moderadamente ácido e argiloso, foi desenvolvido com uma cultura de salgueiro clonal de média idade. Para tal foram aplicadas cargas de 336 kg N/ha + 112 kg P/ha + 224 kg K/ha imediatamente após a plantação e com cinzas volantes até 20 ton/ha anualmente durante 3 anos num solo de pH 6,1, que resultou num aumento do pH para 7, da CTC, e dos biodisponíveis P, K, Ca e Mg até à profundidade de 10 cm no solo, enquanto o N total do solo diminuiu ligeiramente. Não houve registo assinalável no efeito das cinzas sobre a nutrição das folhas, ramos e resíduos, em que a produção anual de biomassa decresceu durante os 3 anos devido à inexistência de N nas cinzas, segundo os autores. O crescimento dos salgueiros e a sua produção não foi significativamente afectada pela aplicação de cinza no solo, observando-se ao mesmo tempo um aumento no diâmetro dos ramos apesar de um decréscimo no seu número. Segundo os autores, a valorização das cinzas no solo só produz efeitos benéficos significativos no desenvolvimento de culturas em solos onde a acidez e as bases de troca disponíveis sejam factores limitantes.

Outra investigação [164] debruçou-se sobre uma área de campo povoada com pinheiro *sylvestris* de 40 anos de idade (15 m de altura), baseada num arenossolo. Após a aplicação de 5 ton cinza volante/ha, 180 kg N/ha, (2,5 ton cinza + 180 kg N)/ha, as copas das árvores não registaram nenhum efeito bioacumulativo significativo de metais a curto prazo. O N aplicado

isoladamente provocou um aumento da sua concentração nas agulhas e ramos finos até ao primeiro ano de crescimento. O tratamento da cinza juntamente com suplemento azotado mostrou ser o mais adequado, em virtude de ter aumentado significativamente a produtividade de biomassa total, o crescimento em altura e o diâmetro das árvores, além de que mostrou ser 15% mais eficiente do que o tratamento do campo apenas com N. Este tratamento é preferível do que aplicar separadamente a cinza e os suplementos nutritivos (N), onde as agulhas ao fim de 1 ano exibiram 1,5 vezes mais de comprimento do que as agulhas dos pinheiros sem tratamento, enquanto em todos os tratamentos não se constatou nenhuma mudança significativa. Durante 1 ano, os autores registaram que a cinza + N estimulou um aumento na concentração foliar em N e Ca, enquanto P e Mg permaneceram praticamente constantes e o K diminuiu. As partes velhas das copas não sofreram qualquer alteração assinalável. Um trabalho na mesma área de campo e com as mesmas condições de tratamento [165] estudou a influência sobre a composição do coberto vegetal após 2 anos de aplicação. Os resultados obtidos identificaram que a cinza, com ou sem adição de N, provocou uma redução significativa no coberto de musgo, enquanto o coberto com plantas vasculares arbustivas (herbáceas, matos, etc) registaram um aumento 3 a 4 vezes superior relativamente ao controlo. Ao nível da nutrição das plantas, o P, Ca e Mg registaram um aumento significativo no coberto vegetal, enquanto o N e K diminuíram ligeiramente aquando da aplicação da cinza. Em relação à fitotoxicidade, não houve influência da cinza na bioacumulação em metais pesados de Cd, Pb, Cr, Ni, Cu e Zn.

Num povoamento de *P. sylvestris* com 18 anos de idade aplicaram-se cargas até 0,5 kg/m² de cinza volante tal e qual, e de pH 12,5, sobre um arenossolo de pH 5,5 a 6,0 [166]. Após 3 anos do tratamento, as partes jovens (verdes, essencialmente constituídos por rebentos e agulhas) exibiram maior teor de lenhina nas parcelas tratadas com cinza, enquanto o diâmetro basal e a altura não registaram alterações significativas. O pH do solo aumentou até 6,5 no primeiro ano de aplicação da cinza, diminuindo para valores similares ao do controlo nos anos seguintes. Nesse mesmo primeiro ano, os teores em biodisponíveis P, K, Ca e Mg no solo aumentaram relativamente ao controlo, embora a concentração de N total tenha sido ligeiramente menor nas parcelas tratadas com cinza em comparação com o controlo.

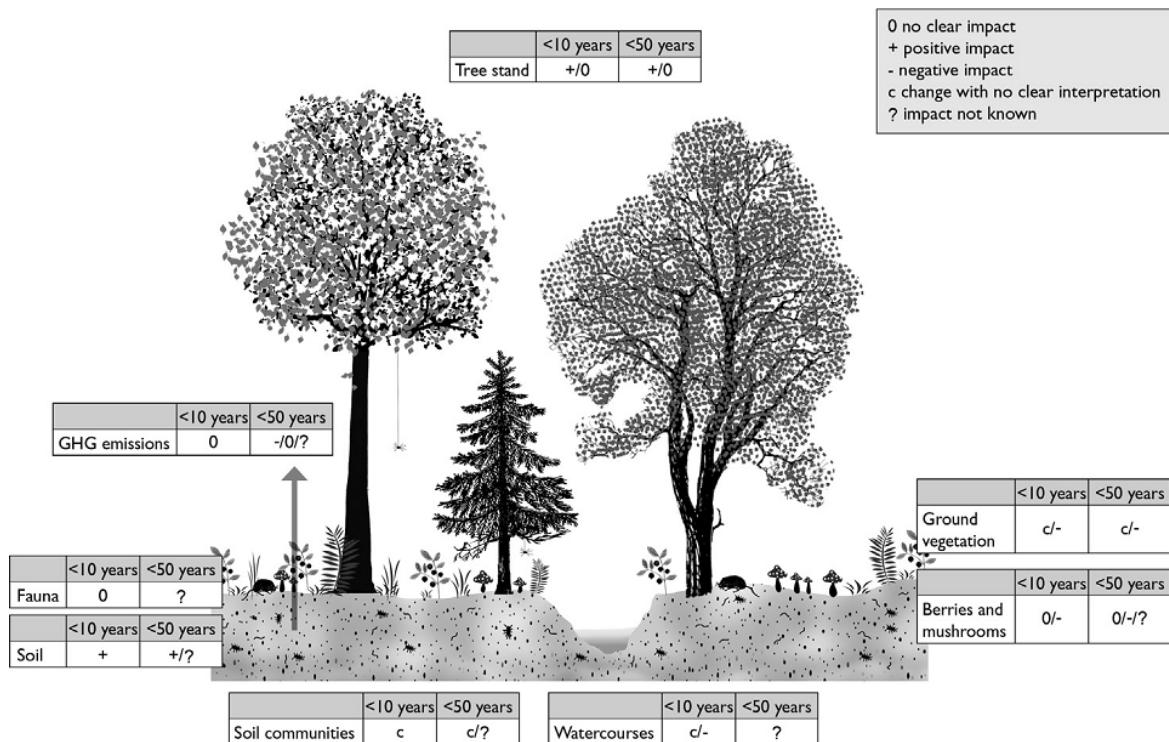
Estudos sobre o impacto da cinza volante, proveniente da combustão de biomassa, sobre a actividade de microorganismos e invertebrados [168, 175] e fungos [169, 170] no solo têm vindo a desenvolverem-se, embora se encontrem numa fase inicial e sem investigação de médio ou longo prazo nesta área.

Num solo ácido de pH 3,5, em que um povoamento de abeto norueguês se desenvolveu, foi estudado o efeito da aplicação de 8 ton/ha de cinza volante tal e qual sobre a biomassa microbiana do solo [168]. Os resultados obtidos demonstraram um rápido crescimento inicial desta biomassa e da sua actividade no solo após a aplicação da cinza, estimulada pelo crescimento das comunidades de microorganismos do solo. Ao fim de 460 dias, as parcelas de solo tratadas com cinza revelaram maior actividade de respiração (aumento da produção de CO₂) e maior quantidade total de biomassa microbiana. Porém, a produção de enzimas fosfatase (alcalina e ácida) diminuiu em resultado da maior quantidade de P inorgânico fornecido pela cinza, enquanto a actividade de enzimas associadas ao ciclo de azoto (ureases e proteases) aumentou devido ao baixo teor de N na cinza. Num outro trabalho português [175] concluiu-se que, cargas de cinzas volantes superiores a 7,5 ton/ha provocavam a mobilização da maioria dos vermes (minhocas) e insectos para as regiões onde não havia presença de cinza.

O estudo [169] sobre o crescimento das comunidades de fungos ectomicorrízicos num podzol florestal sueco, em uma área de abetos com 40 anos de idade tratado até com 6 ton/ha de cinza volante granulada, revelou que os grânulos de cinza presentes nas parcelas tratadas foram colonizados por micélio de fungos. O *Piloderma sp. 1* foi a espécie mais abundante encontrada nas raízes dos abetos, da mesma espécie que colonizou as cinzas granuladas. Assim, os micélios ectomicorrízicos desempenharam uma função benéfica relacionada com a mobilização de nutrientes a partir da cinza.

A avaliação do efeito de cargas de cinza volante até 9 ton/ha em vários solos florestais ácidos na Finlândia, a médio e longo prazo, foi implementada com o objectivo de quantificar o efeito sobre diferentes comunidades fúngicas do solo, nomeadamente de cogumelos florestais [170]. Neste estudo observou-se a ocorrência de ligeira bioacumulação de metais pesados (Al, Fe, As, Ni e Ti) nos cogumelos até 14 meses após a aplicação da cinza, em resultado da maior acumulação de cinza na camada superficial do solo. Contudo, num horizonte até 52 anos após a aplicação da cinza, os mesmos tipos de cogumelos não registaram qualquer alteração ou bioacumulação de metais pesados, igualando os resultados aos das áreas de controlo.

A maioria dos trabalhos publicados [70, 78, 144-146, 148, 172-174] sobre os impactes da reciclagem de cinzas nos ecossistemas florestais concentram-se em estudos a curto prazo, e não a médio ou longo prazo. Deste modo, a Figura 3.5 esquematiza alguns impactes sobre os diferentes compartimentos ambientais após a aplicação de cinzas no solo, com base na revisão bibliográfica existente até 2015.



Fonte: Huotari, N. *et al.* [172]

Figura 3.5 – Impactes da reciclagem de cinzas no solo para horizontes de 10 e 50 anos.

As cinzas de combustão de biomassa praticamente não possuem azoto, pelo que é uma limitação na valorização destas na fertilização dos solos. Contudo, a aplicação de cinza no solo provoca um aumento na mineralização do azoto nas camadas orgânicas. Uma subida acentuada do pH do solo, causada pelas cinzas, para valores altamente alcalinos conduz à volatilização do N em NH₃ e à amonificação de uma parte do N que pode ser lixiviada [70, 78, 144, 148, 160-165, 167, 172-174]. O mesmo acontece quando as cinzas são aplicadas no solo juntamente com um suplemento químico azotado [160-162, 164, 165]. Em alguns casos não é necessário estes suplementos, devido à deposição natural de azoto nos solos, como no caso da Dinamarca e países nórdicos europeus, pelo que se pode aplicar as cinzas sem compensação com fertilizantes químicos [123].

Aplicar as cinzas volantes granuladas juntamente com o suplemento químico azotado, ou apenas espalhar as cinzas após a dissolução do fertilizante azotado aplicado previamente, não reproduz diferenças significativas no desenvolvimento das culturas, aumentando abaixo de 10% o teor de N em agulhas de pinheiro apenas após o primeiro ano de fertilização (no segundo e terceiro ano registou-se uma redução para os níveis iniciais, antes da aplicação das cinzas e N). Porém, a aplicação das cinzas granuladas diminuiu o risco de volatilização do azoto [160].

A utilização de composto no melhoramento das propriedades dos solos é uma prática comum, que tem vindo a ser estudada na mistura com cinzas volantes altamente alcalinas de pH superior a 12. A vantagem no uso de composto reside no facto de melhorar a estrutura do solo e de funcionar como um agente de bioremediação, minimizando os efeitos tóxicos das cinzas sobre os microorganismos do solo, plantas, água e solo, biodisponibilizando ao mesmo tempo nutrientes essenciais. A aplicação isolada de cinzas volantes em vasos, com solo de pH 6 a 7 e com crescimento de trigo, conduziu a uma redução do potencial de desnitrificação (PD) em 16 a 56% comparativamente ao controlo, enquanto o potencial de oxidação em amónia (PN) aumentou entre 40 a 50% nos vasos com tratamento de cinza volante + composto (o melhor resultado em relação aos restantes tratamentos isolados), bem como reduziu o PD para valores próximos ao controlo. Em todos os vasos tratados apenas com composto, o PD e PN aumentaram significativamente. Assim, o efeito tóxico das cinzas, associado ao conteúdo em metais pesados e ao seu elevado pH, é mitigado pela mistura com composto, reduzindo a volatilização do N desde a curto até longo prazo [163].

Alguns estudos [161, 171-174] têm demonstrado o efeito benéfico na estabilização das cinzas por mistura com lamas, a qual permite a disponibilização gradual dos nutrientes para o solo e plantas. Um ensaio de incubação de 140 dias [171], utilizando um arenossolo háplico, permitiu avaliar o efeito da mistura de lamas mistas de ETAR (1 kg) com cal CaO (300 g), elevando o pH da mistura para valores superiores a 12. Este tratamento com cal reduziu o teor de N amoniacal das lamas, embora tenha estimulado a mineralização do carbono (40%) e do N orgânico (39%).

A maioria da investigação realizada até ao momento nesta área demonstrou que, efectivamente, a reciclagem de cinzas no solo acelera a decomposição da matéria orgânica no solo e aumenta a biodisponibilidade do azoto. Ao nível da nutrição foliar das plantas, o teor de N total permanece praticamente constante ou aumenta ligeiramente, em outros casos diminui. Uma possível justificação para este decréscimo pode estar associada ao efeito de diluição provocado pelo crescimento e desenvolvimento das plantas, o qual conduz a uma maior distribuição do azoto pela biomassa das plantas [172].

As cinzas podem assumir um papel importante na calagem e fertilização dos solos conforme se constatou anteriormente, permitindo a reposição da alcalinidade e nutrientes extraídos do solo, essenciais ao equilíbrio dos ecossistemas [70, 78, 113, 122, 123, 125, 130, 133, 135, 136, 138-148, 157-175, 191-193]. Contudo, o efeito das cinzas no solo está dependente do tipo e características do solo, do tipo e composição da cinza e do seu pré-tratamento, do povoamento florestal ou da cultura agrícola e das condições edafoclimáticas da região [78, 113, 117, 118, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 138-148, 157-175, 191-193]. De seguida, enumeram-se alguns pontos fortes e fracos associados à reciclagem de cinzas no solo.

Pontos fortes:

- aumento da capacidade de troca catiónica do solo, reintroduzindo macronutrientes exportados de P, K, Ca, Mg e S, bem como de micronutrientes de Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Mo, B e Cl, essenciais ao crescimento das plantas, sendo que as cinzas volantes apresentam maior potencial [70, 78, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 143-148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174];
- elevada capacidade de neutralização ácida do solo – efeito de calagem, as cinzas funcionam como um material de calagem devido ao seu elevado pH e poder neutralizante [70, 78, 122, 123, 125, 129, 133, 135, 143-148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174];
- dissolução de aluminossilicatos, dispersão de argilas e iluviação de metais alcalinos e outros do solo [113, 122, 129, 130, 131, 133, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174];
- mineralização da matéria orgânica, aumentando a biodisponibilidade de vários nutrientes retidos, incluindo o azoto [70, 78, 144-146, 157-174];
- inicialmente reduz a mobilização e a biodisponibilidade de nutrientes das cinzas, bem como diminui a lixiviação ácida de elementos perigosos do solo para a água [78, 113, 123, 128-130, 132, 133, 138, 141, 142, 144, 156, 160];
- redução do risco de toxicidade para as plantas, através da diminuição de troca de catiões ácidos Al, Mn e Fe no solo [78, 113, 122, 123, 129, 130, 132, 133, 144-146, 157-174];
- melhora o ambiente do solo para o desenvolvimento e actividade de determinados microorganismos e fungos [78, 113, 133, 144, 148, 168-170, 172-175];
- as cinzas de fundo possuem baixos teores de metais pesados e de micropoluentes orgânicos inqueimados, o qual é uma vantagem para a reciclagem deste tipo de cinzas no solo [78, 113, 122, 123, 125, 128, 129, 135, 144-146, 148, 172-174];
- melhora a textura do solo e aumenta a sua capacidade de campo (absorção de maior quantidade de humidade) [70, 78, 113, 133, 144, 145, 147, 148, 172-174];
- decréscimo significativo da mobilização e biodisponibilidade de metais pesados (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn, entre outros), aquando da aplicação inicial das cinzas no solo ou no início da estabilização [122, 123, 129, 130, 132, 133, 141, 142, 156]. Em contrapartida, ambientes extremamente alcalinos no solo promovem a disponibilidade de espécies oxianiónicas associadas a As, B, Cr, F, Mo, Sb, Se, V e W [113, 122, 123, 132, 133];

- redução de custos por evitar a deposição em aterro e a procura de novos espaços de acondicionamento, sendo uma via para respeitar os requisitos exigidos pela directiva europeia dos aterros [70, 122, 123, 125, 130, 132, 133, 135-137, 144-146, 148, 172-174];
- substituição dos fertilizantes químicos utilizados na agricultura e silvicultura [70, 78, 113, 119, 125, 133, 135, 136, 144-146, 148, 172-174]. O preço dos fertilizantes e materiais de calagem estão a aumentar a um ritmo superior a 200% desde 2007 na agricultura e actividades florestais [119].

Pontos fracos:

- baixa biodisponibilidade de nutrientes P, Ca, K, Mg, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, B e Mo para o solo, devido à baixa solubilidade associada aos minerais das cinzas como silicatos, feldspatos, fosfatos de apatite, quartzo, aluminossilicatos, carbonatos e material amorfo, ou a formas estabilizadas [113, 122, 123, 129-133, 141, 142, 147, 148, 172-174];
- contaminação do solo, principalmente pelas cinzas volantes, com elementos vestigiais fitotóxicos de As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg, Mn, Mo, Sb, Se, V, Zn e orgânicos inqueimados provenientes da cinza, tal como HAP, dioxinas e furanos, sendo que a mistura com outros materiais como RSU, compostos ou lamas poderá intensificar estes problemas [70, 78, 113, 123, 132, 133, 141-148, 156-159, 161-163, 166, 167, 172-174]. A utilização de cinzas volantes acarreta preocupações, por conterem maior quantidade de partículas finas enriquecidas com metais pesados, aquando da aplicação em aterros ou calagem/fertilização dos solos, cujos riscos de contaminação com estes metais aumenta com o tempo de exposição ao ar e às condições do clima (precipitação e vento) [78, 125, 129, 130, 132, 133, 141, 142, 144, 146, 156];
- baixo teor de N nas cinzas, o qual provoca a necessidade em adicionar suplementos azotados, embora em algumas regiões não haja necessidade devido à deposição natural de azoto atmosférico nos solos [70, 78, 113, 123, 136, 143-148, 157-165, 167, 172-174];
- risco de contaminação de recursos hídricos superficiais e aquíferos [70, 78, 113, 128-130, 132, 133, 138, 144, 145, 147, 148, 160, 172-174];
- “queima” de plantações jovens ou gramíneas, devido ao choque inicial provocado pelo pH superior a 11 das cinzas [70, 78, 113, 133, 144, 145, 147, 148, 158-166, 172-174];

- alteração do comportamento de microorganismos, vermes, insectos e fungos. Por vezes, as cinzas funcionam como replente [70, 78, 113, 133, 144, 148, 168-170, 172-175];
- aumento da salinidade do solo devido à presença de sais solúveis de cloreto, sulfato e carbonato nas cinzas [78, 123, 129, 132, 133, 143, 144, 147, 148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174];
- emissões de partículas finas e poeiras aquando e após a aplicação de cinzas volantes no solo, sendo necessária a densificação, com ou sem mistura de agentes ligantes químicos, ou por mistura com outros materiais (lamas celulósicas, composto, cinzas de fundo, etc) [70, 78, 113, 122, 125, 128, 130, 133, 135, 136, 141-148, 156, 160, 161, 163, 172-174];
- necessidade de pré-tratamento das cinzas por estabilização, o qual pode incrementar os custos de gestão [78, 113, 125, 128, 130, 133, 135, 141-148, 156, 160, 161, 163, 172-174];
- compactação e diminuição da porosidade do solo, da sua respiração e alteração do biota, aumentando o risco de erosão e perda de nutrientes do solo [70, 78, 113, 133, 144, 145, 147, 148, 172-174];
- períodos longos de exposição ao ar e de lixiviação das cinzas no campo provocam o reverso, isto é, diminuem o pH e aumenta a disponibilidade de metais pesados no solo [70, 78, 125, 129, 130, 132, 133, 135, 141, 142, 144, 147, 148, 156, 160-163, 166, 167, 172-174].

Metodologia de investigação

— 4 —

do campo ao laboratório

Antes de se iniciar a descrição metodológica no presente Capítulo 4, alguns conceitos essenciais foram pré-estabelecidos para melhor compreensão da nomenclatura utilizada na determinação das variáveis quantitativas e na apresentação dos respectivos resultados. Assim, a Tabela 4.1 apresenta a descrição das bases mássicas utilizadas na expressão das variáveis medidas em campo e laboratório, e dos respectivos resultados, para as amostras de biomassa, cinzas e solo.

Tabela 4.1 – Definição das bases mássicas utilizadas no trabalho de investigação.

Base mássica	Nomenclatura	Amostra	Descrição
base tal e qual	btq	biomassa cinzas solo	amostra com humidade total aquando foi recolhida
base seca ao ar	bsar	biomassa cinzas solo	amostra com humidade intrínseca, após secagem ao ar
base seca	bs	biomassa cinzas solo	amostra sem humidade, após secagem a 105 °C
base seca sem cinzas	bssc		amostra sem humidade e sem cinzas de biomassa
base seca sem inertes	bssi	biomassa	amostra sem humidade e sem inertes de origem exógena
base seca sem cinzas e sem inertes	bssci		amostra sem humidade, sem cinzas de biomassa e sem inertes de origem exógena

Durante o decorrer do trabalho de investigação algumas dúvidas foram suscitadas por causa da definição de “cinzas de biomassa”. A maioria da bibliografia consultada [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137] considera que as cinzas de biomassa correspondem à matéria inorgânica da biomassa “limpa”, isto é, sem contaminação com material de origem exógena, tal como o solo e outras partículas agregadas à biomassa. Na verdade, as biomassas recolhidas nas centrais termoeléctricas portuguesas não são “limpas”, apresentando partículas de solo misturadas com a biomassa. Estas se fixam nas superfícies rugosas da biomassa húmida ou se apresentam na forma livre, isto é, sem qualquer tipo de agregação com a biomassa, devido às dimensões grosseiras das partículas de solo. Como resultado, após processos de crivagem e secagem, a biomassa não liberta

totalmente as partículas finas de solo (argilas, limo e areia fina), pelo que as cinzas de biomassa determinadas neste trabalho apresentam ainda alguma contaminação com solo. Por esta razão, houve alguma dificuldade em definir uma nova conceptualização para estes materiais, nomeadamente, cinzas de biomassa, solo e matéria inorgânica. Desta forma, a terminologia adoptada ao longo deste trabalho define-se como:

- ✓ **Cinzas de biomassa:** fracção inorgânica da biomassa após combustão completa a 550 °C, a qual inclui a cinza de natureza intrínseca aos próprios tecidos vegetais mais as partículas finas de solo agregadas à biomassa que resistiram aos processos de pré-tratamento (secagem e crivagem).
- ✓ **Inertes da biomassa:** partículas de solo que foram removidas durante o pré-tratamento das amostras de biomassa (secagem, crivagem e combustão completa dos finos misturados com partículas finas de solo de dimensão inferior a 2 mm), correspondendo às partículas grosseiras de solo não agregadas à biomassa e às partículas finas de solo que se libertaram das superfícies rugosas do material lenhocelulósico. Os inertes são predominantemente de natureza inorgânica, tal como as cinzas de biomassa.
- ✓ **Matéria inorgânica da biomassa:** fracção inorgânica total presente nas amostras de biomassa que são alimentadas nos tapetes das centrais termoeléctricas, em direcção às fornalhas de combustão, correspondendo, deste modo, à soma das quantidades de “cinzas de biomassa” e “inertes de biomassa”.

4.1 Metodologia de campo

A metodologia de campo engloba os métodos, técnicas e características que descrevem os trabalhos conduzidos nas centrais termoeléctricas e numa área florestal. Nas unidades termoeléctricas decorreram as campanhas de amostragem e de monitorização das diferentes biomassas e cinzas. Relativamente à área florestal, a aplicação de várias doses de cinza no solo, com e sem mistura com outros materiais, foi concretizada com os correspondentes ensaios de crescimento de uma plantação de eucaliptos. Desta forma, os seguintes sub-capítulos 4.1.1 e 4.1.2 dividem-se nestes dois espaços físicos distintos, respectivamente nas centrais e na plantação.

4.1.1 Monitorização das biomassas e cinzas nas centrais termoeléctricas

A monitorização das biomassas e cinzas em cinco centrais termoeléctricas a operar em Portugal surge como resposta ao objectivo de avaliar a variabilidade das características destes materiais ao longo do tempo, em diferentes tecnologias de combustão (leito fluidizado e grelha) e em diferentes espaços biogeográficos de exploração de biomassa e de valorização das cinzas. Estas observações foram reputadas por vários estudos [8, 70, 71, 76-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 133-148, 150], que consideravam como factores limitantes na valorização material das cinzas no solo. A inclusão do estudo das biomassas remete para um pedido especial das indústrias envolvidas no trabalho, numa tentativa de resolução de um problema já identificado a longo tempo, do qual se trata da quantificação e caracterização do material exógeno (inertes - solo) misturado com a biomassa florestal residual, afectando a quantidade e a qualidade das cinzas produzidas após combustão nas fornalhas.

A pedido das administrações das cinco termoeléctricas que colaboraram neste trabalho de investigação, alguns dados, registos fotográficos das centrais e respectivas áreas, e outros elementos não foram passíveis de serem divulgados nesta tese por razões alheias ao investigador, respeitando os direitos e protocolos assumidos entre estas empresas e a Universidade de Aveiro no âmbito dos projectos de I&D desenvolvidos em cooperação.

4.1.1.1 Caracterização das cinco centrais termoeléctricas: localização, layout e condições operatórias

A amostragem das diferentes biomassas e cinzas decorreram em cinco centrais termoeléctricas localizadas na região Centro de Portugal, cujo o raio de abastecimento de biomassa residual às centrais abrange uma parte significativa do Norte Alentejano e distritos limítrofes da região Norte com a Centro. Deste modo, e tendo em conta a distribuição geográfica das unidades fabris, a biomassa residual teve origem de povoamentos florestais dominantes nestas regiões, eucalipto e pinheiro-bravo, e em menor quantidade por resíduos agro-silvícolas provenientes dos montados de sobreiro e oliveira. No sub-capítulo 2.4.1 foi apresentado com pormenor as características desses povoamentos e a sua distribuição em Portugal Continental. Assim, a área abrangida pela exploração da biomassa é vasta e influenciada por diversos factores, tais como o clima, características do solo, actividades antropogénicas, poluição de recursos naturais, práticas silvícolas e de extracção, entre muitos outros que impossibilitam aferir os efeitos destes na qualidade da biomassa. Além disso, a biomassa residual apresenta diferentes formas de processamento desde a sua extracção da floresta até à alimentação das fornalhas, tal como se pode constatar no sub-capítulo 4.1.1.2.

Por conseguinte, as cinco centrais exibem características diferentes, desde o procedimento de alimentação de biomassa na tremonha até à descarga de cinzas nas diferentes tecnologias, incluindo as diferentes tipologias de fornalha/reactor de combustão. Na Tabela 4.2 encontram-se registadas as principais características das centrais estudadas, codificadas como I, II, III, IV e V, em termos do tipo de tecnologia da fornalha, o regime de produção de energia, os consumos médios mensais de biomassa e areia, bem como a produção média mensal de cinzas de fundo e volantes.

Tabela 4.2 – Principais características das cinco centrais termoeléctricas estudadas.

Central	Tecnologia da fornalha	Regime de produção	Consumo biomassa [kton btq/mês]	Consumo areia [kton btq/mês]	Produção cinza fundo [kton btq/mês]	Produção cinza volante [kton btq/mês]
I	leito	dedicada	15	0,057	0,45*	0,56
II			12	n.d.	0,66	0,78
III	fluidizado borbulhante	Co-geração	13	0,120	0,67*	0,82
IV			10	n.d.	0,31	0,39
V	grelha vibratória	dedicada	12	-		0,11
Total			62			4,75

n.d. = não disponível

* valores estimados, considerando a quantidade de volantes 25% superior relativamente às de cinzas de fundo

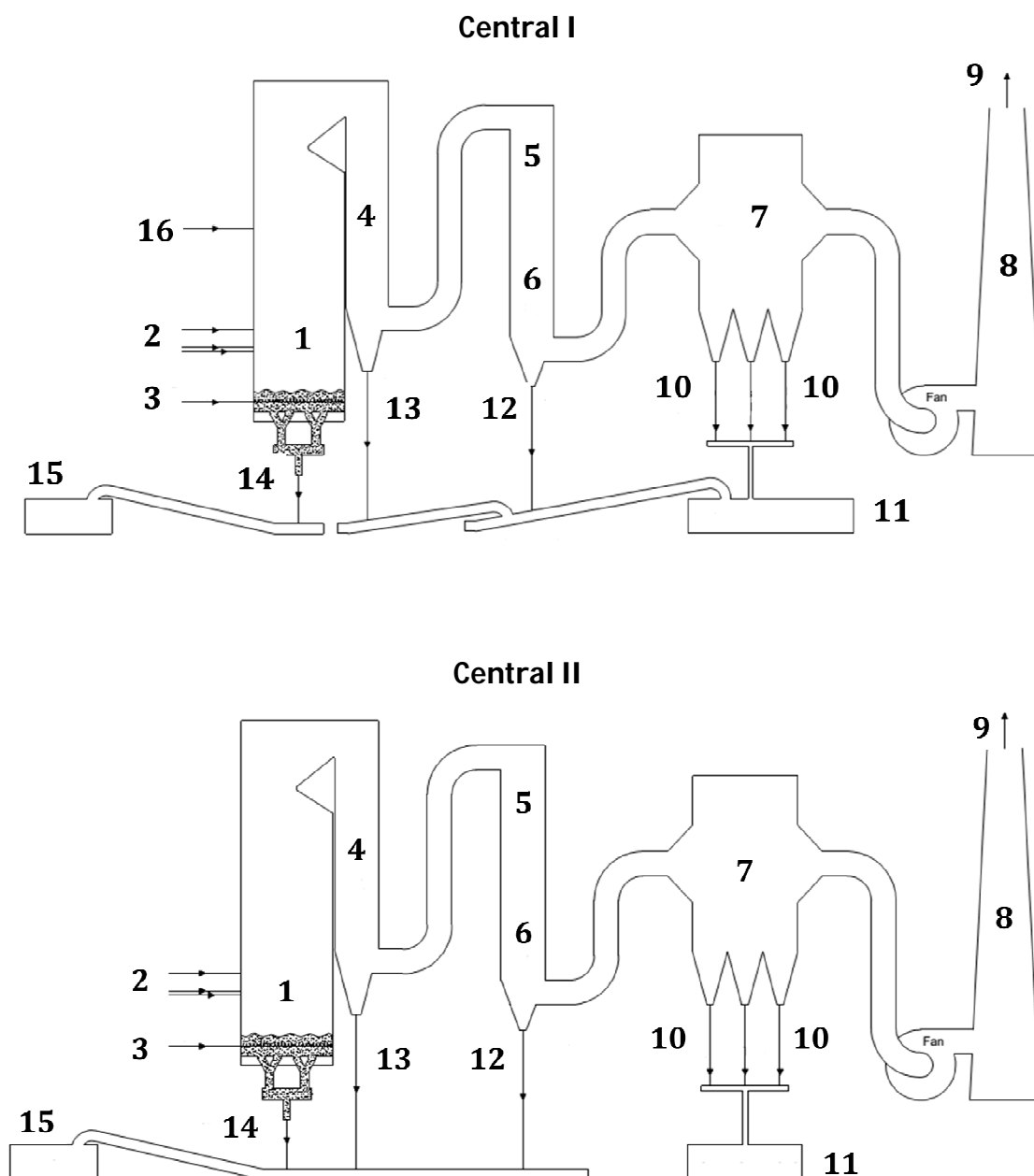
Os valores médios mensais para as centrais I, II, III e IV foram calculados a partir de uma série de dados registados ao longo de um ano (2011), correspondente ao período de amostragem e monitorização. Os coeficientes de variação variaram entre 10 e 15%, atendendo que a média foi determinada a partir de 12 valores médios mensais, de acordo com os dados fornecidos pelas respectivas centrais, pelo que variações deste género são aceitáveis tendo em conta as paragens para manutenção dos equipamentos, os períodos de considerável precipitação que provocam maior carga de biomassa e conseqüentemente maior teor de inertes e produção de cinzas, entre outros factores aleatórios que explicam esta variabilidade. A central V apenas forneceu os dados de produção de cinzas como um todo, isto é, a mistura de volantes com fundo (escória) e, como se trata de uma caldeira de grelha, não existe consumo de areia.

As cargas de cinzas volantes descarregadas são sempre 20 a 30% superiores às cinzas de fundo nos leitos fluidizados, embora a fracção de cinzas de fundo represente aproximadamente 45% da massa total de cinzas produzidas mensalmente. Este fenómeno relaciona-se com o tempo de residência das cinzas na fornalha, isto é, apesar das cinzas de fundo serem uma mistura de areia do leito com cinzas e inertes (solo) que vinham misturados com a biomassa, e por isso com maior massa volúmica, a descarga das de fundo ocorre com maior tempo de espaçamento relativamente às volantes provenientes do precipitador electrostático. As areias do leito destas quatro unidades de leito fluidizado podem permanecer na fornalha até 5 dias.

O consumo de biomassa mensal ronda em média as 12 kton btq, o que equivale a uma alimentação anual de biomassa para as centrais em 144 kton btq, valor este que se encontra dentro da gama dos consumos anuais das centrais dedicadas I e III da Tabela 2.3 do sub-capítulo 2.3.3. Se compararmos a potência eléctrica das centrais discriminadas na referida Tabela 2.3 verificamos que, o consumo anual das centrais dedicadas em estudo equivale em média à potência de 13 MW_e. Assim, relativamente às centrais dedicadas em estudo, estas apresentam consumos anuais na gama de 144 a 180 kton btq, com uma potência eléctrica instalada que varia entre 10 a 15 MW_e. As centrais de co-geração poderão atingir potências térmicas superiores a 100 MW_{th}.

A tipologia de tecnologias presentes nas centrais termoeléctricas estudadas são similares, apresentando algumas singularidades importantes no que se refere à fornalha de combustão, aos fluxos de cinzas e ao seu destino de armazenamento temporário. A Figura 4.1 exemplifica o *layout* típico de duas unidades termoeléctricas incluídas neste trabalho, designadamente das centrais I e II. De um modo geral, as centrais estão equipadas com a fornalha de combustão, sobreaquecedores, economizador e precipitador electrostático.

A principal diferença entre as centrais, além das condições operatórias, dimensionamento e tipo de fornalha, reside no destino dos fluxos de cinzas volantes provenientes do sobreaquecedor e economizador (saídas 12 e 13). A central de grelha V apresenta configuração semelhante à central I, enquanto a central III assemelha-se ao *layout* da central II. Na central IV de co-geração, as cinzas volantes provenientes do economizador (5) são encaminhadas para o contentor das cinzas volantes do precipitador electrostático (11), por outro lado, as cinzas de fundo purgadas no contentor (15) são misturadas com as volantes provenientes do sobreaquecedor (4).



Legenda: 1 – leito fluidizado; 2 – entradas de ar secundário, biomassa e areia do leito; 3 – entrada de ar primário; 4 – sobreaquecedor; 5 – economizador; 6 – ar pré-aquecido; 7 – precipitador electrostático; 8 – chaminé; 9 – gases de exaustão + cinzas volantes; 10 – três saídas para as cinzas volantes do electrofiltro; 11 – contentor/silo das cinzas volantes; 12 – saída de cinzas volantes do economizador; 13 – saída de cinzas volantes do sobreaquecedor; 14 – saída de cinzas de fundo; 15 – contentor das cinzas de fundo + cinzas volantes do sobreaquecedor e economizador; 16 – entrada de ar terciário.

Figura 4.1 – Esquema das centrais termoeléctricas I e II equipadas com leito fluidizado borbulhante.

A central V possui uma tecnologia de combustão que substitui o leito fluidizado (1), presente nas outras quatro centrais, por uma grelha vibratória. Neste caso, os fluxos de cinzas volantes das saídas 12 e 13 são encaminhados para o contentor de cinzas do electrofiltro (11), em vez de se misturarem com o fluxo das cinzas de fundo do leito (14) que são depositadas no respectivo contentor (15) tal como acontece na central II. Esta diferença será crucial para explicar os distintos resultados observados, aquando da comparação das características das cinzas entre as centrais.

Na Tabela 4.3 encontram-se discriminadas algumas condições operatórias sobre as temperaturas e concentrações médias mensais de gases monitorizados em determinados locais nas tecnologias das centrais, possibilitando visualizar a influência do gradiente de temperatura durante o percurso das cinzas volantes através das diferentes tecnologias até à sua emissão na atmosfera.

Tabela 4.3 – Temperatura média mensal de combustão, concentração média mensal de O₂ e CO₂ e temperatura média mensal dos gases de exaustão das cinco termoeléctricas.

Central	T _{med} leito [°C]	Concentração média O ₂ [%v gás seco]	Concentração média CO ₂ [%v gás seco]	T _{med} gases exaustão antes economizador [°C]	T _{med} gases exaustão após pré-aquecimento do ar [°C]
I	835	5,6	15	417	150
II	858	5,3	n.d.	327	172
III	847	11,0	10	n.d.	n.d.
IV	779	5,9	n.d.	449	165
V	875	5,4	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = não disponível

Ao contrário dos valores médios mensais apresentados na Tabela 4.2, a significativa precisão dos dados contínuos para as temperaturas e concentrações nos gases de exaustão (Tabela 4.3), nos diferentes locais monitorizados, foi confirmada por coeficientes de Pearson inferiores a 5%. Alguns valores omitidos não foram disponibilizados pelas indústrias. A temperatura dos gases de exaustão, que são emitidos pela chaminé (9), situa-se na gama de 130 a 145 °C para todas as centrais, sendo que o limite inferior da gama corresponde à termoeléctrica V.

Com o perfil de temperaturas traçado nas diferentes tecnologias das termoeléctricas, que as cinzas sofreram ao longo do seu percurso, compreende-se que a temperatura das cinzas purgadas, com posterior amostragem, situava-se na gama dos 160 a 200 °C para as

cinzas de fundo e 140°C para as cinzas volantes. As concentrações de O₂ e CO₂ foram medidas no interior das chaminés (8) com altura de 50 metros.

Os leitos fluidizados das centrais I, II e III exibiam alturas de cerca 20 metros, enquanto as centrais IV e V apresentavam dimensionamentos inferiores, com 15 metros de altura total. Contudo, a altura do leito associada à carga de areia no interior dos leitos fluidizados I, II, III e IV variava entre 50 a 70 cm, sendo o limite máximo correspondente à central III, a única que consome maior carga de areia (120 toneladas btq por mês).

4.1.1.2 Método de amostragem para as biomassas

Como a maioria das unidades termoeléctricas incluídas nesta investigação pertencem a grupos empresariais do sector da pasta e papel, a biomassa florestal residual que alimenta os reactores de combustão é composta, basicamente, por resíduos de processamento da rolaria de eucalipto, podendo ser compensada com mistura de biomassa residual proveniente dos povoamentos de pinheiro-bravo. Contudo, outras centrais utilizam como combustível a biomassa arbustiva (matos) e resíduos silvícolas e/ou agrícolas. A Tabela 4.4 discrimina a natureza das biomassas florestais residuais que abastecem cada central, classificando-as segundo o código LER [176] (ver sub-capítulo 2.1.5), bem como a nomenclatura utilizada para o efeito.

As biomassas foram codificadas em BE (Biomassa Externa), correspondente à biomassa residual fornecida por operadores externos à central, e BI (Biomassa Interna), que está associada aos resíduos de madeira e de descasque da madeira produzidos internamente nas unidades fabris (centrais III e IV), como resultado do processamento das rolarias de eucalipto com casca (toros com 2,20 m e 8 a 45 cm de diâmetro). Esta biomassa interna provém das linhas de destroçamento existentes nas próprias indústrias, donde os cepos são triturados, a casca desfibrada e o restante material destroçado (ramos e bicadas). Outros resíduos, como as lamas (central III) e os agro-silvícolas (central IV), são misturados juntamente com a biomassa interna para a queima nas respectivas termoeléctricas. Realça-se a central V que se distingue das restantes unidades por ser alimentada por uma quantidade considerável de biomassa arbustiva (matos), resultante das operações de limpeza e manutenção das florestas. Pela Tabela 4.4 é possível verificar que a biomassa florestal residual é sobretudo proveniente dos povoamentos dominantes em Portugal, de eucalipto e pinheiro (sub-capítulo 2.4.1). Assim, as amostras de biomassa residual eram homogéneas em termos de natureza, mas heterogéneas nas proporções de casca, resíduos de madeira, resíduos agro-silvícolas e lamas, bem como nas proporções de solo e de outros materiais exógenos presentes e, ainda, no tamanho das partículas destes materiais.

Tabela 4.4 – Natureza das biomassas florestais residuais recolhidas nas cinco termoelétricas e a codificação das respectivas amostras.

Central	Código LER	Descrição	Nomenclatura
I	03 03 01	Mistura de resíduos de <i>Pinus pinaster</i> e <i>Eucalyptus</i>	BE_I
	03 01 05	<i>globulus</i> + solo. Pinheiro-bravo: ramos destroçados	
	02 01 07	(maioritário), pinhas, estilha, agulhas, cepos triturados,	
II	02 01 03	bicadas, casca. Eucalipto: casca desfibrada	BE_II
	17 02 01	(maioritário), ramos destroçados, folhas, cepos	
	20 01 38	destroçados, estilha, bicadas.	
III	03 03 01	Mistura de resíduos de <i>Eucalyptus globulus</i> e lamas da	BI_III
	03 03 11	Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos + solo.	
	03 03 10	Eucalipto: casca desfibrada (maioritário), ramos	
IV		destroçados, folhas, bicadas, estilha, cepos triturados.	BI_IV
	03 03 01	Mistura de resíduos de <i>Eucalyptus globulus</i> e agro-	
	02 03 99	silvícolas + solo. Eucalipto: casca desfibrada	
	03 01 01	(maioritário), ramos destroçados, estilha, folhas,	
	02 01 07	bicadas.	Resíduos agro-silvícolas: bagaço de azeitona e resíduos
		de troncos de sobreiro.	
V	03 03 01	Mistura de resíduos de <i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus</i>	BE_V
	03 01 05	<i>globulus</i> e matos + solo. Pinheiro-bravo: ramos	
	02 01 03	destroçados (maioritário), pinhas, estilha, agulhas,	
	17 02 01	cepos triturados, bicadas, casca. Eucalipto: casca	
	20 01 38	desfibrada (maioritário), ramos destroçados, folhas,	
	02 01 07	estilha, cepos triturados, bicadas. Matos: herbáceas,	
		tojos e acácias.	

Após a recepção e processamento das biomassas, estas são encaminhadas para armazéns de biomassa que abastecem as centrais através de tapetes/telas transportadoras com 1,30 m de largura. Estes armazéns rectangulares são abertos lateralmente, normalmente em duas laterais provocando o efeito “túnel de vento”, para que a biomassa não aumente o seu teor de humidade e para evitar a sua decomposição nas pilhas e o risco de auto-ignição. A central III foi a única que apresentava um chuveiro na parte inicial do tapete que abastece a biomassa para o leito fluidizado, cuja função se prendia com a atomização de água na biomassa em períodos de Verão muito quente, a fim de evitar aumentos drásticos da

temperatura de combustão no interior das fornalhas e conseqüente danificação das tecnologias. As biomassas eram descarregadas no tapete a partir de um parafuso sem-fim, que percorria o armazém lateralmente junto ao tapete. O parafuso recolhia a biomassa das pilhas a uma altura de 50 cm, deixando uma parte considerável de inertes (solo), finos e outros materiais inorgânicos no fundo da pilha.

A central V era a única que tinha uma linha de transporte da biomassa ligeiramente diferente das restantes termoelétricas, em que os tractores carregavam a biomassa do parque de armazenamento temporário, o qual era completamente aberto, para um fosso nas proximidades da caldeira, onde posteriormente uma garra colectava a biomassa e a descarregava na tremonha de alimentação da caldeira. Deste modo, a maior parte do material inorgânico, finos e solo acumulava-se no fundo do fosso, sendo um fenómeno semelhante ao que acontecia nas outras quatro unidades, e que influenciará na determinação do teor de inertes e finos das amostras de biomassa. Mesmo assim, a biomassa amostrada nas centrais vinha acompanhada com outros materiais, principalmente de solo com origem dos cepos triturados com raízes, argilas, limo e areia entranhados nas fendas da madeira e casca e/ou aglomerados com a humidade da biomassa e pela chuva e, ainda, por blocos, pedras e calhaus presentes nas biomassas externas (material colocado por má fé pelos operadores abastecedores de biomassa às centrais, com o intuito de aumentar o peso da carga, ou por falta de conhecimentos fundamentais relacionados com a exploração, manutenção e limpeza de áreas florestais). Por esta razão, na Tabela 4.4 encontra-se descrito para todas as centrais de que foi recolhida a biomassa juntamente com o solo.

O plano de amostragem das biomassas foi adaptado a partir das normas CEN/TS 14778-1 [177] e 14779 [178]. O princípio que se regiu o plano de amostragem está associado à representatividade das amostras, isto é, assegurar que cada material celulósico e partículas presentes nas telas transportadoras estarão a ser incluídas na mesma probabilidade na amostra recolhida.

O instrumento utilizado para a colheita das amostras foi a tradicional pá civil, com comprimento de 30 cm e cabo de 1,20 m, ligeiramente afunilada e dobrada dos lados para evitar a queda da biomassa. Este tipo de utensílio é aconselhado pelas normas em caso de amostragem estacionária, contudo, e atendendo à facilidade de introduzir a pá no meio do tapete (e pilhas, no caso da central V) e à ergonomia, optou-se por usar esta ferramenta para a recolha da biomassa nas cinco centrais. A vantagem do uso da pá relaciona-se com a possibilidade de recolher o material fino e o solo que se encontravam junto ao tapete, além disso, permite recolher o material celulósico de várias dimensões superiores a 20 mm. Assim, a recolha realizou-se no ponto médio central da largura da tela transportadora, raspando o fundo com a pá, sendo este o procedimento mais aconselhável segundo as normas europeias. A colheita foi realizada com a tela em movimento e junto ao local de descarga do sem-fim. Na

central V, o procedimento foi idêntico com a diferença de que a recolha foi realizada nas pilhas que se encontravam no fosso da biomassa, numa altura superior a 50 cm (evitando a recolha de material de fundo que a garra não consegue colectar) e em vários pontos, aleatórios e igualmente espaçados, no interior do horizonte médio. De acordo com a norma CEN/TS 14778-1 [177], o horizonte superior não deve ser amostrado por causa da queda de material inerte da garra e do arrastamento dos finos pelo vento, pelo que a amostragem no interior do horizonte médio é o mais aconselhável.

O volume de recolha em cada incremento era superior a 5 L e o número de incrementos realizado foi de 10 por cada amostra, respeitando o procedimento normalizado referente ao grupo 3 (“biomassa heterogénea – casca e resíduos de madeira”). Deste modo, o total de biomassa recolhida em cada amostra foi de 5 kg btq, repetindo o procedimento anterior para um total de 4 réplicas independentes perfazendo, assim, 20 kg btq recolhidos para cada central [177, 178]. Esta quantidade de biomassa recolhida (5 kg btq) em cada réplica garantiu amostra suficiente e representativa para a posterior determinação da massa volúmica a granel, descrita no sub-capítulo 4.2.1.1. Durante o ano civil de 2011 cumpriu-se o plano de amostragem para as cinco centrais, em que o cronograma de amostragens e a quantidade de amostras recolhidas encontram-se descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Campanha de amostragem das biomassas, com as respectivas quantidades, para as cinco centrais termoeléctricas em 2011.

Central	Frequência de amostragem	N.º de amostras recolhidas num ano	Quantidade biomassa por amostra [kg btq/amostra]	N.º réplicas por amostra	N.º total de réplicas recolhidas num ano	Quantidade biomassa recolhida [kg btq/ano]
I	mensal	12			48	240
II	trimestral	4			16	80
III	mensal	12			48	240
	trimestral	4			16	80
IV	bagaço	1	5	4	4	20
	azeitona					
	madeira de sobreiro	1			4	20
V	bimestral	6			24	120
Total		40			160	800

Durante a recolha das biomassas, o tipo de material que acompanhava as biomassas e as condições operatórias, de processamento e ambientais que estavam sujeitas, foram inspeccionadas visualmente com registo fotográfico e as observações registadas para melhor compreensão e discussão dos resultados. Por vezes, em pequenas quantidades e de modo isolado, resíduos de construção e demolição e ligas metálicas poderiam ocorrer nas centrais cuja biomassa era recepcionada externamente (BE – I, II, V). No caso da central IV, dois resíduos (bagaço de azeitona e sobreiro) misturados com a biomassa e de abundância insignificante, foram recolhidos separadamente para posterior análise próxima.

Segundo o procedimento normalizado [177], as amostras de biomassa foram embaladas em sacos de plástico escuros com asas, possibilitando a sua pesagem *in situ* com o auxílio de uma balança electrónica suspensa “Kern HCB 99K50”, de sensibilidade 50 g e capacidade de medição até 99 kg. Deste modo, eventuais perdas de humidade estavam salvaguardadas durante o transporte até ao laboratório, tendo em conta o procedimento de secagem ao ar para a determinação do teor de humidade total (sub-capítulo 4.2.1.2). De acordo com a referida norma, os sacos foram selados para evitar possíveis contaminações, sendo evitado também o contacto directo com a luz durante o transporte, por forma a minimizar o risco de actividade biológica (decomposição), e etiquetados com a data e os códigos descritos na Tabela 4.4. Os parâmetros avaliados, e os respectivos procedimentos experimentais de laboratório executados, para as amostras de biomassa encontram-se descritos no sub-capítulo 4.2.1.

4.1.1.3 Método de amostragem para as cinzas

O método de amostragem desenvolvido e aplicado para as cinzas de fundo e volantes é idêntico ao da biomassa. Tendo em conta que não existem normas europeias CEN/TS para as cinzas, optou-se por manter o mesmo procedimento de amostragem das biomassas com algumas diferenças relativas aos locais de recolha (tecnologias) e quantidades amostradas. A Tabela 4.6 descreve a natureza das cinzas recolhidas nas centrais, classificando-as segundo o código LER [176] (sub-capítulo 3.3.2), bem como a nomenclatura utilizada para o efeito.

As cinzas foram codificadas em CF (Cinzas de Fundo), correspondente às cinzas depositadas no contentor 15 – Figura 4.1, e CV (Cinzas Volantes) que estão associadas às cinzas armenazadas temporariamente no contentor 11 – Figura 4.1. As cinzas de fundo provêm da descarga no fundo do leito fluidizado (saída 14 – Figura 4.1) ou grelha. Outros resíduos podem ser encontrados nas cinzas de fundo das cinco termoeléctricas, nomeadamente os resíduos inertes (solo), de construção e demolição, e ligas metálicas. Realça-se a central V que se distingue das restantes unidades por não apresentar areias de leito (código LER 10 01 24), exibindo grandes quantidades de escória fundida.

Tabela 4.6 – Natureza das cinzas recolhidas nas cinco termoeléctricas e a codificação das respectivas amostras.

Central	Código LER	Descrição	Nomenclatura
I		Recolha separada de cinzas de fundo e volantes.	CF_I, CV_I
II	10 01 03	Cinzas de fundo: areia do leito + cinzas da biomassa +	CF_II, CV_II
	10 01 01	solo + inqueimados + outros resíduos	
III	10 01 24	Cinzas volantes: cinzas da biomassa + partículas finas de areia do leito + partículas finas do solo (areias	CF_III, CV_III
IV		finas, limo e argilas) + inqueimados	CF_IV, CV_IV
		Recolha separada de cinzas de fundo e volantes.	
V	10 01 03	Cinzas de fundo: escória fundida + cinzas da biomassa	CF_V, CV_V
	10 01 01	+ solo + inqueimados + outros resíduos	
		Cinzas volantes: cinzas da biomassa + partículas finas do solo (areias finas, limo e argilas) + inqueimados	

Na Tabela 4.6 é possível verificar que as amostras são homogéneas, exceptuando as cinzas de fundo que podem apresentar materiais inertes de tamanho bastante variável, donde se registou elementos grosseiros do solo de tamanho superior a 1 cm, tais como cascalho, pedras miúdas, pedras, calhaus e blocos. Assim, as amostras de cinza eram homogéneas em termos de natureza, estando dependentes das condições operatórias e tipos de tecnologia de combustão e de tratamento de efluentes gasosos.

As partículas de solo estão presentes em todas as amostras de cinzas, originárias da mistura da biomassa com solo. Durante a combustão, os elementos grosseiros confinam-se às cinzas de fundo, enquanto a maioria das partículas finas, designadas comumente por terra fina ($d < 2$ mm), que são arrastadas pelo fluxo de gases de exaustão e gradiente de temperatura, acabam por serem sequestradas juntamente com as cinzas volantes nas tecnologias de despoeiramento. Outros materiais presentes em ambos tipos de cinzas são os inqueimados, que definem-se por material carbonoso inqueimado durante o processo de combustão da biomassa, estando relacionado com a ineficiência da combustão.

Como foi descrito anteriormente no sub-capítulo 4.1.1, as cinzas não são iguais em todas as centrais, estando dependente do destino da mistura das cinzas volantes do sobreaquecedor (permutadores de calor) e economizador para o contentor das cinzas de fundo (15 – Fig. 4.1) ou das volantes (11 – Fig. 4.1), afectando as características químicas e distribuição granulométrica das respectivas cinzas. Assim, nas unidades I, IV e V, as cinzas volantes do sobreaquecedor e economizador são misturadas com as volantes do precipitador

electrostático, enquanto nas centrais II e III estas são misturadas com as de fundo do leito ou grelha.

A descarga das cinzas para os contentores é realizada a quente com temperaturas que podem atingir os 200 °C (sub-capítulo 4.1.1). Por este motivo, a descarga de cinzas só acontecia uma hora antes da chegada à central, para garantir o seu arrefecimento antes do embalamento, evitando a perda de cinzas por menor massa volúmica (quando estão quentes), isto é, por espalhamento ao ar.

O plano de amostragem das cinzas foi adaptado a partir das normas CEN/TS 14778-1 [177] e 14779 [178], seguindo o mesmo procedimento utilizado para as biomassas. O princípio que se regiu o plano de amostragem está associado à representatividade das amostras, isto é, assegurar que as partículas presentes nos contentores de armazenamento estarão a ser incluídas na mesma probabilidade na amostra recolhida.

O instrumento utilizado para a colheita das amostras foi com a mesma pá civil utilizada na amostragem das biomassas. Fazendo jus ao procedimento de amostragem das biomassas na central V, em pilhas, as cinzas foram amostradas em modo estacionário. Desta forma, a colheita foi realizada nas pilhas de cinzas dentro dos contentores, em vários pontos aleatórios e igualmente espaçados, no interior do horizonte médio. Inicialmente removeu-se o horizonte superior na totalidade, procedendo seguidamente a amostragem no horizonte médio com a pá, sem tocar no horizonte inferior, de acordo com as recomendações da norma CEN/TS 14778-1 [177]. Assim, este método salvaguardou possíveis contaminações e perdas de materiais pelas correntes de vento ou contaminações com material do piso.

O volume de recolha em cada incremento era superior a 2,5 kg bs e o número de incrementos realizados foi aproximadamente de 20 por cada amostra, respeitando o procedimento normalizado referente ao grupo "3". Deste modo, a quantidade total de cinzas recolhidas mensalmente por cada amostra foi de 50 kg bs, não havendo réplicas, ou seja, uma única amostra por cada tipo de cinza, sendo posteriormente dividida em três réplicas dependentes no laboratório [177, 178]. A quantidade recolhida por cada tipo de cinza (50 kg bs) nas cinco termoeléctricas foi estipulada segundo os critérios de representatividade e de necessidade mássica de cinzas que seriam usadas na formulação das doses a aplicar numa área de 1000 m², para a avaliação do efeito das cinzas no solo e crescimento de plantas. Como o fornecedor fabril das areias de leito é o mesmo para os leitos fluidizados das centrais I, II, III e IV, decidiu-se analisar apenas uma amostra de areia virgem representativa das quatro termoeléctricas.

Na central V, as cinzas de fundo ou escórias são purgadas directamente da grelha para um tanque de água para o seu arrefecimento. Posteriormente, as cinzas humidificadas são encaminhadas para um tapete de borracha que transporta-as para o contentor de armazenamento temporário. A amostragem desta cinza realizou-se na própria tela

transportadora após saírem do tanque de arrefecimento, com o mesmo procedimento utilizado para a biomassa, isto é, recolhendo com a pá junto ao tapete no seu ponto médio. O plano de amostragem de cinzas para as cinco termoelétricas decorreu durante 2011, cujo cronograma e quantidades de amostras recolhidas encontram-se descritas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Campanha de amostragem de cinzas, com as respectivas quantidades, para as cinco centrais termoelétricas em 2011.

Central	Frequência de amostragem	Tipo de cinza recolhida	N.º de amostras recolhidas num ano	Quantidade cinzas por amostra [kg bs/amostra]	N.º total de réplicas recolhidas num ano	Quantidade cinzas recolhidas [kg bs/ano]	
I	mensal	CF	12	50	12	600	
		CV	12		12	600	
II	trimestral	CF	4		4	200	
		CV	4		4	200	
III	mensal	CF	12		12	600	
		CV	12		12	600	
IV	trimestral	CF	4		4	200	
		CV	4		4	200	
V	bimestral	CF	6		6	300	
		CV	6		6	300	
Total			76			76	3 800

Durante a recolha das cinzas, fotografias e observações foram registadas para todas centrais, documentando o tipo de materiais presentes nas cinzas e as condições operatórias, de processamento e ambientais que estavam sujeitas, para melhor compreensão e discussão dos resultados. Por vezes, em pequenas quantidades e de modo isolado, resíduos de construção e demolição, e ligas metálicas poderiam ocorrer nas cinzas cuja biomassa queimada era recepcionada externamente (CF – I, II, V). Segundo o procedimento normalizado [177], as amostras de cinza arrefecidas foram embaladas em sacos de plástico transparente de 50 L, reforçados externamente com sacos de papel. De acordo com a referida norma, os sacos foram selados para evitar possíveis contaminações e absorção de humidade durante o seu transporte até ao laboratório, tendo sido etiquetados com a data e os códigos descritos na Tabela 4.6. Os parâmetros avaliados, e os respectivos procedimentos experimentais, para as amostras de cinza encontram-se descritos no sub-capítulo 4.2.2.

4.1.2 Preparação, plantação e monitorização dos ensaios com cinzas na calagem e fertilização de uma área inculta

Ensaio de campo foram realizados numa área inculta arenosa típica do Litoral Centro em Portugal, através da implementação de 24 parcelas plantadas com espécimes de *Eucalyptus globulus* clonais. A montagem destes ensaios teve o intuito de avaliar o efeito de duas cargas distintas de cinzas, aplicadas em parcelas com diferentes tratamentos e tipos de cinza, sobre o solo e o crescimento dos espécimes.

4.1.2.1 Localização da área de estudo

Os ensaios experimentais de avaliação do efeito de duas cargas distintas de cinzas nas características do solo e no crescimento vegetal decorreram numa área inculta na freguesia de Vilamar, concelho de Cantanhede, distrito de Coimbra. Esta área insere-se na região Centro-Litoral de Portugal Continental, cuja propriedade é privada e inserida num meio rural de actividade económica assente essencialmente em explorações agrícolas e silvícolas. Trata-se de uma área inculta, com mais de 2 anos sem actividade agrícola, encontrando-se ocupada por matos e por uma elevada densidade de vegetação herbácea e gramínea.

A área em estudo insere-se na região natural da Gândara, apresentando características mediterrânicas com forte influência marítima, uma vez que dista cerca de 13 km relativamente à costa Atlântica. A área florestal circundante à de estudo era composta por povoamentos florestais mistos de eucalipto e pinheiro-bravo, bem como de terrenos com práticas de silvicultura de eucalipto e zonas habitacionais, como se pode constatar na Figura 4.2.

As coordenadas UTM da área de campo são 29T 529064 m E, 4474314 m N, onde a latitude corresponde a 40° 25' 8" N e a longitude a 8° 39' 26" O. A área total é de aproximadamente 1000 m², estando rodeada por campos agrícolas pertencentes a zonas residenciais (n.º 4 – Figura 4.2), áreas florestais de pinheiro e/ou eucalipto (n.ºs 2, 3, 5 – Figura 4.2) e zonas incultas (n.º 1 – Figura 4.2).

O terreno é plano e arenoso com abundância de água subterrânea e escoamentos superficiais, sendo possível identificar na Figura 4.2 um lago junto à área de pinheiro-bravo no lado esquerdo (n.º 3 – Figura 4.2). Estes fenómenos hídricos evidenciam a elevada cota dos lençóis freáticos, o que provoca alagamentos e lamação em períodos de precipitação intensa. As linhas brancas que delimitam a área de estudo na Figura 4.2 são coincidentes com as valas de água, que existiam para o escoamento de água entre os terrenos adjacentes. O poço de água (n.º 6 – Figura 4.2) distanciava cerca de 100 m da área de estudo, tendo sido utilizado para a rega da plantação durante o primeiro Verão (em 2012).



Legenda: 1 – áreas incultas; 2 – áreas florestais mistas de pinheiro e eucalipto; 3 – área florestal de pinheiro-bravo; 4 – terrenos agrícolas e residenciais; 5 – áreas silvícolas de eucalipto; 6 – poço de água

Figura 4.2 – Localização geográfica da área de estudo em Vilamar, Cantanhede.

O acesso ao campo era interdito às máquinas agrícolas e carros, pelo que o transporte de água do poço e das ferramentas para a plantação e amostragem das árvores foi realizado a pé e manualmente. Apenas uma pequena estrada localizava-se a 110 m de distância em relação à área dos ensaios de campo. Algumas moradias são visíveis, na figura anterior, com terrenos traseiros utilizados para a prática de agricultura de subsistência. Não existiam sinais visíveis de poluição por tráfego rodoviário, sonoro ou lixeiras/aterros a céu aberto nas imediações da área de estudo.

4.1.2.2 Caracterização do perfil, textura e composição química do solo da área de estudo

Previamente à preparação do terreno da área de estudo para a plantação e posterior aplicação das cinzas, o perfil, textura, pH e composição química do solo foram determinados por técnicos do laboratório de solos e nutrição florestal de uma das empresas cooperantes. Esta primeira fase do trabalho de campo tinha como objectivo avaliar a viabilidade de implementação dos ensaios experimentais nesta área inculta.

A primeira etapa consistiu na zonagem da área de campo em vários pontos aleatórios, para aferir sobre a classificação do solo e das suas principais características orográficas e litológicas. Em todas as prospeções realizadas dentro dos 1000 m² obteve-se o mesmo perfil médio do solo, como se pode constatar na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Descrição do perfil médio do solo da área de estudo.

Horizonte	CA	C	C
Profundidade [cm]	≤ 15	15 - 90	≥ 90
Pedregosidade [%]	2	2	5
Estrutura	ausente	ausente	ausente
Textura	arenosa	arenosa	arenosa
Adensamento	ausente	ausente	ausente
Cor	acinzentado	acinzentado	esbranquiçado

De acordo com a classificação subjacente à FAO [179], este solo é classificado como **arenossolo háplico**. Este tipo de solo é caracterizado por litologia dominante em areias, incluindo solos desenvolvidos em areias residuais após a desagregação dos sedimentos ricos em quartzo ou rocha, e solos formados a partir de recentes depósitos de areias, como dunas ou terrenos de praia no Litoral. Solos deste tipo formam-se a partir de material não consolidado, em lugares calcários, de materiais translocados de textura arenosa, ou pequenas áreas de arenossolos que ocorrem pontualmente em extremas condições de fragmentação da rocha siliciosa [179]. Os arenossolos resistem a climas extremos, frios ou quentes, e podem apresentar orografia plana ou declivosa, servindo de suporte para florestas e, sobretudo, cobertos de gramíneas e herbáceas [179], como é o caso desta área inculca em estudo.

Tipicamente, os arenossolos apresentam pouco ou nenhum desenvolvimento do solo, por isso, na Tabela 4.8 o adensamento e a estrutura (grau de agregação) estão ausentes, bem como os horizontes O e A compostos tipicamente por matéria orgânica. Devido à sua baixa retenção hídrica e menor capacidade de troca catiónica, estes solos apresentam normalmente camadas finas no horizonte O de material orgânico em decomposição, pois o ferro e argilas são rapidamente lixiviados para horizontes inferiores. Por este motivo, a distinção dos horizontes neste tipo de solos é extremamente difícil, em virtude dos horizontes O serem de reduzida espessura, e o horizonte A indiferenciável devido à muito baixa concentração de

matéria orgânica e à sua elevada taxa de eluviação. O horizonte B é igualmente indiferenciável devido à elevada perda de óxidos e hidróxidos de Fe e Al para camadas mais profundas formando, deste modo, horizontes C de grande profundidade compostos por material não consolidado, acimentados pela presença de ferro ferroso, albergando extensas raízes de árvores devido à elevada drenagem interna dos solos arenosos. Por esta razão, a fertilização e a rega são necessários em períodos quentes [180, 181].



Figura 4.3 – Perfil do arenossolo háplico da área de estudo.

Devido a este conjunto de fenómenos naturais na formação do solo, a amostragem de solo nesta área não registou diferenças na cor, textura ou pedregosidade até aos 30 cm de profundidade, recolhidos durante os trabalhos de condução e de monitorização dos ensaios experimentais. Tal como se pode observar no perfil do solo até 50 cm de profundidade na Figura 4.3, o solo exibe tons acinzentados e encharcamento em todo o seu perfil, conferindo um aspecto típico de lama. É possível observar ainda uma camada superficial ocupada por raízes de gramíneas e uma camada fina de deposição de detritos orgânicos. Até os 15 cm, o horizonte C apresenta características semelhantes a um típico horizonte A, apesar de não se conseguir distinguir rigorosamente os seus limites (relacionado com o baixo teor em matéria orgânica). Por esta razão, optou-se por designar este horizonte até aos 15 cm como de CA (Tabela 4.8).

A ausência de estrutura do solo resulta para além dos processos naturais de erosão, sedimentação e meteorização da rocha-mãe, dos processos de mobilização da camada arável para culturas energéticas, florestais e agrícolas. Estes processos mecânicos de gradagem levam à destruição dos agregados, compactação e maior susceptibilidade à erosão. À medida

que aumenta a pedregosidade, a cor altera-se para tons esbranquiçados, os quais denunciam a presença de quartzo e sílicas lixiviadas e de material mais grosseiro resultante da meteorização. Tendo em conta que este terreno sofreu no passado exploração agrícola intensiva, é possível que esta cor esteja associada a carbonatos dos correctivos agrícolas e, também, da presença de fósseis e conchas marinhas ricas em esqueletos calcários depositados durante o processo de formação geológica deste solo [179-182].

Durante a recolha de solo, após limpeza de vegetação e antes da plantação, para utilização nos ensaios laboratoriais de incubação (sub-capítulo 4.2.6), realizaram-se cerca de 40 perfurações de 30 cm de profundidade em vários pontos igualmente espaçados pelo terreno em estudo. As amostras foram previamente secas ao ar, misturadas e revolvidas (perfazendo cerca de 50 kg bsar de solo misturado) num recipiente de 100 L, obtendo assim, uma amostra composta, homogénea e representativa do solo. Desta amostra composta homogénea, cerca de 5 kg bsar de terra fina ($d < 2$ mm) foram recolhidos e enviados para o referido laboratório, donde os resultados estão expressos nas Tabelas 4.9 e 4.10. Os métodos de análise aplicados foram idênticos aos utilizados na análise de solo no decurso do trabalho de investigação (sub-capítulo 4.2.7).

Tabela 4.9 – Proriedades físico-químicas do arenossolo háplico da área de estudo.

pH [1:5 H₂O]	5,4	Matéria orgânica [% bs]	3,2	
Massa volúmica aparente [g/cm³]	1,4	Capacidade de campo [%]	30	
Textura [%]	areia grossa	68,5	limo	4,1
	areia fina	19,2	argila	8,2
P [mg/kg bs]	98,5	Cu [mg/kg bs]	15,7	
N_{total} [% bs]	0,15	Fe [mg/kg bs]	316,2	
B [mg/kg bs]	0,9	Zn [mg/kg bs]	1,8	
Mn [mg/kg bs]	6,0			

Relativamente à textura, o solo foi categorizado em lotes granulométricos segundo a escala de "Atterberg", recomendada pela FAO e a Sociedade Internacional de Ciências do Solo (sub-capítulo 4.2.2.6) [183]. A textura deste solo é classificada como areno-franca por

observação do diagrama triangular das classes de textura tipicamente usado em Portugal [180, 181, 184].

Em solos com antiga actividade agrícola, como é o caso deste solo de Vilamar, os materiais de calagem (calcites e dolomites) e o cálcio proveniente da meteorização e de esqueletos marinhos levam á insolubilização do fósforo e, conseqüentemente, a uma concentração alta de P neste solo [180, 181, 184]. Este conjunto de fenómenos explicam os resultados obtidos relativos à capacidade de troca catiónica do referido solo, exibidos na seguinte Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Capacidade de troca catiónica do arenossolo háplico da área de estudo.

Ca [cmol⁺/kg bs]	1,6	Na [cmol⁺/kg bs]	0,1
K [cmol⁺/kg bs]	0,1	Al [cmol⁺/kg bs]	0,3
Mg [cmol⁺/kg bs]	0,3	Soma de bases troca [cmol⁺/kg bs]	2,1
Acidez potencial (pH 7)	5,4	Grau saturação de bases potencial [% bs]	28,0
CTC_e [cmol⁺/kg bs]	2,4	CTC_p [cmol⁺/kg bs]	7,5

A capacidade de troca catiónica potencial foi baixa (< 10 cmol⁺/kg bs), exibindo conseqüentemente um baixo grau de saturação em bases (28%). Em relação aos três catiões principais nas reacções de troca catiónica, K, Ca e Mg, verifica-se que o seu grau de saturação é baixo. O baixo teor em argilas, a baixa capacidade de retenção hídrica e o baixo pH conduzem a menor disponibilidade de nutrientes para as plantas, denunciando a necessidade de fertilizantes e a correcção da acidez [184]. Por este motivo, a acidez potencial representa 72% da CTC potencial, o que revela que o complexo de troca é preenchido essencialmente por hidrogénio e alumínio (fenómeno comum em solos ácidos e drenantes). Contudo, a concentração de Al não é muito elevada para este solo, uma vez que a quantidade de alumínio aumenta exponencialmente para valores de pH muito baixos, principalmente inferiores a 5. Ora este solo possui um pH mais alto (5,4) e, conseqüentemente, menor concentração deste elemento como resposta ao aumento das concentrações em óxidos e hidróxidos de Al, Mn e Fe [180, 181, 184].

A partir destes resultados iniciais, preconizados nas Tabelas 4.9 e 4.10, discutiu-se com uma das empresas sobre a viabilidade de conduzir os ensaios nesta área. Após a comparação destes resultados com a literatura portuguesa [104, 180, 184-188] referente a este tipo de

solos, bem como do conhecimento e práticas partilhadas pelos técnicos de gestão florestal da empresa, decidiu-se avançar com os ensaios nesta área de estudo pelos seguintes motivos:

- ✓ As necessidades de calagem do solo da área de estudo são baixas, em resultado do pH ser moderadamente ácido, em comparação com outros solos típicos portugueses, como os cambissolos, o que permite menor logística na aplicação das cinzas no solo e da consequente monitorização.
- ✓ Os arenossolos são um tipo de solo predominante na faixa do litoral português e no Vale do Tejo, donde vários viveiros e áreas florestais são propriedade das indústrias da pasta e papel. Desta forma, o solo em estudo é representativo das áreas florestais geridas pelas celuloses, bem como da exploração silvícola por pequenos proprietários.
- ✓ A falta de estudos nas empresas relativamente a estas áreas incultas, que aumentaram nos últimos anos em Portugal, levam à necessidade de aprofundar as potencialidades de exploração destes solos para exploração florestal.
- ✓ O solo estudado mostrou baixos teores de bases alcalinas e de alguns nutrientes essenciais ao crescimento vegetal. Prevê-se que as cinzas poderão dar um contributo importante na reposição de alguns macronutrientes, principalmente do cálcio, magnésio e potássio.
- ✓ Apesar da abundância de ferro e fósforo no arenossolo estudado, estes elementos não estão biodisponíveis devido à suas formas precipitadas ou adsorvidas, isto é, insolúveis. A calagem do solo permite resolver este problema e a cinza tem um poder neutralizante significativo, podendo dar um contributo importante na elevação do pH e na maior biodisponibilização de macro e micronutrientes, economizando o recurso a produtos alcalinizantes comerciais existentes no mercado.
- ✓ O azoto é um nutriente limitante neste solo, pelo que é uma oportunidade em testar o uso de lamas de ETA misturadas com cinzas.
- ✓ Como se trata de uma zona rica em recursos hídricos subterrâneos e superficiais, a necessidade de rega da cultura será bastante menor, sendo apenas preponderante na fase inicial da plantação, pelo que é aconselhável plantar as mudas de eucalipto no período anterior à época das chuvadas e alagamentos.
- ✓ Existem eucaliptos clonais adaptados, de características rigorosamente conhecidas, de baixa variabilidade intra-genética, resistentes a factores externos adversos e com alta produtividade para este tipo de solos e clima, os quais estão disponíveis comercialmente e de fácil aquisição para plantação no campo.

- ✓ A área de estudo é de difícil acesso e não se localiza em zonas poluídas por intensa actividade urbana ou por exploração intensiva agrícola ou pecuária. A maioria dos terrenos adjacentes estão abandonados ou com culturas de eucalipto com mais de 5 anos. Estas características conferem, deste modo, maiores condições de segurança à área de estudo e menor probabilidade de contaminações difusas.

4.1.2.3 Preparação e divisão do terreno em parcelas

A segunda etapa de campo consistiu na limpeza do terreno e consequente mobilização para preparação da área inculca, com divisão em parcelas por tipo de tratamento do solo, e plantação. As técnicas e dimensionamentos desenvolvidos foram seguidos de acordo com as recomendações da indústria para este tipo de áreas, tendo os trabalhos sido inicialmente acompanhados por técnicos da empresa. Assim, as técnicas e métodos utilizados são idênticos aos praticados pelos gestores florestais das grandes celulosas. O manual de procedimentos não é público, não podendo fazer referência neste sub-capítulo. Contudo, comparou-se estas práticas com as comumente utilizadas na implementação de culturas florestais, através de manuais de referência em silvicultura portuguesa [180, 181, 184, 186, 187] e manuais para culturas de eucalipto no Brasil [189]. Todas as operações envolvidas na limpeza, desbaste, mobilização e subdivisão do terreno decorreram durante os meses de Março e Abril de 2012, coincidente com o período de pós-alagamento em que o solo perdeu mais de metade da sua humidade e, portanto, mais fácil de trabalhar o terreno.

1ª Operação: limpeza e desbaste do coberto vegetal

Inicialmente o terreno foi sujeito a uma limpeza, manual com recurso às tradicionais alfaias agrícolas, de matos que já atingiam os 1,5 metros de altura. Isto para permitir a posterior entrada do tractor agrícola que foi remover as gramíneas e outras herbáceas de difícil remoção, algumas das quais com bolbos, através da mobilização mínima do terreno. Por esta correlação de ideias, o objectivo desta primeira operação silvícola visava o controlo da competição em luz, água e nutrientes na fase de vida inicial da plantação de eucaliptos. Mas, também, promoveu a eliminação de material combustível que poderia aumentar o risco de incêndio. A área de estudo não possuía árvores, embora junto às duas valas de água, oriental e ocidental, existiam dois salgueiros na margem. Ambas as árvores provocavam sombra considerável sobre o terreno, pelo que se realizou o desbaste das mesmas. Estas técnicas são as mesmas que as utilizadas na preparação de terrenos com dimensão inferior a 1 hectare para culturas agro-florestais [186, 187].



Figura 4.4 – Limpeza e desbaste inicial do terreno.

Na Figura 4.4 é possível observar os trabalhos iniciais de limpeza e desbaste do terreno em estudo, com recurso às tradicionais ferramentas agro-silvícolas. Observa-se que o coberto vegetal é dominado por gramíneas, devido aos fenómenos descritos anteriormente no sub-capítulo 4.1.2.2. Observa-se, também, a área correspondente à exploração de eucalipto, coincidente com o n.º 5 da Figura 4.2.

2ª Operação: mobilização e nivelamento do terreno

A segunda operação de preparação do terreno em estudo consistiu na mobilização através de um tractor agrícola que revolvia o solo, removendo ao mesmo tempo as herbáceas e arbustos. Esta técnica é usualmente designada em Portugal por gradagem, a qual envolve a manipulação mecânica do solo para preparação da plantação. Desta forma, criam-se as condições óptimas para obtenção de um solo solto e arejado na camada arável, permitindo às raízes das plantas o acesso ao oxigénio e à água e menor grau de dificuldade de penetração no solo, por este motivo, a gradagem diminuiu a densidade aparente e aumentou a porosidade do solo arável. O tractor executou movimentos de revolvimento mecânico até aos 15 cm de profundidade sem alterar significativamente a estrutura e perfil do solo, removendo a maior parte das infestantes e nivelando o terreno. Apesar da remoção do mato e gramíneas, alguns bolbos e outras raízes permaneceram soltos no terreno, pelo que se procedeu à sua remoção através das mesmas técnicas utilizadas na primeira operação (1ª) com o tradicional ancinho. Durante a mobilização mínima do arenossolo, observou-se que o solo estava bastante húmido e ligeiramente compactado, com aspecto semelhante ao da Figura 4.3 [181, 186, 187].

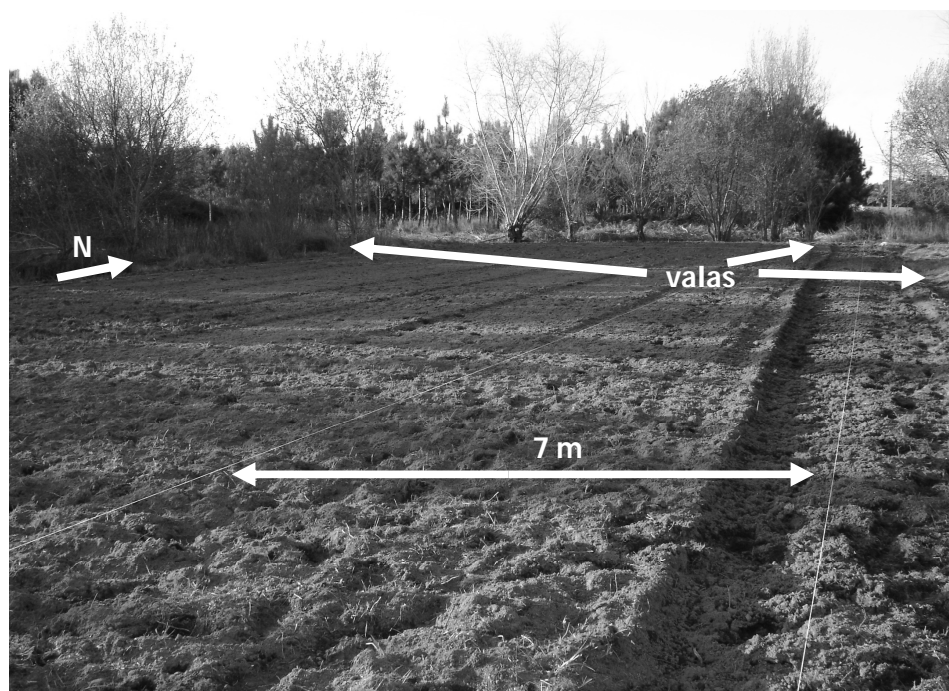


Figura 4.5 – Mobilização, nivelamento e parcelamento inicial do terreno, após limpeza e desbaste.

Na Figura 4.5 é possível observar o aspecto final do terreno após a limpeza, desbaste e gradagem. Nesta fotografia, os trabalhos de parcelamento da área de estudo iniciavam-se com a fixação de um fio que iria subdividir o terreno nas várias parcelas de tratamento.

3ª Operação: parcelamento do terreno

A última operação de preparação do terreno envolveu o parcelamento, com auxílio de um fio branco e estacas, na divisão em parcelas para posterior plantação e tratamento do solo com cinza. O dimensionamento das parcelas teve em conta o número de mudas a plantar e o número de tratamentos a implementar. Assim, por cada parcela existiram 21 plantas distribuídas equidistantemente em 21 m² com 7 m de comprimento e 3 m de largura. O distanciamento entre parcelas era de 1 m, correspondendo aos caminhos onde se podia circular livremente e transportar as alfaías e outras ferramentas de monitorização para a realização das actividades de manutenção, rega e monitorização das parcelas, evitando a compactação e contaminação dos solos dentro das parcelas plantadas. O esquema seguinte da Figura 4.6 demonstra o dimensionamento das parcelas e a sua disposição espacial.

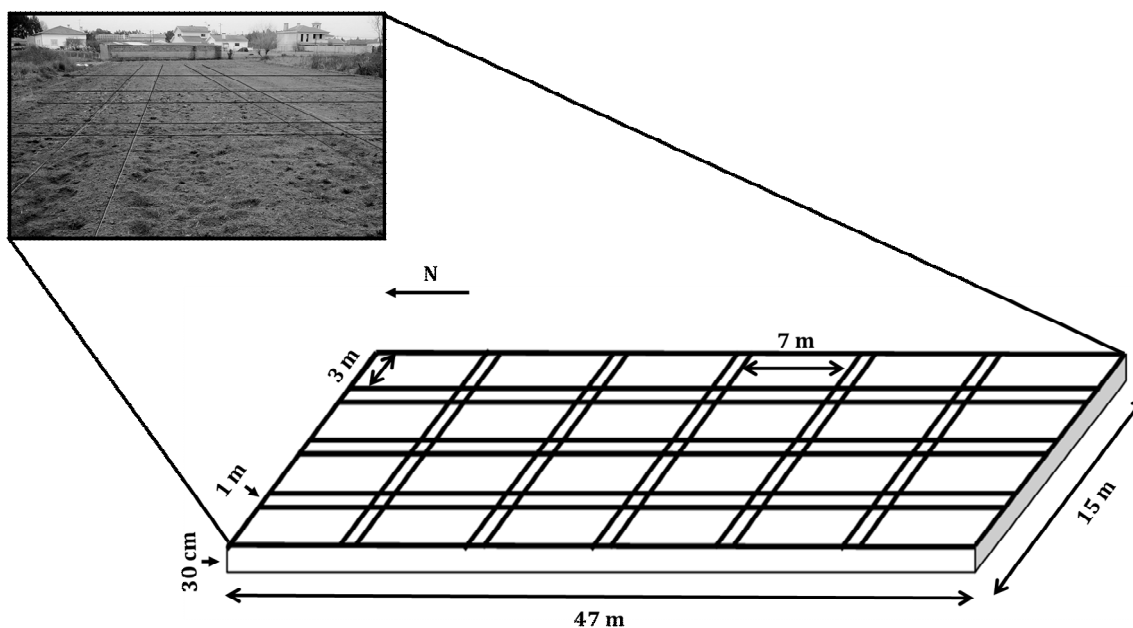


Figura 4.6 – Dimensionamento e parcelamento do terreno para os ensaios de campo.

O terreno foi subdividido em 6 filas, cada uma delas com 4 parcelas de 7 x 3 m, tal como se pode observar na Figura 4.6. Cada parcela ou fila encontram-se distanciadas entre si em 1 m. Após a divisão da área de estudo, as parcelas foram amostradas até 30 cm de profundidade para posteriores análises laboratoriais (sub-capítulo 4.2.7).

4.1.2.4 Plantação e manutenção da cultura florestal

Após a preparação e parcelamento do terreno, a etapa que se seguiu foi a plantação das mudas de uma estirpe clonal de *Eucalyptus globulus*. Estes eucaliptos foram produzidos em viveiros florestais de uma das empresas envolvidas neste trabalho. A produção desta estirpe de eucalipto resulta da selecção dos melhores exemplares com base na propagação vegetativa, semelhante ao tradicional “pegamento por estaca”. Cada eucalipto clonal está adaptado a determinadas condições específicas de solo e clima, pelo que o clone utilizado nos ensaios de campo foi seleccionado de acordo com o clima e localização do campo (sub-capítulo 4.1.2.1), e a análise do solo (sub-capítulo 4.1.2.2). Algumas das vantagens em reflorestar áreas com clones de eucaliptos reside na homogeneidade; rectidão do fuste; maior resistência a pragas, doenças e geadas; redução de custos na manutenção, corte e recheia; a produtividade média em volume de madeira é entre 20 a 40% superior aos não melhorados [187, 189].

O clone de eucalipto utilizado e aconselhado pela indústria da celulose estava adaptado ao clima das regiões Litoral e Norte de Portugal, a solos bem drenados e profundos, resistente à geadas e tolerantes a alguma secura estival, exibindo fuste recto e liso com baixa produção

de casca e alta produtividade de biomassa. Atendendo às características do solo arenoso e drenante e ao clima húmido da área de estudo, o referido eucalipto clonal era o mais aconselhável dentro da lista disponível pelo viveiro. A preferência em usar clones reside no facto de se querer eliminar factores que possam aumentar a variabilidade dos resultados de crescimento, permitindo eliminar a variabilidade genética da espécie e reduzir os riscos associados a pragas e doenças que poderiam provocar uma elevada taxa de mortalidade entre os eucaliptos. Outra vantagem reside na minimização dos custos e logística associados à manutenção e monitorização da cultura. A primeira fase da plantação envolveu a preparação de cada parcela de campo para a implementação das mudas clonais na posição correctamente dimensionada, como se pode ver no esquema simplificado da Figura 4.7.

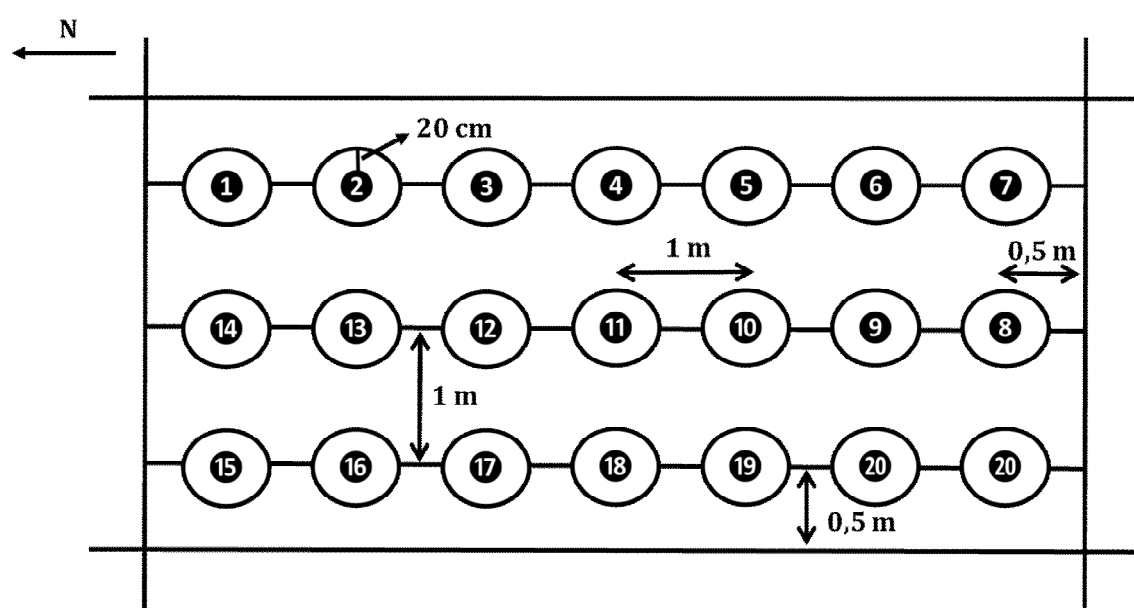
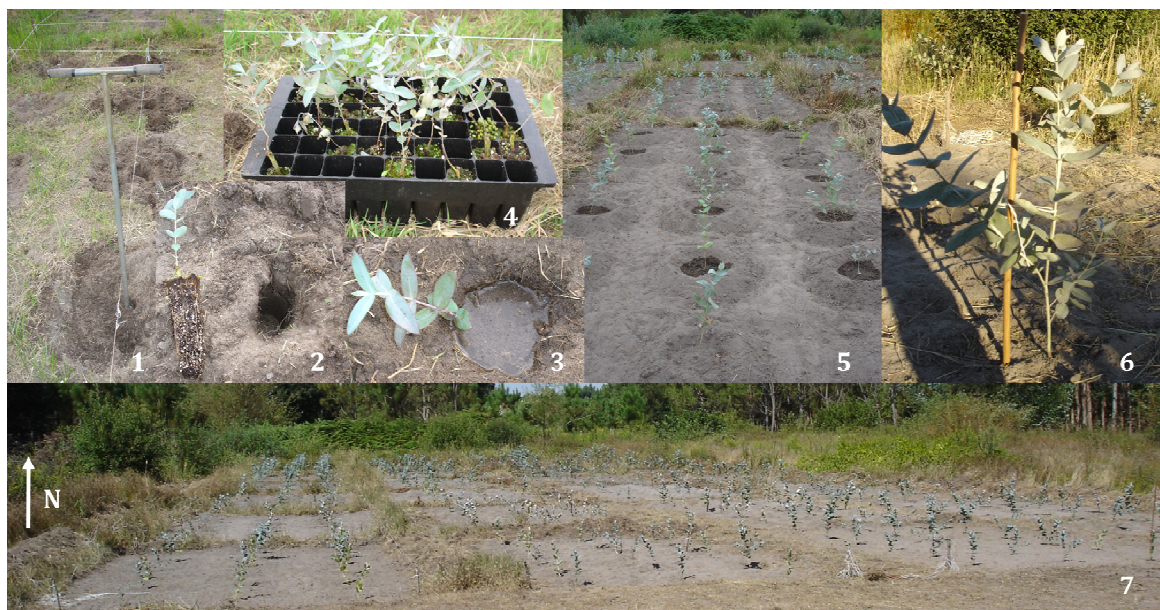


Figura 4.7 – Esquema de plantação do eucalipto clonal em cada parcela de estudo.

Em cada parcela de tratamento, 21 mudas de eucalipto foram plantadas com compasso de 1 m. Esta distância é menos de metade do distanciamento típico em plantações florestais, mas considerando que o estudo irá decorrer apenas durante 2 anos, as alturas das plantas nunca irão ser limitadas pelo crescimento vizinho de outras. A elevada densidade de plantas por parcela prevê possíveis taxas de mortalidade inferiores a 50%. As parcelas estão distanciadas entre si em 2 m (1 m caminho + 0,5 m x 2 distância da planta à fronteira da parcela). Deste modo, estabeleceram-se 6 filas Oeste-Este de tratamento (com a mesma carga de cinza ou fertilizante + controlo), cada uma das quais com 4 parcelas, totalizando assim, 24 parcelas distribuídas na área de estudo. Na Figura 4.8 é possível observar alguns exemplos de procedimentos executados durante a plantação dos eucaliptos.



Legenda: 1 – perfuração do solo com broca capilar; 2 – torrão e muda de eucalipto + cova aberta; 3 – cova regada com muda; 4 – tabuleiro de cunetas com mudas; 5 – parcela plantada com caldeiras regadas; 6 – eucalipto com estaca; 7 – panorama geral das 24 parcelas plantadas.

Figura 4.8 – Procedimentos na plantação do eucalipto clonal na área de estudo.

Devido a um atraso na entrega dos eucaliptos pelo viveiro, a plantação iniciou-se em finais de Maio e terminou em meados de Julho de 2012. As mudas de eucalipto clonal foram recepcionadas em tabuleiros de cunetas (4 – Fig. 4.8) e regadas semanalmente durante os dois meses de plantação. A plantação foi manual com recurso às tradicionais alfaias agrícolas. O procedimento inicial envolveu o traçado de três linhas transectas (1 – Fig. 4.8), espaçadas entre si em 1 m, usando um fio calibrado para 1 m de compasso entre plantas.

Cada muda foi plantada no ponto de compasso (5 – Fig. 4.8), cujo raio de segurança (caldeira) para não colocação de cinzas e fertilizantes foi de 20 cm, como se pode constatar no esquema da Figura 4.7. Na perfuração do solo usou-se uma broca capilar (1 – Fig. 4.8) que removia o solo até 30 cm de profundidade, abrindo a cova no solo descompactado e plantando a planta na vertical. Antes de se colocar a planta na cova, o torrão das raízes foi sempre embebido em água (2 – Fig. 4.8). Posteriormente, o solo foi aconchegado até 4 a 7 cm acima do torrão, tendo sido pressionado junto ao torrão, e a cova regada antes de se colocar a terra por cima (3 – Fig. 4.8), de forma a que não existissem bolsas de ar junto à raiz. Cada planta foi suportada por uma estaca de 1,5 m (6 – Fig. 4.8) para evitar derrubamentos e quebras provocadas pelo vento. A altura média de cada muda de eucalipto clonal era de 15 a 20 cm (7 – Fig. 4.8). Houve apenas uma fila onde se colocou os fertilizantes antes da plantação, nomeadamente no fundo da cova, como é descrito em pormenor no sub-capítulo 4.1.2.5.

Após a plantação das 24 parcelas, houve necessidade de realizar actividades de manutenção da cultura florestal durante os 2 anos de monitorização. As operações de manutenção consistiam no corte de ramos em casos de fustes bifurcados, remoção de infestantes e controlo da vegetação espontânea até à altura de 2 m dos eucaliptos, amarrar os eucaliptos às estacas à medida que cresciam, monitorização de doenças e pragas, registo de alterações significativas no solo ou nas plantas, rega e substituição de eucaliptos mortos. A rega apenas foi realizada na época estival de 2012, em especial no final de Julho, Agosto e início de Setembro, para minimizar a seca e o aumento da temperatura no solo. Cada muda foi regada no interior da caldeira, através de um regador com água proveniente do poço mais próximo.

A maior taxa de mortalidade dos eucaliptos verificou-se no mês de Agosto de 2012, devido ao clima seco e quente que provocou stress hídrico junto das frágeis mudas. Todos os eucaliptos secos foram substituídos por mudas que tinham sobrado nas cuvetes, não havendo registo de diferenças significativas entre a altura destas plantas com as mais antigas, salvaguardando desta forma, a eliminação desta variável que poderia comprometer a continuidade do estudo.

A taxa de mortalidade variou entre 5 a 50,5%, sendo que a média registada foi de 21% com um desvio-padrão de 12. Era expectável a ocorrência deste infortúnio, uma vez que a plantação foi tardia e já na estação seca do Verão. Este atraso deveu-se à demora na preparação do terreno, o atraso na entrega das cuvetes de mudas pelo viveiro e o processo moroso que é plantar manualmente com utensílios rudimentares. Por outro lado, a plantação nesta altura evitou o tradicional fenómeno de alagamento e permitiu um maior tempo para a adaptação ao novo solo. Outra vantagem está relacionada com o tempo disponível para a aplicação das cinzas e fertilizantes antes do período da chuva (o que permite a disponibilidade de nutrientes no solo por um período de tempo mais alargado).

Durante o crescimento dos eucaliptos observou-se que a partir de 1 m de altura, as folhas evidenciavam manchas mais ou menos circulares com 1 cm de diâmetro, secas e espalhadas na superfície das folhas de ramos, tronco e ápice. Amostras de folhas, juntamente com registo fotográfico, foram enviadas para o laboratório da empresa, onde diagnosticaram a patologia "Mycosphaerella Leaf Disease", vulgarmente conhecida por "doença das manchas das folhas de eucalipto". Esta doença é considerada uma das mais importantes nas plantações de eucalipto, sendo causada por um complexo de espécies de *Mycosphaerella* que provocam uma redução da taxa fotossintética das folhas e conseqüente desfolha e, em alguns casos, a destruição de ápices também [189].

4.1.2.5 Aplicação das cinzas e fertilizantes nas parcelas plantadas

As 24 parcelas de 7 x 3 m plantadas, com 21 eucaliptos em cada, foram tratadas durante a campanha de reciclagem de cinzas de fundo, volantes, fertilizantes químicos e correctivos alcalinizantes no solo em diferentes doses. A distribuição espacial das parcelas, com os respectivos tratamentos, está esquematicamente representada na Figura 4.9.

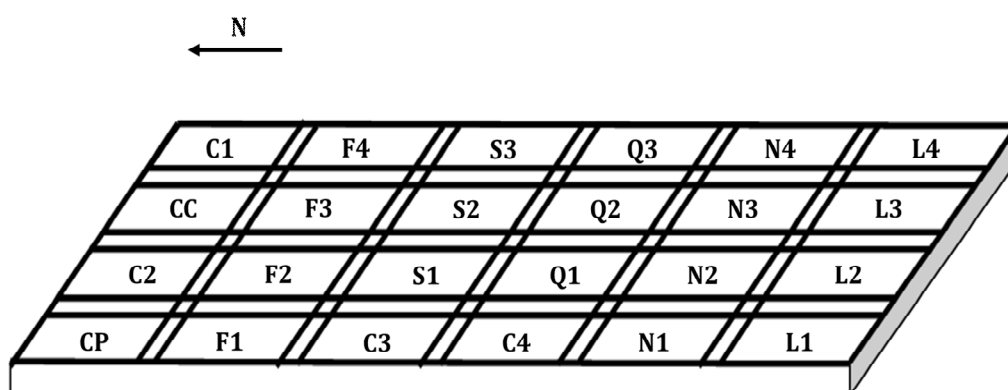


Figura 4.9 – Esquema de distribuição espacial das diferentes parcelas tratadas na área de estudo.

A numeração das parcelas é de Oeste para Este, a descrição específica para cada uma delas e o significado da nomenclatura adoptada estão apresentadas nas Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13. A campanha de adubação e calagem química decorreu em meados de Julho de 2012 (parcelas CC, CP, F1, F2, F3, N1, N2, N3 e N4), enquanto a aplicação de cinzas nas parcelas F3, F4, S1, S2, S3, Q1, Q2, Q3, N3, N4, L1, L2, L3 e L4 decorreu durante o mês de Setembro de 2012. O atraso na aplicação das cinzas deveu-se à substituição das mudas clonais mortas durante o mês de Agosto e à preparação das misturas de amostras de cinzas recolhidas para cada tipo de cinza e termoeléctrica. Segundo as recomendações da indústria, a aplicação de cinzas no solo deve ser posterior à dos fertilizantes químicos, num intervalo de 1 mês, atendendo ao elevado poder de calagem das cinzas que poderia provocar um excesso na quantidade de nutrientes biodisponíveis, e a conseqüente perda e "queima" das plantas, uma vez que as plantas encontravam-se numa fase prematura de crescimento e de adaptação ao solo. Além disso, não era aconselhável a aplicação de cinzas no período de alagamento, o qual acidificaria o terreno, mascarando o efeito da cinza, aumentando a perda de nutrientes por lixiviação e a fixação do fósforo. Apesar dos constrangimentos e imprevistos, a campanha de aplicação das cinzas e fertilizantes decorreu dentro do quadro das recomendações [181, 184, 185, 188, 189], excepcionando a fertilização com azoto nas parcelas N1, N2, N3 e N4 explicada mais adiante neste sub-capítulo. Em cada fileira estabeleceu-se, pelo menos, uma

parcela de controlo, facilitando e assegurando a adequabilidade e precisão na comparação entre os resultados obtidos nas parcelas da mesma fileira.

Duas das seis fileiras Oeste-Este foram utilizadas para ensaios com fertilizantes químicos e materiais de calagem, tradicionalmente consumidos na silvicultura e nas indústrias de pasta e papel envolvidas neste projecto. Estes ensaios, apresentados na Tabela 4.11, foram desenvolvidos com os seguintes objectivos principais:

- ✓ Avaliar e comparar o macronutriente que mais influenciava o crescimento dos eucaliptos, no estágio inicial de crescimento, com as restantes parcelas tratadas com cinzas, aferindo deste modo, sobre a sua biodisponibilidade;
- ✓ Comparar o efeito das tradicionais doses de produtos químicos de calagem e fertilização na biodisponibilidade de nutrientes para o solo e no desenvolvimento dos eucaliptos, utilizados pelas indústrias neste tipo de solo, aferindo o potencial que as cinzas poderão ter na substituição destes materiais.

De acordo com as recomendações dos técnicos de uma das empresas, realizou-se uma bateria de testes de crescimento e de efeito no solo com adubagem e calagem tradicionalmente realizadas em culturas florestais. Para este efeito utilizou-se duas filas Oeste-Este para estabelecimento destes ensaios em 8 parcelas. A parcela C2 foi a que registou maior taxa de mortalidade até à altura de adubagem (51%), onde não foi possível a substituição integral apenas nesta parcela devido ao número de mudas ainda disponíveis. Por esta razão, optou-se por incluir outra parcela de controlo, designada por C1.

Os métodos de aplicação de cinzas, adubos e correctivos alcalinizantes assentaram em duas variantes: aplicações de cobertura e de fundo. As primeiras foram implementadas em todas as parcelas que foram tratadas com cinzas, enquanto as de fundo aplicaram-se apenas nas parcelas adubadas com produtos químicos comerciais. As aplicações de fundo realizam-se sempre antes ou durante as plantações através da técnica a lanço, em que os fertilizantes ou correctivos são espalhados sobre o terreno, ou na cova ou banda onde os materiais químicos são colocados especificamente junto das raízes da planta. No caso das aplicações de cobertura, os correctivos e adubos são espalhados sobre o terreno, com ou sem incorporação, após a plantação e com as mudas já adaptadas ao solo e em crescimento [184-186, 189]. Nas parcelas adubadas CP, F1, F2, F3 as aplicações foram de fundo, enquanto nas CC, F3 e F4 a cinza foi aplicada na cobertura com incorporação até 10 cm, tal como se encontra descrito na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Ensaios de adubagem e calagem química nas parcelas das fileiras C e F.

Nomenclatura	Material	Dose	Descrição
C1	n.a.	n.a.	Controlo: solo sem aplicação de qualquer material
CC	CaO calcítico 92%	0,76 ton/ha	Aplicação de material de calagem de referência (500 kg Ca/ha), d < 2mm, por incorporação em banda à superfície do solo
C2	n.a.	n.a.	Controlo: solo sem aplicação de qualquer material
CP	Superfosfato de cálcio 18%	100 g/planta	Aplicação de fertilizante fosfatado (8 g P/planta) incorporado no solo junto do tronco de cada planta
F1	NPK 11:22:9 Superfosfato de cálcio 18%	30 g/cova 100 g/planta	Aplicação de fertilizante de libertação lenta NPK no fundo da cova de cada planta + Aplicação do fertilizante fosfatado (8 g P/planta) junto do tronco de cada planta por incorporação no solo
F2	NPK 11:22:9	60 g/cova	Aplicação de fertilizante de libertação lenta NPK no fundo da cova de cada planta
F3	NPK 11:22:9 CV_III	60 g/cova 1,5 ton bs/ha	Aplicação de fertilizante de libertação lenta NPK no fundo da cova de cada planta + Aplicação de cinza volante mistura da central III, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo
F4	CV_III	1,5 ton bs/ha	Aplicação de cinza volante mistura da central III, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo

n.a. = não aplicável

O objectivo da implementação do ensaio da parcela CC relaciona-se com a avaliação do efeito de correcção da acidez do solo e do efeito do cálcio no crescimento das plantas, por comparação com as restantes parcelas. O material utilizado foi o óxido de cálcio calcítico, com teor em 92% e valor neutralizante de 164 equivalentes de CaCO₃ e granulometria até 5 mm. Antes da sua aplicação na superfície por espalhamento em banda (respeitando o perímetro de segurança em torno de cada planta) e com incorporação, o correctivo foi crivado com

auxílio de um peneiro “ASTM” de malha quadrada com diâmetro 2 mm. A dose escolhida resultou da carga típica praticada nas propriedades florestais da empresa, para fins de reposição ambiental do cálcio e calagem em zonas de exploração do eucalipto em solos arenosos, sendo o valor de 500 kg Ca/ha. Considerando o teor de pureza em CaO (92%) do correctivo, a dose a aplicar na parcela é de 0,76 ton/ha, isto é, 76 g/m².

A área de espalhamento, e posterior incorporação até 10 cm de profundidade, das cinzas e do correctivo calcítico à superfície das parcelas foi calculada com base na área total de cada parcela (21 m²), subtraindo a área correspondente às zonas de segurança de cada planta, ou seja, 21 plantas multiplicado pela área de segurança de raio 20 cm ($\pi \times 0,20^2$), o que perfaz uma área de aplicação de 18,36 m². A Equação 4.1 permite determinar a carga de cinza ou de fertilizante a aplicar nas parcelas de campo, a partir do conhecimento da dose a aplicar em ton/ha. Assim, as cargas de cinzas, fertilizantes e outros correctivos a aplicar de 1,5 e 7,5 ton/ha correspondem, respectivamente, a 3 e 14 kg/m².

$$D_g = (D_{\text{ton}} / 10) \times 18,36 \quad \text{Equação 4.1}$$

D_g – dose de correctivo ou fertilizante a aplicar por área da parcela [kg/m²]

D_{ton} – dose de correctivo ou fertilizante a aplicar por área de solo [ton/ha]

Além do cálcio, outro macronutriente extremamente importante para as plantas foi testado nas parcelas CP e F1, nomeadamente o fósforo. O granulado branco de superfosfato de cálcio, de composição 18% P₂O₅, 10% CaO e 27% SO₃, foi utilizado como fonte de fósforo. A dose recomendada pela indústria equivale a 7,9 g P por eucalipto (100 g superfosfato 18% por planta).

Fertilizantes ternários de libertação lenta NPK 11:22:9 foram aplicados nas parcelas F1 na dose de 30 g no fundo da cova de cada planta e numa dose dupla em F2 e F3. Estes adubos são compostos por nutrientes essenciais no estágio inicial de crescimento dos eucaliptos durante os 2 anos. Com o intuito de avaliar o contributo da cinza na maior quantidade de nutrientes e poder neutralizante, comparando com as parcelas fertilizadas, seleccionou-se a cinza volante que cumpria estes requisitos, a CV_III. A sua aplicação realizou-se posteriormente à fertilização química, tendo sido desenvolvida na época de reciclagem das cinzas nas 4 filas Oeste-Este restantes, evitando discrepâncias temporais comparativamente às restantes parcelas com cinzas. Vários procedimentos de fertilização recomendam a aplicação de correctivos alcalinos antes da plantação ou então muito depois da fertilização de fundo [181, 184-186, 188, 189].

Todas as doses de cinzas aplicadas nos ensaios de campo, fileiras F, S, Q, N e L, foram preparadas a partir da mistura de todas as respectivas amostras recolhidas durante 2011 nas cinco unidades termoeléctricas. Assim, a cinza-mistura aplicada é representativa das

características das respectivas amostras de cinzas recolhidas numa determinada central, internalizando assim, a variabilidade de composição química observada durante o ano de amostragem. Para cada tipo de cinza, as amostras foram misturadas em proporções equivalentes e crivadas para diâmetro inferior a 2 mm. A escolha deste diâmetro de corte está relacionado com a regulamentação em vigor em Portugal [190] que exige o cumprimento do requisito granulométrico, em que o correctivo alcalino (cinzas e CaO) deve passar na sua totalidade por um crivo de malha igual a 2 mm. Literatura de referência [180, 181, 184-186, 188, 189] na fertilização e calagem de solos direcciona, também, o mesmo procedimento para culturas florestais. Além disso, a fracção de cinza de fundo acima de 2 mm é constituída por partículas inorgânicas exógenas grosseiras, onde se inclui cascalho e pedras. Deste modo, assumiu-se como pressuposto que a cinza apresenta um potencial de calagem elevado em detrimento da capacidade de fertilização, atendendo à baixa solubilidade de alguns macro e micronutrientes, tal como se veio a comprovar mais tarde nos resultados da investigação (Capítulo 6).

Outras duas das seis fileiras Oeste-Este foram utilizadas para ensaios exclusivamente com cinzas volantes e de fundo das termoeléctricas estudadas. Estes ensaios, apresentados na Tabela 4.12, foram desenvolvidos com os seguintes objectivos principais:

- ✓ Aferir sobre a dose óptima para a calagem do solo, para atingir o pH de 6,5, através da aplicação de uma dose simples e quántupla;
- ✓ Comparar o contributo das duas doses na biodisponibilidade de nutrientes no solo;
- ✓ Analisar o efeito das duas doses e dos diferentes tipos de cinza no desenvolvimento dos eucaliptos.

A utilização de cinza de fundo nos solos não é uma prática comum, ao contrário do que acontece com as cinzas volantes que possuem maior concentração de nutrientes e poder neutralizante. Contudo, as cinzas de fundo contêm menor concentração de metais pesados e elevadíssimos teores de sílica. Não há registo de estudos que usassem as cinzas de fundo na calagem ou fertilização de culturas, a não ser na selagem de aterros e minas ou por incorporação em argamassas. Acrescenta-se ainda os elevados custos inerentes ao transporte, e aplicação da cinza de fundo, e à dificuldade em estabiliza-las em grânulos ou *pellets* [70, 78, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 143-148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174]. Apesar desta análise, optou-se por realizar ensaios com as de fundo por comparação com as volantes da mesma unidade termoeléctrica, aproveitando a disponibilidade de área.

Tabela 4.12 – Ensaios de reciclagem de cinzas, em doses simples e quántupla, nas parcelas das fileiras S e Q.

Nomenclatura	Material	Dose	Descrição
C3	n.a.	n.a.	Controlo: solo sem aplicação de qualquer material
S1	CV_V		Aplicação de cinza volante mistura da central V, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo
S2	CF_I	1,5 ton bs/ha	Aplicação de cinza fundo mistura da central I, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo
S3	CV_I		Aplicação de cinza volante mistura da central I, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo
C4	n.a.	n.a.	Controlo: solo sem aplicação de qualquer material
Q1	CV_V		Aplicação de cinza volante mistura da central V, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo
Q2	CF_I	7,5 ton bs/ha	Aplicação de cinza fundo mistura da central I, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo
Q3	CV_I		Aplicação de cinza volante mistura da central I, d < 2 mm, por incorporação na camada superficial do solo

n.a. = não aplicável

A dose simples de cinza seleccionada para este estudo de campo teve como base os resultados de alguns trabalhos, considerando que não existem estudos publicados sobre a dose óptima de cinza, com o intuito de atingir o pH 6,5, aplicada em solos portugueses, a não ser em ensaios de incubação. Vários autores [143, 157-159, 191-193] alertam para que a dose óptima determinada em testes de laboratório com solo, em condições controladas, não é equivalente aquando aplicada no campo, uma vez que no campo o solo apresenta um conjunto complexo de reacções e biotas que interagem com as variações do clima. Como consequência, a necessidade de correctivo alcalino em solos ácidos avaliada em laboratório necessita quase sempre de ser corrigida quando transposta para o campo, tal como se apresentou no sub-capítulo 3.5. A aplicação de materiais alcalinizantes deve ser mantida de 5 em 5 anos em cargas não superiores a 1,5 ton/ha [181, 184, 185, 188], contudo, atendendo ao tempo de monitorização da área de estudo em apenas 2 anos, a aplicação da cinza foi em acto único, sem aplicações fraccionadas tal como é aconselhável pelos manuais de fertilização em Portugal.

Os ensaios de incubação decorreram posteriormente aos de campo por razões de urgência de tempo, considerando o tempo de investigação necessário no campo (2 anos), o tempo limite do projecto de doutoramento e o facto da campanha de amostragem de cinzas nas termoeléctricas ter terminado no início de 2012, em que a caracterização físico-química das cinzas ainda não estava concluída, incluindo a determinação do poder neutralizante. Por esta ordem de ideias, a dose simples de cinza aplicada no campo baseou-se nos seguintes resultados de consulta bibliográfica em:

- **teses de mestrado:** trabalhos de determinação de dose óptima de cinza, da mesma origem de uma das cinco termoeléctricas estudadas, em colunas de solo lixiviadas em laboratório com o mesmo tipo e características do solo analisado na presente dissertação concluíram que, a carga ideal de cinza volante era de 1 ton/ha para atingir pH 6,5 no solo [191]. Outro trabalho [192] sobre o mesmo tipo de solo e com o mesmo tipo de cinza volante obteve o mesmo resultado, testando igualmente outra dose 5 vezes superior. A mesma conclusão foi obtida em outra tese [193] utilizando cinzas volantes, com origem da combustão de bagaço de cana-de-açúcar, em solos podzol e cambissolo.
- **procedimentos normalizados:** a norma europeia [194], referente à determinação da carga de calagem necessária para a manutenção do pH óptimo, estabelece uma fórmula de cálculo para a dose com base na percentagem de matéria orgânica e o teor em argila do solo. Se considerarmos um poder neutralizante de 20, 50 e 100% para o arenossolo com teor em matéria orgânica inferior a 4% e teor de argila inferior a 12% (solo classificado no grupo 2 – *slightly loamy sand*), então a dose óptima seria de 6, 2,4 e 1,2 ton/ha, respectivamente. Como o poder neutralizante era desconhecido para as cinzas avaliadas neste trabalho, até ao momento, e como os valores que surgem na literatura variam significativamente na gama de 20 a 50% [122, 125, 135, 143, 157-159, 192-194], então assumiram-se cenários hipotéticos de 20, 50 e 100%.
- **livros de referência em calagem e fertilização utilizados em Portugal:** Alguns autores e laboratórios elaboraram tabelas e fórmulas que permitem a determinação da quantidade de calcário necessária para corrigir a acidez de um solo até pH (H₂O) de 6,5, partindo da análise do solo em termos de teor em matéria orgânica, classe de textura e o valor de pH (H₂O). No caso do arenossolo de Vilamar, a carga de calcário seria de 6,5 ton/ha. Segundo os autores, estes valores não se afastam muito relativamente aos métodos laboratoriais de determinação, com a vantagem de que as diferenças são normalmente por defeito [185]. Outro manual de referência na fertilização e calagem de culturas portuguesas [184] propõe a determinação da

necessidade de cal a aplicar no campo através de uma fórmula matemática corrigida para apenas três variáveis determinadas a partir de ensaios laboratoriais, envolvendo o poder neutralizante do material, espessura da camada de solo a corrigir e a quantidade de correctivo recomendada nos boletins de análise. Considerando como quantidade recomendada 1 ton/ha, a profundidade de 30 cm e para poderes neutralizantes de 20, 50 e 100%, os resultados foram de 6,4, 2,6 e 1,3 ton/ha respectivamente [184]. As recomendações de cal para ambos os métodos foram semelhantes, tendo como valor máximo a dose de 6,5 ton/ha, o que não difere muito da recomendação da norma europeia analisada anteriormente [194]. Realça-se o facto de que estes valores consideram a cinza apenas como material de calagem, rico em carbonato de cálcio, cujo valor é determinado pelo seu poder neutralizante.

- **trabalhos e regulamentos vigentes em outros países europeus:** vários estudos em solos com pH semelhante ao arenossolo de Vilamar utilizaram como carga óptima de cinza volante na gama de 2 a 10 ton/ha [78, 143-148, 153, 157-175].

Como resultado desta análise bibliográfica, optou-se por atribuir como dose simples de cinza 1,5 ton/ha e uma outra cinco vezes superior, 7,5 ton/ha, englobando por esta via a gama de resultados que variaram na gama de 1 a 6,5 ton/ha. As duas últimas fileiras Oeste-Este N e L foram utilizadas para ensaios de cinzas de fundo e volantes misturadas com lama celulósica (L) e suplemento azotado (N). Estes ensaios, apresentados na Tabela 4.13, foram desenvolvidos com os seguintes objectivos principais:

- ✓ Avaliar o efeito da dose simples de cinzas de fundo e volantes, complementada com adubação azotada, na fertilização do solo e desenvolvimento dos eucaliptos;
- ✓ Avaliar o efeito da dose simples de cinzas de fundo e volantes misturadas com lamas celulósicas na fertilização e calagem do solo, bem como no desenvolvimento dos eucaliptos.

Tabela 4.13 – Ensaio de reciclagem de cinzas com suplemento azotado e mistura com lamas nas parcelas das fileiras N e L, respectivamente.

Nomenclatura	Material	Dose	Descrição
N1	(NH ₄) ₂ SO ₄	25 g/planta	Controlo: solo sem aplicação de qualquer cinza.
N2			Fertilização azotada (5 g N/planta) por incorporação na camada superficial do solo
N3	CF_I	1,5 ton bs/ha	Aplicação de cinza de fundo mistura da central I, d < 2 mm, por incorporação à superfície do solo
	(NH ₄) ₂ SO ₄	25 g/planta	+ Fertilização azotada (5 g N/planta) por incorporação na camada superficial do solo
N4	CV_I	1,5 ton bs/ha	Aplicação de cinza volante mistura da central I, d < 2 mm, por incorporação à superfície do solo +
	(NH ₄) ₂ SO ₄	25 g/planta	Fertilização azotada (5 g N/planta) por incorporação na camada superficial do solo
L1	CV_IV	1,5 ton bs/ha	Controlo: aplicação de cinza volante mistura da central IV, d < 2 mm, por incorporação à superfície do solo
L2	CF_IV		Controlo: aplicação de cinza de fundo mistura da central IV, d < 2 mm, por incorporação à superfície do solo
L3	CF_IV	3 ton bs/ha	Aplicação de grânulos secos, d < 6 mm, compostos por 1,5 ton bs/ha de cinza de fundo mistura da central IV, d < 2 mm, com 1,5 ton bs/ha de lamas celulósicas, por incorporação à superfície do solo
	Lama Primária:Lama Secundária 50:50 (%m/m)		
L4	CV_IV	3 ton bs/ha	Aplicação de grânulos secos, d < 6 mm, compostos por 1,5 ton bs/ha de cinza volante mistura da central IV, d < 2 mm, com 1,5 ton bs/ha de lamas celulósicas, por incorporação à superfície do solo
	Lama Primária:Lama Secundária 50:50 (%m/m)		

Tendo em conta que a cinza não contém azoto, acrescentou-se um suplemento azotado para suprimir esta necessidade limitante e permanente para o desenvolvimento das plantas. De acordo com a metodologia desenvolvida pela indústria da celulose envolvida nesta investigação, esta aconselhou a aplicação de 25 g de sulfato de amónio por planta, após a plantação, o que equivale a 5 g de azoto por planta. O sulfato de amónio utilizado era composto por 20,5% de azoto e 60% de enxofre na forma de SO_3 . Os cristais brancos deste adubo são muito ricos em enxofre, o que aumenta o risco de acidificação e salinização do solo. Por outro lado, o azoto encontra-se na forma amoniacal, o que torna este material duradouro mas com risco moderado de lixiviação e volatilização.

O azoto foi aplicado nas parcelas N1, N2, N3 e N4, após a plantação e por incorporação no solo até 10 cm de profundidade e a 5 cm de distância relativamente à planta. Após a incorporação, regou-se a caldeira (zona de segurança – 20 cm, o solo estava seco) para que o azoto ficasse disponível/solubilizado. Durante o mês de Agosto, a mortalidade das parcelas da fileira N foi na ordem de 70 a 85%, o qual se suspeitou desde logo do efeito negativo que teve a aplicação do sulfato de amónio. Técnicos do laboratório da indústria analisaram e identificaram as causas da elevada mortandade entre os eucaliptos e os erros relacionados com a aplicação do sal, das quais destacam-se o facto da aplicação do sulfato ter sido realizada muito próximo da planta, onde a distância mínima deveria ter sido de pelo menos 20 cm de raio ao caule da planta, isto é, fora da área de segurança; como a aplicação foi realizada no interior da zona de segurança e, portanto, da caldeira, a solução azotada percolou para junto da planta; a rega dissolveu por completo o sulfato de amónio, tornando-o disponível em grandes quantidades para a planta; o solo como tem muito baixo poder tampão, este permitiu que depois da dissolução do sal, a permanência/disponibilidade na solução do solo fosse máxima; a aplicação foi realizada num período muito quente e seco e ainda com as plantas muito jovens, o que faz com que as plantas estejam particularmente sensíveis a fenómenos de alterações da composição química do solo. O resultado associado a estas premissas consagrou-se na elevação do potencial osmótico da solução do solo e consequente perda de água pelas raízes das jovens plantas para o solo, fenómeno conhecido como plasmólise [181, 185, 189]. Em sùmula, os efeitos negativos do sulfato de amónio nos jovens eucaliptos estiveram associados à prática de aplicação do fertilizante, à rega e à época quente do ano, e não à quantidade aplicada (apesar do solo em estudo possuir uma concentração significativa em azoto) que, de acordo com a indústria, era muito baixa comparativamente com as práticas usuais após 1 ano de crescimento dos clones em torno de 150 a 200 g de sulfato de amónio por planta.

As práticas da indústria florestal estabelecem apenas o fósforo como nutriente a ser aplicado durante a plantação, enquanto os restantes elementos, azoto, cálcio, potássio e boro, são aplicados após 1 ano de crescimento dos eucaliptos, assegurando que as plantas

encontram-se adaptadas ao novo solo, o sistema radicular desenvolvido e uma quantidade crescente de novos rebentos de folhas, ápices e ramos que necessitam de uma maior quantidade de adubo. Neste trabalho, o azoto e os restantes elementos tiveram que ser aplicados durante a plantação por razões de tempo e para descartar a variabilidade que poderia ser introduzida em relação ao desfasamento entre a aplicação dos adubos minerais e a cinza, o que iria tornar ainda mais difícil a compreensão da correlação de fenómenos com o efeito da cinza.

A aplicação do azoto mineral deve ser fraccionada em solos arenosos, principalmente após a fase de dormência invernal, onde as necessidades de fertilização são maiores e as perdas por lixiviação são menores. Apesar dos manuais de fertilização aconselharem a utilização de amónia, o risco de salinização é elevado e, por isso, o fraccionamento evita baixos potenciais osmóticos no solo, impedindo que o azoto seja absorvido em “consumo de luxo” ou que se acumulem nitratos nas plantas. O sulfato de amónio é um adubo estável e de baixa higroscopicidade, podendo ser aplicado à superfície do solo em virtude do risco de volatilização do azoto na forma de amoníaco é mais baixo, em resultado da reacção ácida do sal, do que noutros adubos amoniacais. Contudo, em solos com teores de calcário considerável, isto é, solos alcalinos ou tendenciais para a neutralidade, a aplicação deve ser à superfície mas com incorporação no solo para evitar perdas de azoto, uma vez que o equilíbrio entre amoníaco em solução e o ião amónio é mais favorável ao primeiro. O amoníaco é tóxico para as raízes e organismos do solo [180, 181, 185, 188, 189]. Por estas razões, optou-se por incorporar na camada superficial do solo para evitar potenciais perdas de azoto por volatilização.

A acidificação do solo e a sua salinização foram as consequências directas da aplicação inadequada do sulfato de amónio nas parcelas da fileira N, o que explica a mortandade de uma maioria substancial dos jovens eucaliptos. Apesar deste imprevisto, alguns sobreviveram, permitindo monitorizar cerca de 6 plantas por parcela. Por forma a compensar esta falha, juntou-se as duas parcelas N1 e N2 como controlo para comparação com as outras duas parcelas (N3 e N4) em que houve a adição de cinzas.

A fileira L é composta por duas parcelas de controlo com cinzas, L1 e L2, utilizadas como objecto de comparação para com as outras duas parcelas, L3 e L4, sujeitas ao efeito adicional das lamas celulósicas. Nestas parcelas utilizaram-se as cinzas de fundo e volantes da central IV por pedido dessa mesma termoelétrica. As lamas foram preparadas a partir da mistura de lamas primárias e secundárias, em proporções equivalentes (1:1), do tratamento de efluentes líquidos resultantes do processo produtivo da pasta e papel. As amostras de lamas foram fornecidas por uma das indústrias cooperantes do projecto, cujas análises enviadas pelo seu laboratório estão documentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Propriedades físico-químicas das lamas celulósicas primárias, secundárias e mistas.

Parâmetro	Lama Primária	Lama Secundária	Lama mista (50:50 % massa)
Humidade [% btq]*	n.d.	n.d.	73,8
Cinza [% bs]*	n.d.	n.d.	68,7
C [% bs]	24,0	46,2	35,1
pH [1:5 H ₂ O]*	n.d.	n.d.	8,0
N _{total} [% bs]	0,1	4,0	2,0
P [% bs]	0,1	0,6	0,4
K [% bs]	0,01	0,20	0,1
Ca [% bs]	10,4	2,9	6,7
Mg [% bs]	0,2	0,4	0,3
Ni [mg/kg bs]	12,1	33,8	23,0
Cu [mg/kg bs]	10,7	16,9	13,8
Pb [mg/kg bs]	16,3	23,7	20,0
Zn [mg/kg bs]	36,5	79,1	57,8
Cd [mg/kg bs]	1,7	1,3	1,5
Hg [mg/kg bs]	0,2	0,8	0,5
Cr [mg/kg bs]	13,4	37,8	25,6

n.d. = não disponível; *determinado no laboratório pelo o autor da tese

As lamas primárias resultam do tratamento preliminar dos efluentes, o qual abrange as grelhas mecânicas para separação de materiais, ajuste grosseiro do pH, sedimentação e separação de areias, remoção de sólidos em suspensão e homogeneização. As lamas secundárias resultam das fases de tratamento de adição de azoto e fósforo, da degradação biológica por lamas activadas e a separação final da lama biológica do efluente. As lamas primárias não sofreram qualquer acção microbiológica por oposição às secundárias, pelo que a percentagem de matéria orgânica provém essencialmente da fibra da madeira. A composição química reflecte, também, os reagentes usados no processo de sulfato no fabrico da pasta e papel. Assim, as lamas primárias apresentam, ao contrário das secundárias, teores muito elevados de cálcio, e muito baixos de matéria orgânica, azoto, fósforo e magnésio. Por estas características, estas lamas são consideradas como bons correctores orgânicos e como correctivos minerais alcalinizantes [188].

A razão C/N é 20 vezes superior na primária (240) do que na secundária (12), o que poderia conduzir a uma redução da biodisponibilidade do azoto mineral (NH₄⁺ e NO₃⁻) absorvível pelas plantas. Por esta razão, os manuais de referência em fertilização [180, 181,

185, 188, 189] advertem para a incorporação antecipada das lamas primárias à superfície do solo, com o intuito de que os processos de imobilização do azoto pelos microorganismos tenham tempo de se tornar reversíveis, ou seja, tornar biodisponível o azoto para as plantas. Além disso, aconselha a mistura de ambas as lamas para minimizar a elevada razão C/N e o baixo teor de nutrientes das primárias e, também, para obter uma maior desidratação, maturação e consistência na lama biológica. As propriedades higroscópicas da lama mista é, também, vantajosa na preservação da humidade em época quente e na minimização do alagamento em períodos chuvosos.

O desequilíbrio entre as concentrações de cálcio e magnésio são compensadas pela mistura proporcional, tal como acontece com a razão C/N. As razões Ca/Mg nas primárias são cerca de 7 vezes superior do que nas secundárias (7,25). Na mistura final, a razão é cerca de 22, o que explica o carácter alcalinizante das lamas, tornando-as também, num excelente material de calagem como as cinzas. Alguns trabalhos [188, 192] demonstraram que as lamas não afectam a germinação, mesmo em elevadas quantidades aplicadas. Quanto à elevada razão C/P, sendo de 88 na lama mista, não é preocupante quando comparada com a razão C/N descrita anteriormente, já que a imobilização do fósforo mineral pelos microorganismos ocorre em muita menor extensão [188]. Relativamente aos metais pesados, a lama mista cumpre os requisitos legais estabelecidos pela legislação nacional [154], tal como se consta na Tabela 3.2 do sub-capítulo 3.3.3. A partir desta análise e discussão sobre as características físico-químicas das lamas celulósicas concluiu-se que, a qualidade destas assegura o cumprimento de requisitos legais sobre a sua aplicação no solo e permitem compensar substancialmente a falta de azoto e de matéria orgânica das cinzas, funcionando ao mesmo tempo como um excelente correctivo orgânico, de calagem e de fertilização. Por estas e outras razões já descritas, os ensaios de mistura com lamas e a sua aplicação no solo mostraram ser promissoras e, por isso, decidiu-se avançar com a sua implementação.

O procedimento usual de aplicação de lamas no solo pelas indústrias da celulose envolve a mistura da lama mista húmida com a cinza, para posterior espalhamento no campo. De seguida, a lama é incorporada no terreno através da gradagem e, em alguns casos, pode ser aplicada apenas na cobertura (mais intensa a compostagem), contudo e tendo em conta que nos outros ensaios com cinzas e adubos os materiais foram aplicados por incorporação à superfície, optou-se por manter as mesmas condições. A única diferença relativamente às práticas da indústria relacionou-se com os procedimentos de densificação e estabilização das lamas. De acordo com vários trabalhos já realizados nesta área [78, 130, 141, 142, 144-148, 156], a aplicação de cinza granulada ou em *pellets* é muito mais vantajosa do que em partículas de “pó” (tal e qual), tal como se concluiu no sub-capítulo 3.4. Deste modo, aproveitou-se a elevada humidade da lama mista para realizar a mistura com as cinzas, facilitando os vários revolvimentos manuais num recipiente quadrangular estático e

promovendo uma melhor agregação de ambos materiais, tal como se pode observar na Figura 4.10. Após as cinzas secas se agregarem às lamas, estas foram secas ao ar no laboratório durante os meses de Agosto e Setembro, intensificando o *self-hardening*. Com este procedimento, a compostagem da lama foi travada e, assim, a mineralização do azoto evitada. Por fim, o material endurecido foi quebrado com um martelo de cabeça de borracha, formando grânulos secos de vários tamanhos até 6 mm.



Figura 4.10 – Procedimento de aplicação da cinza volante na parcela Q3 e preparação da mistura da lama mista com cinza volante.

A aplicação das lamas nas parcelas L3 e L4 realizou-se após a plantação, em finais de Setembro de 2012, juntamente com a reciclagem de cinzas nas parcelas L1 e L2. As cinzas e lamas foram espalhadas manualmente em bandas na cobertura das parcelas, após remoção de toda a vegetação, e fora das zonas de segurança em caldeira circunscrevendo cada eucalipto (protegendo as plantas de possíveis “queimas” alcalinizantes), mantendo o mesmo procedimento incutido nas outras parcelas das fileiras N, Q, S, F e parcela CC. De seguida, os materiais foram incorporados na camada arável até à profundidade de 10 cm, recorrendo à técnica tradicional de gradagem com ancinho, para evitar perdas dos materiais por fenómenos climáticos. Nenhuma das 24 parcelas de Vilamar foram regadas após a aplicação das cinzas e lamas, assegurando que os efeitos dos materiais no solo e no crescimento dos clones estiveram à mercê das variáveis e fenómenos naturais do clima, principalmente da precipitação e temperatura.

Os métodos e técnicas descritas anteriormente seguem as recomendações de vários manuais de fertilização e calagem de solos portugueses [180, 181, 184-186, 188, 189], salvaguardando os seguintes pressupostos aquando da aplicação das cinzas e lamas: evitar perdas de produto e de distribuição homogénea provocadas pelo vento; a calagem dos solos é um processo sem efeito imediato, isto é, não se dissolve rapidamente, tendo de ser misturado com o solo; o tamanho das partículas dos correctivos e o pH do solo influenciam a taxa de dissolução destes e a biodisponibilidade dos nutrientes.

4.1.2.6 Método de amostragem e monitorização do solo de campo

Paralelamente aos 2 anos de monitorização do crescimento dos eucaliptos nas 24 parcelas de campo, uma campanha de amostragem de solo foi concretizada durante Setembro de 2012 até 7 de Janeiro de 2013. Consoante a altura de aplicação dos correctivos, a monitorização das parcelas terminava entre a última semana de Dezembro de 2012 e a primeira de Janeiro de 2013, perfazendo no total para cada parcela, excluindo as parcelas fertilizadas quimicamente, um período de 4 meses de monitorização.

Nesta campanha foram recolhidas amostras de solo imediatamente antes e após 1 semana da aplicação das cinzas de fundo, volantes e lamas misturadas com cinzas (parcelas CC, C1, C3, C4, S1, S2, S3, Q1, Q2, Q3, N1, N3, N4, L1, L2, L3 e L4), designadas por primeira e segunda amostragem respectivamente. A terceira amostragem corresponde ao dia que completava os 4 meses de monitorização, com a excepção das parcelas C1, CC, CP e fileira F que foram monitorizadas desde meados de Julho de 2012, aquando da sua implementação até finais de Dezembro de 2012. Segundo os estudos de incubação [143, 157-159, 193], o pico de pH é atingido dentro de 1 semana após a aplicação da cinza, estabilizando-se ao final de 3 a 4 meses, por esta razão escolheram-se estes momentos de amostragem.

As parcelas fertilizadas CP, F1 e F2 apenas foram amostradas no final da campanha, com o objectivo de avaliar o efeito dos adubos compostos de libertação lenta na biodisponibilidade de nutrientes no solo. As parcelas fertilizadas quimicamente e com cinza F3, F4, N3 e N4 foram amostradas duas vezes, 1 semana após a aplicação da cinza e outra ao final da campanha, coincidentes com os segundos e terceiros momentos de amostragem.

A primeira amostragem da fileira F e das parcelas CP e CC correspondem ao primeiro momento de amostragem da parcela-controlo C1, antes da aplicação dos fertilizantes que decorreu durante a época estival, daí o período de amostragem na parcela-controlo C1 ser de 6 a 7 meses. A segunda amostragem da parcela-controlo C1 decorreu ao mesmo tempo que as parcelas CC, F3 e F4, após ter ocorrido as chuvadas de Setembro, e a terceira amostragem coincide com os 4 meses da fileira F e das parcelas CC e CP.

A primeira amostragem das fileiras S e Q correspondem às parcelas-controlo C3 e C4, respectivamente, uma vez que o pH e a condutividade destas parcelas-controlo eram iguais às restantes parcelas antes da aplicação das cinzas, respectivamente para cada fileira.

Duas parcelas-controlo não foram monitorizadas devido à sua duplicidade, nomeadamente a C2 (igual à C1) e N1 (igual à N2), pelo que se considerou que a primeira amostragem das parcelas N3 e N4 correspondem à parcela N resultante da junção de N1+N2. A primeira amostragem das parcelas L1, L2, L3 e L4 (antes da colocação da cinza e lama) correspondem à parcela imaginária designada por L, uma vez que o pH e condutividade eram iguais para todas as parcelas antes da aplicação das cinzas. A Tabela 4.15 resume a campanha de amostragem de solo estipulada para cada parcela/ensaio de campo com as devidas considerações estabelecidas anteriormente, bem como as respectivas quantidades recolhidas durante o tempo de monitorização.

Tabela 4.15 – Campanha de amostragem de solo por parcela, com as respectivas quantidades, nos ensaios de campo em 2012.

Parcelas	N.º amostragens/ parcela	Tempo de monitorização	Quantidade recolhida/amostragem [kg btq]	Quantidade total recolhida [kg btq]
C1	3	6 - 7 meses		6
CP, F1, F2, C3, C4, N, L	1			14
S1, S2, S3	2			12
Q1, Q2, Q3	2	4 meses	2	12
CC, F3, F4, N3, N4	2			20
L1, L2, L3, L4	2			16
Total	40			80

A amostragem de solo deve ser representativa para cada parcela em estudo, pelo que a primeira fase consistiu na colheita de amostras parciais. A colheita destas amostras em cada uma das parcelas obedeceu a um traçado em ziguezague entre os espaços onde foram aplicadas as cinzas e lamas, fora das caldeiras de segurança, totalizando 7 pontos de colheita parcial por cada amostragem. Previamente à colheita, nos pontos de amostragem foram removidos materiais indesejáveis como ervas, pedras e detritos vegetais. Os dias seleccionados para a colheita coincidiam com os momentos posteriores aos períodos de chuva, diminuindo as dificuldades subjacentes ao terreno lamacento.

O solo era amostrado com uma sonda de aço inoxidável de dimensões 50 cm de altura e 4 cm de diâmetro interno. Os pontos de amostragem foram perfurados até à profundidade de 30 cm da camada arável, utilizando para o efeito uma sonda pressionada por um martelo de cabeça de borracha. Por fim, as amostras compósitas foram obtidas pela mistura e homogeneização das 7 amostras parciais para cada parcela, pelo que a quantidade total de solo recolhido por amostragem era de cerca 2 kg btq. Este foi acondicionado em sacos de plásticos, etiquetados e fechados, para evitar perdas de humidade durante o transporte para o laboratório. Na Figura 4.11 encontra-se um esquema simplificado do procedimento de amostragem de solo numa parcela de campo com 21 eucaliptos, exemplificando um traçado com 7 pontos de amostragem (representados na forma de triângulos), e uma fotografia dos utensílios utilizados para o efeito.

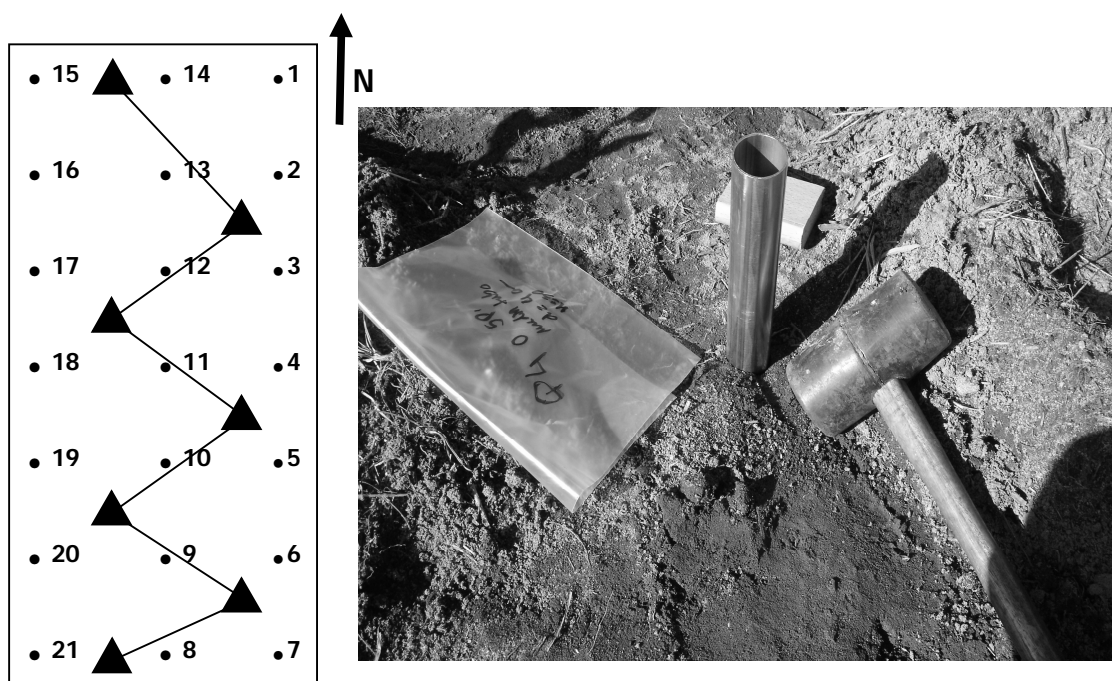


Figura 4.11 – Técnica de amostragem de solo implementada nos ensaios de campo.

De acordo com a bibliografia de referência nesta área [180, 181, 184, 185, 195], o procedimento adoptado rege-se pelos protocolos estabelecidos na amostragem de solo em terrenos aparentemente uniformes, com o mesmo perfil, sem declives, com a mesma cultura e vegetação espontânea semelhante em todas as parcelas e uma área inferior a 5 ha, pelo que é suficiente e representativo uma só amostra compósita por amostragem e parcela.

Os parâmetros avaliados para as amostras de solo de campo, nomeadamente o pH, condutividade, humidade e nutrientes biodisponíveis (P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn e Cu), e respectivos métodos aplicados, encontram-se descritos no sub-capítulo 4.2.7. Relativamente

aos nutrientes biodisponíveis, as amostras de solo seleccionadas para análise corresponderam ao primeiro e último momento de amostragem das parcelas, ou seja, ao início e ao fim de 120 dias, descartando as amostras monitorizadas no período intermédio de 7 dias.

4.1.2.7 Método de amostragem e monitorização dos eucaliptos

As 24 parcelas de eucalipto foram monitorizadas durante aproximadamente 2 anos, após a colocação das cinzas de fundo e volantes. Durante esse tempo, as parcelas foram fotografadas para registo do crescimento e fitossanidade dos eucaliptos, registo de fenómenos extremos (alagamentos, fortes correntes de vento, incêndios, etc) que poderiam ter ocorrido na área em estudo, e outras alterações ou acontecimentos que prejudicassem o decorrer normal dos ensaios de campo. Neste período não houve registo de grandes alterações das condições do campo e das plantas, a não ser o cíclico alagamento na época das chuvas e o ataque da *Mycosphaerella* nas folhas e ápices dos jovens clones.

Durante os 2 anos executaram-se práticas de manutenção, onde não houve necessidade de rega durante este período de monitorização atendendo ao rápido crescimento dos eucaliptos, como o corte selectivo de alguns ramos que perturbavam o crescimento normal das árvores e a substituição de algumas estacas, tal como foi descrito em pormenor no sub-capítulo 4.1.2.4.

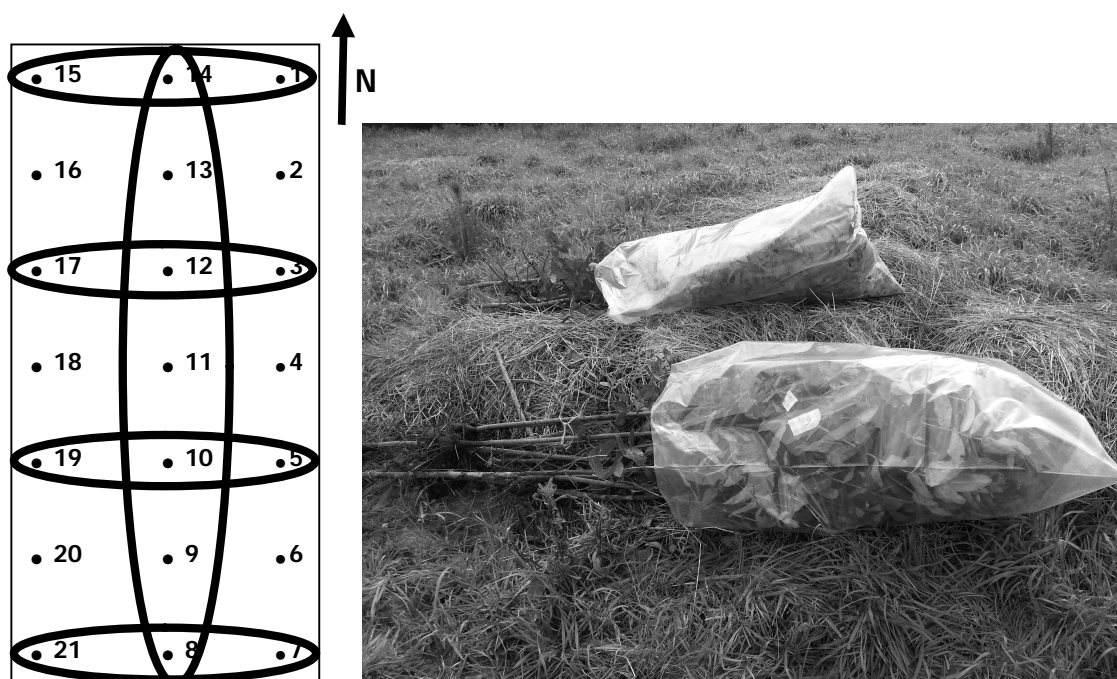


Figura 4.12 – Método de colheita dos eucaliptos nas parcelas de campo.

A campanha de colheita dos eucaliptos decorreu ao fim dos 2 anos, em 2014, de monitorização e crescimento, onde os clones foram removidos em cada parcela. A colheita concretizou-se com a pré-selecção dos eucaliptos em linhas horizontais Norte-Sul em alternância e removendo por completo a linha vertical Norte-Sul mediana, tal como se exemplifica no esquema da Figura 4.12.

No total recolheram-se em média 15 eucaliptos por parcela, deixando os restantes 6 no campo. Esta medida prendeu-se com o objectivo de permitir trabalhos de investigação futuros, a realizar sobre estes eucaliptos remanescentes e as respectivas parcelas montadas. A única excepção coincidiu com as parcelas da fileira N, considerando que devido à elevada mortalidade das plantas provocada pelo sulfato de amónio, todos os espécimes vivos foram colectados para análise, que variou entre 6 a 9 por parcela. A amostragem de espécimes foi conjunta para as parcelas N1 e N2, passando estas parcelas-controlo a designar-se por N. Atendendo à duplicidade de C1 e C2, apenas realizou-se a amostragem na parcela-controlo C1. A Tabela 4.16 resume as amostragens efectuadas para cada parcela de campo em 2014.

Tabela 4.16 – Campanha de amostragem de espécimes de eucalipto, com as respectivas quantidades, nos ensaios de campo em 2014.

Parcelas	N.º espécimes/parcela	Tempo de monitorização	Quantidade total espécimes recolhidos
CP, CC, C1	15		45
F1, F2, F3, F4	15		60
C3, S2, S3, S4	15	2 anos	60
C4, Q2, Q3, Q4	15		60
N, N3, N4	7		21
L1, L2, L3, L4	15		60
Total			306

Os eucaliptos foram puxados do solo com a raiz, para depois serem acondicionados em sacos plásticos de 100 L, protegendo apenas as copas para evitar a perda de folhas que serão necessárias para a posterior análise laboratorial, tal como se pode observar na Figura 4.12. Cada eucalipto estava identificado com uma etiqueta com o respectivo número e parcela de origem, por exemplo, 21 L1 – eucalipto n.º 21 da parcela L1. A tarefa de campo terminava com o transporte de cada saco, por parcela, para análise no laboratório em termos de parâmetros físicos de crescimento e produtividade, bem como de composição química das folhas. De acordo com as recomendações da indústria e do manual de nutrição vegetal para culturas de eucaliptos [189], a avaliação do estado nutricional e de bioacumulação de elementos

fornecidos por fertilizantes ou correctivos deve ser realizada ao nível das folhas, que são as primeiras a manifestar a toxicidade, carência ou excesso de elementos químicos. Os parâmetros avaliados para os espécimes, e respectivos métodos, encontram-se descritos no sub-capítulo 4.2.5.

4.2 Metodologia laboratorial

A metodologia laboratorial materializou-se na segunda etapa prática do programa de trabalhos de investigação. Esta fase envolveu uma série de ensaios experimentais, nomeadamente os ensaios de incubação do solo com cinzas e de lixiviação de cinzas que sofreram envelhecimento ao longo de 2 anos. Acrescenta-se ainda uma vasta gama de análises e métodos físico-químicos realizados com o intuito de caracterizar as amostras de biomassa e cinzas recolhidas ao longo de um ano nas cinco centrais termoeléctricas, bem como as amostras de solo provenientes dos ensaios de campo e de incubação, os lixiviados produzidos nos ensaios de lixiviação das cinzas endurecidas e, também, os espécimes de eucalipto provenientes dos ensaios de campo.

Os ensaios experimentais e as análises laboratoriais decorreram ao longo dos 4 anos do programa doutoral nas instalações do Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro, em estrita relação com parceiros do projecto da mesma instituição, designadamente o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Departamento de Geociências e o Departamento de Engenharia Civil. Algumas das análises foram executadas em colaboração com o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

4.2.1 Análise físico-química das amostras de biomassa

As amostras de biomassa provenientes da campanha de amostragem nas cinco centrais termoeléctricas, que decorreu em 2011, foram preparadas no DAO para posterior realização de uma série de análises físico-químicas. Um conjunto de parâmetros foram estipulados para o estudo da variabilidade das características das biomassas ao longo de um ano, aferindo a sua influência na quantidade e características das cinzas resultantes da conversão termoquímica desta biomassa florestal residual para a energia.

Em detrimento do sub-capítulo 4.1.1.2, e de acordo com a nomenclatura utilizada na Tabela 4.4, cada amostragem periódica de biomassa efectuou 4 recolhas de réplicas independentes para a mesma amostra. Na Tabela 4.17 encontram-se discriminados os parâmetros determinados, o número de amostras e das respectivas réplicas, e o diâmetro de corte das partículas utilizado nas análises.

Não houve redução de tamanho das partículas de biomassa para a determinação da massa volúmica a granel, teor de inertes e distribuição granulométrica dos inertes, tendo sido usado o tamanho tal e qual como as biomassas foram amostradas. Relativamente aos parâmetros teor de finos e teor de humidade dos finos+inertes, as réplicas foram submetidas à separação manual por crivagem com diâmetro de corte de 2 mm. A determinação dos restantes parâmetros exigiu a redução de tamanho das partículas de biomassa, por via de um moinho para a obtenção dos diâmetros desejados.

Os parâmetros avaliados foram aplicados para todas as amostras recolhidas durante um ano de campanha e de acordo com a frequência de amostragem para cada termoeléctrica, mas por motivos de optimização, orçamentais e de logística que envolveram uma grande quantidade de amostras e de parâmetros a determinar, a análise elementar CHNOS foi efectuada apenas para 5 e 4 amostras, igualmente espaçadas temporalmente, para as centrais I, III e V, respectivamente, como se pode observar na Tabela 4.17.

Os resíduos agro-silvícolas provenientes do processamento do sobreiro e do bagaço de azeitona foram recolhidos na central IV à parte da amostra-mistura, amostrada nesta termoeléctrica nos meses de Janeiro e Outubro, respectivamente. Estas amostras foram analisadas em termos de composição próxima e massa volúmica.

A distribuição granulométrica dos inertes, em massa, foi realizada para uma amostra representativa do teor médio de inertes para cada tipo de biomassa e central. Os sub-capítulos seguintes descrevem os procedimentos executados para a determinação dos vários parâmetros apresentados na Tabela 4.17, bem como as fórmulas matemáticas para o seu cálculo. A maioria dos procedimentos foram adaptados a partir de protocolos experimentais das normas europeias CEN/TS.

Tabela 4.17 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de biomassa recolhidas nas 5 centrais termoelétricas ao longo de um ano.

Parâmetro	N.º amostras recolhidas num ano	N.º réplicas por amostra	Diâmetro das partículas [mm]
Teor de humidade		3	
Teor de cinza	12 - BE_I, BI_III	3	
	4 - BE_II, BI_IV		< 1
Teor de matéria volátil	6 - BE_V	3	
Teor de carbono fixo	1 – bagaço, sobreiro (BI_IV)	3	
Massa volúmica a granel		4	Tal e qual
Teores elementares C, H, N, O, S	5 - BE_I, BI_III		
	4 - BE_II, BI_IV	2	< 0,25
	4 - BE_V		
Teor de humidade finos + inertes	12 - BE_I, BI_III	3	
			< 2
Teor de finos	4 - BE_II, BI_IV	3	
	6 - BE_V		
Teor de inertes		3	
Distribuição granulométrica em massa dos inertes	1 - BE_I, BE_II		Tal e qual
	1 - BI_III, BI_IV	1	
	1 - BE_V		
Poder calorífico superior e inferior	12 - BE_I, BI_III		
	6 - BE_II, BI_IV	3	< 1
	4 - BE_V		

4.2.1.1 Massa volúmica a granel

A determinação da massa volúmica a granel da biomassa resume-se na medição da massa que uma biomassa tal e qual, sem qualquer pré-tratamento por redução de tamanho ou secagem da amostra, ocupa num determinado volume rigorosamente conhecido. Esta é uma das variáveis consideradas no campo da logística e do transporte de biomassa para a combustão nas termoelétricas. Trata-se de um parâmetro especialmente utilizado como indicador para os custos de transporte, até à cabeça da fábrica, e no cálculo da densidade

energética [8, 79, 85, 88-92, 106, 112]. O procedimento experimental foi adaptado a partir da norma EN 15103 [196].

Após o transporte das amostras-réplica para o laboratório, de um determinado mês de amostragem e central, cada um dos quatro sacos de biomassa fechados de 50 L foram esvaziados para uma caixa de cartão, forrada com o próprio plástico, até perfazer totalmente o seu volume e sem qualquer força de compressão. Esta caixa encontrava-se sobre uma balança "KERN CB 12K1N" de capacidade máxima 12 kg e sensibilidade de 1 g, tal como se pode observar na Figura 4.13, permitindo deste modo pesar a biomassa tal e qual numa caixa de cartão de dimensões rigorosamente conhecidas.

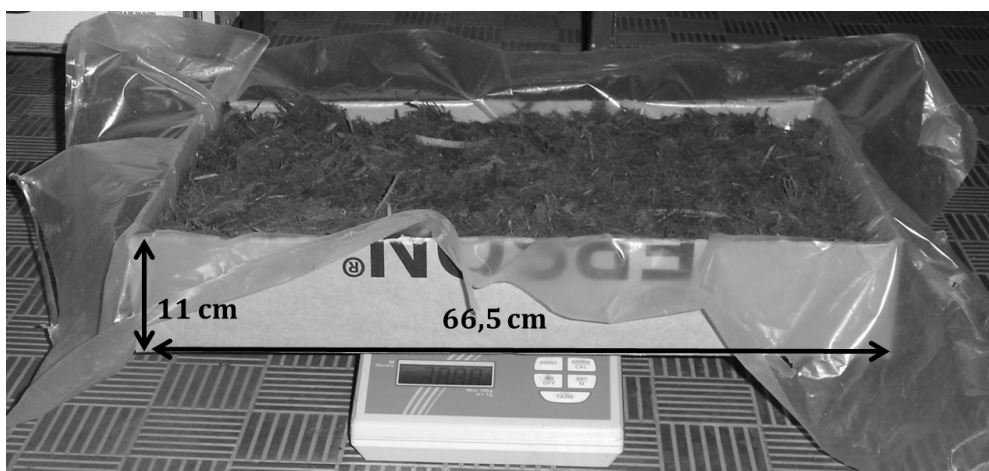


Figura 4.13 – Determinação da massa volúmica a granel da biomassa.

A caixa de cartão possuía dimensões de 66,5 cm de comprimento, 39,5 cm de largura e 11 cm de altura, o que perfaz um volume de 28 894 cm³. Através das Equações 4.2, 4.3 e 4.4 calculou-se a massa volúmica a granel (MV) para as respectivas bases kg btq/m³, kg bs/m³ e kg bssi/m³, sendo que esta última base serviu para a determinação da densidade energética da biomassa (sub-capítulo 4.2.1.8).

$$MV_{btq} = m_{bio} \times 10^6 / V_{cx} \quad \text{Equação 4.2}$$

MV_{btq} – massa volúmica da biomassa na base tal e qual [kg btq/m³]

m_{bio} – massa da biomassa tal e qual [kg btq]

V_{cx} – volume da caixa de cartão [cm³]

$$MV_{bs} = MV_{btq} \times (1 - W/100) \quad \text{Equação 4.3}$$

MV_{bs} – massa volúmica da biomassa na base seca [kg bs/m³]

W – teor de humidade da biomassa [% massa btq]

$$MV_{\text{bssi}} = [m_{\text{bio}} - (m_{\text{inertes}} \times 10^{-3})] / V_{\text{cx}}$$

Equação 4.4

MV_{bssi} – massa volúmica da biomassa na base seca sem inertes [kg bssi/m³]

m_{inertes} – massa de inertes misturados com a biomassa [g bs]

4.2.1.2 Preparação das amostras de biomassa

A preparação das amostras de biomassa envolveu a redução de tamanho das réplicas amostradas em sub-amostras, com diâmetro de partículas adequado para as análises que se pretendiam efectuar. O princípio geral baseou-se em não alterar as propriedades das amostras e evitar perdas de partículas finas durante os diferentes estágios de redução de tamanho, bem como durante o manuseamento destas, mantendo sempre a representatividade da amostra original. O procedimento normalizado comumente utilizado para a separação e redução de tamanho das partículas das amostras é a norma CEN/TS 14780 [197].

Após a determinação da massa volúmica a granel, as biomassas tal e qual sofreram uma pré-secagem ao ar no interior do laboratório, encontrando-se acondicionadas nos próprios sacos e revolvidas periodicamente para permitir uma uniforme e rápida secagem. Este processo focou-se na minimização de perda de humidade nas subseqüentes crivagens e trituração da biomassa e, também, na redução do risco de degradação das amostras por actividade biológica. A referida norma [197] identifica como alternativa a secagem em estufa a 40 °C, contudo, neste trabalho optou-se pela secagem natural ao ar a temperaturas inferiores a 30 °C, imitando as condições dos parques fechados de biomassa das centrais.

No final da pré-secagem das amostras de biomassa, estas foram pesadas e crivadas numa rede de malha quadrada de 6 mm (Figura 4.15), removendo todos os inertes grosseiros (pedras, cascalho) e outros contaminantes (plástico, vidro, etc). De seguida, as amostras sofreram uma segunda crivagem a 2 mm (peneiro "ASTM") para remoção dos inertes finos (areia, argilas, limo) e dos finos orgânicos da biomassa. As condições operatórias e o equipamento utilizado no processo de crivagem encontram-se descritos no sub-capítulo 4.2.1.7. A Figura 4.14 resume, através de um esquema, as várias fases executadas na determinação do teor de inertes e de outros parâmetros físico-químicos para as amostras de biomassa.

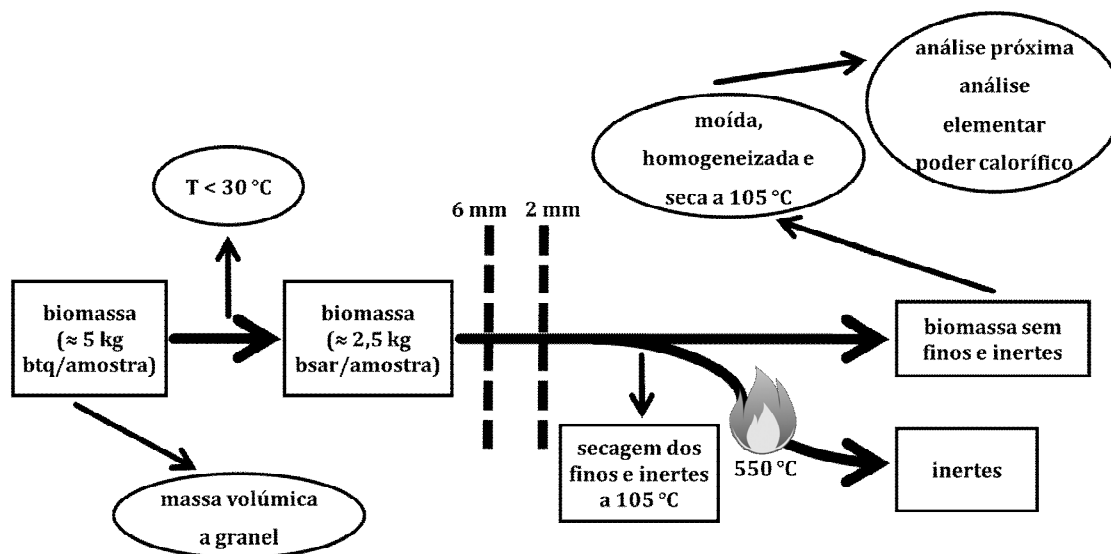


Figura 4.14 – Metodologia para a determinação do teor de inertes e de outros parâmetros físico-químicos nas amostras de biomassa.

Os inertes e finos crivados foram armazenados conjuntamente no mesmo saco, para cada amostra-réplica de biomassa, e devidamente pesados para posterior determinação dos teores de inertes e finos, tal como descrito no sub-capítulo 4.2.1.7. Os inertes grosseiros retidos no peneiro de 2 mm foram recolhidos manualmente, tendo sido misturados com os restantes inertes e finos no mesmo saco. O teor de humidade perdido ao ar pela biomassa (W_{ar}), em % massa btq, foi determinado através da Equação 4.5.

$$W_{ar} = [(m_{bio} - m_{ar}) / m_{bio}] \times 100 \quad \text{Equação 4.5}$$

W_{ar} – teor de humidade perdido na secagem ao ar da biomassa [% massa btq]

m_{ar} – massa da biomassa seca ao ar [kg bsar]

Com este procedimento, os inertes e outros materiais contaminantes foram removidos da biomassa, os quais iriam provocar colmatações, abrasão, encravamentos e danificação do biotriturador e do moinho de navalhas. Assim, as análises efectuadas às amostras de biomassa corresponderam à biomassa “limpa”, enquanto os finos da biomassa e os inertes que acompanhavam-na foram caracterizados à parte, de acordo com o procedimento descrito no sub-capítulo 4.2.1.7. Este procedimento adoptado respeitou os requisitos da norma [197] no que concerne à massa mínima de amostra que deve ser retida no final do processo de crivagem, sendo o valor de 1 kg para biomassas com massa volúmica tipicamente inferior a 200 kg/m³ e tamanho médio de partículas inferior a 50 mm.



Legenda: 1 – biotriturador; 2 – biomassa moída a $d < 1$ mm pelo moinho de navalhas; 3 – malha quadrada de 6 mm.

Figura 4.15 – Processos de trituração, moagem e crivagem das amostras de biomassa.

A fase seguinte esteve associada à trituração e conseqüente moagem da biomassa para os tamanhos indicados na Tabela 4.17. Através de um biotriturador “Honda BIO100” com capacidade para um processamento de $4 \text{ m}^3/\text{h}$, caracterizado por possuir uma lâmina fixa e outra móvel e 28 martelos, a biomassa foi triturada para um diâmetro máximo de corte de 30 mm. Cada amostra de biomassa foi triturada ciclicamente três vezes no biotriturador para garantir uma maior homogeneização da amostra. Por fim, as amostras trituradas foram recolhidas num saco acoplado ao biotriturador, tal como se pode observar na Figura 4.15.

A última etapa envolveu a moagem de uma sub-amostra representativa da amostra de biomassa triturada, aplicando a técnica de quarteamento. Devido a uma avaria do moinho “Cutting Mill Pulverisette 15” existente no DAO, as sub-amostras tiveram de ser processadas no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) em Lisboa.

4.2.1.3 Teor de humidade da biomassa e dos finos + inertes

O teor de humidade da biomassa é um parâmetro de extrema importância na atribuição do valor monetário por carregamento de biomassa, que é realizado à cabeça das termoelectricas. Além disso, trata-se de uma variável indispensável na monitorização das condições operatórias dos leitos fluidizados, na medida em que influencia a temperatura e eficiência de combustão, mas também com utilidade na conversão de outras variáveis na mesma base, seca, para estudos comparativos [8, 71, 75-77, 79, 85-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137].

A pré-secagem da biomassa ao ar não remove na totalidade a água das amostras, pelo que é necessário proceder à secagem a $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ numa estufa, com o objectivo de remover a humidade remanescente presente nas amostras moídas. Realça-se também, o facto de que as amostras durante o processo de trituração e moagem perdem irremediavelmente pequenas

percentagens de água com a destruição das células vegetais. A norma que serviu de base para este procedimento experimental foi a CEN/TS 14774-3 [198].

A norma europeia CEN/TS 14774 encontra-se dividida em três partes, sendo que a primeira [199] é frequentemente utilizada para situações em que é necessário determinar o teor de humidade com elevada precisão, isto é, com correcção aos efeitos flutuantes (temperatura do laboratório, etc). A segunda parte [200] é semelhante à primeira, com a diferença de que não exige a correcção das flutuações adversas, sendo um procedimento simplificado e bastante aplicado para os casos de controlo *on site*. Ambas as partes referidas não se adequam aos objectivos deste trabalho e ao processamento que as amostras obtiveram anteriormente, pelo que a terceira parte da norma [198] foi a que melhor se enquadra, considerando que esta aplica-se para todo o tipo de amostras de biomassa (florestal, casca, resíduos agrícolas e matos). Além de incluir, também, as amostras previamente secas ao ar de tamanho diversificado.

As amostras secas ao ar, moídas e homogeneizadas para $d < 1$ mm foram submetidas à secagem a 105 ± 2 °C na estufa “Selecta Conterm” de 52 L, em períodos de 60 min até obter variações de massa inferior ou igual a 0,2% [198]. Utilizou-se para o efeito caixas de petri com 5 cm de diâmetro, contendo cerca de 3 g bsar de amostra, cumprindo o limite normativo de 0,2 g/cm². Este material de vidro foi previamente seco a 105 °C para evitar qualquer interferência com a determinação de humidade das amostras.

As pesagens decorreram numa sala específica com atmosfera controlada em temperatura e humidade, servindo-se de uma balança analítica “METTLER TOLEDO AG245” com precisão de 0,1 mg e capacidade máxima de pesagem até 210 g. As amostras foram preservadas e transportadas, entre os períodos de monitorização, em exsiccadores.

Geralmente, a secagem na estufa concluía-se ao fim de 3 horas, assegurando um tempo de secagem suficiente para evitar elevadas taxas de volatização de compostos orgânicos da biomassa. A humidade total das amostras de biomassa (W) definida pelo somatório da humidade perdida durante a secagem ao ar e na estufa a 105 °C, expresso em % massa btq, foi determinada com base nas Equações 4.6 e 4.7.

$$W_{105} = [(m_{ae} - m_{de}) / (m_{ae} - m_{cx})] \times 100 \quad \text{Equação 4.6}$$

W_{105} – teor de humidade da biomassa na secagem a 105 °C [% massa bsar]

m_{ae} – massa da caixa petri com biomassa antes da estufa [g bsar]

m_{de} – massa da caixa petri com biomassa depois da estufa [g bs]

m_{cx} – massa da caixa de petri [g]

$$W = W_{ar} + W_{105} \times (1 - W_{ar}/100)$$

Equação 4.7

W_{ar} – teor de humidade total da biomassa [% massa btq]

O procedimento descrito neste sub-capítulo para a determinação da humidade foi igualmente aplicado para os finos da biomassa + inertes, com a diferença de que o tempo de secagem duplicou para as 6 horas e as caixas de petri foram substituídas pelas próprias cápsulas utilizadas na determinação do teor de inertes e finos. As pesagens decorreram numa balança analítica “Sartorius BP3100S”, com precisão de 0,01 g.

4.2.1.4 Teor de cinza a 550 °C

A determinação do teor de cinza da biomassa sem inertes corresponde à fracção inorgânica obtida pela combustão completa à temperatura de 550 ± 10 °C (Figura 4.16), em atmosfera de excesso em oxigénio relativamente à necessidade estequiométrica. A esta temperatura de combustão é evitada a volatilização de metais alcalinos e a decomposição dos carbonatos, ao contrário do que acontece nos reactores de combustão das centrais termoeléctricas, e daí a diferença entre estas cinzas a 550 °C e as cinzas volantes ou de fundo produzidas a 850 °C. A norma de referência utilizada para este procedimento experimental foi a CEN/TS 14775 [201].

As amostras de biomassa utilizadas para esta análise foram secas ao ar, moídas e homogeneizadas para $d < 1$ mm. Optou-se por usar as amostras secas ao ar em vez de previamente secas a 105 °C, por razões relacionadas com a estabilidade da amostra e o rigor exigido na determinação do teor de cinza, uma vez que por cada ensaio a quantidade de cadinhos e de amostras na mufla a gerir eram cerca de 30. Este aspecto aumentaria o tempo de exposição destas à atmosfera húmida durante o seu manuseamento, provocando aumento de massa nas amostras devido às propriedades higroscópicas das partículas finas da biomassa.

De acordo com o procedimento normalizado [201], os cadinhos de porcelana com capacidade de 50 mL, 3 cm de diâmetro da base, 5 cm de diâmetro superior e altura de 4,5 cm, foram previamente calcinados à mesma temperatura de combustão das amostras durante 60 min, para eliminar qualquer presença de resíduo orgânico que pudesse interferir com a determinação da massa de cinza das amostras. O passo seguinte consistiu na introdução de cerca 1 g de amostra em cada cadinho, respeitando o limite de 0,1 g/cm². De seguida, as amostras foram introduzidas numa mufla “Carbolite SHEFFIELD” à temperatura ambiente, sendo posteriormente incineradas de forma gradual e uniforme a uma taxa de 50 °C/10 min até atingir os 250 °C em 50 min, mantendo-se a esta temperatura durante 60 min para permitir a volatilização antes da ignição, isto é, garantir a combustão completa. Por fim, a

temperatura foi aumentada novamente à mesma taxa de aquecimento até atingir os 550 °C em 60 min, permanecendo a esta temperatura durante 3 horas para permitir a completa combustão da amostra. No final do ensaio colocaram-se os cadinhos com cinza sobre um tijolo para o seu arrefecimento à temperatura ambiente durante 10 min.

O transporte e preservação das cinzas para a sala de pesagens de atmosfera controlada realizou-se com o auxílio de exsiccadores, para evitar absorção de humidade ou perdas de amostra por correntes de ar, colisões, circulação de operadores, etc. As pesagens, com precisão de 0,1 mg, decorreram nas mesmas condições de operação e balança utilizadas na determinação do teor de humidade, descrito no sub-capítulo 4.2.1.3. Caso houvesse dúvidas relativamente à presença de algum resíduo inqueimado nas cinzas, estas eram novamente queimadas a 550 °C durante 30 min até que a variação de massa fosse inferior ou igual a 0,2%.

A cor das cinzas pode variar entre os tons esbranquiçados-acinzentados ou acastanhados, tal como se pode verificar na Figura 4.16. Esta variação de cores deve-se à composição química de biomassa e à possível presença de inertes finos, principalmente argilas, que não foram totalmente removidos no processo de crivagem. Este fenómeno é bastante comum nas cinzas de cor castanho-alaranjado, denunciando a presença de óxidos de ferro, o que provoca um erro por excesso na medição deste parâmetro [87].

O teor de cinza da biomassa (Z_{550}), expresso em % massa bs, é definido pela Equação 4.8 como a razão entre a massa de cinza e a massa de amostra de biomassa, tendo sido corrigida da base seca ao ar para a base seca através do teor de humidade W_{105} .

$$Z_{550} = [(m_{cc} - m_{cd}) / ((m_{ca} - m_{cd}) \times (1 - W_{105}/100))] \times 100 \quad \text{Equação 4.8}$$

Z_{550} – teor de cinza da biomassa a 550 °C [% massa bs]

m_{cc} – massa do cadinho com cinza [g bs]

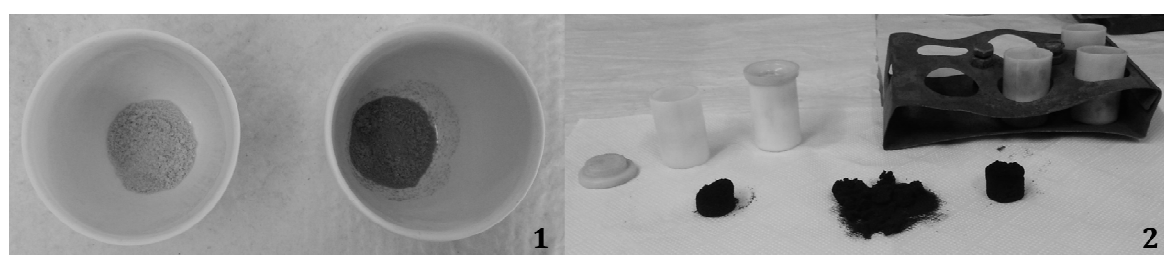
m_{ca} – massa do cadinho com biomassa [g bsar]

m_{cd} – massa do cadinho de porcelana [g]

4.2.1.5 Teores de matéria volátil e carbono fixo

A matéria volátil é outro parâmetro que contribui para a análise próxima da biomassa. Os voláteis correspondem à fracção orgânica da biomassa que é assimilável por microorganismos e outros seres, ou seja, passível de sofrer decomposição biológica ou térmica. Esta matéria orgânica é volatilizada em processos de combustão e de gasificação, sendo por isso considerado um indicador sobre a qualidade e a reactividade do combustível [85, 87].

A determinação do teor de matéria volátil da biomassa sem inertes é efectuada a partir da gasificação da amostra numa atmosfera pobre em oxigénio, relativamente à necessidade estequiométrica, em condições controladas de temperatura a 900 ± 10 °C. Como resultado desta combustão incompleta, um resíduo carbonoso é produzido, juntamente com a cinza, constituindo o carbono fixo (carbono grafite), conforme se pode observar na Figura 4.16. Este carbono fixo representa a fracção de matéria orgânica da biomassa que não é convertida em energia ou de difícil decomposição biológica e que, conseqüentemente, é responsável pela menor ineficiência do processo de conversão termoquímica. O procedimento normalizado utilizado como referência na determinação da matéria volátil foi a norma CEN/TS 15148 [202].



Legenda: **1** – cadinhos com cinza produzida na combustão completa a 550 °C a partir da BI_IV (cadinho à esquerda) e BE_V (cadinho à direita); **2** – resíduo carbonoso (cinza + carbono fixo) produzido na combustão incompleta a 900 °C e os respectivos cadinhos de quartzo utilizados.

Figura 4.16 – Cinzas e resíduos carbonosos produzidos respectivamente na combustão completa e incompleta das amostras de biomassa.

De acordo com a referida norma [202], as amostras de biomassa foram gasificadas a 900 ± 10 °C durante 7 min em cadinhos cilíndricos de sílica fundida, com diâmetro interno uniforme de 2,3 cm, diâmetro externo de 2,5 cm e altura de 3,5 cm. As amostras de biomassa utilizadas foram secas previamente a 105 °C, moídas e homogeneizadas para $d < 1$ mm. A preferência em usar as amostras na base seca, em vez da base seca ao ar, deve-se ao facto do reduzido tempo de residência da amostra na câmara de combustão e à diminuta quantidade de cadinhos (5) a gerir em cada ensaio.

A queima das amostras de biomassa realizou-se numa mufla “Nabertherm”, com capacidade para 6 cadinhos de quartzo. Previamente aos ensaios, procedeu-se à verificação da calibração da mufla em intervalos de 10 min com auxílio de um termopar não embainhado, pelo que se concluiu que não havia necessidade de a calibrar. O passo seguinte consistiu na calcinação dos cadinhos, e respectivas tampas, à mesma temperatura de gasificação durante 7 min para remoção de qualquer contaminante orgânico.

Os cadinhos que continham as amostras de biomassa, cerca de 1 g bs, foram tapados com a respectiva tampa para reduzir o acesso ao oxigénio atmosférico aquando da sua introdução no interior da mufla a 900 °C, garantindo assim a sua combustão incompleta. Este procedimento teve que ser executado o mais rápido possível, tendo em conta que a mufla encontrava-se a temperatura elevada e o tempo de introdução das amostras poderia causar um aumento no tempo de recuperação da temperatura na câmara, ultrapassando os 7 min de ensaio. Com o intuito de evitar esta situação, os cadinhos com amostra foram introduzidos rapidamente com o auxílio de um suporte para cadinhos, que os introduziu de uma só vez de forma eficaz no interior da mufla.

Após a decomposição térmica das amostras aos 7 min, os cadinhos com o carvão produzido foram arrefecidos sobre um tijolo à temperatura ambiente durante 10 a 15 min e depois transferidos para o exsicador. A pesagem das amostras e dos resíduos carbonosos resultantes realizou-se na mesma sala de pesagens, com a mesma balança de precisão 0,1 mg utilizada na determinação da humidade (sub-capítulo 4.2.1.3).

O teor em matéria volátil (Y), expresso em % massa bs, é definido pela razão entre a massa de biomassa que gasificou e a massa de amostra introduzida na mufla, calculado através da Equação 4.9.

$$Y = [(m_{qa} - m_{qr}) / (m_{qa} - m_q)] \times 100 \quad \text{Equação 4.9}$$

Y – teor de matéria volátil da biomassa [% massa bs]

m_{qr} – massa do cadinho com tampa + resíduo carbonoso [g bs]

m_{qa} – massa do cadinho com tampa + biomassa [g bs]

m_q – massa do cadinho de quartzo com tampa [g]

O teor de carbono fixo (C_f), expresso em % massa bs, é determinado pelo balanço mássico dos teores que compõem a análise próxima da biomassa na base seca, obtendo-se assim, por diferença a partir dos teores de cinza e de matéria volátil pela Equação 4.10.

$$C_f = 100 - Z_{550} - Y \quad \text{Equação 4.10}$$

C_f – teor de carbono fixo da biomassa [% massa bs]

4.2.1.6 Teores de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre

A composição elementar CHNOS da biomassa é fundamental para aferir sobre a qualidade do combustível e a previsão do impacto nas emissões atmosféricas de CO_x , NO_x , SO_x , dioxinas e furanos, HAP, entre outras, e nas cinzas produzidas. Os teores elementares estão associados também à fracção maioritária (orgânica) da biomassa, nomeadamente às fibras

vegetais, como a celulose, hemicelulose e lenhina. Quanto maior o teor de carbono, maior o potencial da biomassa para a produção de energia, embora o oxigénio seja útil na estequiometria do processo de combustão [8, 71, 76-79, 85, 86, 91, 97, 98, 106, 113, 120, 131, 132]. A utilidade da análise elementar prende-se, também, com a utilização dos teores de H, N e O no cálculo do PCI a pressão constante (sub-capítulo 4.2.1.8).

À semelhança do pré-tratamento das amostras de biomassa para a determinação dos teores de humidade e cinza, estas foram utilizadas como secas ao ar, moídas e homogeneizadas, com a excepção do tamanho de partículas que foi reduzido para $d < 0,25$ mm. Devido à impossibilidade de realizar estas análises no DAO, por não existir um analisador elementar, algumas amostras recolhidas durante a campanha de amostragem nas termoeléctricas foram seleccionadas para análise no LNEG, tal como já foi apresentado na Tabela 4.17.

A análise elementar da biomassa decorreu nos analisadores elementares “LECO CHN-2000” para o carbono, hidrogénio e azoto, e “LECO SC-144DR” para o enxofre, em que cerca de 1 mg de amostra de biomassa era introduzida numa barquinha para a combustão completa via seca a alta temperatura e, conseqüentemente, a análise nos gases emitidos. Os teores de carbono, hidrogénio e azoto foram determinados segundo a norma CEN/TS 15104 [203], enquanto o enxofre pela norma CEN/TS 15289 [204].

O teor de oxigénio total da biomassa (O_d), expresso em % massa bs, foi determinado via cálculo do balanço mássico da composição elementar total, representado na Equação 4.11.

$$O_d = 100 - Z_{550} - C_d - H_d - N_d - S_d \quad \text{Equação 4.11}$$

O_d – teor de oxigénio total da biomassa [% massa bs]

C_d – teor de carbono total da biomassa [% massa bs]

H_d – teor de hidrogénio total da biomassa [% massa bs]

N_d – teor de azoto total da biomassa [% massa bs]

S_d – teor de enxofre total da biomassa [% massa bs]

4.2.1.7 Teores de finos, inertes e sua distribuição granulométrica

Durante o processo de crivagem, os inertes foram separados em conjunto com os finos, pelo que havia necessidade de eliminar os finos da biomassa da sua mistura com os inertes. Segundo as indústrias, o procedimento usual é a eliminação dos finos por combustão. Assim, todas as amostras de finos+inertes foram queimadas à semelhança do procedimento executado na determinação da cinza, descrito no sub-capítulo 4.2.1.4.

Conforme foi descrito anteriormente no sub-capítulo 4.2.1.4, as amostras de biomassa foram secas ao ar e posteriormente crivadas manualmente com duas redes de malha quadrada de 6 e 2 mm. Na primeira crivagem, o material inerte grosseiro (pedras, cascalho, etc) é separado da restante biomassa que é novamente crivada para separação dos finos da biomassa dos inertes finos, designados também por terra fina. Os inertes grosseiros retidos no peneiro de 2 mm foram igualmente recolhidos. Tanto os inertes, grosseiros e finos, como os finos da biomassa foram misturados para determinação da humidade antes da queima, tal como foi apresentado no sub-capítulo 4.2.1.3.

Apesar das normas europeias relativas à distribuição de tamanhos das partículas de biomassa [205, 206] assumirem como diâmetro de corte 3,15 mm, para distinguir o material grosseiro do fino presente na amostra de biomassa, os finos da biomassa neste estudo foram determinados abaixo de 2 mm. Recorda-se que este era o diâmetro de corte para a caracterização do solo, da chamada terra fina, pelo que o objectivo consistia em reter a maior quantidade possível de biomassa separada dos inertes finos. A Figura 4.17 ilustra as várias etapas no processamento das amostras de finos+inertes até à sua combustão completa na mufla.



Legenda: **1** – finos + inertes recolhidos da BE_I após crivagem a 6 mm; **2** – crivagem da BE_I a 2 mm; **3** – finos+inertes recolhidos da BE_I no final da crivagem a 2 mm; **4** – exemplar de lama e pedras recolhidas durante a crivagem da BI_III; **5** – finos+inertes da BI_III, BE_II e BE_I (da esquerda para a direita); **6** – finos+inertes após combustão a 550 °C da BE_I, BI_III e BI_IV (de cima para baixo).

Figura 4.17 – Amostras de finos+inertes antes e depois da combustão a 550 °C.

Após a secagem a 105 °C dos finos+inertes (sub-capítulo 4.2.1.3), as amostras foram queimadas em cápsulas de porcelana de fundo redondo com 150 mL de capacidade, 100 mm de diâmetro e 50 mm de altura, numa mufla a 550 °C pelo mesmo procedimento e norma [201] adoptados na determinação do teor de cinza, descrito no sub-capítulo 4.2.1.4. A única adaptação efectuada ao protocolo experimental residiu no tempo de residência das amostras na mufla após atingir os 550 °C, passando de 3 para um total de 12 horas, com o objectivo de garantir a completa combustão dos finos da biomassa presentes no grande volume de amostra contido na cápsula.

As pesagens dos inertes decorreram numa balança “Sartorius BP3100S” de capacidade máxima 3100 g e precisão de 0,01 g. A massa total de inertes (m_{inertes}), em g bs, que se obtém no final da combustão dos finos+inertes inclui a fracção de cinza proveniente dos finos da biomassa. Por conseguinte, no cálculo através da Equação 4.14 obtém-se a massa de cinzas associada à massa de finos que se volatilizaram durante a combustão, correspondente à diferença entre a massa inicial de amostra finos+inertes (m_{fi}) e a massa final após a queima (m_{ci}). Como a percentagem de finos da biomassa é muito maior que a percentagem de matéria orgânica do solo, estabeleceu-se por aproximação que a massa total volatilizada corresponde maioritariamente aos finos orgânicos da biomassa. Acrescenta-se ainda que, como os finos da biomassa são compostos pela mistura de partículas de madeira e de casca provenientes do destroçamento e trituração nas centrais, considerou-se que o teor de cinza dos finos equivale ao teor de cinza da amostra de biomassa determinado segundo o procedimento apresentado no sub-capítulo 4.2.1.4.

O teor de finos da biomassa corresponde à soma da matéria orgânica que se volatilizou e as respectivas cinzas dos finos resultantes da combustão, expresso em percentagem da biomassa tal e qual (F_{btq}) e da biomassa seca a 105 °C (F_{bs}) pelo cálculo através das Equações 4.12 e 4.13, respectivamente.

$$F_{\text{btq}} = [((m_{\text{fi}} - m_{\text{ci}}) + (m_{\text{fi}} - m_{\text{ci}}) \times Z_{550}/100) \times 10^{-3} / m_{\text{bio}}] \times 100 \quad \text{Equação 4.12}$$

F_{btq} – teor de finos da biomassa tal e qual [% massa btq]

m_{ci} – massa cinza+inertes [g bs]

m_{fi} – massa de finos+inertes [g bs]

$$F_{\text{bs}} = F_{\text{btq}} / (1 - W/100) \quad \text{Equação 4.13}$$

F_{bs} – teor de finos da biomassa seca [% massa bs]

$$m_{\text{inertes}} = m_{\text{ci}} - [(m_{\text{fi}} - m_{\text{ci}}) \times Z_{550}/100] \quad \text{Equação 4.14}$$

m_{inertes} – massa de inertes [g bs]

m_{ci} – massa cinza+inertes [g bs]

m_{fi} – massa de finos+inertes [g bs]

A partir da massa de inertes (m_{inertes}) é possível calcular os teor de inertes nas bases de biomassa tal e qual (In_{btq}), base seca ao ar (In_{bsar}), base seca (In_{bs}) e na base seca sem cinzas e sem inertes (In_{bssci}) através das Equações 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente.

$$\text{In}_{\text{btq}} = [(m_{\text{inertes}} \times 10^{-3}) / m_{\text{bio}}] \times 100 \quad \text{Equação 4.15}$$

In_{btq} – teor de inertes na biomassa tal e qual [% massa btq]

$$\text{In}_{\text{bsar}} = [(m_{\text{inertes}} \times 10^{-3}) / m_{\text{ar}}] \times 100 \quad \text{Equação 4.16}$$

In_{bsar} – teor de inertes na biomassa seca ao ar [% massa bsar]

$$\text{In}_{\text{bs}} = [(m_{\text{inertes}} \times 10^{-3}) / (m_{\text{bio}} \times (1 - W/100))] \times 100 \quad \text{Equação 4.17}$$

In_{bs} – teor de inertes na biomassa seca [% massa bs]

$$\text{In}_{\text{bssci}} = \text{In}_{\text{bs}} / (1 - Z_{550}/100 - \text{In}_{\text{bs}}/100) \quad \text{Equação 4.18}$$

In_{bssci} – teor de inertes na biomassa seca sem cinzas e sem inertes [% massa bssci]

A análise granulométrica dos inertes realizou-se nas mesmas condições e equipamentos descritos no procedimento documentado no sub-capítulo 4.2.2.6 permitindo, deste modo, comparar a distribuição de tamanhos das partículas de inertes com as do solo de Vilamar e as cinzas. As réplicas para cada amostra de inertes (mensal) tiveram que ser misturadas, considerando que a quantidade obtida por réplica não respeitava o requisito de massa mínima para a realização dos ensaios.

4.2.1.8 Poderes caloríficos superior e inferior

A determinação do poder calorífico neste trabalho tem como objectivo avaliar a variabilidade do potencial energético das biomassas recolhidas nas centrais termoeléctricas ao longo de um ano, e o estudo do efeito da humidade e dos inertes no poder calorífico inferior do combustível.

O poder calorífico define-se como a quantidade de energia (calor) fornecida ao exterior para a produção de energia térmica e/ou eléctrica, por unidade de massa ou volume de biomassa que sofreu combustão completa num calorímetro em condições de pressão ou

volume constantes. A biomassa como apresenta hidrogénio na sua composição e humidade, ocorrerá a formação de água como produto líquido ou gasoso. É esta quantidade de água formada e o seu estado físico que irá diferenciar os parâmetros: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). Enquanto no PCS a água formada condensa-se, contabilizando a entalpia de condensação da água, no PCI a água permanece na fase de vapor, podendo ser determinado subtraindo ao valor do PCS a energia gasta na vaporização da água [8, 79, 85-92, 112].

O PCS foi determinado neste trabalho através de uma bomba calorimétrica seca “CAL2K-ECO”, revestida internamente em alumínio e corpo cilíndrico em aço inoxidável, onde as amostras de biomassa sofreram combustão completa numa atmosfera rica em oxigénio puro a alta pressão. Opera adiabaticamente sem trocas de calor com o ambiente, cuja variação de temperatura no interior da bomba é medida por sensores, sendo esta proporcional ao PCS. O procedimento experimental utilizado nos ensaios calorimétricos basearam-se nas orientações do manual do fabricante [207], no protocolo experimental desenvolvido especificamente no DAO para esta bomba calorimétrica [112] e na norma CEN/TS 14918 [208].

O princípio geral dos ensaios calorimétricos relaciona-se com a obtenção do PCS a partir da combustão de amostras de biomassa secas ao ar, moídas e homogeneizadas para $d < 1$ mm, numa atmosfera de oxigénio puro em excesso e à pressão de 20 bar. Os ensaios decorrem na referida bomba calorimétrica a volume constante, com a água como produto de combustão na fase líquida. De acordo com a norma [208], a massa de amostra a utilizar nos ensaios deve ser cerca de 1 g bsar na forma de *pellet*, devido à baixa densidade da amostra. Contudo, o manual [207] refere que as amostras de biomassa podem ser utilizadas na forma moída sem pressagem, uma vez que o enchimento da bomba com o oxigénio e a ignição da amostra não causam dispersão de amostra para fora do cadinho. Outra das recomendações reside, também, no uso das amostras na base seca ao ar devido à maior estabilização desta durante e após a inflamação, ao contrário do que acontece com as amostras secas, onde a combustão é violenta, provocando perdas de amostra para fora do cadinho e, portanto, sem contacto com a voltagem do eléctrodo, podendo causar problemas graves na cabeça da bomba que alberga o sistema de eléctrodos e os *o-rings*.

A primeira etapa consistiu na calcinação dos cadinhos metálicos de capacidade 15 mL na mufla a 800 °C durante 10 min, removendo qualquer detrito orgânico. Após o arrefecimento destes, procedeu-se à sua limpeza com uma escova de arame. A bomba foi também cuidadosamente limpa com recurso a uma solução de carbonato de cálcio de 100 g/L e, posteriormente, seca à temperatura ambiente.

A segunda etapa envolveu a calibração da bomba com uma *pellet* de ácido benzóico de cerca 0,5 g bs. As pesagens das pastilhas de ácido benzóico e das amostras de biomassa foram

realizadas numa balança “OHAUS Pioneer”, de sensibilidade 1 mg e capacidade máxima de 410 g. Após a colocação da *pellet* no cadinho, prendeu-se com um nó o fio de algodão ao arame que une os eléctrodos, enrolando-o à volta deste até entrar em contacto com a *pellet*, com a ajuda de uma pinça plástica. Por fim, o suporte do cadinho com o eléctrodo e tampa foram introduzidos no interior da bomba, enroscando a tampa sem deixar qualquer folga.

O próximo passo definiu-se com o carregamento da bomba “CAL2K-4”, com capacidade para 220 mL de volume de oxigénio, no posto de abastecimento de oxigénio puro “CAL2K-3”. Este posto possui dois manómetros, em que um mede a pressão na garrafa de oxigénio comprimido e o outro a pressão no interior da bomba durante o carregamento. Na calibração aplicou-se uma pressão gradual até atingir os 30 bar.

Por último, a etapa que se seguiu correspondeu à introdução da bomba com amostra e oxigénio a alta pressão no calorímetro. Antes do início do ensaio, alguns dados foram introduzidos, como o número de identificação do ensaio, a massa de amostra, data, unidades do PCS (em MJ/kg), o valor do PCS para a amostra (26,454 MJ/kg) e a voltagem a aplicar que foi de 26 Volts, conforme as recomendações do manual [112]. Com o fecho da tampa do calorímetro, o ensaio inicia-se automaticamente. Caso a temperatura da bomba não se encontre dentro dos limites em torno da temperatura ambiente, esta tem de ser retirada do calorímetro e deixada a arrefecer à temperatura ambiente por mais tempo antes de se iniciar um novo ensaio.

O ensaio calorimétrico inicia-se com uma primeira fase designada “initial” durante 10 min, antes da ignição, depois ocorre a fase de “ignition” durante escassos segundos, dando depois origem à fase “main” que dura 10 min após a combustão da amostra. Terminada a fase “main”, a bomba é removida do calorímetro, despressurizada e arrefecida à temperatura ambiente durante 30 min. Todo o ensaio é acompanhado e monitorizado através dos *outputs* do gráfico de temperatura no computador. A informação e os resultados associados aos ensaios estão armazenados num microprocessador localizado na base da bomba, que é acessível através do *software* do próprio calorímetro instalado no computador.

De acordo com o manual do fabricante [207], as *pellets* de ácido benzóico são secas, não tendo capacidade para absorver humidade do ar para humidades relativas inferiores a 90%. Desta forma, o aumento de temperatura é corrigido automaticamente, a partir do registo de temperatura antes, durante e após a combustão da pastilha de ácido benzóico, para todos os ensaios de calibração doravante.

Relativamente aos ensaios com as amostras de biomassa, o procedimento é semelhante ao praticado durante a calibração, mas com algumas diferenças, nomeadamente na massa de amostra e na pressão a aplicar. Com base no trabalho desenvolvido anteriormente [112] para amostras de natureza especificamente vegetal, a massa de amostra de biomassa para cada ensaio é de cerca 400 mg e a pressão de oxigénio na bomba a usar é de 20 bar.

A bomba calorimétrica fornece um valor de PCS a volume constante e na base seca ao ar, tendo como produtos de combustão o oxigénio gasoso, azoto, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, água líquida (formada a partir da humidade e hidrogénio da amostra) saturada com o dióxido de carbono, e a cinza. O efeito do cloro é negligenciável devido ao seu baixo teor presente na biomassa, mas a formação de ácidos aquosos, nítrico e sulfúrico, é contabilizada na correcção automática do PCS pela bomba. Em termos de dimensionamento e controlo das condições operatórias das unidades termoeléctricas a biomassa, o PCI utilizado refere-se sempre a pressão constante [112, 137, 138, 207, 208]. Assim, o PCI_p calculado para pressão constante derivou do $PCS_{v,bs}$ (Equação 4.19) a volume constante, tendo sido convertido nas diferentes bases mássicas através das Equações 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, expressas em unidades de MJ/kg bs, MJ/kg btq, MJ/kg bssc e MJ/kg bssci respectivamente, de acordo com as fórmulas apresentadas na norma [208] e tendo em conta a entalpia de vaporização a pressão constante da água à temperatura de referência de 25 °C, sendo o valor de 44,01 J/g, correspondente a 218,3 J/g para 1% de hidrogénio na amostra e 24,43 J/g para 1% de humidade na biomassa.

Os teores de O, N e H, associados à constituição da água e aos condensados de azoto formados durante a combustão, provêm da análise elementar documentada no sub-capítulo 4.2.1.6.

$$PCS_{v,bs} = PCS_{v,bsar} / (1 - W_{105}/100) \quad \text{Equação 4.19}$$

$PCS_{v,bs}$ – poder calorífico superior, a volume constante, da biomassa seca [MJ/kg bs]

$PCS_{v,bsar}$ – poder calorífico superior, a volume constante, da biomassa seca ao ar [MJ/kg bsar]

$$PCI_{p,bs} = PCS_{v,bs} - [212,2 \times H_d - 0,8 \times (O_d + N_d)] \times 10^{-3} \quad \text{Equação 4.20}$$

$PCI_{p,bs}$ – poder calorífico inferior, a pressão constante, da biomassa seca [MJ/kg bs]

$$PCI_{p,btq} = PCI_{p,bs} \times (1 - W/100) - (24,43 \times W) \times 10^{-3} \quad \text{Equação 4.21}$$

$PCI_{p,btq}$ – poder calorífico inferior, a pressão constante, da biomassa tal e qual [MJ/kg btq]

$$PCI_{p,bssc} = PCI_{p,bs} / (1 - Z_{550}/100) \quad \text{Equação 4.22}$$

$PCI_{p,bssc}$ – poder calorífico inferior, a pressão constante, da biomassa seca sem cinza [MJ/kg bssc]

$$PCI_{p,bssci} = PCI_{p,bs} / (1 - Z_{550}/100 - I_{n_{bs}}/100) \quad \text{Equação 4.23}$$

$PCI_{p,bssci}$ – poder calorífico inferior, a pressão constante, da biomassa seca sem cinza e sem inertes [MJ/kg bssci]

4.2.2 Análise físico-química das amostras de cinza

As amostras de cinzas de fundo e volantes provenientes da campanha de amostragem, que decorreu em 2011 para as cinco centrais termoeléctricas, foram armazenadas e preparadas no DAO para submissão a uma série de análises físico-químicas. Um conjunto de parâmetros foram seleccionados para o estudo da variabilidade das características das cinzas ao longo de um ano, bem como a verificação do cumprimento dos limites máximos de metais pesados da legislação nacional e internacional para aplicação no solo. Conforme o sub-capítulo 4.1.1.3 e de acordo com a nomenclatura utilizada na Tabela 4.6, cada amostra de cinza recolhida periodicamente foi subdividida em três réplicas que são dependentes da mesma amostra mensal. Na Tabela 4.18 encontram-se discriminados os parâmetros determinados, o número de amostras e réplicas analisadas, e o diâmetro de corte aplicado às amostras.

Em todos os parâmetros físico-químicos houve redução do tamanho das amostras de cinza, com a excepção da análise granulométrica em massa que é realizada nas amostras com tamanho tal e qual. Na determinação da composição química maioritária e minoritária, LOI (*loss on ignition*) e composição mineralógica, as amostras tiveram de ser previamente moídas. Previamente, estas cinzas de fundo e volantes foram crivadas para $d < 2$ mm, exceptuando a cinza de fundo da central V em que se aplicou $d < 4,75$ mm pelos motivos apresentados no sub-capítulo 4.2.3 na secção i.

Os parâmetros avaliados foram aplicados para todas as amostras recolhidas durante um ano de campanha e de acordo com a frequência de amostragem para cada termoeléctrica, exceptuando nas análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) em que se realizou apenas para as cinzas volantes, $d < 2$ mm, das cinco centrais e para as cinzas de fundo recolhidas ao longo do ano para as centrais I e III (excluindo as CF_II, CF_IV e CF_V). Na determinação do teor de inqueimados a 550 °C incluiu-se, também, as amostras de cinza volante da central V com diâmetro igual ou superior a 2 mm, correspondente à fracção inqueimada de matriz orgânica resultante da combustão incompleta na grelha.

A distribuição granulométrica em volume foi determinada por via húmida para as cinzas volantes de todas as centrais, descartando as cinzas de fundo que possuíam fracções mais grosseiras. Na determinação do poder neutralizante ácido e das massas volúmicas a granel e verdadeira, as amostras eram compostas por porções equivalentes das cinzas amostradas ao longo do ano para cada termoeléctrica (procedimento de mistura descrito no sub-capítulo 4.1.2.5).

Amostras compostas de cinza de fundo da central V, CF_V, foram também preparadas para o diâmetro de corte de 2 mm para análises em elementos maioritários e minoritários, massa volúmica a granel e verdadeira e poder neutralizante, para comparação com a mesma

cinza de diâmetro inferior a 4,75 mm. A massa volúmica a granel também foi medida para amostras de cinza de fundo, com partículas de tamanho tal e qual provenientes da análise granulométrica em massa.

Tabela 4.18 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de cinza recolhidas nas 5 centrais termoeléctricas ao longo de um ano.

Pârametro	N.º amostras recolhidas num ano	N.º réplicas por amostra	Diâmetro de corte [mm]
Teor de humidade		3	< 2 < 4,75 (CF_V)
Teor de inqueimados	12 - CF_I, CV_I, CF_III, CV_III	3	< 2 < 4,75 (CF_V) ≥ 2 (CV_V)
pH (H₂O)	4 - CF_II, CV_II, CF_IV, CV_IV	3	
Condutividade	6 - CF_V, CV_V	3	
Composição elementar maioritária e minoritária, LOI	1 – areia	1	< 2 < 4,75 (CF_V)
Composição mineralógica		1	
Análise termogravimétrica ATG-ATD	12 - CF_I, CV_I, CF_III, CV_III 4 - CV_II, CV_IV 6 - CV_V	1	< 2
Distribuição granulométrica em massa	12 - CF_I, CV_I, CF_III, CV_III 4 - CF_II, CV_II, CF_IV, CV_IV 6 - CF_V, CV_V 1 – areia	1	Tal e qual
Distribuição granulométrica em volume	12 - CV_I, CV_III 4 - CV_II, CV_IV 6 - CV_V	1	< 2
Massa volúmica a granel e verdadeira	1 - CF_I, CV_I, CF_II, CV_II, CF_III, CV_III, CF_IV, CV_IV, CF_V, CV_V	3	Tal e qual (CF) < 2
Poder neutralizante	1 – areia	3	< 4,75 (CF_V)

Os sub-capítulos seguintes descrevem os procedimentos executados para a determinação das várias variáveis apresentadas na Tabela 4.18, bem como as respectivas equações para o seu cálculo. A maioria dos procedimentos foram adaptados a partir dos protocolos experimentais dos próprios manuais dos equipamentos ou por adaptação a partir de normas CEN/TS aplicadas para a biomassa e/ou solos, uma vez que não existem procedimentos normalizados especificamente para as cinzas.

4.2.2.1 Preparação das amostras de cinza

A preparação das amostras de cinza envolveu a redução de tamanho destas em sub-amostras com diâmetro de partículas ajustado aos objectivos e aos requerimentos de alguns equipamentos, tal como já foi discutido no sub-capítulo anterior. O princípio baseia-se em não alterar as propriedades das amostras e evitar perdas de partículas finas durante os diferentes estágios de redução de tamanho e na operação/manuseamento destas, mantendo-se a representatividade da amostra original. O procedimento normalizado utilizado para este fim, de redução de massa das amostras por divisão (quarteamento) e redução de tamanho das partículas, baseou-se na adaptação da norma CEN/TS 14780 para a biomassa [197].

A partir de 5 kg de amostra de cinza armazenada realizou-se o quarteamento até obter uma massa, homogénea e representativa, suficiente para os diversos ensaios experimentais. Apesar das amostras de cinza terem sido amostradas a quente, com a excepção para a cinza de fundo da central V, estas absorveram pequenas percentagens de humidade durante o seu armazenamento em sacos de plástico fechados em vácuo num local seco, escuro e à temperatura ambiente. Por este motivo, todas as amostras foram previamente secas a 105 ± 5 °C para todos os ensaios analíticos discriminados na Tabela 4.18, de acordo com o procedimento descrito no sub-capítulo seguinte para a determinação do teor de humidade.

A aplicação dos diâmetros de corte, discriminados na Tabela 4.18 para cada parâmetro, foi processado por crivagem manual com equipamento e método descrito no sub-capítulo 4.2.1.2. As razões para a selecção dos respectivos diâmetros de corte para as cinzas de fundo e volantes encontram-se enumeradas no sub-capítulo 4.1.2.5. Durante este processo de pré-tratamento houve a preocupação em desfazer os torrões aglomerados de cinzas, através do uso de um pilão cerâmico. Materiais metálicos, e outros considerados estranhos à natureza das cinzas, foram devidamente removidos das amostras.

4.2.2.2 pH, condutividade e teor de humidade

O pH e a condutividade são parâmetros que permitem avaliar o grau de alcalinidade e o teor de sais dissolvidos numa suspensão cinza/água na proporção 1:5 (massa/volume). O extracto aquoso foi analisado para ambos os parâmetros, de acordo com o procedimento

normalizado utilizado para o solo, em que a quantidade de amostra de cinza utilizada nos ensaios foi de 20 g bs para cada 100 mL de água bidestilada. No sub-capítulo 4.2.7.2 encontra-se resumido o procedimento adoptado. Estas variáveis surgem, também, com o objectivo de caracterizar e avaliar a variabilidade da alcalinidade das cinzas ao longo de um ano, aferindo ao mesmo tempo as diferenças entre os vários tipos de cinza.

O teor de humidade, determinado por secagem de cerca de 40 g btq de amostra a 105 ± 5 °C em períodos de 2 horas, é outro parâmetro que tem especial interesse em determinar nas cinzas, por causa da sua influência nos fenómenos de estabilização da cinza associados à carbonatação. Conforme foi descrito no sub-capítulo 4.2.3, a determinação do teor de humidade retida nas cinzas é um dos objectivos na caracterização das amostras estabilizadas ao fim de 2 anos. Acrescenta-se ainda a necessidade de medir esta variável nas cinzas de fundo da central V, para diâmetros inferiores a 2 e 4,75 mm, devido ao arrefecimento em banho-de-água que estas sofreram ao serem descarregadas da grelha. Por questões de monitorização e de garantia de que as amostras não foram drasticamente alteradas durante o armazenamento para posteriores análises, a humidade foi também medida para todas as cinzas amostradas. O procedimento normalizado utilizado na determinação deste parâmetro foi estabelecido pela norma *standard* aplicada aos solos [209], o qual está documentado no sub-capítulo 4.2.7.1.

4.2.2.3 LOI e composição elementar maioritária e minoritária

A composição química elementar das cinzas é outro indicador com importância na caracterização da variabilidade da composição em elementos maiores e menores ao longo do tempo de amostragem, respondendo igualmente ao objectivo de verificação do cumprimento da legislação nacional e internacional em matéria de reciclagem de cinzas no solo.

Usando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), as cinzas foram analisadas em 54 elementos químicos que possuem número atómico superior a 9. Esta técnica baseia-se no efeito da absorção fotoeléctrica, através da correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes nas cinzas. A concentração é expressa em % massa bs na forma de óxidos para os maioritários em Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO e Fe₂O₃, e em mg/kg bs para os minoritários (metais pesados) na forma elementar de Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Hf, Ta, W, Tl e Pb [210]. Os elementos minoritários apresentados nos resultados dos Capítulos 6 e 7 correspondem aos que têm especial interesse neste trabalho, enquanto nutrientes para as plantas (Mn, Mo, Cu, Zn, Ni e Co) [70, 78, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 143-148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174] ou por critérios de valor limite legal de concentração a aplicar nos solos (Ni, Cu, Zn, Cd, Cr e Pb)

[154]. O procedimento executado nos ensaios experimentais de espectrometria baseou-se nas recomendações e protocolo do manual do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro [210].

As amostras de cinza foram previamente secas a 105 ± 5 °C durante 6 horas (procedimento semelhante ao executado para a determinação do teor de humidade, resumido no sub-capítulo 4.2.7.1) e moídas num moinho de ágata “Retsch” a 700 rpm, em que o tempo de moagem foi de 1 min para as cinzas volantes e de 3 min para as cinzas de fundo e areia do leito. De seguida, cerca de 10 g bs de amostra de cinza moída e homogeneizada foi misturada com um agente aglutinante – álcool polivinílico – para ser introduzido num molde standardizado sob uma prensa manual à pressão de 15 ton durante 30 segundos, cuja pastilha possuía 10,8 cm² de área e 37 mm de diâmetro, sendo posteriormente seca a 110 ± 1 °C durante 12 horas para remoção do agente ligante, de acordo com o manual [210]. Por fim, as pastilhas de cinza foram analisadas numa tecnologia de FRX “Panalytical Axios spectrometer”.

Nos casos em que a concentração do elemento químico era inferior ao limite inferior de detecção, o valor a apresentar nos gráficos de resultados correspondeu a esse mesmo limite. Estes limites variam na gama de 0,78 a 5 mg/kg para os elementos vestigiais ou minoritários Zn, Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Mo, bem como para o As, Br e Co.

Na calibração dos elementos químicos no espectrómetro utilizaram-se padrões referenciados pela “ANRT/CRPG”. Através da Equação 4.24, e da Tabela 4.19 com os factores de conversão mássica, converteu-se a concentração mássica dos maioritários ($X_{\text{óxido}}$), expressa em % massa bs na forma de óxidos, em % massa bs na forma elementar (X_i).

$$X_i = X_{\text{óxido}} \times N_i \times M_i / M_{\text{óxido}} \quad \text{Equação 4.24}$$

X_i – concentração do elemento i na cinza seca [% massa bs]

N_i – número do elemento i na forma de óxido [-]

M_i – massa molar do elemento i [g/mol]

$M_{\text{óxido}}$ – massa molar do óxido do elemento i [g/mol]

Tabela 4.19 – Factores de conversão mássica entre a concentração dos elementos químicos na forma de óxido e elementar.

Elemento	N _i [-]	M _i [g/mol]	M _{óxido} [g/mol]	M _i /M _{óxido}
Si	1	28,09	60,09	0,47
Al	2	26,98	101,96	0,26
Ca	1	40,08	56,08	0,71
K	2	39,10	94,20	0,42
Fe	2	55,85	159,70	0,35
Mg	1	24,31	40,31	0,60
Na	2	22,99	61,98	0,37
P	2	30,97	141,94	0,22
Ti	1	47,87	79,87	0,60
Mn	1	54,94	70,94	0,77
S	1	32,07	80,07	0,40
C	1	12,01	44,01	0,27
O		16,00		

O balanço mássico dos elementos nas cinzas determinado por FRX é fechado (somatório de 100%) quando se determina o LOI, perda ao rubro, através da calcinação de 1,5 g bs de amostra moída, num moinho de ágata, a 1100 °C durante 3 horas numa mufla “Carbolite Furnace”, de acordo com o procedimento do manual do departamento [210]. A fórmula de cálculo utilizada para o LOI é coincidente com a Equação 4.9, do sub-capítulo 4.2.1.5, utilizada para a determinação dos voláteis da biomassa.

4.2.2.4 Teor de inqueimados a 550 °C

Os inqueimados correspondem à fracção orgânica presente nas cinzas, que resultam da combustão incompleta da biomassa nas fornalhas, estão associados ao grau de ineficiência do processo de conversão termoquímica. Assim, o teor de inqueimados permite estimar a quantidade de matéria orgânica inqueimada através do método que se baseia na calcinação (oxidação por via seca) da amostra de cinza até 550 °C, para evitar a decomposição de carbonatos e volatilização de outros elementos [87, 127].

As análises efectuaram-se nas amostras de cinza pré-tratadas para diâmetros de corte de 2 mm, tal como descrito no sub-capítulo 4.2.2.1. O procedimento experimental de referência utilizado na determinação do teor de inqueimados foi adaptado a partir da norma CEN/TS 14775 [201] aplicada à biomassa, tal como documentado no sub-capítulo 4.2.1.4. As

modificações introduzidas ao procedimento cingiram-se no aumento da quantidade de amostra utilizada e na redução do seu tempo de residência durante e após a combustão. Atendendo à baixa densidade das cinzas volantes, que ocupam maior área no cadinho do que as de fundo, a massa de amostra utilizada foi de 2 g bs para as volantes e de 4 g bs para as de fundo. O tempo de residência passou para 1 hora em vez das tradicionais 3 horas após a taxa de aquecimento de 50 °C/10 min atingir os 550 °C, o que perfaz um total de 5 horas de ensaio. O tempo de arrefecimento à temperatura ambiente passou para 5 min antes da pesagem. Estas reduções de tempo têm como intuito minimizar o efeito do ganho de massa resultante da oxidação do ferro e da rápida absorção de humidade do ar durante o arrefecimento, respectivamente, que podem mascarar o baixo teor de inqueimados das cinzas por defeito.

Amostras de cinza volante da central V, CV_V, com diâmetro de corte igual ou superior a 2 mm foram também incluídas na análise para este parâmetro, cuja matriz é essencialmente orgânica resultante da combustão incompleta na grelha.

O cálculo do teor de inqueimados resulta da Equação 4.9, aplicada para a determinação do teor de matéria volátil da biomassa apresentado no sub-capítulo 4.2.1.5. Considerando que a combustão foi completa numa atmosfera rica em oxigénio, por aproximação assume-se que a fracção orgânica das cinzas volatilizou-se totalmente na forma de CO₂ e vapor de água.

4.2.2.5 Composição mineralógica e análise termogravimétrica

O estudo da composição mineralógica surge neste trabalho com o objectivo de identificar as fases cristalinas nas cinzas, dando um contributo importante para a compreensão dos fenómenos de reduzida solubilização de alguns elementos e consequente reduzida biodisponibilidade para os solos e plantas.

As amostras de cinzas moídas no moinho de anéis de ágata, provenientes do procedimento executado na preparação de amostras para FRX descrito no sub-capítulo 4.2.2.3, foram igualmente utilizadas para as análises mineralógicas através da técnica de difracção de raios X (DRX). Cerca de 1 g de amostras de cinza seca a 105 °C, moída e homogeneizada, foram introduzidas num difractómetro de raios X "RIGAKU-151 Geigerflex" de 40 kV/30 mA. Os resultados emitidos pelo difractómetro foram expressos em gráficos espectrais de intensidade, com a identificação dos picos para as respectivas fases cristalinas, acompanhados por uma tabela contendo os teores semi-quantitativos ponderados para os minerais identificados.

Atendendo às limitações referidas no sub-capítulo 4.2.2.4, relativamente às interferências na determinação do teor de matéria orgânica volátil a alta temperatura, procedeu-se à análise termogravimétrica ATG-ATD das cinzas, em especial das volantes que apresentavam um teor de inqueimados superior às de fundo.

As amostras utilizadas para ATG-ATD não foram moídas, usando cerca de 20 a 40 mg de cinza previamente seca a 105 °C, homogeneizada e representativa para $d < 2$ mm, de acordo com o pré-tratamento descrito no sub-capítulo 4.2.2.1. As análises térmicas decorreram desde os 50 °C até à temperatura de 1200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando uma tecnologia “thermo-balance Labsys-Setaram TG-DSC12” em atmosfera de ar.

A calibração, operação e o protocolo experimental executados para as análises de DRX e de ATG-ATD foram da responsabilidade do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

4.2.2.6 Análise granulométrica em massa e volume

A distribuição granulométrica das cinzas é essencial para compreender a influência dos inertes, que estavam misturados e/ou fixos à biomassa, nas características das cinzas amostradas ao longo do tempo e na conseqüente necessidade de gestão ambiental destas. Acrescenta-se ainda o facto de que, a composição de tamanhos das partículas de cinza é uma característica física importante na previsão do efeito que poderá ter na alteração da textura e na possível diminuição na porosidade do solo, aquando da sua reciclagem no solo.

A análise granulométrica quantifica ponderalmente o tamanho das partículas de cinza, finos da biomassa, inertes e solo, agrupando-as em classes de tamanhos, com o objectivo de definir a textura do solo e a distribuição granulométrica das cinzas. As classes de tamanho seleccionadas para o estudo da composição granulométrica das cinzas conciliou as normas europeias estabelecidas para a biomassa CEN/TS 15149-1 [205] e 15149-2 [206], a norma portuguesa e europeia para agregados tipicamente utilizada para cinzas NP EN 933-1 [211], o método de análise mecânica pedológica pela Escala de Atterberg* em solos, tipicamente utilizada em Portugal e recomendada pela Sociedade Internacional de Ciências do Solo [212], e a norma portuguesa referente às propriedades dos fertilizantes e materiais de calagem para aplicação no solo [190]. Deste modo, seleccionaram-se os seguintes peneiros de diâmetro de malha que incluísse o diâmetro de corte de 2,80 mm, compensando a falta do crivo de 3,15 mm que distingue os finos da biomassa [205, 206], os diâmetros de 0,250 e 2 mm para distinção da areia grossa do restante material fino do solo e inertes (areia fina, limo e argilas) e os tamanhos de 4,75 e 6 mm que se aproximam aos diâmetros de corte para pedras e cascalho [212], o diâmetro de 0,710 e 2 mm exigidos aos correctivos para solo [190] e os restantes diâmetros de 0,053, 0,090, 0,125, 0,180, 0,250, 0,355, 0,500 e 1,40 mm para garantir uma distribuição com maior número de classes e precisão.

* **Escala de Atterberg** (em mm) [212]: areia grossa [2 – 0,2[, areia fina [0,2 – 0,02[, limo [0,02 – 0,002[e argilas ($\leq 0,002$), e partículas grosseiras como pedras [20 – 100[, cascalho [5 – 20[e saibro]2 – 5].

O método aplicado para estes ensaios baseou-se no princípio de peneiração, ou crivagem, através da separação mecânica a seco das amostras de cinza, inertes e solo para as diversas classes granulométricas decrescentes. Para o efeito utilizaram-se crivos circulares “ASTM-Retsch” de malha quadrada dispostos na forma de coluna por ordem decrescente de dimensão do poro, com os respectivos fundo e tampa. A agitação da coluna decorreu num agitador de vibração, horizontal e vertical, de molas “Retsch” durante 15 min. De acordo com os procedimentos normalizados [205, 206, 211], as amostras foram previamente secas, respeitando o requisito de humidade que deve ser inferior a 20% btq, sendo a quantidade crivada de cerca de 5 kg bs, cumprindo o mínimo estabelecido de 1 kg. Os peneiros suportaram pesos de amostra inferiores a 100 g, havendo a preocupação de verificar a necessidade de desfazer os agregados (torrões) com o auxílio de um pilão. As pesagens de amostra retidas para cada um dos crivos decorreu numa balança analítica “Sartorius BP 3100S”, com precisão de 0,01 g.

As distribuições granulométricas foram representadas a partir do cálculo da função acumulativa inferior dos pesos medidos para cada classe granulométrica da Tabela 4.20, através da aplicação da Equação 4.25, expressa em % massa bs.

$$f_i = (m_i / m_{am}) \times 100 + f_{i-1} \quad \text{Equação 4.25}$$

f_i – massa acumulada até à classe granulométrica i , $i = 0, 1, \dots, 13$ [% massa bs]

m_i – massa de amostra retida na classe granulométrica i [g bs]

m_{am} – massa de amostra total [g bs]

f_{i-1} – massa acumulada até à classe granulométrica $i-1$, $i = 1, \dots, 13$ [% massa bs]

Tabela 4.20 – Classes granulométricas aplicadas para as amostras de inertes, cinzas e solo.

classe [mm]	iteração	classe [mm]	iteração
≤ 0,053	0]0,500 – 0,710]	7
]0,053 – 0,090]	1]0,710 – 1,400]	8
]0,090 – 0,125]	2]1,400 – 2,000]	9
]0,125 – 0,180]	3]2,000 – 2,800]	10
]0,180 – 0,250]	4]2,800 – 4,750]	11
]0,250 – 0,355]	5]4,750 – 6,000]	12
]0,355 – 0,500]	6		

A análise granulométrica em volume para as amostras de cinzas volantes, cerca de 2 g bs homogêneas e crivadas abaixo de 2 mm (pré-tratamento descrito no sub-capítulo 4.2.2.1), decorreu num analisador laser “Coulter LS230 Particle Size Analyser”, cuja gama de leitura para partículas finas ocorreu no intervalo de 0,040 a 2000 μm , utilizando para o efeito uma coluna em que o fluido é a água. A calibração, operação e o protocolo experimental executados para as análises de Coulter foram da responsabilidade do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

4.2.2.7 Massa volúmica a granel e verdadeira

A massa volúmica das partículas de cinza é uma variável que assume importância ao nível da logística e processamento do resíduo, especialmente a densidade a granel, e no efeito que a cinza poderá acarretar na compactação, estrutura e textura do perfil do solo e na biodisponibilidade de nutrientes no solo, sendo determinantes as variáveis densidade verdadeira e porosidade neste contexto [85, 113, 131-133, 136, 138].

A determinação da massa volúmica a granel, via seca, baseou-se na norma aplicada para a biomassa EN 15103 [196], documentada no sub-capítulo 4.2.1.1. A alteração ao protocolo experimental residiu na substituição do equipamento de medição do volume da amostra por uma proveta de 100 mL. Em cada teste, cerca de 20 a 30 g bs de amostra seca de cinza e areia, previamente crivadas a 2 mm (4,75 mm para CF_V), foram pesadas numa balança com precisão de 0,001 g e, de seguida, introduzidas na proveta evitando a compactação pelo manuseamento. Amostras de cinza de fundo com diâmetro tal e qual também foram incluídas na medição em gobelés de plástico de 5 L, sobre uma balança “KERN CB 12K1N” de precisão 0,001 kg. O cálculo definiu-se através da Equação 4.2, eliminando o factor de correcção de unidades 10^6 obtendo, assim, a razão entre a massa e o volume de amostra expresso em g/mL ou kg/dm^3 .

A massa volúmica verdadeira ou real determinada experimentalmente neste trabalho baseou-se no método do picnómetro através da técnica de deslocamento de água, de densidade rigorosamente conhecida, provocada por uma amostra de massa conhecida e saturada num picnómetro preenchido com água até à sua capacidade volumétrica máxima. O procedimento experimental executado concebeu-se pela adaptação da norma europeia EN 1097-7 [213], frequentemente utilizada para ensaios de densidade real de partículas de diâmetro inferior a 0,125 mm, através de um sistema de vácuo com pressão inferior a 3,0 kPa durante 5 min.

Como o objectivo era determinar a massa volúmica verdadeira para partículas de cinza inferior a 2 e 4,75 mm, o referido procedimento teve que sofrer ligeiras modificações com base na norma portuguesa e europeia NP EN 1097-6 [214], a qual estabelece o método para

partículas de dimensão entre 0,063 e 4 mm (método n.º 9 – partículas finas), substituindo a unidade de vácuo pelo banho-de-areia acoplado a uma placa de aquecimento. Por conseguinte, as amostras compósitas secas de cinza de fundo, volantes e areia foram crivadas para a classe granulométrica estabelecida entre 0,063 e 2 mm, enquanto para a cinza de fundo da central V utilizaram-se diâmetros máximos de 2 e 4,75 mm, de acordo com o pré-tratamento resumido no sub-capítulo 4.2.2.1.

A determinação da massa volúmica verdadeira envolveu a pesagem do picnómetro de 50 mL seco e vazio, a introdução de cerca de 5 g bs de amostra e o seu enchimento com água bidestilada a metade da capacidade volumétrica. Posteriormente aqueceram-se os picnómetros, com a amostra saturada em água, num banho-de-areia em suportes de gobelé com água, deixando ferver durante 30 min para remoção de bolhas de ar e penetração da água nos poros das partículas, tal como é demonstrado na Figura 4.18. De seguida, arrefeceram-se os picnómetros a 20 ± 1 °C durante 30 min, enchendo-os depois com água bidestilada até à capacidade máxima do picnómetro, eliminando qualquer bolha de ar e pesando. Por fim, esvaziou-se o picnómetro, removendo qualquer resíduo, e enchendo-o novamente com água até os 50 mL e pesado. Durante as pesagens na balança “OHAUS Pioneer”, com precisão de 0,001 g, houve sempre o cuidado de assegurar a limpeza e secagem do picnómetro e de medir a temperatura do fluido durante a pesagem do picnómetro, com amostra e água e só com água, garantindo que a diferença de temperatura relativamente ao banho não ultrapassasse os 2 °C, cumprindo os requisitos exigidos pelas normas [213, 214].



Figura 4.18 – Ensaios experimentais de determinação da massa volúmica verdadeira das cinzas.

O cálculo da massa volúmica verdadeira ($\rho_{\text{verdadeira}}$, em g bs/cm³) perfila-se na razão entre a massa de amostra de cinza e o volume de água deslocado no picnómetro, usando como fluido a água bidestilada à temperatura de 20 °C e de massa volúmica de 0,9982 g/cm³, demonstrado pela Equação 4.26.

$$\rho_{\text{verdadeira}} = m_{\text{am}} / [((m_{\text{pic+H2O}} - m_{\text{pic}}) - (m_{\text{pic+am+H2O}} - m_{\text{pic+am}})) / \rho_{\text{H2O}} (20 \text{ °C})] \quad \text{Equação 4.26}$$

$\rho_{\text{verdadeira}}$ – massa volúmica verdadeira da cinza [g bs/cm³]

m_{am} – massa de amostra [g bs]

m_{pic} – massa do picnómetro [g]

$m_{\text{pic+H}_2\text{O}}$ – massa do picnómetro com água [g bs]

$m_{\text{pic+am+H}_2\text{O}}$ – massa do picnómetro com amostra saturada em água [g bs]

$m_{\text{pic+am}}$ – massa do picnómetro com amostra e sem água [g bs]

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(20\text{ }^\circ\text{C})$ – massa volúmica da água a 20 °C = 0,9982 [g/cm³]

4.2.2.8 Poder neutralizante ácido

O poder neutralizante é utilizado sobretudo na caracterização dos materiais de calagem, com o objectivo de corrigir a acidez dos solos. Este parâmetro é essencial conhece-lo quando se quer determinar a dose de calagem a aplicar no solo, tendo em conta que nem sempre os materiais são carbonatos puros, ou seja, com valor neutralizante de 100% [76, 113, 120, 122, 125, 131-133, 135, 143, 157-159, 191-193], pelo que houve necessidade de o determinar para este trabalho aquando dos ensaios de incubação, conforme se refere no sub-capítulo 4.2.6. A partir desta variável foi possível calcular, através da Equação 4.29, as doses discriminadas na Tabela 4.25 a aplicar no solo.

O procedimento experimental desenvolvido baseou-se na norma europeia EN 12945 [215], que apresenta dois métodos que diferem na concentração de P₂O₅ e no ponto de viragem da titulação. Neste caso seleccionou-se o método “A”, que corresponde aos materiais com concentração inferior a 3% de P₂O₅ e com titulação a decorrer até atingir o pH 7. As cinzas de fundo e volantes possuem concentrações deste mineral em torno de 1 a 2% bs e a correcção de acidez, que se procura atingir no campo e nos ensaios de incubação, é no valor de pH 6,5. O objectivo consiste na determinação do valor/poder neutralizante ácido da cinza (fundo e volante), e de materiais de calagem de referência (cal, calcário calcítico ou dolomítico), pelo método tritimétrico.

As amostras compósitas de cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas e de óxido de cálcio (utilizado nos ensaios de incubação e campo) foram pré-tratadas por crivagem abaixo de 2 mm (4, 75 mm no caso da CF_V), secas a 105 ± 2 °C e homogeneizadas. A técnica aplicada consistiu na dissolução das amostras numa solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 M, determinando o excesso de ácido por titulação com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 M e usando como indicador a solução de fenolftaleína até atingir pH 7.

A primeira etapa envolveu a padronização das soluções de NaOH, com 2 g bs de hidrogenoftalato de potássio (KHC₈H₄O₄) dissolvido em 100 mL de água bidestilada, e de HCl

com 50 mL de HCl concentrado. Em ambos adicionaram-se 6 gotas de fenolftaleína, titulando-se as soluções com a solução de NaOH até a mudança de incolor para a cor rosa-claro. A partir do conhecimento da concentração rigorosa de ambas as soluções, calculou-se os factores de correcção entre a concentração real e a teórica. Os ensaios de padronização, apresentados na Tabela 4.21 para as duas séries de ensaios, apresentaram coeficientes de variação inferior a 1%, o que denuncia a elevada precisão dos resultados obtidos na média das 3 réplicas.

Tabela 4.21 – Padronização de NaOH e HCl para a determinação do poder neutralizante das cinzas.

Padrão	Ensaio	Concentração média [M]	Desvio-padrão [M]	Factor de correcção
NaOH	Cinzas volantes e CaO	1,19	0,007	4,748
	Cinzas de fundo	1,18	0,005	4,706
HCl	Cinzas volantes e CaO	0,496	0,001	0,991
	Cinzas de fundo	0,488	0,004	0,976

A quantidade de amostra utilizada nos ensaios variou consoante a sua natureza e tipologia, assim utilizou-se cerca de 2,5 g bs para as cinzas de fundo e volantes, 5 g bs para as cinzas de fundo da central V (para 2 e 4,75 mm) e 1 g bs para o CaO agrícola, com precisão de 0,001 g. Estas amostras foram digeridas com 50 mL de solução de HCl 0,5 M, num balão de erlenmeyer de 250 mL durante 10 min, a ferver numa placa de aquecimento com agitação magnética. De seguida, arrefeceu-se à temperatura ambiente e transferiu-se quantitativamente a solução para um gobelé de 100 mL com agitação magnética moderada, mergulhando o eléctrodo do medidor de pH "HANNA pH 211". Por fim, titulou-se a solução com uma solução padrão de NaOH até atingir um pH de 7,0 durante 1 min com o auxílio de uma bureta de 50 mL, registando o volume gasto de NaOH.

O poder neutralizante ácido foi calculado através da Equação 4.27, considerando os factores de correcção da Tabela 4.21 para as soluções padrão e o volume gasto de NaOH. Os resultados foram expressos em percentagem de equivalentes em carbonato de cálcio na base seca da amostra, % massa bs CaCO₃, convertendo em número de equivalentes em CaCO₃ pelo factor de 0,050.

$$PN = [0,050 \times (|HCl| \times V_{HCl} \times f_{HCl} - |NaOH| \times V_{NaOH} \times f_{NaOH}) / m_{am}] \times 100 \quad \text{Equação 4.27}$$

PN – poder neutralizante ácido da cinza [% massa bs CaCO₃]

|HCl| – concentração da solução padrão de HCl [M]

V_{HCl} – volume total de solução padrão de HCl utilizado [mL]

f_{HCl} – factor de correcção para a solução padrão de HCl [-]

$|\text{NaOH}|$ – concentração da solução padrão de NaOH [M]

V_{NaOH} – volume gasto de solução padrão de NaOH [mL]

f_{NaOH} – factor de correcção para a solução padrão de NaOH [-]

m_{am} – massa de amostra de cinza na base seca [g bs]

4.2.3 Ensaio de lixiviação das cinzas estabilizadas

Aquando da preparação das cinzas de fundo e volantes para utilização nos ensaios de campo em 2012, recolhidas durante a campanha anual de amostragem nas cinco centrais termoeléctricas, uma porção de cada cinza foi armazenada em sacos de plástico abertos durante 2 anos num espaço protegido da acção da chuva e de outros factores externos adversos. Ao longo de 2 anos as cinzas estiveram sujeitas aos processos naturais de envelhecimento (auto-endurecimento natural com hidratação e carbonatação) por contacto directo com o ar, terminando no início de 2014 com os ensaios de lixiviação destas em água destilada sob condições controladas num laboratório do DAO. Os objectivos que norteiam este ensaios encontram-se essencialmente distribuídos na seguinte ordem:

- Avaliar o efeito do endurecimento natural das cinzas na disponibilidade de nutrientes e de metais pesados em água. Indicador importante do potencial fertilizante das cinzas no solo.
- Avaliar o comportamento das cinzas auto-endurecidas, quando submetidas à lixiviação com água e em condições controladas, em pH e condutividade. Indicador importante do potencial de calagem das cinzas e do risco de salinidade no solo.
- Verificar a conformidade das características dos lixiviados com os requisitos legais nacionais em matéria de deposição das cinzas em aterros.

O procedimento laboratorial para os ensaios de lixiviação encontra-se regulamentado pela norma europeia EN 12457-2 [216]. Esta norma enquadra-se na caracterização de resíduos sólidos destinados à deposição final em aterro sanitário, sendo citada pela legislação portuguesa, referente ao Decreto-Lei n.º 183/2009 [155], como o procedimento mais adequado ao estudo das propriedades lixiviantes dos materiais. Outros estudos basearam-se no mesmo procedimento para avaliar o comportamento de cinzas endurecidas e/ou granuladas, em ensaios *batch* de lixiviação na mesma razão de 10 L de água por 1 kg bs de cinza [128-130, 138, 141, 142, 156]. A concepção destes ensaios resulta na identificação dos

elementos solúveis e da sua taxa de solubilização em água relativamente à concentração total presente nas cinzas, permitindo prever o potencial risco destes lixiviados no ambiente aquando da sua reciclagem no solo.

A secção da norma que foi adaptada aos objectivos desta investigação relaciona-se com o método 2, referente aos ensaios que se focam em determinadas variáveis-chave (pH, condutividade e composição química) e na identificação do comportamento lixiviante das cinzas. Salienta-se o facto de que outra norma europeia CEN ISO/TS 21268-2 [217], aplicada em ensaios de lixiviação de solos, estabelece exactamente o mesmo procedimento e as mesmas condições operatórias para este tipo de testes experimentais.

O princípio geral deste procedimento centra-se na lixiviação das cinzas, em contacto com a água, em condições controladas de temperatura e agitação, numa razão líquido/sólido de 10 L/kg bs em sistema fechado *batch*. Este aplica-se apenas para partículas de tamanho inferior a 4 mm, com ou sem redução de tamanho, tendo sido essencialmente desenvolvido para estudar o comportamento dos constituintes inorgânicos e não das formas orgânicas que sofrem alterações associadas aos processos de biodegradação do resíduo. Ambas as normas assumem que o equilíbrio é atingido, entre as fases líquida e sólida, no decorrer das 24 horas do ensaio [216, 217]. Alguns ajustamentos ao procedimento normalizado tiveram que ser adoptados para estes ensaios de lixiviação, tendo em conta as características das cinzas em estudo, tal como são documentados nas cinco fases dos testes, i, ii, iii, iv e v, apresentados seguidamente.

i. Endurecimento natural das cinzas

As cinzas de fundo e volantes de cada uma das cinco centrais termoeléctricas foram acondicionadas em sacos de plástico, de volume 50 L, abertos ao ar dentro de um espaço laboratorial fechado, sem movimentação ou utilização diária por pessoal, à temperatura ambiente inferior a 30 °C e à humidade relativa do ar entre 40 a 65%. As cinzas resultaram da mistura proporcional das amostras recolhidas durante a campanha de amostragem para cada termoeléctrica, tal como é descrito no sub-capítulo 4.1.2.5. Estas cinzas apresentam granulometria inferior a 2 mm (com a excepção da cinza de fundo da central V, $d < 4,75$ mm), previamente secas a 105 °C (sub-capítulos 4.2.2.1 e 4.2.2.2), acondicionadas em sacos numa camada com altura de 2 a 5 cm, permitindo uma uniforme superfície de contacto com o ar, e uma massa total de cerca 3 kg bs por cada tipo de cinza da respectiva central.

No caso da central V houve necessidade de utilizar o diâmetro de corte de 4,75 mm para a cinza de fundo. Apesar desta cinza não ter sido utilizada nos ensaios de campo, esta apresentava características diferentes e muito peculiares relativamente às restantes cinzas das outras centrais de LFB. Composta maioritariamente por material grosseiro, escória fundida e solo, esta cinza era a única que detinha mais de metade da sua massa com

distribuição granulométrica acima dos 2 mm, daí a necessidade de duplicar o diâmetro de corte (sub-capítulo 6.1). As razões de selecção do diâmetro de corte para as restantes cinzas de fundo e volantes, para 2 mm, encontram-se enumeradas no sub-capítulo 4.1.2.5.

A variação de massa e correspondente teor de humidade retida pelas cinzas durante o tempo de estabilização foram determinados nas amostras no final destes ensaios, de acordo com o procedimento descrito no sub-capítulo 4.2.2.2.

Não houve adição de água ou de qualquer outro reagente ligante, ao contrário do que é habitual acontecer nos ensaios de *self-hardening* ou de pelletização da cinza [141, 142, 144-146, 156]. Esta condição pretende imitar o armazenamento provisório das cinzas nos parques abertos das termoeléctricas, antes de serem transportadas para valorização no solo, conforme uma das indústrias cooperantes denunciou.

ii. Método de amostragem e preparação das cinzas estabilizadas

A amostragem das cinzas de fundo e volantes estabilizadas ao fim de 2 anos recorreu ao método de quarreamento da amostra, sugerido pela referida norma de lixiviação de resíduos [216]. A totalidade da amostra por cada tipo e origem de cinza foi pré-homogeneizada, aproximadamente 3 kg btq por amostra, e subdividida em quatro partes iguais, tomando duas partes opostas entre si na formulação de uma nova amostra mistura e descartando as restantes duas até obter três amostras parciais representativas, correspondentes a 3 réplicas para o mesmo tipo de cinza de cada central, com uma massa de 150 g btq cada.

As amostras de cinzas de fundo, CF_I, CF_II, CF_III, CF_IV e CF_V, e volantes, CV_I, CV_II, CV_III, CV_IV e CV_V, devem conter pelo menos 95% de massa de partículas com tamanho inferior a 4 mm e a temperatura de secagem não deve exceder os 40 °C, sendo estes os critérios estabelecidos pela EN 12457-2 [216]. Embora o primeiro critério tenha sido cumprido, justificando a necessidade de se ter modificado o diâmetro de corte para a CF_V, o segundo critério já não faria sentido, considerando que as cinzas no início da experiência de estabilização foram secas a 105 °C e, antes disso, as cinzas foram recolhidas das centrais a temperaturas em torno de 140 a 200 °C. Deste modo, as amostras de cinzas utilizadas nos ensaios de lixiviação foram pesadas com precisão de 0,1 g e secas novamente a 105 °C, através do procedimento descrito no sub-capítulo 4.2.2.2.

Os ensaios de lixiviação decorreram em garrafas de plástico PP de capacidade 2 L, cada uma com 100 g bs de amostra de cinza para 1 L de água destilada. No controlo dos ensaios utilizaram-se 3 garrafas como brancos, isto é, apenas com 1 L de água e sem amostra de cinza. Como o número de ensaios era significativo, 33 garrafas no total, houve necessidade de organizar estes em 4 séries, conforme se pode constatar na Tabela 4.22.

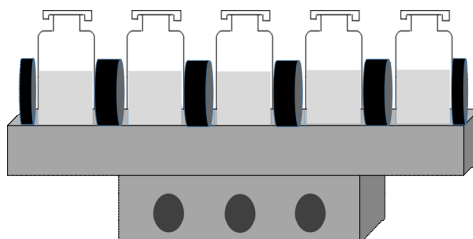
Tabela 4.22 – Quantidade de amostras de cinza estabilizadas e organização dos ensaios de lixiviação.

Amostra	Diâmetro partículas [mm]	Massa de amostra por réplica [g bs]	N.º réplicas por cinza	Quantidade total amostra [g bs]	N.º total garrafas	Série
Controlo	n.a.	n.a.		n.a.	3	
CF_I		100,0		300,0	3	1 ^a
CF_II	< 2	100,0		300,0	3	
CF_III		100,0		300,0	3	
CF_IV		100,0		300,0	3	2 ^a
CF_V	< 4,75	100,0	3	300,0	3	
CV_I		100,0		300,0	3	
CV_II		100,0		300,0	3	3 ^a
CV_III	< 2	100,0		300,0	3	
CV_IV		100,0		300,0	3	
CV_V		100,0		300,0	3	4 ^a
Total				3000	33	

n.a. = não aplicável

iii. Montagem dos ensaios e condições operatórias de lixiviação

Em cada série de ensaios, cerca de 100 g bs de amostra de cinza foram lixiviadas em meio aquoso, numa razão 10:1 (L/kg bs) com 1 L de água destilada confinada numa garrafa PP fechada com rolha (sistema *batch*). A extracção decorreu durante $24 \pm 0,5$ horas em duas placas de agitação angular “SCANSCI SK-330-Pro”, onde as garrafas PP tiveram de ser estabilizadas com recurso a esponjas de espuma colocadas intercaladamente, tal como se pode observar no esquema da Figura 4.19. A lixiviação decorreu com as placas agitando a uma velocidade de 250 rpm, num laboratório com temperatura ambiente a 20 ± 5 °C, prevenindo deste modo a sedimentação da cinza no fundo ou nas paredes das garrafas durante o processo de extracção, respeitando os requisitos da norma [216].

**Figura 4.19** – Esquema dos ensaios de lixiviação das cinzas estabilizadas.

Todas as garrafas, incluindo o restante material de plástico e vidro, foram lavadas com ácido nítrico diluído antes da sua utilização nos ensaios. A velocidade de rotação seleccionada para estes ensaios prendeu-se também, para além das razões apontadas anteriormente, com o objectivo de uniformizar as condições operatórias de todos os ensaios de extracção envolvendo a determinação do pH e condutividade (sub-capítulo 4.2.2.2), bem como dos elementos solubilizados (sub-capítulo 4.2.4).

A água destilada utilizada nos ensaios de lixiviação cumpria os requisitos da norma [216] em termos de qualidade, com um registo de pH de 5 a 7,5 e condutividade inferior a 0,5 mS/m.

iv. Separação de fases e preservação dos lixiviados

Após o término dos testes de lixiviação, as garrafas foram mantidas rolhadas e em repouso durante 15 ± 5 min, para garantir que os sólidos suspensos sedimentassem no fundo das garrafas. De seguida, o eluato foi totalmente filtrado através de uma unidade filtradora em vácuo, através da pressão fornecida pela água da torneira, para permitir a separação de fases sólido-líquido. Os filtros de membrana de nitrato de celulose "Sartorius stedim biotech AC,SC", esterilizados por radiação UV e com poros de dimensão de $0,45 \mu\text{m}$, foram lavados previamente com $0,1 \text{ mol/L}$ de ácido nítrico concentrado (40%), de acordo com o procedimento normalizado [216].

No final do processo de filtração, as amostras de cinza húmida foram descartadas e o eluato filtrado foi preservado em frascos PE, de dupla rolha e com capacidade de 250 mL, adicionando 3 a 4 gotas de ácido nítrico concentrado (40%) até atingir pH inferior a 2 [218]. Por fim, os volumes de lixiviado, cerca de 250 mL por amostra, foram armazenados numa arca frigorífica a $8 \text{ }^\circ\text{C}$ e em ambiente seco para posterior determinação da concentração de metais solúveis. Adicionalmente, outro volume de 100 mL por amostra de lixiviado, sem ter sido acidificado, foi medido no próprio dia em termos de pH e condutividade.

As análises físico-químicas efectuadas em 2014 aos lixiviados preservados encontram-se detalhadamente descritas para os parâmetros de pH, condutividade e concentração de elementos solúveis Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Al, Cl e P no sub-capítulo 4.2.4. Vários autores [119, 128-130, 138, 141, 142, 156, 191, 192] identificaram que o P, Pb e Si são insolúveis, estando associados a fases minerais estáveis como a apatite, quartzo, micas, feldspatos, silicatos e carbonatos, registando concentrações abaixo do limite inferior de detecção em espectroscopia de absorção-emissão atómica. Por exemplo, o P, Pb e Si eram medidos em lixiviados de cinza na ordem de ppb, pelo que o Pb e Si foram descartados de análise nestes ensaios de lixiviação.

A dificuldade em extrair o fósforo das cinzas tem sido estudada por vários autores [119], em que apontam alguns métodos alternativos para a sua extracção, principalmente por via

ácida. Porém, neste trabalho o objectivo é de assegurar condições de extracção semelhantes às que ocorrem no ambiente natural, aquando de períodos de precipitação e consequente alagamento. Por esta razão, após uma consulta sobre procedimentos normalizados, que não tinham sido ainda estudados especificamente para a extracção do fósforo solúvel, verificou-se que o Comité Europeu CEN/TS tinha lançado no final de 2009 uma nova norma [219] com o mesmo objectivo e aplicação para materiais fertilizantes, tal como é documentado no tópico v. seguinte.

v. Método alternativo para a determinação do fósforo solúvel

O grupo europeu CEN/TS lançou recentemente uma vasta gama de normas *standard* para a determinação de parâmetros físico-químicos em fertilizantes e materiais de calagem. Dentro deste pacote de normas, de especial interesse para a agronomia, ressaltou a norma CEN/TS 15958 aplicada para a extracção aquosa do fósforo solúvel [219].

A novidade deste método reside no material de laboratório utilizado na lixiviação, na duração temporal do ensaio e na razão massa/volume. Deste modo, as garrafas de plástico PP são substituídas por balões volumétricos de vidro com capacidade de 1 L, evitando com este procedimento a possível adsorção de fósforo em recipientes de polipropileno ou de policarbonato [218]. A razão de lixiviação é 10 vezes superior à da norma de lixiviação [216], ou seja, 5 g bs de cinza para 500 mL de água destilada (razão de 100 L/kg bs). O tempo em que decorre os ensaios é de apenas 30 min prevenindo, desta forma, o possível equilíbrio entre os elementos solúveis e o soluto cinza, o qual poderia mascarar a concentração do fósforo solubilizado [119].

As amostras de cinza endurecidas foram agitadas no mesmo equipamento, nas mesmas condições de velocidade e temperatura que nos ensaios de lixiviação na razão 10 L/kg. Os ensaios decorreram também em sistema *batch*, além de que durante a lixiviação das amostras, o volume de água destilada utilizada foi de 450 mL (perfazendo no final do ensaio com os restantes 50 mL) para garantir a mobilização da cinza e a agitação moderada da solução.

O procedimento e equipamento utilizados na filtração dos lixiviados são os mesmos que serviram de suporte aos ensaios de lixiviação de 10 L/kg. Os eluatos filtrados, cerca de 250 mL, foram acidificados com 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado (1 mL HCl/L) e preservados em frascos de vidro fechados à temperatura de 8 °C. A medição do fósforo nos lixiviados decorreu dentro de 48 horas após a extracção, conforme as recomendações do “Standard Methods” [218].

4.2.4 Análise físico-química das amostras de lixiviado

As amostras de lixiviado provenientes dos ensaios de lixiviação, a 10 L/kg bs das cinzas envelhecidas ao longo de 2 anos, foram armazenadas e preparadas no DAO para a posterior submissão a uma série de análises físico-químicas que decorrerá em 2014. Um conjunto de parâmetros foram seleccionados para estudar o comportamento das cinzas compostas e estabilizadas na solubilização de metais, verificando posteriormente a conformidade da concentração destes elementos solúveis com os limites máximos impostos pela legislação nacional relativa à deposição de resíduos em aterros [155].

Na continuidade do sub-capítulo 4.2.3 e dos seus tópicos iv. e v., as amostras de lixiviado preservadas em ácido e no frio foram medidas em pH, condutividade e elementos solúveis, nomeadamente em Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Al, Cl e P. As amostras de cinza endurecida foram previamente secas, com diâmetro inferior a 2 mm (excepto para a CF_V – 4,75 mm), e representativas das experiências de auto-endurecimento das cinzas de fundo e volantes provenientes das cinco termoeléctricas. Salienta-se que o fósforo monitorizado provém da lixiviação das cinzas em água destilada na razão de 100 L/kg bs, conforme os requisitos do novo método normalizado [219]. Na Tabela 4.23 encontram-se discriminados os parâmetros físico-químicos monitorizados nos ensaios de lixiviação das cinzas envelhecidas, bem como o número de amostras e réplicas analisadas, e o diâmetro de corte das partículas lixiviadas.

Tabela 4.23 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de lixiviado provenientes dos ensaios de lixiviação com cinzas estabilizadas.

Parâmetro	N.º amostras recolhidas por origem da cinza	N.º réplicas por amostra	Diâmetro das partículas [mm]
pH (H₂O)	1 - CF_I, CF_II, CF_III,	3	
Condutividade	CF_IV, CF_V	3	< 2
Elementos solúveis – Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Al, Cl e P	1 - CV_I, CV_II, CV_III, CV_IV, CV_V	3	< 4,75 (CF_V)

O pH e a condutividade foram medidos no próprio dia do final do ensaio, juntamente com a recolha e filtração do lixiviado, realizando-se 3 réplicas independentes por tipo de cinza e origem, isto é, uma medição por teste ou garrafa (Tabela 4.22). O procedimento experimental executado para a calibração do equipamento de pH e condutividade, e consequente medição destes parâmetros, encontra-se documentado no sub-capítulo 4.2.7.2, sendo semelhante ao que foi aplicado para as amostras de solo. O equipamento utilizado para

o efeito é o mesmo e a única etapa excluída corresponde obviamente à extracção com recurso à placa de agitação e à aplicação da razão de 1:5 (massa/volume), tendo sido medido directamente num volume de 100 mL de lixiviado.

A determinação da concentração dos elementos solúveis envolveu o mesmo equipamento, condições de operação e procedimento executado para a análise dos catiões trocáveis nas amostras de solo por espectrofotometria de absorção-emissão atómica, descartando obviamente a etapa de extracção com hexaminacobalto, cujo procedimento se encontra descrito no sub-capítulo 4.2.7.3. À semelhança da medição do pH e condutividade, cada teste de lixiviação correspondeu a 1 réplica (1 garrafa de lixiviação), o que totaliza 3 réplicas independentes por cada tipo de cinza e origem (Tabela 4.22). Outros metais foram acrescentados à lista de medição, designadamente o Cd, Cr e Ni, para além dos discriminados na Tabela 4.29.

O procedimento experimental para a determinação da concentração de fósforo nos lixiviados, resultantes da aplicação de uma nova norma [219], baseou-se no mesmo equipamento e protocolo de operação e preparação das amostras descrito no sub-capítulo 4.2.7.4 para o fósforo biodisponível. As alterações realizadas aos referidos procedimentos de base, de acordo com as recomendações do “Standard Methods” [218], foram as seguintes:

- Solução de diluição para padrões e amostras: 1,5 mL HNO₃ (40%)/L água ultrapura
- Comprimento de onda para a medição do fósforo no Visível: 880 nm
- Comprimento de onda para a medição dos novos elementos: 228,8 nm para Cd, 357,9 nm para Cr e 232,0 nm para Ni.
- Concentração final da solução *stock* combinada: 165 mg Ca/L, 10 mg Mg/L, 320 mg K/L, 320 mg Na/L, 95 mg Fe/L, 30 mg Mn/L, 60 mg Zn/L, 60 mg Cu/L, 335 mg Al/L, 60 mg Cd/L, 80 mg Cr/L e 30 mg Ni/L.
- Concentração da solução *check* para os novos elementos: 1,5 mg Cd/L, 4,0 mg Cr/L e 7,0 mg Ni/L.
- Gama linear para a leitura dos novos elementos: 2,0 mg Cd/L, 5,0 mg Cr/L e 2,0 mg Ni/L.

Na determinação da concentração de cloreto nos lixiviados, o método aplicado foi o do eléctrodo selectivo de ião cloreto. O equipamento de medição consistiu no medidor de pH/Ion “Denver Model 25”, acoplado a um eléctrodo de ião cloreto n.º CL01501 [220]. A solução *stock* 1000 mg Cl/L, utilizada para a constituição dos padrões, foi preparada a partir do reagente de NaCl anidro, tendo sido preparada uma solução *check* de 335,7 mg Cl/L para a optimização da leitura potenciométrica do eléctrodo. Na medição do cloreto nos lixiviados

neutralizou-se previamente as soluções, que tinham sido preservadas em meio ácido, através da adição de 2 gotas de NaOH 10 N. Em todos os padrões, brancos e lixiviados adicionou-se 2 mL de NaNO₃ 5 M por cada 100 mL de solução e a água ultrapura serviu como solução de diluição. A leitura potenciométrica decorreu durante a agitação das soluções numa placa magnética, estabilizando-se ao fim de 2 min com o respectivo registo dos mV.

No Anexo A.1 encontram-se as rectas de calibração e os coeficientes de correlação, para as respectivas regressões lineares e quadráticas, e as concentrações dos brancos para todos os elementos solúveis analisados nos ensaios de lixiviação. A selecção da gama de padrões e da respectiva recta de calibração resultam da optimização destes para a leitura das concentrações solúveis nas amostras.

À semelhança do procedimento para a determinação dos catiões trocáveis (sub-capítulo 4.2.7.3), os pontos de concentração representados nos gráficos, que serviram para a construção da recta de calibração, correspondem aos valores médios entre duas calibrações realizadas no início e final da leitura de cada elemento para todas as amostras. Os desvios-padrão representados devem-se às repetições de leitura em número de 4 por solução padrão.

Os resultados obtidos mostraram correlações acima de 0,99 para todos os elementos, o que denuncia a precisão e o ajuste entre os dados e as respectivas rectas ou curvas. Os desvios-padrão associados a cada concentração média do padrão são inferiores a 80 de intensidade para o Na e K, abaixo de 1 mV para o Cl e bastante inferiores a 0,03 de absorvância para os restantes elementos analisados nos ensaios de lixiviação. Os brancos apresentaram, na generalidade, concentrações nulas, com a excepção do Ca, Cl, Na e K que exibiram valores inferiores a 0,2 mg/L com desvios bastante abaixo de 0,29 mg/L. Estas concentrações, apesar de não serem significativas, resultam também do erro associado às curvas de calibração que não intersectam exactamente na origem, pelo que podemos considerar desprezível estes valores em termos de controlo da qualidade analítica, uma vez que as curvas foram optimizadas para as concentrações típicas de cada metal presente nas amostras.

A Equação 4.34 do sub-capítulo 4.2.7.3, utilizada para o cálculo da concentração dos catiões trocáveis, serviu na mesma medida para a determinação de cada elemento solúvel nas amostras de lixiviado, simbolizado por $|X|_{lix}$ e exprimido em mg elemento/kg bs de cinza estabilizada. A percentagem de redução da concentração do elemento X nas cinzas endurecidas, em resultado da lixiviação, é estabelecida pela Equação 4.28.

$$R_{lix} = [(|X| - (|X| - |X|_{lix})) / |X|] \times 100 \quad \text{Equação 4.28}$$

R_{lix} – percentagem de redução do elemento X na cinza por lixiviação [% massa]

$|X|$ – concentração total do elemento X na cinza antes da lixiviação [mg/kg bs]

$|X|_{lix}$ – concentração do elemento X no lixiviado da cinza [mg/kg bs]

4.2.5 Análise físico-química dos espécimes de eucalipto

Os espécimes de eucalipto recolhidos em 2014, ao fim de 2 anos de crescimento nos ensaios de campo, foram armazenados e preparados no DAO para submeter a uma série de análises físico-químicas. Um conjunto de parâmetros foram seleccionados com o objectivo de estudar o efeito dos diversos tratamentos com cinza, lama, fertilizantes químicos e cal no crescimento e produtividade mássica dos eucaliptos, bem como a análise nutricional foliar para o estudo de bioacumulação de metais provenientes das diferentes cargas de cinza aplicadas nas respectivas parcelas de campo.

Na continuidade do sub-capítulo 4.1.2.7, os espécimes sofreram um pré-tratamento para evitar a decomposição e perda de biomassa. Cerca de 15 eucaliptos recolhidos por parcela foram submetidos a uma série de medições ao nível do crescimento físico e produtividade (peso seco), e dos nutrientes P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu nas folhas do espécime dominante por parcela. O diâmetro da base, DAP (diâmetro à altura do peito), massa do tronco, ramos e folhas, o número, diâmetro e comprimento dos ramos foram medidos no eucalipto representativo com altura mediana em cada parcela. Na Tabela 4.24 encontram-se discriminados os parâmetros físico-químicos monitorizados nos eucaliptos, provenientes dos ensaios de campo, e o número de espécimes e réplicas analisados.

Tabela 4.24 – Parâmetros físico-químicos monitorizados nos espécimes de eucalipto provenientes dos ensaios de campo.

Parâmetro	N.º espécimes/parcela	N.º réplicas/espécime
Diâmetro da base e DAP	1	1
Altura do tronco	15	1
Massa do tronco, ramos e folhas	1	1
Número, diâmetro e comprimento dos ramos	1	1
Nutrientes foliares – P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu	1	2

Os sub-capítulos seguintes descrevem os procedimentos executados para a determinação das várias variáveis apresentadas na Tabela 4.24, bem como as equações utilizadas para o seu cálculo. A maioria dos procedimentos foram adaptados a partir de manuais de referência em silvicultura e nutrição aplicados especificamente para povoamentos de eucalipto e pinheiro, bem como de normas CEN/TS aplicadas para a análise de amostras de biomassa.

4.2.5.1 Esquartejamento e preservação dos espécimes

O pré-tratamento dos eucaliptos amostrados envolveu a pré-secagem ao ar e o corte selectivo de várias fracções das árvores, com o objectivo de preparar e preservar as diversas amostras para as consequentes análises físico-químicas.

Os espécimes de eucalipto amostrados em cada parcela de campo foram dispostos no piso num local da UA protegido da chuva, mas com abertura em duas laterais que permitia uma secagem mais eficiente dos eucaliptos. As copas e bicadas estavam protegidas por um saco para evitar o risco de perda de material pelo vento.

Após a pré-secagem ao ar dos espécimes que decorreu durante 1 semana, cada saco por parcela foi desmontado e, conseqüentemente, cada um dos espécimes foi esquartejado em diversas partes (Figura 4.20), nomeadamente em tronco, folhas e ramos, descartando a raiz até ao diâmetro basal. Com esta divisão em partes procedeu-se, de seguida, à medição dos parâmetros físicos de crescimento e produtividade, descritos detalhadamente no sub-capítulo seguinte.

4.2.5.2 Dendrometria de crescimento e produtividade dos eucaliptos

As variáveis físicas dendrométricas associadas ao crescimento vegetal, como o diâmetro, DAP (diâmetro à altura do peito) ou altura do tronco, relacionam-se também com a produtividade de biomassa numa determinada área florestal através de equações alométricas. Por esta razão, a massa de biomassa produzida numa determinada área e período temporal encontra-se intrinsecamente dependente das variáveis de crescimento, entre outros factores, como o clima, idade da cultura, tipo de solo, orografia, etc [186].

O diâmetro basal corresponde ao comprimento longitudinal na região de transição entre a raiz e o início do tronco, que se situa ligeiramente próximo da superfície livre terrestre, enquanto o DAP consiste no diâmetro medido à altura de 1,30 m na região do tronco e sentido longitudinal [186]. O diâmetro da base e o DAP foram medidos com o auxílio de uma craveira de capacidade de leitura até 20 cm e erro de 0,05 cm. A altura do tronco foi medida com uma fita métrica extensível até 500 cm de capacidade máxima e erro de 0,5 cm, desde a região onde se mediu o diâmetro basal até ao ápice do eucalipto.

A produtividade dos eucaliptos foi medida considerando a massa total do tronco, ramagem e folhagem do espécime representativo de cada parcela de campo. Para tal, as três fracções dos eucaliptos foram submetidas à secagem numa estufa "Selecta Conterm" de 52 L, durante 90 min à temperatura entre 65 a 70 °C, utilizando para o efeito tabuleiros de vidro "pirex", de acordo com as recomendações do manual de culturas português [184]. As pesagens das amostras decorreram numa balança analítica "Sartorius BP 3100S", com precisão de 0,01 g.



Legenda: 1 – espécime de eucalipto inteiro, com raiz; 2 – medição da altura do tronco, DAP e diâmetro da base; 3 – esartejamento dos ramos para remoção das folhas; 4 – folhagem recolhida na ponta de um espécime; 5 – ramos recolhidos nas pontas dos eucaliptos; 6 – pesagem do tronco dos espécimes.

Figura 4.20 – Procedimento de medição das variáveis dendrométricas de crescimento e produtividade dos espécimes de eucalipto.

Em cada espécime mediano e representativo de cada parcela do campo foi medido, também, o número, diâmetro bifurcado (junto ao tronco) e comprimento total de cada ramo que compunha as pontas dos eucaliptos [186]. Na medição destas variáveis recorreu-se à

mesma técnica e ferramentas utilizadas na medição dos diâmetros e altura dos espécimes, descrito anteriormente. Na Figura 4.20 é possível observar as técnicas de medição utilizadas.

Na quantificação da massa de ramos, e do seu diâmetro e comprimento, não foram considerados os ramos secos sem folhas presentes nos fustes dos eucaliptos. A produtividade e as variáveis dendrométricas apenas foram contabilizadas para as pontas (partes vivas) dos espécimes, rejeitando ramos inferiores secos e sem folhas que estão à mercê das condições ambientais adversas, de acordo com os procedimentos usuais [186].

A folhagem amostrada em cada espécime foi posteriormente preservada, após secagem a 65 °C, em sacos de plástico para a análise nutricional descrita no sub-capítulo seguinte. As folhas que constituíam a manta morta do solo das parcelas não foram recolhidas, contabilizando-se apenas as folhas que compunham as pontas dos eucaliptos [181, 184-189].

4.2.5.3 Análise nutricional da folhagem dos eucaliptos

A avaliação do estado nutricional das folhas surge com o intuito de aferir sobre a bioacumulação de metais, provenientes das diferentes cargas de cinza aplicadas nas diferentes parcelas de campo. As folhas funcionam como bioindicadores durante os primeiros 3 anos de crescimento das mudas de eucalipto [187, 189], sendo por esta razão a folhagem das pontas ter sido seleccionada para análise de nutrientes, P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu, onde os últimos quatro metais podem assumir concentrações fitotóxicas para as plantas apesar de serem micronutrientes, enquanto os restantes macronutrientes são essenciais para o desenvolvimento dos jovens eucaliptos, sobretudo o P, K, Ca e Mg nos estágios iniciais de crescimento [181, 184-189]. A determinação destes metais baseou-se na norma CEN/TS 15290 [221] para os elementos maiores (P, Ca, Mg, K e Na) e na norma CEN/TS 15297 [222] para os elementos minoritários (Mn, Fe, Zn e Cu). Ambos os procedimentos foram conjugados para a digestão ácida das amostras de cinza obtidas pela queima da folhagem a 550 °C, conforme o método "B" das referidas normas.

As amostras de folhas dos espécimes medianos e representativos de cada parcela de campo, provenientes da secagem e pesagem descritas no sub-capítulo 4.2.5.2, foram pré-tratadas por lavagem rápida com água bidestilada para a remoção de partículas de solo e outros contaminantes (poeiras, detritos, insectos, etc) que influenciam a determinação dos micronutrientes, de acordo com as recomendações do manual de culturas portuguesas [184]. Após a lavagem, as amostras são novamente secas à temperatura de 105 ± 2 °C, de acordo com o equipamento e norma utilizada para a determinação do teor de humidade da biomassa descrito no sub-capítulo 4.2.1.3. Esta secagem tem por objectivo a facilitação da moagem das folhas com auxílio de um almofariz de porcelana. De seguida, as amostras foram introduzidas em cadinhos de porcelana de capacidade de 250 mL para a queima a 550 °C numa mufla, de

acordo com o equipamento e procedimento descrito para a determinação do teor de cinza da biomassa apresentado no sub-capítulo 4.2.1.4.

Após a combustão das amostras, cerca de 50 mg bs de cinza foram pesadas com precisão de 0,1 mg, de acordo com o procedimento e equipamento descrito no sub-capítulo 4.2.1.3, tendo sido introduzidas em vasos de teflon com capacidade de 60 mL, conforme os requisitos das normas [221, 222]. Todas as soluções, incluindo o branco, foram preparadas com água ultrapura de condutividade inferior a 0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

As amostras foram digeridas com 2 mL de peróxido de hidrogénio H_2O_2 (30%), esperando 5 min para posterior adição de 3 mL de HNO_3 (65%) e de 0,75 mL de HF (40%) [221, 222]. De seguida, os vasos foram fechados e digeridos num microondas "speedwave 4 BERGHOF", com capacidade máxima para 8 vasos, à taxa de aquecimento de 11,3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir os 190 $^\circ\text{C}$ em 15 min. O aquecimento permanece à aquela temperatura constante durante 20 min. Após o arrefecimento, adicionou-se a cada vaso 7,5 mL de ácido bórico H_3BO_3 (4%) e 20 mL de água ultrapura para neutralização do HF, voltando a digerir no microondas até à temperatura de 150 $^\circ\text{C}$ e mantendo-se durante 15 min [221, 222]. A solução de ácido bórico 4% foi preparada a partir de 4 g secas a 40 $^\circ\text{C}$, adicionadas posteriormente a 100 mL de água ultrapura.

Após o arrefecimento dos vasos contendo as soluções de amostra, estas foram transferidas quantitativamente para um balão de 100 mL, lavando os respectivos vasos várias vezes com água ultrapura. Os padrões combinados intermédios e os brancos foram digeridos com o mesmo procedimento descrito anteriormente, partindo de um volume de 10 mL.

A determinação da concentração dos nutrientes envolveu o mesmo equipamento, condições de operação e procedimentos executados para a análise dos catiões trocáveis nas amostras de solo por espectrofotometria de absorção-emissão atómica, descartando obviamente a etapa de extracção com hexaminacobalto, cujo procedimento encontra-se descrito no sub-capítulo 4.2.7.3. A solução de diluição para padrões e amostras foi preparada em 1,5 mL HNO_3 (40%)/L água ultrapura [218].

Na medição do fósforo recorreu-se à técnica de espectrofotometria de UV/visível baseada no mesmo equipamento, protocolo de operação e preparação de amostras descrito no sub-capítulo 4.2.7.4 para o fósforo biodisponível. A leitura do fósforo nas soluções padrão e de amostra decorreu a comprimento de onda de 880 nm, aplicando a técnica colorimétrica, de acordo com as recomendações do "Standard Methods" [218].

No Anexo A.2 encontram-se as rectas de calibração e os coeficientes de correlação, para as respectivas regressões lineares e quadráticas, e as concentrações dos brancos para todos os nutrientes foliares analisados. A selecção da gama de padrões, e da respectiva recta de calibração, resultaram da optimização destes para a leitura das respectivas concentrações elementares nas amostras.

À semelhança do procedimento para a determinação dos catiões trocáveis (sub-capítulo 4.2.7.3), os pontos de concentração representados nos gráficos, que serviram para a construção da recta de calibração, correspondem aos valores médios entre duas calibrações realizadas no início e final da leitura de cada elemento para todas as amostras. Os desvios-padrão representados devem-se às repetições de leitura (4 vezes) por solução padrão.

Os resultados obtidos mostraram correlações acima de 0,99 para todos os elementos, o qual denuncia a precisão e o ajuste entre os dados e as respectivas rectas ou curvas. Os desvios-padrão associados a cada concentração média do padrão são inferiores a 40 de intensidade para o Na e K, e bastante inferiores a 0,006 de absorvância para os restantes metais analisados. Os brancos apresentaram, na generalidade, concentrações nulas com desvios-padrão associados inferiores ou iguais a 0,06 mg/L.

A Equação 4.34 do sub-capítulo 4.2.7.3, utilizada para o cálculo da concentração dos catiões trocáveis, serviu na mesma medida para a determinação de cada nutriente nas amostras foliares, simbolizado por $|X|_{\text{nut}}$ e expresso em % massa bs.

4.2.6 Ensaios de incubação do arenossolo háplico com cinzas

Os ensaios de incubação do solo com cinzas surge no seguimento do trabalho de campo desenvolvido na área de estudo de Vilamar. Como foi descrito no sub-capítulo 4.1.2.5, estes ensaios deveriam ter ocorrido anteriormente aos ensaios de campo com os eucaliptos, contudo e tendo em conta a urgência da plantação, os ensaios de incubação decorreram em 2013 no DAO, após o arranque dos ensaios de campo. Os objectivos que nortearam estes ensaios encontram-se essencialmente distribuídos na seguinte ordem:

- Determinar a dose óptima de cinza volante a aplicar na correcção de acidez do solo até pH 6,5, avaliando ao mesmo tempo o efeito destas na calagem e salinidade do solo;
- Avaliar o efeito das cargas óptimas de diferentes cinzas volantes, e de outras em excesso, na capacidade de troca catiónica do solo;
- Avaliar o efeito das doses óptimas, e de outras em excesso, na biodisponibilidade de nutrientes no solo.

O procedimento laboratorial para os ensaios de incubação encontra-se regulamentado pela norma europeia EN 14984 [223]. A utilização dos tradicionais métodos químicos analíticos para a determinação do poder neutralizante e da reactividade das cinzas, e de outros materiais de calagem, não são considerados indicadores apropriados para quantificação do efeito de calagem no solo, particularmente de materiais com teor de matéria orgânica significativo, como as lamas celulósicas. Este método é limitativo por não considerar,

por exemplo, a mineralização biológica da matéria orgânica e consequente efeito no pH do solo. Por este motivo, a referida norma estabelece dois métodos opcionais para a determinação da dose óptima e do efeito de calagem no solo: o método "A" relativo ao efeito de materiais de calagem no pH de um solo de campo amostrado, em condições controladas e *standard*; o método "B" com o mesmo propósito do "A", mas com a diferença de que o solo utilizado nos ensaios corresponde a um solo *standard*, comercializado e de características rigorosamente conhecidas e controladas. Neste trabalho optou-se pelo método "A", que responde ao objecto de estudo desta dissertação relativamente ao solo de campo de Vilamar, o arenossolo háplico. Assim, a presente norma baseia-se na medição durante 1 mês da mudança de pH no solo, impulsionado pela aplicação de diferentes cargas de cinza e de calcário, este último utilizado como material de referência na calagem.

O princípio geral deste procedimento orienta-se na incorporação de quantidades pré-definidas de cinzas, e de um material de calagem de referência (CaO calcítico), num solo recolhido do campo e caracterizado previamente, em condições controladas de humidade (pelo menos 60%) e temperatura (20 ± 2 °C) do solo, monitorizado por períodos ao fim de 24 horas, 2 e 4 semanas [223]. Alguns aspectos do procedimento normalizado foram modificados, tendo em conta as características do solo em estudo, os quais são descritos nas etapas seguintes i., ii., iii., iv. e v. de preparação dos ensaios de incubação.

i. Preparação do solo, cinzas e correctivo de referência

O solo utilizado nos ensaios teve origem na mistura de 40 perfurações até 30 cm de profundidade na área de estudo caracterizada no sub-capítulo 4.1.2.2, seguindo o procedimento descrito no sub-capítulo 4.1.2.6. As amostras parciais foram secas ao ar dentro do laboratório durante 2 semanas e, posteriormente, misturadas num recipiente plástico de capacidade 100 L, com vários revolvimentos manuais através de uma pá plástica. Depois de homogeneizada, a amostra compósita de arenossolo obtida foi crivada totalmente, perfazendo cerca de 50 kg bsar, para diâmetro inferior a 2 mm e seca em estufa a 40 °C (procedimento descrito no sub-capítulo 4.2.7.1), removendo raízes e outros detritos presentes na amostra, de acordo com as recomendações da norma europeia [223].

Comparando as características das cinzas (capítulo 6), optou-se por usar apenas as cinzas volantes das centrais de LFB I e III e de grelha V para os ensaios de incubação, considerando que as volantes exibiam maior potencial de calagem e de fertilização do que as de fundo, sendo que estas últimas possuem valor acrescentado em outras aplicações como a incorporação em argamassas, tal como foi descrito nos sub-capítulos 3.3.2 e 4.1.2.5. As volantes das unidades II e IV não foram contempladas nestes ensaios, porque os resultados de pH (sub-capítulo 6.6), valor neutralizante (sub-capítulo 6.6) e teor em inqueimados (sub-capítulo 6.2) são similares às volantes das centrais I e III, respectivamente.

As cinzas volantes CV_I, CV_III e CV_V foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito no sub-capítulo 4.1.2.5, isto é, as amostragens periódicas durante 2011 (mensais – centrais I e III, bimensais – central V) foram misturadas para cada central em proporções equivalentes, homogeneizadas através de revolvimentos manuais com uma pá plástica, crivadas a 2 mm e secas a 105 °C (sub-capítulo 4.2.2.1). As razões para a selecção deste diâmetro de corte para as volantes e solo encontram-se enumeradas no sub-capítulo 4.1.2.5.

O óxido de cálcio “Tudical”, de valor neutralizante 92% em CaO, foi usado como material de referência da mesma forma que nos ensaios de campo, tal como descrito no sub-capítulo 4.1.2.5, tendo sido igualmente crivado a 2 mm e seco a 105 °C tal como as amostras de cinza.

ii. Determinação das doses-teste de cinzas e de óxido de cálcio

As doses de cinzas e de óxido de cálcio a aplicar no solo dos vasos foram estabelecidas em função do seu poder neutralizante, em equivalentes de carbonato de cálcio. Este valor corresponde à capacidade que um correctivo alcalino possui em neutralizar a acidez do solo a pH 7, expresso em percentagem de carbonato de cálcio puro. O procedimento para a determinação deste parâmetro encontra-se descrito no sub-capítulo 4.2.2.8 e os respectivos resultados, obtidos para as três cinzas volantes e o óxido de cálcio, encontram-se documentados no sub-capítulo 6.6. Por exemplo, a cinza volante da central I apresenta valor neutralizante de 19,74%, o que significa que 100 kg de cinza tem um efeito neutralizante idêntico ao de 19,74 kg de carbonato de cálcio puro.

De acordo com a norma [223], as doses-teste devem ser pesadas com uma precisão de 0,001 g e aplicadas em vasos com 1000 ± 1 g de solo bs_{40} com $d < 2$ mm. As doses-teste de cinza aplicadas, D_c , foram determinadas em g bs/kg solo bs_{40} , considerando a conversão através da Equação 4.29.

$$D_c = (D_{eq} \times 100) / PN \quad \text{Equação 4.29}$$

D_c – dose de correctivo alcalinizante a aplicar por massa de solo [g bs/kg solo bs_{40}]

D_{eq} – dose equivalente de carbonato de cálcio puro a aplicar por massa de solo [g bs $CaCO_3$ /kg solo bs_{40}]

PN – poder neutralizante do correctivo alcalinizante [% massa bs $CaCO_3$]

As doses equivalentes em carbonato de cálcio, D_{eq} , foram convertidas por área de terreno a aplicar seguindo a Equação 4.30, no qual se considerou que por cada hectare existem 4200 toneladas de solo bs_{40} (massa volúmica do arenossolo é de 1,4 g bs_{40} /cm³ e as colheitas realizaram-se a uma profundidade de 0,30 m – sub-capítulo 4.1.2.2). A Tabela 4.25 mostra a bateria de vasos com as respectivas 8 doses-teste (destacadas a negrito) de volantes

e cal aplicadas ao arenossolo, como se tivesse sido aplicada uma igual quantidade equivalente de CaCO_3 .

$$D_{\text{ton}} = D_{\text{eq}} \times 4,2 \quad \text{Equação 4.30}$$

D_{ton} – dose equivalente de carbonato de cálcio puro a aplicar por área de solo
[ton bs CaCO_3 /ha]

D_{eq} – dose equivalente de carbonato de cálcio puro a aplicar por massa de solo
[g bs CaCO_3 /kg solo bs₄₀]

Tabela 4.25 – Doses-teste de cinzas e óxido de cálcio aplicadas nos vasos de incubação.

PN	[% CaCO_3]	Dose aplicada por vaso, D_c [g bs/kg solo bs ₄₀]							
		Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Vaso 4	Vaso 5	Vaso 6	Vaso 7	Vaso 8
CaO	138,42	0,181	0,361	0,722	1,084	1,445	2,529	3,612	7,224
CV_I	19,74	1,266	2,533	5,066	7,599	10,132	17,730	25,329	50,659
CV_III	49,32	0,507	1,014	2,028	3,041	4,055	7,097	10,138	20,276
CV_V	21,82	1,146	2,291	4,583	6,874	9,166	16,040	22,915	45,830
Dose equivalente,									
D_{eq}, em									
g bs CaCO_3/kg solo		0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	3,50	5,00	10,00
bs₄₀									
Dose equivalente,									
D_{ton}, em		1,1	2,1	4,2	6,3	8,4	14,7	21,0	42,0
ton bs CaCO_3/ha									

Dois vasos sem aplicação de qualquer material correctivo foram utilizados como ensaio controlo, sujeitos às mesmas condições de humidade e temperatura que os outros vasos-teste. Cada vaso-teste foi replicado, totalizando 2 réplicas por cada dose-teste de cinza, seguindo as orientações da EN 14984 [223]. Devido ao grande número de ensaios a monitorizar por um período de tempo considerável (35 dias), a incubação dos vasos foi dividida em duas séries, tal como se pode constatar na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Planeamento dos ensaios de incubação.

	N.º doses-teste	N.º vasos réplica/dose-teste	N.º total vasos	Série
Controlo	0		2	
CaO	8		16	1 ^a
CV_I	8	2	16	
CV_III	8		16	
CV_V	8		16	2 ^a
Total			66	

A partir da conversão em área, através da Equação 4.30, foi possível verificar se a gama de doses-teste definidas previamente englobavam as cargas de cinzas aplicadas nos ensaios de campo, 1,5 e 7,5 ton/ha, correspondendo a 0,36 e 1,79 g cinza bs/kg solo bs₄₀, respectivamente. Atendendo aos valores neutralizantes das cinzas, constata-se que as cargas aplicadas no campo foram bastante baixas, inferiores a 0,50 g CaCO₃/kg solo bs₄₀ para qualquer uma das três cinzas volantes estudadas na incubação. Este assunto é abordado em pormenor no sub-capítulo 7.2. Contudo, a gama de doses-teste estipulada nos ensaios de incubação é suficiente para cobrir as necessidades óptimas de calagem do arenossolo háplico para pH de 6,5 ± 0,1.

A escolha de pH 6,5, como meta para estabelecer a dose óptima de cinza a aplicar no solo, relaciona-se com o facto da maior biodisponibilidade de nutrientes no solo ocorrer na gama de pH 6 a 7 e das culturas de eucalipto preferirem solos com este valor de pH médio para se desenvolverem [180, 181, 184-189]. A selecção de cargas aplicadas de cinza nos solos incubados teve como base outros estudos de incubação de solo com cinza [143, 157-159, 193].

iii. Dimensionamento e montagem da bateria de vasos

Os ensaios decorreram em vasos de plástico de 1 L de capacidade, com diâmetro de boca de 113 mm, diâmetro da base de 105 mm e altura de 110 mm, respeitando as recomendações na norma europeia [223] que estabelece como limite os diâmetros da base e da boca entre 50 a 200 mm. Como os vasos eram perfurados na base, houve necessidade de usar sacos de plástico transparentes com altura de 115 mm e comprimento de 112 mm para suporte do solo permitindo, deste modo, evitar maiores perdas de humidade do solo e facilitando o revolvimento do solo com a cinza durante as amostragens e rega, tal como outros trabalhos executaram [143, 157-159, 193]. Assim, em cada saco introduziram-se 1000 g bs de arenossolo até a uma altura de 100 mm, respeitando a altura de solo que a norma estabelece no intervalo de 50 a 150 mm. Como o solo foi previamente seco a 40 °C, houve necessidade de

determinar o teor de humidade do solo a 105 °C através do procedimento descrito no sub-capítulo 4.2.5.1, visto que a massa de solo está expressa em g bs na norma. O valor médio de humidade foi de 0,74% bs₄₀ (desvio padrão de 0,08 % bs₄₀), ou seja, por cada vaso é necessário introduzir 1007,400 g bs₄₀ de solo seco a 40 °C.

Na Figura 4.21 pode-se observar a série de etapas envolvidas na preparação de um vaso utilizado nos ensaios de incubação com cinza volante da central V.



Legenda: 1 – preparação de um vaso de incubação, com a carga de cinza a introduzir no saco contendo o arenossolo; 2 – geometria e base de um vaso; 3 – aplicação da dose-teste de CV_V no solo (tonalidade mais escura); 4 – aspecto do solo após homogeneização da cinza com o solo e rega.

Figura 4.21 – Preparação dos vasos de incubação e aplicação das doses-teste de cinzas.

Após a mistura da dose-teste de cinza com o solo, garantindo a sua homogeneização com sucessivos revolvimentos com o saco fechado, os vasos de incubação foram suportados numa caixa de plástico de paredes e base perfuradas, com dimensões de 20 cm de altura, 58 cm de comprimento e 34 cm de largura. Cada caixa albergava 8 vasos, pelo que cada série de ensaios suportou uma bateria de 4 caixas empilhadas, totalizando cerca de 32 vasos abertos a incubarem ao mesmo tempo no interior de uma arca frigorífica em condições climáticas controladas, descritas na etapa iv. seguinte.

Na Figura 4.22 observa-se um esquema exemplificativo do acondicionamento dos vasos na pilha de caixas, cobertas exteriormente por um saco transparente não fechado junto ao chão, para que permitisse a respiração e a redução da taxa de evaporação de água do solo durante a incubação.

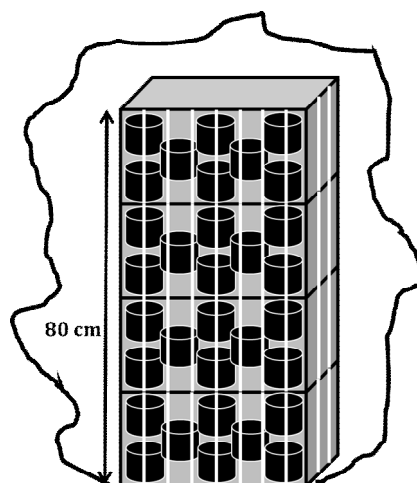


Figura 4.22 – Acondicionamento e organização de uma pilha com vasos de incubação.

iv. Monitorização e controlo das condições operatórias de incubação

Cada série de ensaios, composta por uma pilha de 4 caixas de vasos, foi introduzida dentro de uma arca frigorífica de grandes dimensões (2 m de altura x 6 m de comprimento x 1,5 m de largura) para controlo rigoroso das condições operatórias de incubação. Em consonância com o procedimento normalizado [223], os vasos devem estar abertos numa sala à temperatura de 20 ± 2 °C. No caso desta arca, a temperatura variou no intervalo de 18 a 20 °C durante os 3 meses de ensaios, respeitando os pressupostos da norma. Outra condição imprescindível, que foi monitorizada em todos os vasos, está relacionada com o teor de humidade do solo, onde a referida norma europeia dita que as perdas de humidade do solo não devem ser inferiores a 60% da capacidade de campo do arenossolo, nem exceder os 70%. Por conseguinte, os vasos foram regularmente pesados durante o tempo de incubação para o valor médio de 65% da capacidade de campo do arenossolo háplico.

A capacidade de campo do arenossolo teve de ser determinada segundo as orientações da referida norma, uma vez que a capacidade de campo obtida (Tabela 4.9 do sub-capítulo 4.1.2.2) corresponde ao solo tal e qual e com perfil não perturbado. Como nestes ensaios de incubação o solo foi perturbado, homogeneizado, seco a 40 °C e crivado a 2 mm, a capacidade de campo teve de ser novamente determinada nas condições expostas na Figura 4.23.

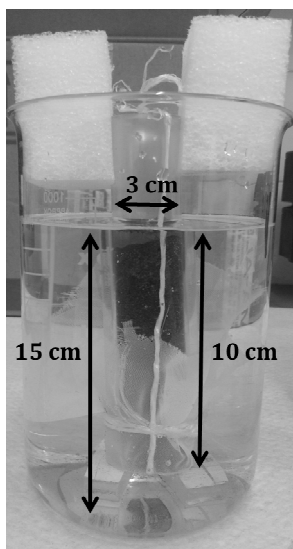


Figura 4.23 – Determinação da capacidade de campo do solo para os ensaios de incubação.

A determinação da capacidade de campo do solo, seco a 105 °C e crivado a 2 mm, decorreu num ensaio com um tubo acrílico de altura total 15 cm, diâmetro interno de 2 cm e diâmetro externo de 3 cm. Este tubo-capilar estava envolto por uma rede de malha fina para permitir a permeabilidade à água, a ascensão da água por capilaridade no solo e, por fim, evitar a perda de argilas para o banho de água destilada. Na base existiam 2 barras de suporte ao capilar preso por duas esponjas de espuma, com intuito de equilibrar e facilitar a retirada do capilar para posterior pesagem.

O solo foi depositado no interior do capilar numa altura de 9 cm, com a lâmina de água a 1 cm acima do solo. Duas experiências-réplica decorreram durante 24 horas com 50,000 g bs de solo em cada ensaio e nas condições descritas anteriormente. No final da experiência, o capilar foi removido do gobelé e a água drenada durante 10 min numa tina de vidro, correspondendo à variável m_{ss} , sendo determinada a capacidade de campo através da Equação 4.31.

$$CC = [(m_{ss} - m_t) / m_s] \times 100 \quad \text{Equação 4.31}$$

CC – capacidade de campo do solo [% massa bs]

m_{ss} – massa de solo saturado em água [g btq]

m_t – massa do tubo de acrílico vazio [g]

m_s – massa de solo introduzido no tubo de acrílico [g bs]

A capacidade de campo média do solo foi de 37,3% bs, cujos resultados foram bastante precisos com um coeficiente de variação inferior a 1% e desvio-padrão de 0,2% bs. Em resultado do material grosseiro do solo ter sido previamente removido e o solo ter sido seco a

105 °C, a capacidade de campo registou um valor superior de 24% relativamente ao solo de perfil não perturbado (Tabela 4.9 do sub-capítulo 4.1.2.2). A partir deste parâmetro físico é possível determinar a quantidade de água destilada ($Q_{H2O,k}$) a adicionar no dia zero de cada vaso, de forma a que a humidade do solo seja 65% (k) da capacidade de campo (CC), através da Equação 4.32.

$$Q_{H2O,k} = m_s \times (k / 100) \times (CC / 100) \quad \text{Equação 4.32}$$

Q_{H2O} – massa de água a adicionar em cada vaso [g]

k – percentagem da capacidade de campo desejada [% massa]

m_s – massa de solo introduzido no vaso [g bs]

Deste modo, em cada vaso com 1 kg bs de solo, a quantidade de água introduzida no início de cada série de ensaios foi de 242,45 g H₂O para 65% da capacidade de campo do solo. A partir do dia zero é possível monitorizar as perdas de água, e a consequente necessidade de rega, através da Equação 4.33 em função dos limites de humidade ($L_{k,i}$), que devem estar sempre balizados nos 60 ($Q_{H2O,60}$) a 70% ($Q_{H2O,70}$) da capacidade de campo do solo. Em cada amostragem de solo ($m_{a,i}$), a massa colectada foi constante em 35,00 g btq por réplica (factor 3).

$$L_{k,i} = (m_s - 3 \times i \times m_{a,i}) + Q_{H2O,k} + D_c + m_{vaso} + m_{saco} \quad \text{Equação 4.33}$$

$L_{k,i}$ – massa total do vaso para cada limite k e amostragem i [g btq]

i – número de amostragens de solo [i = 0, 1, 2, ..., 7]

$m_{a,i}$ – massa de solo amostrada por vaso e respectiva ordem de amostragem i [g btq]

m_{vaso} – massa do vaso de plástico [g]

m_{saco} – massa do saco que suporta o solo [g]

Durante as duas séries de incubação, verificou-se que a necessidade de rega dos vasos situava-se ao fim de 4 a 5 dias após cada amostragem de solo i. A técnica de irrigação baseou-se na atomização de água destilada, com $5 < \text{pH} < 7,5$ e condutividade $< 0,5$ mS/m, uniformemente sobre o arenossolo através de um tradicional borrifador de plástico, conforme os requisitos da EN 14984 [223]. Antes e depois da rega, o solo foi misturado e homogeneizado com uma espátula plástica de 15 cm para evitar a compactação. A incubação dos vasos dentro da arca frigorífica decorreu em ausência de luz, com o intuito de evitar qualquer crescimento vegetal nos vasos.

v. Amostragem e parâmetros avaliados ao longo da incubação

Os ensaios de incubação decorreram durante 35 dias para cada série, onde foram monitorizados continuamente o pH e condutividade aos 1.º, 3.º, 7.º, 10.º, 15.º e 35.º dias. A selecção destes dias para a amostragem do solo incubado deve-se ao típico comportamento das curvas de pH na incubação, onde se atinge o pico de aumento de pH ao fim de 1 a 3 dias, decrescendo de seguida até ao 15.º dia e, posteriormente, estabilizando até ao final do ensaio [143, 157-159, 193].

Em cada amostragem recolheram-se 35 g btq de solo incubado, equivalente a 20 mL, e três réplicas por amostragem/vaso, conforme os requisitos da norma europeia [223]. Durante e após a amostragem, o solo incubado foi sempre revolvido e homogeneizado com a espátula de plástico no interior da câmara de incubação, garantindo a representatividade das amostras recolhidas. As análises de pH e condutividade destas amostras foram realizadas no próprio dia de amostragem e conforme o procedimento descrito no sub-capítulo 4.2.7.2.

Outros parâmetros avaliados consistiram na capacidade de troca catiónica efectiva e na concentração de nutrientes biodisponíveis, P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn e Al, para o solo dos vasos correspondentes ao controlo e às doses óptimas e em excesso no final dos ensaios de incubação (35º dia), conforme se pode constatar através da Tabela 4.27.

Tabela 4.27 – Campanha de amostragem do solo e respectivos parâmetros avaliados durante os ensaios de incubação em 2013.

Parâmetro	Tempo de amostragem [dias]							N.º réplicas/ vaso	N.º total de amostras
	0	1	3	7	10	15	35		
pH (H ₂ O)	X	X	X	X	X	X	X	3	1158
Condutividade	X	X	X	X	X	X	X	3	1158
Capacidade de troca catiónica efectiva – K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, Al e Co							X	2	40
Biodisponibilidade – P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu e Zn							X	1	20
Total									2376

O critério estabelecido para a selecção das amostras de solo com estas cargas esteve relacionado com a diferença de pH provocada em 1 unidade no solo entre estas cargas, de forma a garantir a medição de diferenças significativas na concentração de metais entre

amostras. O molibdénio (Mo) não foi considerado nas análises, apesar de ser um micronutriente importante para o crescimento das plantas, por motivos de baixa concentração deste elemento nas cinzas e na incapacidade de medição através de espectrofotometria de absorção atómica de chama [191-193], devido ao limite inferior de detecção do analisador.

As amostras de solo que sobraram no final da incubação, cerca de 350 g btq por vaso, foram secas a 40 °C e desagregadas com recurso a um almofariz e pilão, sendo de seguida armazenadas em local seco e escuro para posteriores análises químicas de biodisponibilidade e troca catiónica. Estes parâmetros e nutrientes seleccionados estão amplamente avaliados e incluídos em vários estudos nesta área [70, 78, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 143-148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174]. Os procedimentos experimentais executados na determinação da capacidade de troca catiónica e nutrientes biodisponíveis encontram-se documentados nos sub-capítulos 4.2.7.3 e 4.2.7.4, respectivamente.

Com os dados de pH construíram-se as curvas temporais para cada cinza e a cal, permitindo determinar a carga óptima de cinza com o objectivo de corrigir a acidez do solo para valores de pH 6,5. Por outro lado, os nutrientes avaliados permitiram aferir sobre a sua quantidade máxima de troca e de biodisponibilidade no solo para as plantas, como resultado da aplicação das cinzas volantes no arenossolo háplico.

4.2.7 Análise físico-química das amostras de solo

As amostras de solo provenientes da campanha de amostragem, que decorreu em 2012 nos ensaios de campo e em 2013 nos ensaios de incubação, foram armazenadas e preparadas no DAO para submissão a uma série de análises físico-químicas. Um conjunto de parâmetros foram seleccionados para o estudo do efeito das cinzas na correcção da acidez do solo de campo ao longo de 4 meses, na determinação da dose óptima de cinza a aplicar no solo pelo método de incubação, na influência das cinzas na capacidade de troca catiónica máxima a pH 7 nos solos incubados em função da carga aplicada, bem como na avaliação do efeito das cinzas na biodisponibilidade de nutrientes para o solo e plantas no campo e no solo incubado.

As amostras de solo recolhidas na incubação englobam os ensaios com cargas de cinzas volantes de três centrais, CV_I, CV_III e CV_V, e a cal agrícola (CaO). Por outro lado, as amostras de solo provenientes da campanha de amostragem no campo correspondem às parcelas tratadas com cargas de cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas, fertilizantes químicos, cal e cinzas misturadas com lamas.

Em detrimento do sub-capítulo 4.2.6 e do respectivo tópico v., as amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação foram analisadas para pH, condutividade, capacidade de troca catiónica efectiva e nutrientes biodisponíveis. O pH e a condutividade foram medidos

no próprio dia de amostragem durante o período de incubação dos vasos, tendo-se estabelecido 3 réplicas dependentes por vaso, o que perfaz 6 réplicas por cada carga de cinza ou CaO aplicada. Relativamente à determinação dos elementos trocáveis e biodisponíveis, optou-se por realizar 2 réplicas dependentes por vaso no final do ensaio de incubação, perfazendo 4 réplicas para o controlo, cargas óptimas e em excesso das diferentes cinzas e cal aplicadas. Recorda-se que o número de vasos replicados é de 2 por carga e tipo de cinza.

As amostras de solo provenientes dos ensaios de campo, em seguimento do sub-capítulo 4.1.2.6, foram monitorizados em teor de humidade, pH, condutividade e nutrientes biodisponíveis. O teor de humidade, pH e condutividade foram monitorizados para todas as amostras de solo recolhidas nas parcelas identificadas na Tabela 4.15 (sub-capítulo 4.1.2.6), realizando 3 réplicas dependentes para cada amostra recolhida. Relativamente aos nutrientes biodisponíveis, 2 réplicas dependentes foram concretizadas para cada amostra de solo recolhida, ao fim de 4 meses de monitorização, por cada parcela de campo.

Na Tabela 4.28 encontram-se discriminados os parâmetros físico-químicos monitorizados, o número de amostras e réplicas analisadas, e o diâmetro de corte aplicado às amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação e campo. Todas as amostras foram crivadas para $d < 2$ mm.

Tabela 4.28 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação e campo.

Parâmetro	Origem	N.º amostragens	N.º réplicas por vaso ou parcela	Diâmetro de corte [mm]
Teor de humidade	Campo	57 – campo (22 parcelas)	3	
pH (H₂O)	Incubação	57 – campo (22 parcelas)	3	
Condutividade	Campo	386 – incubação (66 vasos)	3	
Capacidade de troca catiónica efectiva – K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, Al e Co	Incubação	20 – incubação (20 vasos)	2	< 2
Biodisponibilidade – P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu e Zn	Campo	28 – campo (22 parcelas)	2	
	Incubação	20 – incubação (20 vasos)	1	

Os sub-capítulos seguintes descrevem os procedimentos executados para a determinação das várias variáveis apresentadas na Tabela 4.28, bem como as equações utilizadas para o seu cálculo. A maioria dos procedimentos foram adaptados a partir de manuais de referência e por normas ISO e CEN/TS aplicadas para a análise de solos.

4.2.7.1 Preparação das amostras de solo e determinação do teor de humidade

A preparação das amostras de solo para as posteriores análises físico-químicas concebeu-se na secagem, crivagem, homogeneização e divisão da amostra em réplicas. O protocolo experimental utilizado como referência no pré-tratamento de amostras de solo, para subsequentes análises, foi a norma internacional ISO 11464 [224].

O primeiro passo consistiu na secagem das amostras de solo à temperatura de 40 ± 1 °C numa estufa "Selecta Conterm 52 L" durante 6 horas permitindo, deste modo, a preservação das amostras sem qualquer alteração destas por actividade microbiológica ou crescimento vegetal. Com esta etapa concretizada, seguiu-se a redução de tamanho das amostras para diâmetro inferior a 2 mm, a designada terra fina, através de crivos de malha quadrada "ASTM-Retsch" e um pilão cerâmico para desagregação dos torrões, correspondendo ao diâmetro de corte das cinzas e de outros materiais de calagem aplicados. O método para a separação granulométrica baseou-se nos mesmos princípios e equipamentos descritos no sub-capítulo 4.2.2.6, em que se assegurou a não alteração das propriedades das amostras e perdas de partículas finas durante os diferentes estágios de redução de tamanho e no manuseamento destas, mantendo a homogeneidade e representatividade da amostra original. A redução de massa das amostras de solo, para a constituição das réplicas dependentes, concebeu-se por divisão em quarteamento.

O teor de humidade apenas foi monitorizado para as amostras das parcelas de campo, com o objectivo de estudar a influência da precipitação no alagamento, pH, condutividade e biodisponibilidade dos nutrientes resultantes da aplicação das diferentes cargas de cinza. O procedimento normalizado que deu origem ao protocolo experimental executado foi a norma internacional ISO 11465 [209], frequentemente utilizada para todo o tipo de solos. O princípio norteou-se na secagem das amostras de solo pré-tratadas na estufa à temperatura de 105 ± 5 °C, até peso constante com variação de massa inferior a 1,5%, em períodos de 2 horas. Geralmente, este procedimento concluía-se ao fim de 6 a 8 horas. A massa de amostra era de cerca 40 g btq, utilizando para o efeito caixas de petri com 9 cm de diâmetro como suporte. As pesagens efectuaram-se com precisão de 0,001 g na balança analítica "OHAUS Pioneer".

O procedimento descrito aplicou-se, também, para a determinação do teor de humidade das amostras de cinza recolhidas nas cinco termoeléctricas e nas amostras de cinza

estabilizada proveniente da preparação dos ensaios de lixiviação. Os cálculos efectuaram-se através da Equação 4.6 do sub-capítulo 4.2.1.3, com a única diferença de que o teor de humidade W_{105} é expresso em % massa btq, tendo em conta que as amostras introduzidas na estufa estavam na base húmida (btq) e não na base seca ao ar.

4.2.7.2 pH e condutividade

O pH e a condutividade eléctrica são parâmetros fundamentais no estudo do efeito das cinzas no solo das parcelas de campo, bem como na determinação da dose óptima de cinza em ensaios de incubação. Os procedimentos experimentais desenvolvidos tiveram como ponto de partida as normas internacionais ISO 10390, para a medição de pH [225], e ISO 11265, para a condutividade eléctrica específica [226]. O princípio de ambas as normas relaciona-se com a medição no extracto aquoso, após extracção numa suspensão 1:5 (massa de amostra/volume de água) para a condutividade e de 1:5 (volume de amostra/volume de água) para o pH. Por forma a uniformizar ambos os procedimentos, estabeleceu-se a razão de 1:5 em massa/volume. Assim, a quantidade de amostra de solo utilizada foi de 20 g bs_{40} para o solo das parcelas de campo e 35 g btq para o solo incubado, equivalente a 20 mL, para 100 mL de água bidestilada.

Os ensaios decorreram em frascos PE de 250 mL, rolhados com a amostra e os 100 mL de água bidestilada que respeitava os requisitos das normas [225, 226], ou seja, pH superior a 5,6 e condutividade inferior ou igual a 0,2 mS/m a 25 °C. De seguida, a extracção decorreu em sistema *batch*, evitando desta forma a incorporação do ar atmosférico, numa placa de agitação angular "SCANSCI SK-330-Pro" a 250 rpm e à temperatura ambiente de 20 ± 2 °C, durante 60 ± 10 min. Ao final de 10 min de sedimentação verteu-se a solução clarificada, cerca de 80 mL, para balões de erlenmeyer de 150 mL para posterior leitura no medidor de pH "Denver Model 25", com precisão de 0,01 à temperatura de referência de 25 °C, e condutímetro "Consort C861 multi-parameter", com precisão de 0,01 mS/cm à mesma temperatura de referência do pH. A norma para a condutividade [226] remete para a filtração da solução e uma agitação em cerca de 30 min, enquanto a norma de pH [225] aconselha a medição após a extracção em 1 a 3 horas. Com o objectivo de uniformizar as condições de leitura dos parâmetros, a condutividade foi medida antes do pH durante 1 hora e 30 min, seguindo-se o pH; a filtração não influencia significativamente a medição, pelo que se preferiu realizar a transferência vertendo o clarificado e rejeitando o sedimentado; estipulou-se manter o tempo de agitação em 60 min, uma vez que não há registo de alterações na medição da condutividade, sendo inferiores a 0,2%.

Realizaram-se brancos que verificaram a condição acima referida relativa à qualidade da água bidestilada, sendo o pH medido na gama de 5,8 a 6,2, enquanto a condutividade situou-se entre 0,1 e 0,2 mS/m.

A calibração do medidor de pH ocorreu automaticamente para padrões "DIN" de 4, 7 e 12,7, e o condutímetro para uma solução padrão de KCl 0,1 M de 12,88 mS/cm. Durante a leitura das amostras e padrões houve sempre o cuidado de manter uma agitação moderada para evitar a incorporação de ar atmosférico (CO₂), que provoca a diminuição destas medidas e conseqüentemente obtém-se resultados por defeito. Além disso, os eléctrodos foram sempre inspeccionados previamente em relação a possíveis contaminações e a temperatura foi sempre monitorizada durante a extracção, garantindo iguais condições de solubilização dos sais.

4.2.7.3 Capacidade de troca catiónica efectiva

A capacidade de troca catiónica efectiva (CTC_e) é um indicador da qualidade do solo para a necessidade de fertilização de uma plantação e o estudo de comportamento do solo, que apresenta catiões adsorvidos à superfície dos seus colóides em equilíbrio com os que estão presentes na solução do solo. O método aplicado para a determinação deste parâmetro consistiu na extracção dos catiões do solo pela solução de tricloreto de hexaminacobalto, conforme a norma internacional ISO 23470 [227].

O método mais comum, para a determinação desta variável em Portugal, utiliza como solução de extracção o acetato de amónio [212]. Contudo, e de acordo com a referida norma [227] que compara os resultados obtidos pela aplicação de três métodos - acetato de amónio, cloreto de bário e tricloreto de hexaminacobalto - em 48 amostras diferentes de solo cultivado em França, a solução de hexaminacobalto fornece resultados semelhantes (coeficiente de correlação de 0,98) em relação aos outros dois métodos, com uma particular excepção observada para solos de origem vulcânica, onde a hexaminacobalto mede capacidades de troca inferiores ao de acetato de amónio. Este tipo de solos, ricos em minerais microporosos e não-cristalinos como alofanas e imogolite, não permite a entrada de iões hexaminacobalto nos microporos, ao contrário dos iões amónio. O arenossolo de Vilamar não se inclui nesta tipologia de solos, conforme foi caracterizado no sub-capítulo 4.1.2.2, pelo que se considerou manter o método de extracção com hexaminacobalto.

Nos ensaios de extracção, amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação (sub-capítulo 4.2.6) foram introduzidas em frascos PE rolhados de 250 mL com 10 g bs, com precisão de 1 mg, para 50 mL de solução de tricloreto de hexaminacobalto (Co(NH₃)₆Cl₃) 0,01667 M. A massa de amostra seleccionada foi determinada de acordo com a norma, que estabelece para valores previstos de capacidade de troca inferior a 5 cmol⁺/kg bs, uma

quantidade a analisar de 10 g bs. Recorda-se que a CTC_e para o solo de campo e de incubação (controlo) era de 2,4 cmol⁺/kg bs, tal como se pode constatar na Tabela 4.10 do sub-capítulo 4.1.2.2. Por fim, as soluções com as respectivas amostras na razão 1:5 (m/v) foram agitadas numa placa orbital “SCANSCI SK-330-Pro”, a 250 rpm e à temperatura ambiente de 20 ± 2 °C, durante 60 ± 5 min.

A filtração das soluções decorreu numa unidade de filtração lenta com trompa de água, utilizando para o efeito os filtros de membrana de nitrato de celulose “Sartorius stedim biotech AC,SC”, esterilizados por UV e com poros de dimensão de 0,45 µm. Os filtrados tiveram de ser analisados de imediato, dentro de 24 horas após a extracção, para evitar alterações por formação de complexos e deterioração da solução extractante.

Na medição da concentração dos catiões trocáveis Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ recorreu-se à técnica de espectrofotometria de absorção-emissão atómica de chama, num equipamento “Perkin-Elmer AAnalyst 200”. A preparação dos padrões para a calibração do espectrofotómetro partiu de uma solução *stock* que combinava todos os elementos. A solução de diluição, para a preparação dos padrões e das soluções extraídas, consistiu numa solução de extracção de hexaminacobalto 0,01667 M, correspondendo igualmente ao branco. A concentração final desta solução *stock* foi modificada para cada um dos elementos relativamente à recomendação da norma, atendendo às características do solo em análise que é de matriz arenosa. Na Tabela 4.29 apresenta-se a concentração final de cada catião na solução combinada *stock*, a concentração da solução *check* utilizada para optimização da leitura no absorção-emissão atómica, a concentração máxima de linearidade definida (podendo ser observável a linearidade para concentrações ligeiramente superiores) e o comprimento de onda para a leitura dos respectivos elementos.

Tabela 4.29 – Preparação de padrões e leitura dos eluatos no espectrofotómetro de chama-emissão.

Elemento	Concentração final <i>stock</i> [mg/L]	Solução <i>check</i> [mg/L]	Linearidade [mg/L]	Comprimento de onda [nm]
Ca ²⁺	160	4,0	5,0	422,7
Mg ²⁺	20	0,3	0,5	285,2
K ⁺	20	2,0	2,0	766,5
Na ⁺	40	0,5	1,0	589,0
Fe ²⁺	40	6,0	6,0	248,3
Mn ²⁺	20	2,5	2,0	279,5
Al ³⁺	80	50,0	100,0	309,3
Cu ²⁺	20	4,0	5,0	324,8
Zn ²⁺	20	1,0	1,0	213,9

A água ultrapura, de condutividade inferior a $0,054 \mu\text{S}/\text{cm}$, serviu na preparação da solução extractante. Balões PP foram utilizados na preparação das soluções de extracção, padrões e amostras. O sódio e o potássio foram lidos por emissão atómica, enquanto os restantes por absorção atómica. Na medição do alumínio utilizou-se como oxidante-combustível o óxido nitroso-acetileno, enquanto para os restantes elementos foi o ar-acetileno. Na medição do cálcio e magnésio houve necessidade de eliminar interferências, adicionando 1 mL de cloreto de lantânio 5% (66,8 g LaCl em 500 mL de água ultrapura) por cada 10 mL de amostra ou padrão. Não houve necessidade de adicionar 1 mL de cloreto de cálcio 0,2% por cada 10 mL de amostra para a medição do ferro nem de 1 mL $\text{KCl}/10 \text{ mL}$ de amostra para a medição do alumínio, uma vez que as amostras contêm concentrações significativas de cálcio e potássio provenientes da adição de cinza ao solo [218].

No Anexo A.3 encontram-se as rectas de calibração e os coeficientes de correlação, com as respectivas regressões lineares e quadráticas, para todos os elementos analisados. Antes e depois das medições dos catiões em todas as amostras a leitura dos padrões realizou-se, pelo que as concentrações nos gráficos correspondem a valores médios com o respectivo desvio-padrão associado às réplicas (4). Os resultados evidenciam correlações significativas entre os dados e as respectivas rectas ou curvas, superiores a 0,99, para todos os metais, tendo havido necessidade de criar regressões de 2º grau para o potássio e o sódio, devido à sua leitura ser mais instável, em emissão, e a concentração dos padrões mais altos ultrapassar a gama linear. Os desvios-padrão associados a cada concentração média do padrão são inferiores a 45 de intensidade para o Na e K, e bastante inferiores a 0,01 de absorvância para os restantes catiões. Os brancos apresentaram, na generalidade, concentrações inferiores ou iguais a 0,7 mg/L com desvios-padrão associados inferiores ou iguais a 0,7 mg/L. O Ca foi o único elemento que obteve concentração superior aos restantes metais, com 1,6 mg/L, estando associado ao erro de leitura para concentrações próximas ao zero da recta de calibração.

A capacidade de troca catiónica efectiva (CTC_e), isto é, a quantidade máxima de catiões que o solo incubado com cinza pode adsorver sob a forma permutável, é tradicionalmente calculada através da soma das bases e a concentração de alumínio trocável, CTC_e , nas unidades de $\text{cmol}^+/\text{kg bs}$, conforme a Equação 4.36. Caso a concentração dos restantes catiões seja superior ao metal com menor concentração dentro daquele grupo, então este deve ser adicionado igualmente ao cálculo [180, 184, 185, 212]. Os resultados são expressos em cmol^+ do catião por massa de amostra de solo analisado em kg bs, sendo a conversão de unidades realizada através da Equação 4.35, a partir do resultado em mg/kg bs do elemento |X| medido no espectrofotómetro (Equação 4.34). As concentrações |X| podem também ser exprimidas em % massa bs, multiplicando o resultado |X| em mg/kg por 10^{-4} .

$$|X| = [(ABS-b)/\tau] \times V \times FD / m_{am} \quad \text{Equação 4.34}$$

|X| – concentração do elemento X por massa de amostra [mg/kg bs]

ABS – absorvância ou intensidade medida para o elemento X na solução da amostra [-]

b – ordenada na origem da recta de calibração para o elemento X [-]

τ – declive da recta de calibração para o elemento X [-]

V – volume da solução de amostra [mL]

FD – factor de diluição da solução de amostra [-]

m_{am} – massa de amostra [g bs]

$$cmol^+ X/kg bs = (|X| \times val) / (10 \times M_x) \quad \text{Equação 4.35}$$

val – número de valência do elemento X [-]

M_x – massa atómica do elemento X [g/mol]

$$CTC_e = |Ca| + |Mg| + |K| + |Na| + |Al| \quad \text{Equação 4.36}$$

CTC_e – capacidade de troca catiónica efectiva do solo [cmol⁺/kg bs]

A soma das bases de troca, S_b , consiste no somatório das concentrações dos catiões dominantes na nutrição do solo: Ca, Mg, Na e K. Exprimindo a soma das bases S_b em percentagem da CTC_e obtém-se o grau de saturação em bases do solo, GS_b . Porém, é também comum exprimir o grau de saturação do solo em uma das concentrações dos elementos trocáveis em vez da soma das bases S_b [180, 184, 185, 212].

4.2.7.4 Nutrientes biodisponíveis

Os nutrientes biodisponíveis são macro e micronutrientes que se encontram na solução do solo disponíveis para a absorção radicular das plantas. Vários métodos são propostos para a determinação destes elementos com base no emprego de soluções de extracção diversas ("Mehlich 1 e 2", acetato de amónio, ácido acético, "Egner-Riehm", "Truog", etc). No entanto, qualquer um dos métodos apenas tem valor relativo, porque o processo de solubilização dos nutrientes decorre diferencialmente nos solos e por mecanismos complexos de absorção radicular que é variável entre espécies vegetais [180, 195, 212]. Um dos métodos que ultimamente tem vindo a assumir maior projecção é o "Mehlich 3", sendo considerado o mais apropriado, económico e universal para uma vasta gama de solos. Este método permite a determinação de elementos extraíveis, P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu, cujo procedimento

experimental desenvolveu-se com base no manual de análise de solos da Sociedade Canadiana de Ciência do Solo [195].

Os nutrientes utilizados pelas plantas estão dependentes do pH que existe na região à volta da porção absorvente da raiz, pelo que a reacção do solo das amostras é tamponizado de modo a obter um pH característico ao real [180, 195, 212]. Assim, a solução extractante de “Mhelich 3” fornece um pH de 2,5, graças à mistura constituída pelos volumes de reagentes em 1 L de solução: 10 mL de NH_4F 1,5 M + 10 mL de EDTA 0,1 M + 20,01 g de NH_4NO_3 + 11,5 mL de CH_3COOH + 8,2 mL de HNO_3 10% (volume). As amostras de solo analisadas para os referidos metais são provenientes dos ensaios de campo e de incubação, com o objectivo de avaliar o efeito de diferentes cargas e tipos de cinzas na disponibilidade destes nutrientes assimiláveis pelas plantas no solo.

As amostras de solo preparadas nos ensaios foram de 15 g bs para 150 mL da solução extractante “Mhelich 3”, cumprindo o requisito de razão solo/solução de 1:10. As soluções foram agitadas na placa de agitação “SCANSKI SK-330-Pro”, a 250 rpm e à temperatura ambiente de 20 ± 2 °C, durante 5 min em frascos PE de 250 mL fechados (*batch*). De seguida, as soluções extraídas foram filtradas com filtros de membrana de nitrato de celulose “Sartorius stedim biotech AC,SC”, esterilizados por radiação UV e com poros de dimensão de 0,45 μm , numa unidade de filtração lenta a vácuo.

Os filtrados foram analisados dentro de 48 horas após a extracção, tendo sido transferido previamente uma alíquota de 10 mL da solução para um balão de vidro (para evitar interferências do PE na concentração do fósforo) de 10 mL com adição de 1 gota de HCl concentrado (1 mL HCl/L solução) para a medição do fósforo, sendo preservadas temporariamente à temperatura de 8 °C. As soluções extraídas para a determinação dos restantes elementos foram acidificadas com 1,5 mL HNO_3 concentrado/L e preservadas a 8 °C em frascos PE rolhados [218].

Na medição do fósforo recorreu-se à técnica de espectrofotometria de UV/visível num “UV CAMSPEC M501”, com capacidade de operação na gama de 190 a 1100 nm. A leitura do fósforo nas soluções padrão e de amostra desenvolveu-se a comprimento de onda de 845 nm, aplicando a técnica colorimétrica.

A preparação das soluções, para a medição do fósforo no espectrofotómetro em células de quartzo, consistiu na diluição em 25 vezes das amostras com a respectiva adição de uma gota de fenolftaleína e consequente neutralização com NaOH 10 N até a obtenção de cor rosa-suave, titulando de seguida com H_2SO_4 5 N até o desaparecimento da cor para não interferir com o reagente de cor nas leituras no Visível [218]. Por cada 25 mL de solução adicionou-se 4 mL de reagente de cor, composto por molibdato de amónio 48 g/L, tartarato de antimónio e potássio 3,635 g/L, ácido sulfúrico 2,5 M e ácido ascórbico 5,28 g/L [195], esperando-se de

seguida 20 min para a leitura do fósforo no espectrofotómetro, sem ultrapassar os 30 min. A cor azul-escuro desenvolvida pelas soluções denunciava a presença de fósforo.

A solução-mãe de 100 mg P/L foi preparada a partir de KH_2PO_4 anidro e da adição de 2 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$, cuja solução *stock* utilizada na calibração do equipamento para a leitura do fósforo foi preparada a partir da anterior para uma concentração final de 5 mg P/L. A vasta gama de concentrações dos padrões, dentro da gama linear até 1 mg/L, foi preparada a partir desta solução *stock* por diluição com a solução extractante. Todos os padrões, juntamente com a solução *stock*, foram preparados originalmente no próprio dia de leitura das absorvâncias.

Na calibração do espectrofotómetro para a leitura de Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu, preparou-se uma solução *stock* combinada com todos os elementos, utilizando como solução de diluição, para a preparação dos padrões e das soluções extraídas das amostras, a solução de extracção de "Mehlich 3", correspondendo igualmente ao branco. Na medição da concentração dos metais recorreu-se à técnica de espectrofotometria de absorção-emissão atómica de chama, num equipamento "Perkin-Elmer AAnalyst 200". A partir daqui o procedimento executado para a leitura dos padrões e amostras, bem como a optimização do espectrofotómetro, é coincidente com o que foi executado para a determinação dos catiões trocáveis, resumido no sub-capítulo 4.2.7.3 e na respectiva Tabela 4.29. A única diferença residiu na concentração final dos vários metais na solução *stock*, em que: Ca 50 mg/L, Mg 10 mg/L, K 100 mg/L, Na 100 mg/L, Fe 60 mg/L, Mn 20 mg/L, Zn 10 mg/L e Cu 50 mg/L.

Nos Anexos A.4 para a incubação e A.5 para o campo, encontram-se as rectas de calibração e os coeficientes de correlação, com as respectivas regressões lineares e quadráticas, para todos os elementos analisados. À semelhança do procedimento para a determinação dos catiões trocáveis (sub-capítulo 4.2.7.3), os pontos de concentração representados nos gráficos, que serviram para a construção da recta de calibração, correspondem a valores médios entre duas calibrações realizadas no início e final de cada leitura e ensaio. Os desvios-padrão associados devem-se às repetições de leitura para os padrões (em 4).

Os resultados obtidos exibem correlações superiores a 0,99 para todos os elementos, o qual denuncia a precisão entre os dados e as respectivas rectas ou curvas. Os desvios-padrão associados, a cada concentração média do padrão, são inferiores a 65 de intensidade para o Na e K e bastante inferiores a 0,04 de absorvância para os restantes elementos determinados nos ensaios de incubação. Relativamente aos ensaios de campo, os desvios foram igualmente inferiores a 60 para o Na e K e bastante inferiores a 0,04 de absorvância para os restantes elementos. Os brancos apresentaram, na generalidade, concentrações praticamente nulas com desvios-padrão inferiores ou iguais a 0,02 mg/L para os metais biodisponíveis das amostras de solo incubado e de campo.

O cálculo atribuído na determinação da concentração de cada elemento nas amostras de solo, $|X|$ exprimida em mg/kg bs, materializou-se na Equação 4.34 utilizada no sub-capítulo 4.2.7.3 para os catiões trocáveis.

O manual de referência na implementação de “Mehlich 3” para solos [195] ressalva dois aspectos na utilização deste método em comparação com o método mais comum por acetato de amónio, nomeadamente nas concentrações de K e Na que são semelhantes em ambos os métodos e nas concentrações de Ca e Mg serem 10% superiores no “Mehlich 3” relativamente às determinadas pelo método de acetato de amónio.

4.3 Metodologia estatística aplicada no tratamento de dados

A metodologia estatística culminou na terceira etapa prática do programa de trabalhos de investigação. Esta fase da investigação envolveu a recolha e tratamento dos dados obtidos pela aplicação da metodologia de campo (sub-capítulo 4.1) e laboratorial (sub-capítulo 4.2).

O tratamento dos resultados experimentais, e a respectiva análise estatística, decorreu ao longo do trabalho de investigação, contando com um apoio inicial do Departamento de Matemática da Universidade de Aveiro. A análise estatística efectuada recorreu ao programa “IBM SPSS Statistics 20”, enquanto as apresentações gráficas foram criadas através do programa “SigmaPlot 12”.

A metodologia estatística adoptada neste trabalho encontra-se esquematizada na Tabela 4.30, estando discriminado o tipo de variáveis estatísticas e a sua aplicação consoante o tipo de amostra e parâmetro a analisar. Em todo o tipo de amostras e ensaios experimentais aplicou-se a estatística descritiva através do cálculo das típicas medidas de tendência central, como a média, mediana, moda, amplitude e percentis, e de dispersão, onde se incluem o desvio-padrão e o coeficiente de variação. Os espécimes de eucalipto foram os únicos a serem submetidos a análise de mediana, com representação gráfica do CVP associado (sendo este o parâmetro que melhor exprime a variabilidade de populações normais, reduzindo o erro associado ao desvio-padrão que não exprime adequadamente a amplitude [228]), tendo sido aplicada unicamente para a variável altura. As restantes variáveis dendrométricas, como o diâmetro (DAP, diâmetro da base e diâmetro dos ramos) e as massas de tronco, ramos e folhas (produtividade), foram medidas apenas para o espécime mediano e representativo de cada parcela, ou seja, sem análise de variância e sem aplicação dos testes estatísticos que exigem no mínimo duas réplicas por amostra.

No estudo de variabilidade (dispersão relativamente à média) dos parâmetros analisados, para todo o tipo de amostras de campo e laboratoriais, considerou-se o tradicional desvio-padrão nas representações gráficas, exprimido nas mesmas unidades que o parâmetro físico-químico, e o coeficiente de variação de Pearson (CVP). O CVP é uma

medida de dispersão relativa ao valor da média e é expresso em percentagem, sendo considerado o indicador mais apropriado à análise de variabilidade do que a variância que é expressa em unidades ao quadrado [228].

Tabela 4.30 – Análise estatística aplicada aos dados experimentais de campo e laboratório.

	Testes	Variáveis	Amostras	Parâmetros	
Estatística descritiva		Média	biomassa cinzas lixiviados solo	todos parâmetros	
		Medidas de tendência central	Mediana	biomassa - espécimes de eucalipto	altura
			Coeficiente de variação de Pearson		
	Moda				
		Mediana	biomassa cinzas solo	distribuições granulométricas	
		Percentis e quartis			
		Medidas de dispersão	Desvio-padrão	biomassa cinzas lixiviados solo	todos parâmetros com excepção dos diâmetros e altura dos espécimes de eucalipto
	Testes paramétricos para amostras independentes	Teste de Shapiro- Wilk	biomassa - espécimes de eucalipto	altura	
		ANOVA a um factor (<i>one-way</i>)	biomassa cinzas	todos parâmetros com excepção para os diâmetros, altura e produtividade dos espécimes de eucalipto	
		TUKEY a um factor (<i>one-way</i>)	lixiviados solo		
Regressão	Regressão linear Regressão quadrática	cinzas lixiviados solo	concentração mássica		

Os testes paramétricos para amostras independentes exigem que a forma da distribuição amostral seja conhecida. Apesar de não haver conhecimento prévio do tipo de distribuição que os parâmetros amostrais exibem, com excepção para a altura dos eucaliptos que foi determinada previamente, considerou-se aplicar na mesma estes testes devido à sua potência ser superior às dos não-paramétricos [228]. Em todos os testes de hipóteses aplicados, "Shapiro-Wilk", "ANOVA" e "TUKEY", o critério de rejeição de semelhança entre médias é estabelecido quando se verifica a relação $p\text{-value (sig.)} \leq 0,05$, considerando um intervalo de confiança de 95%. As tabelas "ANOVA" e "TUKEY" e os gráficos de normalidade, com os respectivos resultados dos testes estatísticos, encontram-se documentados nos Anexos B (referente aos dados do Capítulo 5 da biomassa), C (referente aos dados do Capítulo 6 das cinzas) e D (referente aos dados do Capítulo 7 da reciclagem de cinzas no solo).

O teste "Shapiro-Wilk" foi aplicado às parcelas de campo com crescimento de eucaliptos, com o objectivo de avaliar se a variável altura (H) possuía distribuição normal, corrigindo a mesma através da eliminação dos *outliers* caso houvesse necessidade. O presente teste aplica-se apenas para amostras populacionais de dimensão inferior a 30 espécimes [228], o qual se adequa aos dados de campo, visto que cada parcela de campo contém no máximo 21 eucaliptos. A partir desta análise foi possível identificar e seleccionar o eucalipto dominante em cada parcela-teste para posterior análise foliar e de produtividade, bem como da determinação da mediana e do CVP para as variáveis dendrométricas estipuladas.

O teste "ANOVA" a um factor fixo baseia-se na análise de variância de um parâmetro (por exemplo, a concentração média de K nas cinzas volantes) para várias populações amostrais (as cinzas volantes das cinco centrais termoeléctricas) [228]. Esta técnica estatística foi aplicada com o objectivo de avaliar a ocorrência de diferenças significativas entre as médias e os respectivos factores. Por exemplo, caso a concentração média de K nas cinzas volantes seja semelhante em todas as centrais ($K_I = K_{II} = K_{III} = K_{IV} = K_V$), então a tabela ANOVA assume um $p\text{-value}$ significativo superior a 0,05. Nas situações em que a hipótese de igualdade de médias do teste "ANOVA" é negativo, o teste "TUKEY" é realizado para comparar todos os pares de médias significativamente diferentes [228]. Por exemplo, caso as concentrações médias de K nas cinzas volantes das cinco termoeléctricas sejam significativamente diferentes ($K_I \neq K_{II} \neq K_{III} \neq K_{IV} \neq K_V$), então o teste "TUKEY" é corrido de seguida, podendo identificar grupos de centrais com concentração média de K semelhante entre si, tal como $K_I = K_{II} = K_{III}$ e $K_{IV} \neq K_V$. Em todos os testes paramétricos, o número mínimo de réplicas deve ser de 2 por tipo de cinza e central, caso contrário é impossível correr os testes. No Anexo A encontram-se documentadas as regressões lineares ou quadráticas aplicadas para os dados referentes às calibrações e controlo da qualidade analítica, cujos coeficientes de correlação (R^2) próximos de 1 significam um ajuste muito bom entre os pontos amostrais e a respectiva recta ou curva de regressão.

Biomassas

5

**da variabilidade das características ao impacto
na produção e qualidade da cinza**

5.1 Variabilidade da composição próxima e massa volúmica das biomassas ao longo de um ano

Dentro do vasto leque de parâmetros físico-químicos que caracterizam a biomassa residual para a energia destaca-se a composição próxima (humidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo). Vários autores [8, 71, 76-103, 106, 110, 112, 117-121, 124, 131, 132, 134, 137] referem que estas propriedades são as que mais variam significativamente com o tipo de biomassa (com ou sem mistura com outros materiais, contaminantes, combustíveis e biomassas), tipo de solo, região, época do ano e condições edafoclimáticas em que a biomassa se desenvolveu, operações de recolha, transporte e armazenamento, época de corte, tipo de processamento e de pré-tratamento (lixiviação, crivagem, secagem, trituração, etc), influenciando grandemente as restantes características (principalmente, o poder calorífico, teor de inertes, massa volúmica, entre outros) e a performance de combustão em centrais termoeléctricas. Esta variabilidade dificulta a valorização da biomassa e a quantidade e qualidade das cinzas produzidas durante a conversão termoquímica deste combustível. De seguida, apresentam-se algumas características das biomassas que mais variaram ao longo de um ano de campanha de amostragem nas cinco termoeléctricas.

No estudo da variabilidade das características próximas da biomassa, recolhidas nas cinco termoeléctricas ao longo de um ano, considerou-se como primeira abordagem a variação dos teores de humidade, em % massa btq, e de cinza, em % massa bs, das biomassas externas das centrais I e V e internas da central III, tal como se pode observar na Figura 5.1. Nesta representação gráfica optou-se por excluir as centrais II e IV por apresentarem apenas quatro pontos de amostragem ao longo de um ano, o que não é representativo para o estudo de variabilidade da composição próxima ao longo do tempo. A escolha destas duas variáveis para representação mensal de forma conjunta prende-se com o facto do teor de cinza estar dependente da humidade extrínseca da biomassa [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137], entre outros factores explanados no sub-capítulo 5.3. Este tipo de humidade é responsável pela aglomeração, com fixação, de partículas de solo à biomassa durante as operações de exploração, logística e processamento anteriores à combustão nas centrais.

Os coeficientes médios de variação de Pearson (CVP) foram de 3 e 4% para a humidade e cinza respectivamente, enquanto os restantes parâmetros de análise próxima (matéria volátil e carbono fixo) exibiram CVP inferiores a 1% e desvios-padrão médios bastante inferiores a 1% bs para todas as biomassas das cinco centrais. Estes resultados evidenciam que a variabilidade das propriedades físicas da biomassa são dominadas ao nível dos teores de humidade e cinza.

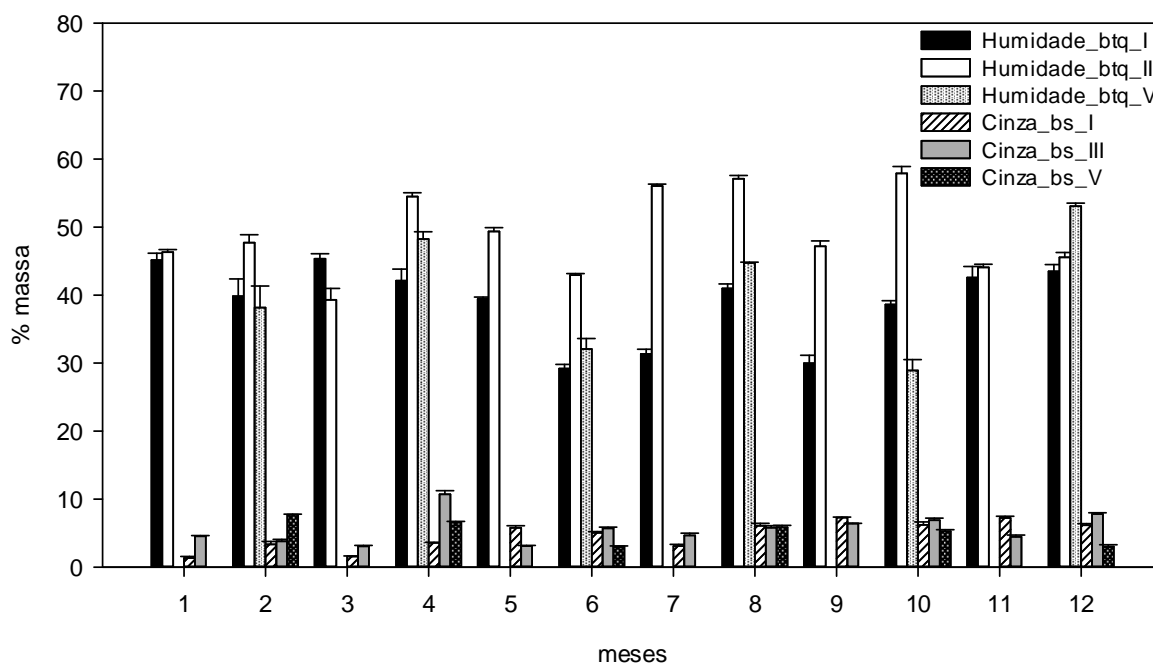


Figura 5.1 – Comportamento dos teores de humidade, na base tal e qual, e de cinza, na base seca, das biomassas das centrais termoelétricas I, III e V ao longo de um ano.

Os testes estatísticos “ANOVA” e “TUKEY” aplicados aos teores de humidade das centrais I, III e V, cujos resultados se encontram no Anexo B.1-5.1, identificaram globalmente variações médias significativas entre dois grupos temporais para as biomassas das centrais I e III, um referente aos meses húmidos, de Novembro a Abril, e outro ao período seco que se prolonga desde Maio a Outubro. Para estas mesmas centrais e períodos temporais, o teor médio de humidade da biomassa externa (BE_I) variou de 30% btq no período seco a 45% btq no período húmido, enquanto para a biomassa interna (BI_III) a humidade materializou-se de 45 a 57% btq para as respectivas épocas húmida e seca. Na central V, a biomassa externa apresentou teores de humidade bastante variáveis ao longo do tempo, pelo que se torna difícil estabelecer duas séries temporais com características distintas para apenas 6 meses de amostragem. Acrescenta-se, ainda, o facto do parque de biomassa desta central ser em espaço aberto sujeito às variações do clima. No entanto, os resultados evidenciam uma tendência, em termos absolutos, semelhante à gama de humidade da biomassa externa da central I, situando-se entre os 33 e 49% btq. Esta gama de variabilidade é também identificada por outros autores [89, 91, 92] que estudaram a influência do clima nas propriedades de eucalipto e pinheiro-bravo em pilhas no solo florestal da Galiza.

Aplicando o mesmo procedimento estatístico à variância dos teores de cinza, cujos resultados se encontram igualmente no Anexo B.1-5.1, pode-se afirmar, de modo geral, que o teor de cinza apresenta valores médios distribuídos por duas épocas distintas, de Janeiro a

Julho e de Agosto a Dezembro nas centrais I e III. Nestas duas séries temporais, o teor médio de cinza registou-se de 1,5 a 7,3% bs e de 3,1 a 10,7% bs para as centrais I e III, respectivamente. À semelhança dos resultados de variação para a humidade, na central V observou-se uma gama de valores médios de cinza da biomassa, de 3 a 7,7% bs, próxima à da biomassa externa da central I.

A biomassa é constituída por dois tipos de humidade, uma relacionada com os tecidos vegetais, constituindo a intrínseca, e a outra que é influenciada pelas condições externas à natureza da biomassa, como o clima e as operações de recolha, transporte, armazenamento e processamento, designada por extrínseca. A humidade das células e dos tecidos vegetais raramente excede os 20% btq [8, 71, 76-79, 81, 85-87, 95, 96, 98, 103, 110, 112, 113, 120, 124, 131, 132], enquanto a humidade extrínseca pode atingir o quádruplo relativamente à intrínseca [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137]. Por conseguinte, a variabilidade do teor de humidade das biomassas externa e interna deve-se fundamentalmente à variação da humidade extrínseca. Nesta lógica, algumas observações registadas durante a campanha de amostragem nas centrais ajudam a explicar este fenómeno.

As variações de humidade e cinza das biomassas devem-se sobretudo, além das condições edafoclimáticas, à natureza da biomassa (externa vs. interna) e ao processo de processamento desde o parque de destroçamento, passando pelo parque de armazenamento temporário, até à descarga e transporte nas telas transportadoras para as fornalhas de combustão, em que nestas sucessivas etapas a biomassa vai perdendo humidade e inertes por acção mecânica, vento e chuva [8, 71, 76, 77, 79, 88-92, 106, 112, 113, 119, 120, 131, 132].

A biomassa interna da central III exibiu teores de humidade superiores em 90% relativamente às biomassas externas das centrais I e V para o mesmo período seco. Este fenómeno deve-se principalmente à atomização de água na entrada dos tapetes da central III nos meses estivais, aquando da descarga da biomassa interna, e nos parques de armazenamento por forma a controlar a temperatura de combustão na época seca, uma vez que esta biomassa é composta essencialmente por casca de eucalipto desfibrada com bicadas e cepos triturados. Este tipo de material, mais fino, seca mais depressa do que o material destroçado (mais grosseiro) de eucalipto, pinheiro e mato das centrais I e V, registando valores de perda de humidade ao ar aproximadamente de 44% btq na biomassa interna por oposição aos 32% na externa, tal como outros trabalhos igualmente concluíram [88-92, 109, 110, 112].

Além da natureza e dimensão das partículas de biomassa, o armazenamento temporário da biomassa em parques fechados bilateralmente e com telha propiciavam a processos de fermentação devido à elevação da temperatura e ao aumento do conteúdo em água, principalmente na época húmida para a biomassa externa. Ao contrário do que se observou

para a biomassa externa, no parque da biomassa interna era frequente casos de auto-ignição devido à rápida secagem do material em períodos quentes, secos ou ventosos, daí a necessidade de aumento de humidade por atomização. Estes fenómenos associados às pilhas de biomassa nos parques de armazenamento das centrais, ou até mesmo no acondicionamento temporário no solo florestal, foram estudados com detalhe em outros trabalhos [109, 110]. Segundo os autores, a compostagem provoca aumentos de temperatura até 60 °C, como resultado da actividade biológica, aumentando o risco identificado anteriormente.

Relativamente à variação do teor de cinza, esta está associada intrinsecamente à humidade da biomassa, à quantidade de material exógeno (solo) presente na biomassa e aos mesmos factores que influenciaram a humidade durante o processamento e transporte da biomassa, bem como o tipo e origem da biomassa florestal residual. Quanto maior o teor de humidade, maior será o teor de cinza da biomassa devido ao efeito de fixação e aglomeração de partículas finas de solo, sobretudo argilas e limo, nas fendas e superfícies rugosas dos ramos destroçados [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137]. A biomassa composta por folhas, agulhas, casca e outros materiais finos, que concentram preferencialmente os detritos inorgânicos do solo (fenómeno estudado com detalhe em alguns trabalhos [99, 101]), contribui também para o aumento do teor de cinza. Estes materiais estão associados ao método de extracção a partir da floresta, isto é, no local de acondicionamento temporário da biomassa no campo, antes de ser colectada para o camião, o material fino e verde da biomassa deposita-se preferencialmente na camada superficial do solo, assim, aquando da sua remoção pelos tractores, grande parte deste material vem misturado com o solo por acção da chuva, vento e actividade biológica [8, 71, 76, 77, 79, 88-92, 106, 112, 113, 119, 120, 131, 132].

Os resultados obtidos evidenciam a forte influência da humidade extrínseca da biomassa no aumento da quantidade de material detrítico de origem exógena misturado com a biomassa, aumentando o risco desta ser contaminada com Si, metais alcalinos (Ca, K, Mg e Na), Fe, Al, Ti e outros metais pesados [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137]. Assim, o teor de cinza não é exclusivamente intrínseco às espécies e tecidos da biomassa, sendo influenciado pela quantidade de inertes que não se conseguiram remover durante as etapas de pré-secagem ao ar e crivagem, tal como foi descrito nos sub-capítulos 4.2.1.2, 4.2.1.3 e 4.2.1.7. Por esta razão, verifica-se que nos meses húmidos o teor de cinza aumenta em comparação com os meses quentes, com excepção à regra para o caso da biomassa interna da central III devido ao fenómeno de atomização de água na época quente documentado anteriormente, o qual explica a diferença entre o teor de cinza da biomassa interna ser superior em cerca de 43% relativamente à externa das centrais I e V. Por outro lado, o componente maioritário da biomassa interna é a casca de eucalipto, que tipicamente

apresenta teores elevados de cinza acima de 5% bs na sua composição intrínseca [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]. Este aspecto sobre a variabilidade dos teores de cinza e de inertes é discutido detalhadamente no sub-capítulo 5.3.

Em resultado deste conjunto de observações identificado para a variação dos teores de humidade e cinza das biomassas, vários autores [70, 107-110, 112, 114] recomendam que os operadores florestais montem pilhas de biomassa acondicionadas sobre o solo florestal após o corte, a curto prazo, para permitir a secagem natural, desfolhagem e perda de matéria verde e finos que se caracterizam por conter maiores percentagens de cinza e nutrientes. A montagem e recolha das pilhas está dependente dos fenómenos meteorológicos antecedentes, evitando assim, o risco de enriquecimento em humidade e cinza por contaminação com solo e poeiras. Esta boa prática contribui, também, para a reciclagem de nutrientes P, K, Na, Ca e Mg para o solo, minimizando o impacte negativo da extracção da biomassa das florestas sobre a nutrição e alcalinidade dos solos e plantas.

Na análise da variação mensal da massa volúmica a granel da biomassa, exprimida em kg/m^3 nas bases tal e qual e seca, a sua representação gráfica na Figura 5.2 abrangeu apenas as centrais I e III por estas exibirem CVP de 4% e desvio-padrão médio superior a 4 kg/m^3 . A exclusão da central V neste gráfico prende-se com os resultados de CVP e desvio semelhantes aos obtidos para as biomassas das centrais I e III, além das restantes centrais II e IV que se descartaram pelos mesmos motivos apresentados anteriormente para a Figura 5.1.

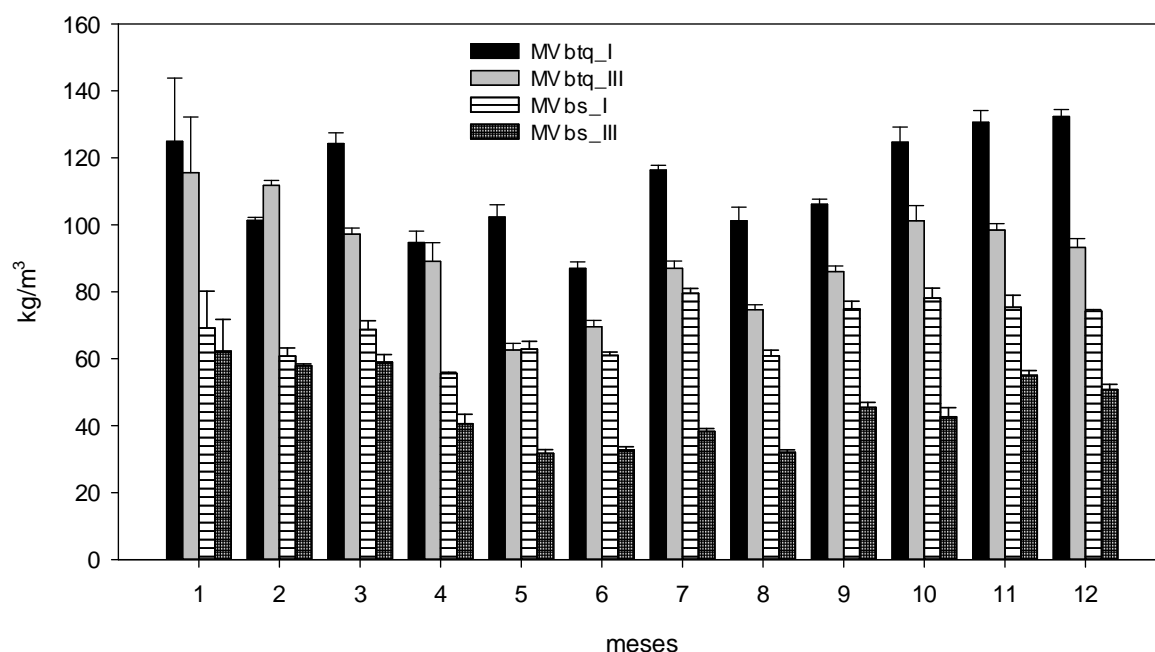


Figura 5.2 – Comportamento da massa volúmica a granel da biomassa, nas bases tal e qual e seca, das centrais termoelétricas I e III ao longo de um ano.

De acordo com a análise estatística, apresentada no Anexo B.1-5.2, os resultados para a variação da massa volúmica a granel da biomassa podem subdividir-se nas duas épocas temporais, húmida e seca, coincidentes com as que foram identificadas para a variação do teor de humidade, o que denuncia que esta variável é dominante na variação da massa volúmica nas biomassas tal e qual, além do tipo de biomassa e de processamento. Deste modo, nas biomassas externa (I) e interna (III) este parâmetro físico variou respectivamente de 86 e 63 kg btq/m³ na época seca até 131 e 116 kg btq/m³ na época húmida. Estas variações foram igualmente documentadas em outros trabalhos anteriores [8, 85, 86, 88-90, 92, 99, 103, 106, 112], em que identificaram reduções de densidade para mais de metade na estação seca devido à perda substancial de humidade extrínseca das biomassas.

Quando se elimina o factor humidade na determinação da massa volúmica da biomassa, conclui-se que os meses secos e húmidos encaixam-se no perfil dos correspondentes períodos temporais registados igualmente para a biomassa tal e qual. Este fenómeno evidencia que o teor de cinza não é determinante na massa volúmica da biomassa seca, devido ao seu baixo valor médio, inferior a 10% bs, ao contrário da quantidade de material inerte exógeno misturado com a biomassa. Neste sentido, a massa volúmica a granel da biomassa externa e interna variou respectivamente na gama de 56 e 32 kg bs/m³ na época seca até 80 e 62 kg bs/m³ no período húmido.

A diferença de massas volúmicas entre as biomassas externa e interna, quer seja na base tal e qual ou seca, deve-se também à natureza e tipo de processamento que sofreram até à entrada nas fornalhas de combustão. A biomassa interna é composta maioritariamente por casca de eucalipto desfibrada e por fracções verdes, como folhas e bicadas com diâmetro inferior a 80 mm. Estes componentes, juntamente com os matos, herbáceas e alguns resíduos agrícolas (palhas, sementes, etc), apresentam densidades bastante inferiores à da biomassa lenhosa, como a madeira, toros, ramos velhos, estilha, *pellets* e briquetes, presente tipicamente nas biomassas externas [8, 71, 76-79, 85-90, 92, 98, 99, 106, 112, 113]. Trabalhos nesta área [92, 99, 101, 103] divulgaram recentemente que a massa volúmica da biomassa residual proveniente do pinheiro-bravo, incluindo casca e fracções verdes, possui maior valor comparativamente ao do eucalipto, o que explica, também, as maiores massas volúmicas a granel obtidas pelas biomassas externas das centrais I e II, compostas pela mistura de biomassa residual proveniente de povoamentos de pinheiro e eucalipto.

Se somarmos o teor de cinza com o teor de inertes obtemos o teor de matéria inorgânica total presente na biomassa, ou seja, a exógena (solo) mais a endógena (cinza). A discussão pormenorizada sobre o teor de inertes para as diferentes biomassas é apresentada no sub-capítulo 5.3, no entanto, com o intuito de estudar a influência do teor de matéria inorgânica total na massa volúmica a granel da biomassa, recorreu-se à Figura 5.3 que compara o efeito da humidade e da matéria inorgânica total da biomassa com a massa volúmica nas bases tal e

qual e seca para as cinco unidades termoeléctricas. Na Figura 5.3, os valores médios para cada uma das variáveis foram determinados pela média amostral num ano de amostragem para cada uma das centrais.

Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 1,5% btq para o teor de humidade, enquanto as massas volúmicas nas bases btq e bs apresentaram desvios-padrão médios inferiores ou iguais a 7,7 e 4,8 kg/m³ respectivamente, para as biomassas de todas as centrais. Os CVP foram inferiores ou iguais a 3, 10 e 8 % respectivamente para o teor de humidade e massas volúmicas em btq e bs das cinco termoeléctricas, simbolizando a precisão dos resultados obtidos e a variabilidade dos parâmetros. Os resultados da análise estatística comparativa de médias para estes parâmetros encontram-se no Anexo B.1-5.3.

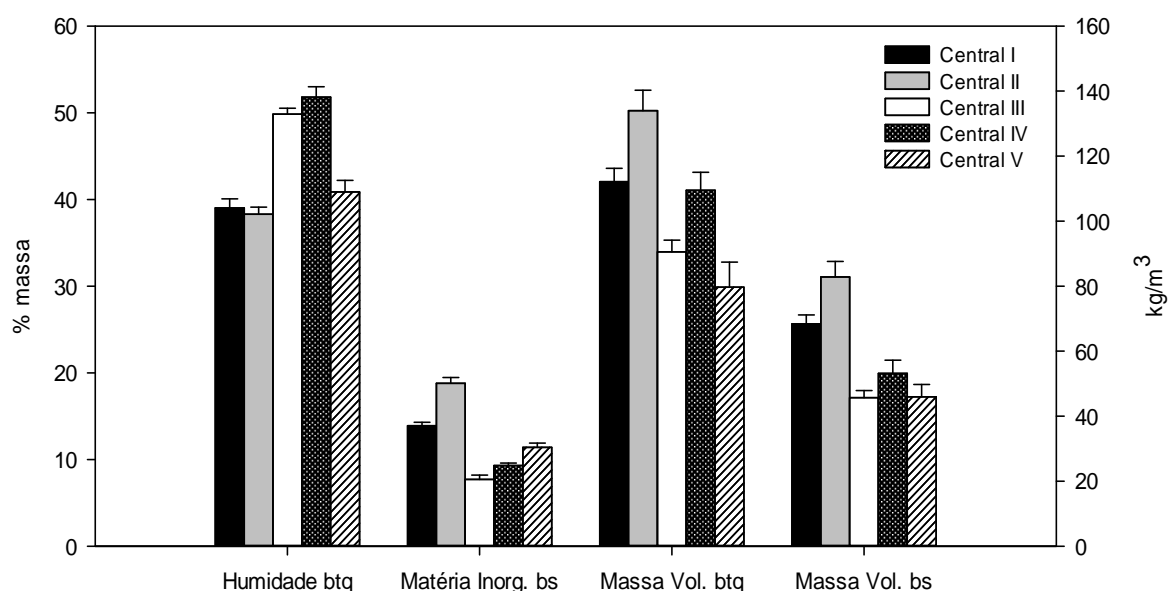


Figura 5.3 – Teores médios anuais de humidade e matéria inorgânica, da biomassa tal e qual e seca respectivamente, e da massa volúmica a granel, nas bases de biomassa tal e qual e seca, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

Como se pode observar na Figura 5.3, a humidade da biomassa é o factor dominante na massa volúmica da biomassa tal e qual, enquanto a matéria inorgânica exógena e endógena afecta predominantemente a massa volúmica da biomassa seca. Salienta-se que a massa volúmica seca da central V atinge um valor médio semelhante ao da biomassa interna das centrais III e IV, apesar do teor de matéria inorgânica aproximar-se ao valor médio das biomassas externas das centrais I e II. Este fenómeno deve-se sobretudo à maior quantidade de matos (biomassa arbustiva e herbáceas) e de casca de eucalipto não desfibrada incluída na biomassa da central V, ou seja, material vegetal de baixa densidade [8, 85, 86, 88-90, 92, 99, 103, 106, 112]. Por outro lado, a central II apresenta massas volúmicas húmida e seca que se

distinguem das restantes biomassas e respectivas centrais, de acordo com os resultados estatísticos, as quais se devem a detalhes relacionados com a presença de determinados tipos de biomassa e de processamento que não se encontram nas restantes biomassas, como é explicado seguidamente.

Conclui-se, também, que o teor de humidade depende da natureza da biomassa e não do tipo de termoelétrica ou origem, tal como sugerem os resultados estatísticos “TUKEY”. Assim, a humidade pode dividir-se em externa com um valor médio de cerca de 40% btq e em interna com um teor médio de 51% btq. Estes valores encontram-se dentro da gama documentada na bibliografia consultada [8, 71, 76-79, 81, 85-92, 95, 96, 98, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137]. Esta diferença está associada ao facto da biomassa interna triturada e desfibrada, em partículas mais finas, ser pulverizada com água, ao contrário do que acontece com a biomassa externa, mais grosseira, que está dependente exclusivamente das condições meteorológicas, de exploração e transporte. Contudo, nota-se uma diferença de humidade entre as biomassas internas das centrais III e IV, a qual se relaciona com a presença de resíduos agro-silvícolas com alto teor de humidade, como o bagaço de azeitona ou sobreiro com 70 e 29% btq de humidade respectivamente, misturados com a casca e estilha de eucalipto da central IV. Este fenómeno justifica igualmente o resultado da massa volúmica tal e qual para a mesma termoelétrica, além de que o bagaço de azeitona exhibe massa volúmica média bastante elevada, cerca de 260 kg bs/m³, enquanto o sobreiro apresenta valor médio de 135 kg bs/m³, semelhante ao das biomassas externas.

Na Figura 5.3 é possível observar, também, que a massa volúmica da biomassa interna deve-se sobretudo à casca de eucalipto e resíduos agrícolas com elevada percentagem de humidade, enquanto na biomassa externa das centrais I, II e V o teor de matéria inorgânica contribui em maior grandeza para a massa volúmica do que a humidade.

A idade, a espessura e densidade das partículas de biomassa também influenciam a massa volúmica, donde os cepos e ramos ou troncos mais velhos possuem tecidos com maior quantidade de extractivos, inertes e menos em casca, o que provoca maior densidade da biomassa externa. Por outro lado, a casca e fracções jovens das árvores como as copas contribuem para a menor densidade da biomassa, devido à perda e/ou menor teor de humidade, fibras vegetais e componentes de alto valor energético como os extractivos ou lenhina que se caracterizam por maior densidade, o que explica também a menor massa volúmica das biomassas internas [92, 99, 101, 103]. Relativamente às biomassas internas, outros trabalhos sobre a casca de eucalipto [101, 103], pinheiro [103] e sobreiro [100] documentaram que a espessura dos cepos e casca varia na ordem crescente para as espécies florestais em eucalipto < pinheiro-bravo < sobreiro, o qual explica também a maior massa volúmica da biomassa interna da central IV, composta maioritariamente por resíduos de eucalipto e sobreiro, ao contrário da biomassa interna III que é composta por material de

baixa densidade e espessura, como as lamas secas e casca de eucalipto. Estas características tendem a aumentar de intensidade com o crescimento e desenvolvimento dos povoamentos, acumulando de igual forma maior quantidade de inertes nos cepos e nas regiões inferiores do fuste.

A mesma correlação obtida entre a humidade da biomassa e o tipo de central foi também observada para o teor de matéria inorgânica total, registando-se diferenças significativas ao nível da natureza da biomassa, onde a biomassa externa apresenta um valor médio de 15% bs e a interna com 9% bs. Estes valores médios obtidos representam 20 vezes mais do que os teores de cinza documentados na bibliografia consultada [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117, 118, 120, 121, 124], como resultado das biomassas que alimentam os leitos fluidizados e grelhas de outros países não possuírem inertes, detritos e outros tipos de biomassa contaminada (lamas, madeira de mobiliário e construção, etc) misturados em maior magnitude. Embora alguns trabalhos [119, 134, 137] identificaram valores semelhantes ou superiores aos obtidos na análise das biomassas externas. Este assunto encontra-se desenvolvido no sub-capítulo 5.3.

A central II destaca-se com um teor de inorgânicos de cerca de 18% bs, devido à presença de cepos destroçados (não triturados) e à altura de descarga da biomassa no tapete ser inferior ao das restantes centrais de leito fluidizado, o que provoca um aumento da quantidade de solo misturado com a biomassa húmida. Alguns autores [76, 101] já tinham alertado previamente para a incrustação preferencial do solo e de outros materiais detriticos com os finos da biomassa, aumentando a massa volúmica da biomassa mas sem acréscimo de valor acrescentado.

A massa volúmica da biomassa é um parâmetro físico de importância acrescida ao nível técnico-económico para as termoeléctricas, uma vez que influencia o comportamento de combustão, podendo provocar a abrasão das fornalhas e das tecnologias de despoeiramento, por esta estar associada à densidade das partículas e consequentemente ao comportamento de volatilização, tal como vários autores identificaram [85-87, 95, 96, 99]. Assim, valores de massa volúmica a granel abaixo de 400 kg btq/m³ podem causar a redução da densidade energética da biomassa e, consequentemente, aumentar a necessidade de prolongar o tempo de residência nas fornalhas para realizar a sua secagem e combustão completa, prevenindo impactos negativos sobre a performance de combustão, os custos e volumes de transporte e a capacidade de armazenamento da biomassa desde as zonas de exploração até ao consumidor final - as centrais termoeléctricas [8, 71, 76-79, 85-90, 92, 98, 99, 106, 112, 113].

Associado à massa volúmica da biomassa está o teor de humidade, sobretudo o de origem extrínseca tal como se veio a comprovar neste trabalho. De acordo com alguns investigadores [79, 106, 113, 116], as biomassas que ultrapassem os 50% btq de humidade não devem ser consumidas pelas centrais, a não ser que sejam pré-tratadas por secagem ou

mistura com outros materiais mais secos e de maior valor energético (carvão, gás natural, etc), uma vez que intensifica o processo endotérmico necessário para a evaporação da água, além de aumentar a quantidade de inqueimados gasosos (CO, C_xH_y, COVs, fumos, HAP, dioxinas, furanos, etc) e sólidos (resíduo carbonoso) resultantes da combustão incompleta.

A massa volúmica e a humidade limitam a valorização da biomassa para a energia. Devido ao seu baixo valor de densidade e de poder calorífico comparativamente com o carvão e outros combustíveis mais energéticos, os custos e problemas técnicos de manutenção dos sistemas de combustão aumentam significativamente. Algumas dessas consequências negativas estão associadas principalmente ao aumento dos custos de transporte e armazenamento, problemas no controlo da alimentação e das condições operatórias das fornalhas, necessidades de maior espaço nos parques de armazenamento, o que acaba por limitar a utilização deste combustível em determinadas tecnologias mais desenvolvidas como os leitos fluidizados [8, 71, 75-77, 79, 85-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137]. Desta forma, a humidade da biomassa aumenta os custos para as termoelétricas, uma vez que contribui para o aumento do peso da biomassa sem adicionar qualquer valor acrescentado, incrementando os custos na aquisição da biomassa pelas centrais.

A densificação (em *pellets*, briquetes, fardos, etc) é uma das alternativas que minimiza grandemente esta problemática, bem como a secagem para a redução do teor de humidade, uma vez que a humidade para além de afectar a densidade, diminui drasticamente o poder calorífico, dificulta os processos de pré-tratamento (crivagem, trituração, densificação, entre outros), aumenta o risco de precipitação de cloretos, carbonatos, oxalatos, sulfatos, nitratos, fosfatos, materiais amorfos e silicatados nos equipamentos e tecnologias, e reduz a temperatura de combustão, aumentando os custos associados a reactores de combustão sobredimensionados. A elevada humidade e o aumento da massa volúmica tal e qual, juntamente com o alto teor de matéria volátil, são características da biomassa que causam uma menor eficiência da conversão termoquímica, isto é, será necessário aumentar o tempo de secagem prévia e de residência deste combustível na câmara de combustão a alta temperatura, com o intuito de evitar a combustão incompleta, ou seja, o aumento do teor de carbono residual inqueimado e da emissão dos poluentes tóxicos referidos anteriormente [8, 71, 75-77, 79, 85-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137].

Existem outras formas de pré-tratamento que permitem aumentar a massa volúmica da biomassa, e consequentemente a sua densidade energética, através da secagem, enfardamento, trituração, triagem/crivagem, torrefacção ou pirólise a baixa temperatura. Outras vantagens associadas a estes pré-tratamentos relacionam-se com a redução do risco de auto-ignição, melhoramento das condições de armazenamento devido à maior qualidade em termos de resistência e durabilidade face à decomposição biológica, sendo esta última responsável por problemas de saúde pública e sanitária com a proliferação de fungos e de

outras espécies patogénicas e odores, melhorando o transporte, alimentação e conversão termoquímica da biomassa [8, 71, 75-77, 79, 85-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132].

A Figura 5.4 apresenta o balanço mássico, na base seca, da composição próxima das biomassas para as cinco unidades termoelétricas. Os valores médios para cada uma das variáveis, em % massa bs, foram determinados pela média amostral ao longo de um ano de amostragem para cada uma das centrais.

Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 1% bs para todas as biomassas e parâmetros identificados na Figura 5.4. O CVP foi inferior ou igual a 1% para o teor de matéria volátil e 5% para os teores de cinza e carbono fixo. Estes resultados demonstram a elevada precisão e a baixa variabilidade destes parâmetros ao longo das campanhas de amostragem nas cinco unidades termoelétricas. Os resultados dos testes estatísticos aplicados encontram-se discriminados no Anexo B.1-5.4.

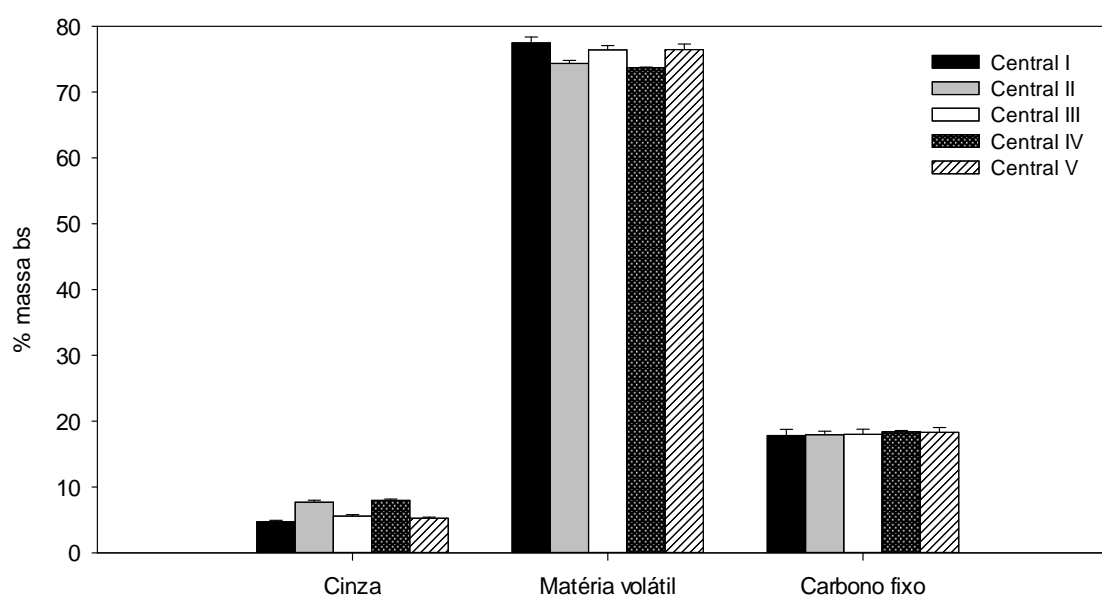


Figura 5.4 – Teores médios anuais de cinza, matéria volátil e carbono fixo da biomassa seca das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

Segundo os resultados do teste “ANOVA”, o teor médio de carbono fixo, cerca de 18% bs, é semelhante para todas as biomassas consumidas nas cinco termoelétricas, encontrando-se dentro da gama observada em outros trabalhos científicos [8, 71, 76-81, 86, 94-96, 98, 99, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137]. Alguns trabalhos citados na revisão bibliográfica [71, 76-82, 86, 94-96, 98, 99, 113, 117, 120, 124, 131, 132] identificaram que o teor de carbono fixo podia atingir os 35% bs para a biomassa agrícola (bagaço de azeitona, cascas, frutos, palhas, etc), cepos, herbáceas e cascas, em virtude do maior teor de

cinza, extractivos e lenhina, enquanto tecidos lenhosos de eucalipto e pinheiro associados a fustes, ramos e toros era em média 14% bs, cujo teor de cinza, extractivos (COVs, terpenos, resinas, óleos, etc) e lenhina diminuem com o crescimento e idade dos povoamentos florestais. Este fenómeno foi mascarado nas biomassas das cinco centrais em resultado do efeito de diluição entre a biomassa lenhosa e as fracções verdes, resíduos agrícolas e a casca, cujo peso relativo seco é maior para a biomassa lenhosa, tal como é referido em outros trabalhos [102, 103]. Além disso, as diferenças nos teores de cinza entre as cinco biomassas não é significativo, o que se traduz num menor efeito de variabilidade no carbono fixo e até mesmo na matéria volátil. Salienta-se ainda, o facto destes três parâmetros considerados na Figura 5.4 não reflectirem os teores de matéria inorgânica totais, devido à remoção de inertes durante o pré-tratamento das amostras por secagem ao ar e crivagem, tal como é descrito no sub-capítulo 4.2.1.2.

Relativamente aos teores médios de cinza e de matéria volátil, a análise “TUKEY” considera significativa a diferença de resultados entre as biomassas das centrais I, III e V com as das II e IV. Isto significa que as características das biomassas não podem ser divididas em externa e interna para estes dois parâmetros, como antes tinha sido observável para outros indicadores. A razão prende-se com a natureza da biomassa externa da central II, pelos motivos de natureza e processamento já discutidos anteriormente, e da interna da central III, cuja biomassa não contém resíduos agro-silvícolas de elevado teor de cinza, ao contrário do que se verifica na biomassa da central IV que contém bagaço com teor médio de cinza de 5,7% bs. Deste modo, os teores médios de cinza das biomassas das centrais I, III e V é de 5% bs e para as restantes centrais é de 8% bs. Estes resultados estão acima da gama documentada na revisão bibliográfica, que tipicamente ronda de 0,5 a 2% bs para a biomassa lenhosa [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137] como a estilha, ramos, *pellets*, coincidente com as biomassas externas, e acima de 5% bs para a casca de eucalipto e outras biomassas ricas em lenhina e extractivos, como os resíduos agrícolas (bagaço de azeitona, frutos, cascas, palhas, etc), cepos, fracções verdes das plantas e herbáceas [8, 76, 77, 79, 94-96, 99, 100, 103, 106, 112, 117, 119, 120, 121, 124, 131, 132, 137], que são comparáveis com as biomassas internas. As biomassas externas são compostas igualmente por casca, só que em menor quantidade do que os resíduos lenhosos, para além da contaminação com argilas e limo dos ramos e cepos destroçados, o que explica também este resultado em excesso. Deste modo, justifica-se a relação inversa observada na Figura 5.4 para a matéria volátil que é menor para teores de cinza superiores, apresentando valores médios superiores nas biomassas das centrais I, III e V, aproximadamente 77% bs, do que nas biomassas das centrais II e IV com 74% bs.

Em termos de matéria volátil, a gama de valores médios obtidos para as biomassas externa e interna encontra-se dentro da observada em outros trabalhos [8, 71, 76-81, 86, 94-

96, 98, 99, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132], donde se regista percentagens bastante superiores a 75% bs para biomassas do tipo externa, enquanto cepos, fracções verdes, cascas, resíduos agrícolas e herbáceas possuem valores inferiores por conterem maiores percentagens de inertes e cinza.

Tal como se viu anteriormente, o teor de matéria volátil correlaciona-se inversamente com o teor de cinza, constituindo ambos um indicador do comportamento da decomposição térmica e de combustão da biomassa sólida. O teor de voláteis corresponde à matéria volatilizada, durante a queima das biomassas, em produtos gasosos combustíveis (C_xH_y , CO , H_2) altamente poluentes e com efeito de GEE (CO_2 , SO_2 , NO_x , H_2O e SO_x) [8, 76-79, 85, 86, 98, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137]. Na mesma lógica, o teor de carbono fixo é comumente referenciado como um indicador sobre a eficiência do sistema de combustão, aferindo sobre a completa oxidação da biomassa, sendo que a maior parte deste carbono fixo está associado à lenhina, molécula orgânica bastante resistente à decomposição térmica e biológica [8, 76-79, 85, 86, 98, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134]. Vários autores [76-79, 80, 81, 85, 86, 94, 98, 103, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137] sugerem que a reactividade das biomassas é elevada por conter rácios matéria volátil/carbono fixo superiores a 3,5. Se considerarmos as biomassas com teores de matéria volátil semelhantes, como é o caso das centrais I, III e V, o referido rácio é de 4,3, enquanto para as restantes biomassas é de 4,1. Estes resultados confirmam os citados na bibliografia, simbolizando a elevada reactividade das biomassas externa e interna, embora o rácio O/C associado ao maior teor de cinza e carbono inqueimado sugira um menor teor em matéria volátil, tal como se observou para as biomassas das centrais II e IV. Este aspecto sobre a análise elementar encontra-se aprofundado no sub-capítulo 5.2.

A Figura 5.5 ilustra o aspecto das biomassas recolhidas nas cinco centrais termoeléctricas. Todas as biomassas foram fotografadas no momento de amostragem nas centrais, conforme eram purgadas para as telas transportadoras desde o parque de armazenamento até à fornalha, correspondendo à base mássica tal e qual, ou seja, húmida e sem qualquer tipo de pré-tratamento laboratorial por secagem, crivagem ou moagem. As imagens foram recolhidas nos meses de Julho para a BE_V, Outubro para BE_II, BI_IV e bagaço de azeitona e Dezembro para BE_I e BI_III. A amostra de bagaço de azeitona foi removida da mistura da BI_IV para se tornar perceptível, devido à sua baixa proporção relativamente à casca de eucalipto desfibrada.

É possível observar o aspecto húmido com elevado teor de inertes, visíveis a olho nú, nas biomassas BE_I e BE_II. Na BE_I observa-se igualmente um pedaço de madeira de aglomerado branco, denunciando a presença de resíduos de mobiliário e construção. Conforme se pode verificar na Figura 5.5, ambas as biomassas externas das centrais I e II possuem quantidades

Biomassas – da variabilidade das características ao impacto na produção e qualidade da cinza

significativas de madeira de pinheiro-bravo destruçado e agulhas, bem como resíduos grosseiros de cepos.

Na BI_III é possível distinguir uns pequenos pedaços brancos dispersos pela casca de eucalipto desfibrada, os quais constituem as lamas secas. Fracções verdes (folhas e ramos finos) de eucalipto são visíveis na BI_IV, enquanto na BE_V é perceptível a presença abundante de matos, em especial de herbáceas resultantes da limpeza das matas florestais.

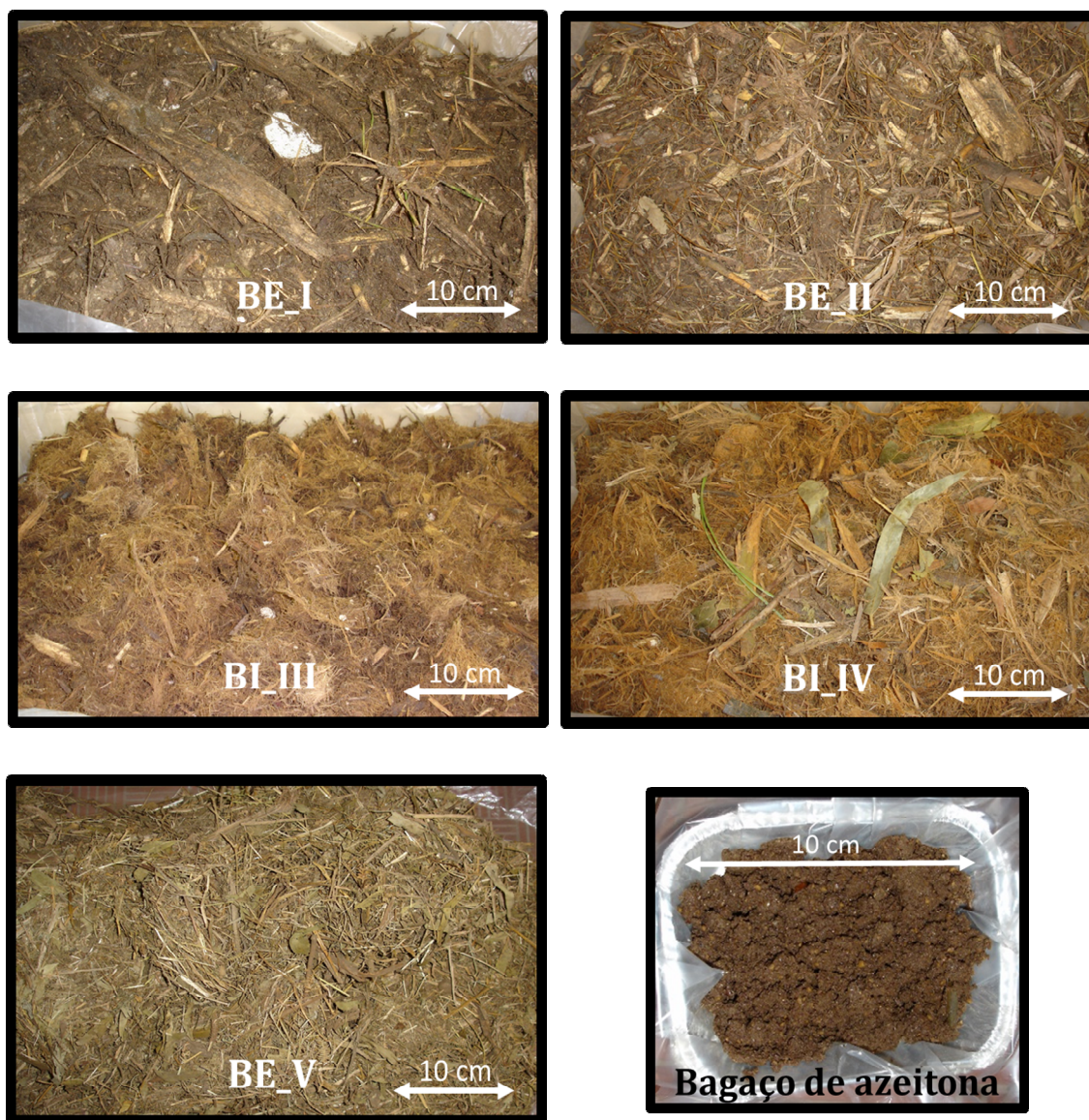


Figura 5.5 – Imagens das biomassas tal e qual que alimentaram as centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

As propriedades físicas da biomassa, nomeadamente a composição próxima, massa volumica e diâmetro das partículas, estão dependentes em grande medida do processamento da biomassa antes da alimentação nas fornalhas de combustão. As operações de tratamento

por secagem, crivagem, trituração, destroçamento e densificação, do transporte entre os locais de produção de biomassa e as centrais e entre os parques de armazenamento nas centrais e as telas transportadoras que alimentam as fornalhas, as técnicas e condições de armazenamento no campo e nos parques (sujeitas às condições adversas do clima), condições edafoclimáticas das regiões de produção e consumo de biomassa, as técnicas de humidificação em época estival, época de desbaste e de colheita da biomassa (estação seca ou húmida), a mistura da biomassa florestal residual com outros tipos de biomassa contaminada com inertes e resíduos agrícolas, lamas e de construção e mobiliário, entre outras operações, são variáveis que a biomassa pode sofrer desde o seu local de produção e exploração até ao consumo final nas centrais termoelétricas. Estes factores interferem principalmente com os teores de cinza e humidade, que por sua vez causam problemas graves nas condições operatórias das fornalhas, na cinética, performance e eficiência de combustão associados a processos endotérmicos de alta resistência térmica à transferência de calor, nas tecnologias (*fouling* e *slagging*, abrasão-erosão, depósitos, desfluidização dos leitos, aglomeração da areia do leito) e ambiente (emissão de cinzas volantes finas, gases poluentes e tóxicos, HAP, dioxinas, furanos, formação de aerossóis e de condensados ácidos, etc), minimizando a quantidade de energia por massa de combustível e o seu valor acrescentado, aumentando os custos de manutenção dos equipamentos e tecnologias das centrais, bem como da logística da biomassa antes da sua queima [8, 71, 75-80, 85-87, 91, 98, 99, 103, 105, 106, 109, 110, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132, 134, 137].

Em súpula, o tipo de resíduos que compõem as biomassas e o processamento destas ao nível de corte final, armazenamento e descarga nos tapetes de alimentação, influenciam significativamente a variação da composição próxima e da massa volúmica das biomassas ao longo de um ano, sendo a humidade e a matéria inorgânica total (de origem endógena e exógena) os parâmetros que ditam principalmente as diferenças nas características das biomassas e, conseqüentemente, nos restantes parâmetros como o poder calorífico e a composição elementar, culminando no conseqüente efeito sobre a produção e qualidade das cinzas produzidas durante a combustão, podendo comprometer a sua valorização material.

5.2 Composição elementar orgânica e inorgânica das biomassas

A composição elementar orgânica e inorgânica das biomassas, de natureza vegetal terrestre, varia consoante a espécie e a fracção da planta considerada (verdes vs. castanhos, casca); da mistura de diferentes tipos de biomassa (casca, matos, resíduos agrícolas, madeira, estilha, etc) e de outros combustíveis ricos em cinza e pobres em fibras orgânicas em processos de co-combustão (lamas, carvão, madeira de construção e mobiliário, etc); dos mecanismos naturais de crescimento e bioacumulação que cada espécie e fracção vegetal possui na absorção e incorporação de nutrientes e contaminantes (Cd, As, Hg, Cr, Pb, F, Cl, etc) do solo, água e ar; da idade das plantas e composição fibrosa, em que os tecidos mais velhos e com lenho mais diferenciado possuem menores teores de componentes altamente energéticos (lenhina e extractivos) e enriquecidos em carbono; do tipo de fertilizantes, pesticidas e materiais de calagem utilizados no solo onde a biomassa se desenvolveu (influenciando a composição em Cl, K, N, P, S, Ca e metais pesados); da poluição do solo, ar e água ou a aproximação a zonas costeiras marítimas, minas, áreas ardidas, aterros, cidades, entre outros, que provocam a contaminação da biomassa [8, 71, 76-103, 106, 110, 112, 117-121, 124, 131, 132, 134, 137].

Os factores mencionados anteriormente intensificam a variabilidade da composição elementar da biomassa, cuja matriz é constituída em mais de 90% bs por carboidratos associados às fibras vegetais (celulose, hemicelulose e lenhina) de composição rica em C, O, H e N (a presença de Cl e S é insignificante, com excepção em alguns resíduos agrícolas e verdes). Porém, uma pequena fracção de cinza corresponde à fracção inorgânica da biomassa, onde se concentram os componentes maioritários (Si, P, O, K, Ca, Na, Mg, Al, Fe e Ti) e minoritários (Mn, Zn, Cd, Cr, Pb, Cu, Hg, Ni, etc). A origem destes metais é biogénica, como macro e micronutrientes, sendo que concentrações significativas em Zn, Fe, Cu, Cl e outros vestigiais podem se tornar fitotóxicos para as plantas [8, 71, 76, 77, 79, 81, 85, 86, 94-96, 98, 103, 106, 113, 120, 131, 132, 134]. Como se constatou no sub-capítulo 5.1, a composição elementar da biomassa é afectada grandemente pela presença de teores significativos de inertes misturados com a biomassa, o que reduz a fracção orgânica e incrementa a contaminação das biomassas com metais do solo. Por esta lógica, incluiu-se o estudo da variabilidade da composição elementar das biomassas no presente sub-capítulo.

No estudo da variabilidade da composição elementar das biomassas, recolhidas nas termoeléctricas ao longo de um ano, considerou-se subdividir a análise na componente elementar orgânica, inclui a tradicional análise elementar CHNOS, e inorgânica, correspondente à composição de metais presentes nas cinzas produzidas na combustão completa das biomassas a 550 °C numa mufla.

Na análise da composição elementar da fracção orgânica das biomassas optou-se por representar graficamente os valores médios anuais para as biomassas das cinco centrais, expressos em % massa bs, em que os desvios-padrão médios foram bastante inferiores a 0,5% bs para os teores de H, N e S, com CVP abaixo de 4%, enquanto C e O exibiram desvios inferiores ou iguais a 3% bs com um CVP abaixo de 6%, simbolizando a baixa variabilidade destes parâmetros. O número de análises experimentais efectuadas às biomassas não cobriu a totalidade das amostras recolhidas, pelo que se descartou a representação gráfica da variação mensal. O gráfico da Figura 5.6 ilustra os resultados obtidos para a análise elementar orgânica das biomassas, cujos os resultados dos testes estatísticos aplicados na análise comparativa de médias estão documentados no Anexo B.2-5.6. O teor de enxofre não foi submetido à análise estatística, porque as concentrações obtidas encontram-se na sua maioria abaixo do limite inferior de detecção, isto é, inferior a 0,07% bs. Apenas as biomassas das centrais II e IV apresentaram concentrações médias de 0,08% bs, embora sem diferenças significativas e com valores abaixo de 0,1% bs, conforme outros trabalhos [8, 71, 77-81, 84-92, 94-97, 99, 103, 106, 110, 113, 117, 120, 121, 124, 131, 132, 134, 137] obtiveram resultados semelhantes.

Apesar do Cl não ter sido determinado, alguns artigos [80, 92, 97, 99, 121], que analisaram biomassas do mesmo tipo das termoeléctricas I e II, sugerem teores médios na mesma ordem de grandeza que o teor de S. Assim, os teores de S, Cl e F são insignificantes e bastante inferiores a 0,1% bs para biomassas como a madeira, estilha, ramos, troncos e cepos "sem inertes" de pinheiro-bravo e eucalipto, sendo estes componentes característicos das biomassas externas I, II e V.

De acordo com alguns autores [71, 76-80, 81, 84-86, 94-97, 99, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132], as herbáceas, resíduos agrícolas e casca de eucalipto possuem maior concentração de S e Cl. Como se pode observar na Figura 5.6, não existem diferenças significativas no teor de S entre as biomassas das cinco centrais, inclusive nas centrais III e IV que queimam biomassa interna composta maioritariamente por casca de eucalipto e resíduos agrícolas. Este fenómeno pode estar associado à remoção de finos e inertes durante as operações de pré-tratamento das amostras por secagem e crivagem, tendo em conta que vários estudos [92, 99, 110, 112] demonstraram que os finos da casca, folhas e ramos jovens (fracções verdes) são os que concentram preferencialmente ambos os elementos, bem como de cinza e solo misturado e/ou aglomerado (argilas, limo e areia fina), lenhina e extractivos (óleos, COVs, resina, terpenos, suberina, benzeno, álcoois, tolueno, etc). Acrescenta-se ainda o efeito de diluição, já comentado no sub-capítulo anterior para a Figura 5.4, entre as fracções verdes, resíduos agrícolas e a casca que em termos de peso relativo seco e densidade é menor comparativamente aos ramos, estilha, tronco e cepos (sem inertes), tal como é referido em outros trabalhos [102, 103]. Além disso, o número de amostras analisadas para as biomassas

das centrais I, III e V não abrange a totalidade de amostras recolhidas ao longo da campanha de amostragem, o qual reduz a representatividade dos resultados. Estas observações justificam, de seguida, as diferenças pouco significativas observadas para os restantes macronutrientes vegetais (C, O, H e N), conforme os testes “ANOVA” e “TUKEY” denunciaram.

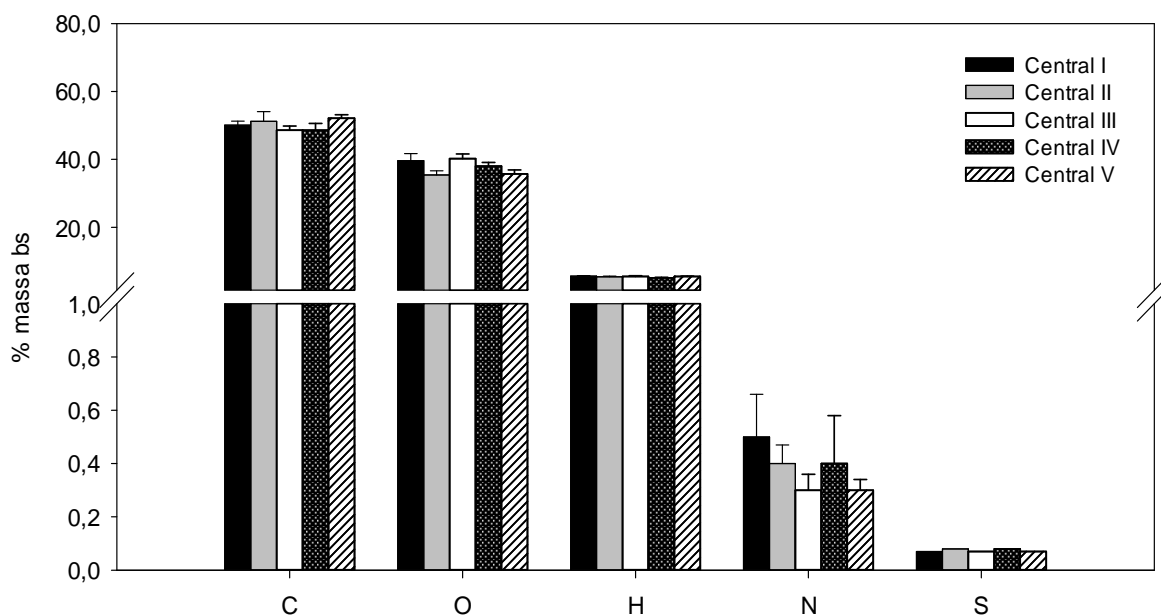


Figura 5.6 – Teores médios anuais de carbono, oxigénio, hidrogénio, azoto e enxofre da biomassa seca das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

Em termos de abundância, para ambos os tipos de biomassas observou-se uma relação decrescente em concentração dos macronutrientes vegetais em $C > O \gg H > N \gg S$. Segundo os resultados da “ANOVA”, o teor médio de azoto, cerca de 0,4% bs, é semelhante para todas as biomassas consumidas nas cinco termoelétricas, estando próximo aos resultados obtidos em outros estudos [8, 71, 77-81, 84-92, 94-97, 99, 103, 106, 110, 113, 117, 120, 121, 124, 131, 132, 134, 137]. Segundo alguns resultados observados em outros trabalhos [8, 76-81, 84, 86, 89, 92, 94-99, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132], a concentração de azoto é tipicamente semelhante para espécies de pinheiro e eucalipto. Geralmente, o teor de N é superior nas fracções verdes da biomassa, especialmente nas folhas e agulhas, e em resíduos agrícolas (frutos, bagaço, etc) [89, 90], embora esta diferença seja mascarada pelas causas descritas anteriormente. Relativamente aos restantes elementos, os resultados estatísticos destacaram diferenças significativas entre os teores médios de C, O e H das biomassas de cada uma das centrais.

O teor médio de carbono foi semelhante entre as biomassas externas das centrais I, II e V, em média 51% bs, e entre as biomassas internas das centrais III e IV, com um valor médio

de 49% bs. Esta gama de valores encontra-se dentro do previsto, de acordo com a revisão bibliográfica realizada [71, 76-81, 84-86, 94-97, 99, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132]. De um modo geral, os teores elevados de C e H para as biomassas externas corroboram os resultados obtidos na Figura 5.4 do sub-capítulo 5.1 para o teor de matéria volátil, igualmente superior para essas mesmas biomassas. Outros trabalhos nesta área [8, 76-81, 84, 86, 89, 92, 94-99, 103, 106, 112, 113, 117, 120, 124, 131, 132] indicaram as mesmas conclusões, destacando maior conteúdo em matéria volátil, C, H e, conseqüentemente, maior poder calorífico no pinheiro-bravo do que no eucalipto, em virtude da casca e as agulhas do pinheiro possuírem maior percentagem de lenhina, resinas, terpenos, óleos, compostos orgânicos voláteis e outros extractivos. Porém, tipicamente, a biomassa interna é enriquecida em fibras resistentes de lenhina e extractivos de alto valor energético e, portanto, maior conteúdo em C, H e PCI do que a biomassa externa composta por material lenhoso de pinheiro e eucalipto, tal como sugerem outros trabalhos [76-79, 81, 84, 85-87, 89, 90, 92, 93-97, 99, 100, 103, 106, 113, 120, 131, 132]. Neste caso não se verificou esta última relação com a biomassa interna, pelos fenómenos já descritos anteriormente que provocaram a diluição destas diferenças, destacando-se dentro desses factores o teor de cinza ser superior neste tipo de biomassas.

Relativamente à concentração de hidrogénio, a análise estatística identificou as biomassas das centrais II e IV com média ligeiramente inferior às restantes biomassas, tal como se observou igualmente para o enxofre, registando 5,3 contra 5,6% bs respectivamente. Esta diferença reside no facto das biomassas II e IV possuírem teores de cinza superiores e conseqüentemente menor teor de matéria volátil, o que corrobora os resultados discutidos anteriormente para a Figura 5.4 do sub-capítulo 5.1. Estes valores encontram-se dentro da gama observada em estudos anteriores para este tipo de biomassas [71, 76-81, 84-86, 94-97, 99, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132].

O oxigénio é um componente abundante na biomassa por estar associado às estruturas de carboidratos, o qual reduz o poder calorífico da biomassa, sendo considerado um indicador sobre a maior volatilidade de inorgânicos, da quantidade de cinza presente na biomassa, da formação de fuligem nas chaminés e da emissão de fumos durante a combustão, em resultado da combustão incompleta [85, 113].

Os resultados estatísticos distinguiram teores médios de oxigénio em 36% bs para as biomassas das centrais II, IV e V, enquanto para as restantes contabilizou 40% bs em média. Esta evidência encontra-se dentro do leque de resultados apresentados por vários autores [8, 71, 77-81, 84-92, 94-97, 99, 103, 106, 110, 113, 117, 120, 121, 124, 131, 132, 134, 137]. O oxigénio relaciona-se directamente com o teor de cinza, oxidando o carbono e diminuindo o poder calorífico da biomassa [71, 76, 77, 79, 80, 89, 90, 92, 99, 103, 106, 113, 120, 131, 132].

De acordo com os resultados de matéria inorgânica total, as biomassas II, IV e V continham os maiores teores de cinzas e inertes devido ao tipo de processamento, à altura de

descarga da biomassa e à própria natureza da biomassa, com uma massa considerável de matos e cepos destroçados, conforme a discussão proferida no sub-capítulo 5.1 relativamente às Figuras 5.3 e 5.4. Contudo, o pinheiro-bravo tipicamente concentra menor teor em oxigénio, incluindo S e Cl, do que o eucalipto [80, 92, 97, 99, 121] em virtude da maior presença de extractivos e lenhina, que são responsáveis por uma decomposição térmica lenta e com maior conteúdo em resíduo carbonoso (carbono fixo) [93-96, 99]. Este conjunto de observações permitiria identificar baixos teores em oxigénio para as biomassas externas I e II, contrapondo as biomassas III, IV e V compostas por teores superiores em cinza, inertes, casca, matos, verdes e finos, o qual não se verificou neste trabalho. Além das causas mencionadas anteriormente com base na diluição e remoção de inertes e finos destas amostras, o menor número de análises efectuadas às biomassas destas centrais reduziu, também, a representatividade destes resultados.

No caso da biomassa interna das centrais III e IV, o superior teor de cinza e de materiais compostos por fibras resistentes de maior poder calorífico e por extractivos, associados à casca (e resíduos agro-silvícolas no caso da central IV), justificam a inclusão deste tipo de biomassa no grupo de maior percentagem em oxigénio.

Embora a determinação da composição elementar inorgânica das biomassas não tenha sido um objectivo deste trabalho, optou-se por incluir, a título exemplificativo, a composição maioritária (Figura 5.7) e em metais pesados (Figura 5.8) das biomassas externas das centrais I e II, publicada por colegas do projecto no qual fui co-autor [229]. A inclusão desta análise tem como pressuposto avaliar o nível de contaminação das biomassas com metais de origem exógena, ou seja, provenientes dos inertes do solo e de outros materiais contaminantes.

A Figura 5.7 apresenta a composição elementar inorgânica maioritária [229], ou matriz, em Si, Ca, Al, K, Mg, Na, Fe, P e Ti das biomassas externas das unidades termoeléctricas I e II. Os valores médios para cada uma das variáveis, em % massa bs, foram determinados pela média amostral ao longo de um ano de amostragem para cada uma das centrais. Os desvios-padrão médios foram iguais a 0,3% bs para o Si e Ca, enquanto os restantes metais possuíam desvios inferiores ou iguais a 0,1% bs. O CVP foi igual ou superior a 40% para todos os metais, o que se traduz numa maior variabilidade na composição maioritária das biomassas amostradas ao longo de um ano, como seria de prever atendendo à série de factores mencionados no início deste sub-capítulo.

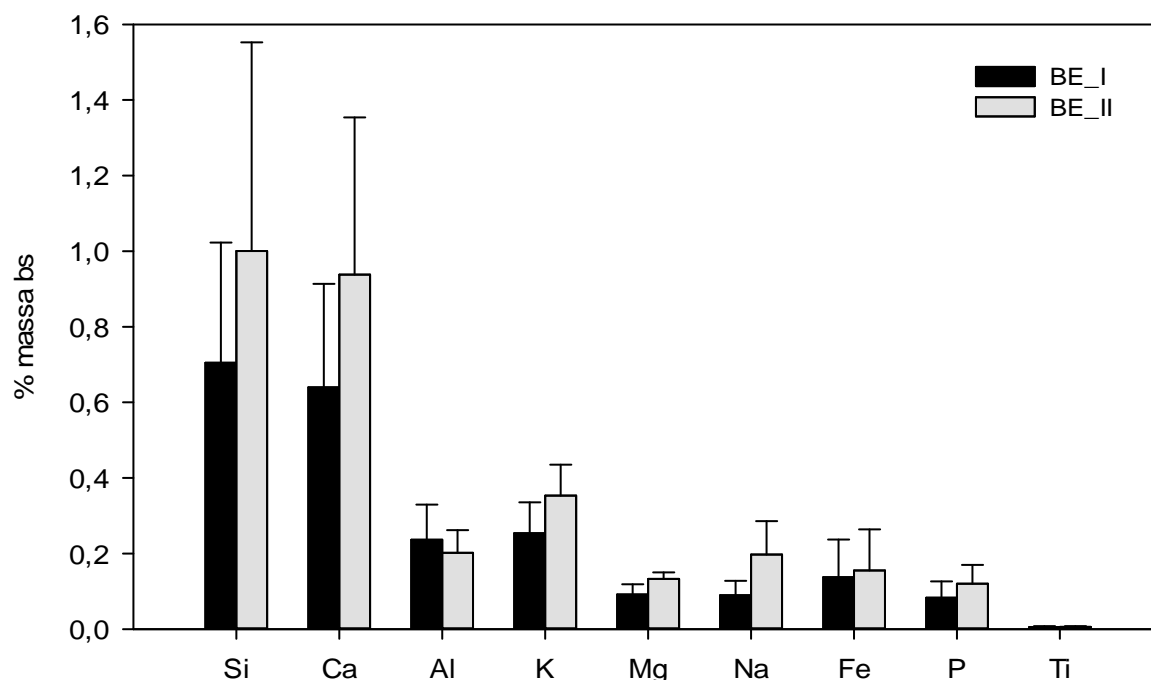


Figura 5.7 – Teores médios anuais dos elementos maioritários da biomassa externa seca das centrais termoeléctricas I e II.

As biomassas externas apresentam a mesma ordem decrescente de abundância em Si > Ca >> K > Al > Fe > Na > Mg > P >> Ti. Outros trabalhos [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 110, 112, 113, 117-121, 131, 132, 134] sobre a composição de cinzas de biomassa da fracção de madeira, estilha, tronco, cepos (sem inertes) e ramos apresentaram a mesma ordem de abundância observada na Figura 5.7, cujos autores demonstraram que a composição maioritária das biomassas é dominada por Si, K, Ca, Fe e Al, apesar da casca e cepos de eucalipto [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 101, 113, 117-121, 131, 132, 134] contribuírem para incrementos substanciais na concentração de Si, Ca e Mg, daí a maior percentagem na biomassa da central II.

As diferenças observadas entre as biomassas reside essencialmente na concentração de Si e Ca, seguindo-se em K e Na. Este resultado encontra-se em conformidade com os resultados obtidos para o teor de matéria inorgânica e cinza observados no sub-capítulo 5.1 nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Por outras palavras, a biomassa da central II possui maior teor de inertes e cinza associados aos cepos destroçados e casca de eucalipto, o que denuncia uma maior presença de partículas de solo fixas e/ou misturadas à biomassa que não foram removidas durante a secagem e crivagem das amostras, onde uma fracção importante de partículas de argila, limo e areia fina encontra-se agregada e fixada à biomassa, e sobretudo aos seus finos. Estes metais irão reaparecer igualmente como dominantes na

composição das cinzas de fundo [8, 85, 118, 122, 123, 125, 126, 128, 129, 134, 135, 137-139, 141, 142] e volantes [118, 121-127, 130, 134-136, 138-143] produzidas na conversão termoquímica da biomassa em leitos fluidizados ou grelhas.

Esta contaminação das biomassas com Si e metais alcalinos e alcalino-terrosos é denunciada em outros trabalhos [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 101, 105, 110, 112, 113, 117-121, 124, 126, 131, 132, 134], onde identificaram igualmente incrementos substanciais em P, Fe, Al e Ti em resultado da biomassa ter sido extraída em solos ácidos, solos onde a acidez foi corrigida com materiais alcalinizantes (calcite e dolomite) e com fertilizantes NPK e, por fim, em solos dunares sob a influência do aerossol marinho rico em sais de Na e Cl ou de solos alcalinos ou tendencialmente neutros que sofreram processos de salinização por rega ou contaminação de origem antropogénica.

Atendendo à composição destas biomassas em resíduos lenhocelulósicos de pinheiro e eucalipto, e em menor peso relativo à casca, as concentrações destes elementos maioritários são superiores comparativamente nas cinzas de biomassa de outros estudos para a casca [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 101, 113, 117-121, 131, 132, 134], madeira, fustes, estilha, ramos e cepos [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 110, 112, 113, 117-121, 131, 132, 134]. Embora as concentrações exibidas na Figura 5.7 sejam bastante inferiores em relação às biomassas compostas por herbáceas, resíduos agrícolas e fracções verdes (folhas, ramos jovens, etc) enriquecidas em Si, Cl, K, Na, P e S [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 105, 112, 113, 117-120, 124, 126, 131, 132, 134], tal como as biomassas das centrais IV e V.

De acordo com os estudos na área da composição das cinzas de diferentes tipos de biomassas [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 101, 105, 110, 112, 113, 117-121, 124, 126, 131, 132, 134], os resíduos agrícolas, casca e herbáceas concentram maior quantidade de Si, metais alcalinos, Cl e S, como é o caso das biomassas internas III, IV e a biomassa externa V, enquanto a madeira é composta maioritariamente por metais alcalino-terrosos, Fe, Al, Mn e Ti, como é o caso das biomassas externas das centrais I e II.

Na Figura 5.8 encontra-se representada graficamente a concentração, expressa em mg/kg bs, em metais pesados das biomassas externas das centrais I e II [229]. Os desvios-padrão médios foram em maior amplitude para o Mn em 60 e 75 mg/kg bs nas biomassas I e II respectivamente, enquanto para os restantes metais o desvio foi bastante inferior ou igual a 10 mg/kg bs com CVP bastante variável e acima de 20%, o que traduz uma variabilidade significativa na concentração dos elementos menores destas biomassas.

A concentração de Cd foi inferior ao limite inferior de detecção de 0,25 mg/kg bs para ambas as biomassas externas. O Hg registou igual concentração para ambas as biomassas em valor médio de 0,02 mg/kg bs. De acordo com a norma europeia de classificação das biomassas [84], a concentração de Hg é tipicamente inferior a 0,05 mg/kg bs e a do Cd é praticamente negligenciável, o que corrobora os resultados obtidos.

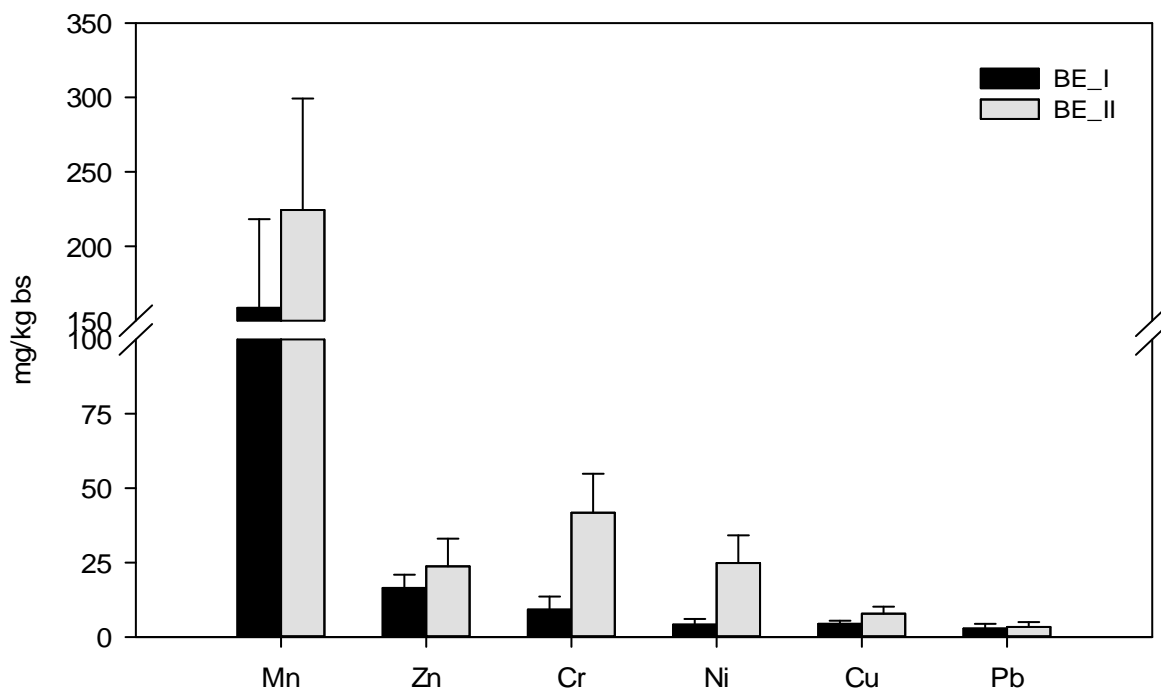


Figura 5.8 – Teores médios anuais dos elementos minoritários da biomassa externa seca das centrais termoeléctricas I e II.

Em termos de abundância dos metais pesados na composição das cinzas obteve-se a seguinte relação decrescente para a biomassa da central I em $Mn \gg Zn > Cr > Cu > Ni > Pb$, enquanto na central II verificou-se em $Mn \gg Cr > Ni > Zn > Cu > Pb$. Esta ordem de grandeza é igualmente observada em outros estudos com biomassas do tipo das centrais I e II [8, 71, 76, 79, 80, 84, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132]. Dentro da gama de metais considerada, o Mn é o elemento que se destaca dos restantes metais pesados, uma vez que se trata de um micronutriente das plantas envolvido em processos de fotossíntese e respiração [88, 92].

De acordo com vários trabalhos [8, 71, 76, 79, 80, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132], as raízes, ramos jovens, folhas e casca são as fracções das plantas que concentram preferencialmente e biologicamente os metais pesados. Deste modo, os resultados obtidos para a cinza de biomassa da central II foram superiores em todos os metais pesados comparativamente aos da cinza de biomassa da central I, uma vez que a central II queima preferencialmente material rico nestes metais, tal como cepos destrocados com raízes misturadas, agulhas de pinheiro, bicadas, finos, folhas e casca de eucalipto. Paralelamente a estes resultados, vários autores [8, 71, 76, 79, 80, 85, 87, 101, 113, 117, 118, 120, 131, 132] mostraram que a composição de madeira de eucalipto é superiormente enriquecida em Mn,

Zn e Cu em comparação com o pinheiro. Esta evidência corrobora os resultados exibidos na Figura 5.8, considerando que os cepos destroçados da biomassa II eram maioritariamente provenientes de povoamentos de eucalipto. Este conjunto de observações conduz à previsão de que as biomassas das centais III, IV e V devem apresentar maior concentração em metais pesados e alguns maioritários, especialmente em Cl, S, K e Si.

Os metais pesados e alcalinos (sobretudo o Ca, Mg e K) acumulam-se grandemente nos finos da biomassa com granulometria entre 0,25 e 0,45 mm, em materiais como a casca de eucalipto contaminada com partículas de solo [101], tal como acontece com a biomassa das centrais I e II enriquecida em finos (Fig. 5.11 – sub-capítulo 5.3).

Os resíduos agrícolas, matos e herbáceas concentram tipicamente maiores teores em Mn, Zn, Ni, Cr, Cd, Cu e Pb [8, 71, 76, 79, 85, 87, 113, 117, 118, 120, 131, 132], pelo que se prevê maior concentração destes metais nas cinzas de biomassa das centrais IV e V.

As concentrações de Zn, Cr, Ni, Cu e Pb nas biomassas I e II são altamente superiores às gamas estabelecidas pela norma europeia de classificação das biomassas [84], na ordem de 10 a 50 vezes mais, sendo que ao limite superior desta gama corresponde tipicamente as concentrações dos referidos metais para as cinzas de biomassa da central II. Embora estes metais sejam micronutrientes das plantas [181, 184-186, 188, 189], a sua elevada concentração pode tornar-se fitotóxica, aumentando o risco de bioacumulação destes metais pelas plantas após a reciclagem das cinzas no solo.

O tipo de solo e os processos de crescimento e bioacumulação são inerentes a cada espécie vegetal, que apresenta características específicas para a absorção nutricional do solo, água e ar nos seus tecidos [71, 76-80, 102, 103, 106-108, 113, 119, 120, 131, 132].

Apesar da origem biogénica destes metais, constituintes dos tecidos vegetais envolvidos nos mecanismos biológicos associados à nutrição, fotossíntese e respiração das plantas, a elevada concentração destes metais nas cinzas de biomassa revela a sua contaminação com outros materiais de origem exógena. Uma parte substancial desta contaminação surge durante o processamento dos toros de madeira pelas indústrias transformadoras, pasta, papel e de energia, aumentando significativamente as concentrações de Si, P, Na, Mn, Mg, K e Ca, bem como de metais pesados, tanto para as biomassas do tipo externa ou interna. A fixação e mistura de solo e outros contaminantes (vernizes, resinas, colas, ligas metálicas, fibras industriais, etc) resultante da recolha, transporte, armazenamento e processamento da biomassa, são exemplos de operações que modificam as propriedades da biomassa e, conseqüentemente, da quantidade e qualidade das cinzas produzidas via combustão em leitos fluidizados ou grelhas [8, 71, 76, 77, 79, 81, 84, 85, 87, 97, 98, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132, 134].

Outra fonte de contaminação da biomassa, e das respectivas cinzas, relaciona-se com o tipo de solo e da sua história em termos de aplicação de fertilizantes, pesticidas, herbicidas e

materiais de calagem utilizados em explorações de silvicultura e de agricultura, provocando contaminação das plantas principalmente em Cl, K, N, P, Ca, S e metais pesados [71, 76, 77, 80, 85, 87, 106-108, 113, 119, 120, 131, 132]. Esta contaminação não é exclusivamente observada ao nível biogénico. A presença de partículas de solo, especialmente as de dimensão fina, misturadas e/ou fixas à biomassa contribui, também, para a intensificação deste fenómeno.

Alguns trabalhos [8, 71, 76-78, 85, 87, 113, 119, 120, 131, 132] têm vindo a denunciar a contaminação da biomassa, bem como do solo, ar e água, com metais pesados provenientes de zonas industriais, minas, aterros e pedreiras ou da proximidade a cidades, estradas e costa marítima. Os incêndios florestais [88, 91, 92] são igualmente responsáveis por maior bioacumulação de metais pesados.

Uma quantidade considerável de estudos nesta área [8, 71, 76, 77, 79, 81, 84, 85, 87, 97, 98, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132, 134] têm relacionado a contaminação da biomassa, e das suas cinzas produzidas na conversão termoquímica, com a presença de materiais indesejáveis misturados com a biomassa, entrando nas fornalhas de combustão. Nesta categoria de materiais, que provocam incrementos significativos em metais pesados e cinza na biomassa, incluem-se: madeira de mobiliário e construção; plásticos; borracha; lamas de estações de tratamento de efluentes líquidos; ligas metálicas; químicos (pesticidas, fertilizantes, herbicidas, etc); resíduos de construção e demolição; aditivos ligantes de lignosulfonato; biomassa residual proveniente de incêndios florestais; entre outros.

Os metais pesados possuem elevadas taxas de volatilização a altas temperaturas no interior das câmaras de combustão, os quais sofrem processos de nucleação, condensação e agregação e/ou adsorção às partículas finas de cinza volante ($d < 1 \mu\text{m}$) por arrefecimento do gás de exaustão [78, 85, 113, 118, 120, 122, 123, 125, 128-130, 132, 133, 135, 136, 138-144].

A composição química das cinzas de biomassa produzidas em muflas a 550 °C [8, 71, 76, 77, 79, 80, 84, 85, 101, 105, 110, 112, 113, 117-121, 124, 126, 131, 132, 134] diferem das cinzas de fundo e volantes, em que estas últimas foram produzidas na conversão termoquímica da biomassa em fornalhas de leitos fluidizados ou grelhas em unidades termoeléctricas com temperaturas de combustão entre 750 a 1000 °C [8, 85, 78, 118, 121-127, 130, 134-144]. Contudo, a composição de várias espécies de biomassa, bem como das respectivas fracções e tipos de biomassa e mistura, permite compreender e prevenir o comportamento e características das cinzas aquando da combustão à escala industrial para a produção de energia térmica e/ou eléctrica, nomeadamente no que concerne nas emissões e problemas relacionados com as superfícies das tecnologias (fornalhas, permutadores de calor, economizadores, tecnologias de despoeiramento - ciclones, filtros de manga, precipitadores electrostáticos, etc) ao nível de depósitos (*slagging* e *fouling*), corrosão, erosão-abrasão e aglomeração do leito em LFB (e conseqüente desfluidização) [8, 71, 76-81,

85, 86, 88-92, 98, 99, 101, 103, 106, 109, 110, 112, 113, 116-123, 125, 127, 130-137, 139-144].

A partir do conhecimento prévio da composição dos elementos maioritários da matriz das biomassas é possível medir a probabilidade de ocorrer os fenómenos descritos anteriormente, que afectam negativamente as tecnologias das centrais termoeléctricas. A probabilidade de ocorrência destes fenómenos é determinada através de índices, que se baseiam em rácios entre determinados metais, na forma de óxidos, que compõem as cinzas das biomassas produzidas a 550 °C [85, 79, 110, 124].

Alguns desses índices corresponde ao AI, índice alcalino que expressa a massa de metais alcalinos, sob a forma de óxidos e por massa de combustível (multiplicando as concentrações alcalinas pelo teor de cinza das biomassas), por unidade de energia da biomassa medida pelo PCS, expresso em GJ/kg bs, conforme a Equação 5.1 [79, 85, 124]. A conversão das concentrações elementares dos metais em óxidos realizou-se através da Equação 4.24, a partir dos rácios estabelecidos na Tabela 4.19 do sub-capítulo 4.2.2.3.

$$AI = \text{kg bs } (K_2O + Na_2O) / \text{PCS (GJ/kg bs)} \quad \text{Equação 5.1}$$

O AI mede a probabilidade de ocorrência de *fouling* e *slagging*, definindo classes de risco em alto (igual ou superior a 0,34 kg bs/GJ), médio (0,17 - 0,34 kg bs/GJ) e baixo (inferior a 0,17 kg bs/GJ) [79, 85, 124].

Outro índice que mede o risco de ocorrência de *fouling* é o rácio entre os elementos básicos e ácidos definido por B/A, expresso em % massa cinza bs e na forma de óxidos, através da Equação 5.2. As classes de risco balizam-se em alto (igual ou superior a 1), médio (0,5 - 1) e baixo (inferior a 0,5) [79, 110, 124].

$$B/A = \% (Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O) / \% (SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3) \quad \text{Equação 5.2}$$

O índice de aglomeração dos leitos de areia, BAI, em leitos fluidizados borbulhantes ou circulantes mede o risco associado através da Equação 5.3, expresso no rácio de % massa cinza bs na forma de óxidos, onde a probabilidade de ocorrência é alta quando inferior ou igual a 0,15 [124].

$$BAI = \% Fe_2O_3 / \% (K_2O + Na_2O) \quad \text{Equação 5.3}$$

A avaliação do risco de ocorrência dos fenómenos associados a cada um dos índices deve ser realizada em conjunto, isto é, a determinação do risco tem de ter em conta as classes de probabilidade para cada um dos índices, bem como da leitura conjugada entre o resultado obtido para cada um deles ser de uma forma não unilateral, de acordo com as recomendações dos autores [85, 79, 110, 124].

Tabela 5.1 – Índices de risco de ocorrência de depósitos e aglomeração do leito na combustão de biomassa externa das centrais termoelectricas I e II.

Cinza de biomassa	AI	B/A	BAI	Risco
BE_I	0,01	0,83	0,48	Sem risco de ocorrer <i>fouling, slagging</i> , depósitos e aglomeração do leito
BE_II	0,03	0,95	0,30	Pouco provável ocorrer <i>fouling, slagging</i> , depósitos e aglomeração do leito

Embora a ocorrência de depósitos, corrosão e aglomeração do leito apresente baixa probabilidade, as biomassas das centrais III, IV e V devem apresentar índice de risco superior ao da BE_II, tendo em conta a sua composição rica em casca de eucalipto, finos, verdes e resíduos agrícolas que contêm maior concentração em óxidos alcalinos (K, Ca e Na) e ácidos (Si, Fe, Ti, Al), bem como dos catalisadores de Cl e S na promoção destes fenómenos e na volatilização dos referidos óxidos e consequente reacção com os metais pesados nas superfícies dos equipamentos. Estes fenómenos ocorrem a elevadas temperaturas no interior das fornalhas, associados ao arrefecimento e fusão das cinzas, provocando os fenómenos descritos anteriormente nas superfícies dos equipamentos tecnológicos, reduzindo a eficiência e performance da combustão, devido à menor transferência de calor e de massa no leito com a consequente desfluidização e alteração negativa das condições operatórias, aumentando o risco de formação de produtos inqueimados [8, 71, 76, 77, 79, 84, 85, 105, 112, 113, 117-120, 124, 126, 131, 132, 134].

Uma grande variedade de estudos [8, 79, 85-87, 110, 113, 117-120, 124, 131-134, 137, 139] tem identificado que elementos como o Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe estão envolvidos em mecanismos e reacções que conduzem à ocorrência de fenómenos como o *slagging, fouling*, aglomeração do leito, desfluidização de leitos móveis de areia, corrosão, depósitos, abrasão-erosão das tecnologias e formação de aerossóis, em que o Ca e Mg aumentam o ponto de fusão das cinzas e o K e Na provocam o oposto. De acordo com um trabalho nesta área [117], as biomassas das centrais I e II não apresentam risco de ocorrência destes fenómenos porque as concentrações de S são abaixo de 0,1% bs, de N abaixo de 0,6% bs, de K, Na, Zn e Cd abaixo de 15, 7, 0,08 e 0,0005% bs respectivamente, o que corrobora os resultados da Tabela 5.1.

Os teores de S e Cl, juntamente com o N, são responsáveis por emissões altamente poluentes em SO_x, NO_x, HCl, COVs, CO, C_xH_y, dioxinas, furanos e HAP, onde Cl₂, NaCl, KCl, sulfatos alcalinos, etc, são igualmente responsáveis pela corrosão dos equipamentos, bem como pela precipitação ácida de nitratos, formação de amónia, precursores de smog e de ozono troposférico, matéria particulada volátil e fina, *slagging* e *fouling*, aerossóis enriquecidos em Zn, Pb, Hg, Cd, As, etc, mobilização de sulfatos e metais pesados,

aglomeração, entre outros, contribuindo para a intensificação do risco para o ambiente e saúde pública [8, 71, 79, 85-87, 98, 113, 117-119, 124, 126, 133, 134, 139]. Os mecanismos envolvidos nestes fenómenos, juntamente com as propriedades das cinzas, encontram-se desenvolvidos no sub-capítulo 6.3.

Alguns trabalhos [89, 90] demonstraram que os teores de C, H e N nos ramos jovens, folhas de eucalipto, agulhas de pinheiro e restantes fracções verdes, aumentam na época húmida em virtude do efeito lixiviante da chuva, face à redução do teor de cinza. Por outro lado, os cepos, casca de eucalipto, pinhas e ramos com maior idade e diâmetro apresentam comportamento inverso, ou seja, aumenta o teor de humidade extrínseca e o risco de agregação do solo a estes resíduos, aumentando significativamente o teor de cinza e inertes [92, 99, 110, 112]. Por esta lógica de fenómenos em cadeia, a lixiviação da biomassa poderá ser uma técnica eficiente na remoção de Cl, S, metais alcalinos (K e Na) e alcalino-terrosos (Ca e Mg), cinza e inertes, diminuindo o teor em O e aumentando o poder calorífico, desde que a biomassa seja posteriormente submetida à secagem. Esta técnica de pré-tratamento da biomassa contribuiria para uma melhor qualidade do combustível-biomassa, possibilitando a reciclagem de elementos essenciais à nutrição do solo e plantas, reduzindo ao mesmo tempo os impactes associados à extracção da biomassa dos solos florestais. Outra vantagem relaciona-se com a minimização do risco de ocorrência de *slagging*, *fouling*, corrosão, depósitos, aglomeração do leito, erosão-abrasão das tecnologias de combustão e de despoeiramento durante a conversão termoquímica da biomassa, bem como a redução da emissão de partículas finas (cinza volante fina responsável pela fuligem, PM e aerossóis), de gases tóxicos e ácidos (HCl, NO_x, SO_x, C_xH_y, etc) e de inqueimados orgânicos altamente tóxicos e perigosos para o ambiente e saúde pública (HAP, dioxinas, furanos, COVs, fumos, etc) [71, 76-80, 85-87, 105, 112, 113, 119, 120, 124, 131, 132]. Trabalhos de investigação nesta área [79, 105, 112, 113, 120, 124, 131, 132] demonstraram que é possível obter reduções da composição elementar das biomassas acima de 50% em Cl, Na, K, P, S, e acima de 25% em Mg e Ca por acção lixiviante da água.

A composição elementar orgânica e inorgânica das biomassas, discutida neste sub-capítulo, mostrou que pode influenciar grandemente a qualidade das cinzas, o qual pode comprometer a sua valorização por reciclagem no solo. O conhecimento prévio da composição da biomassa permite prever os impactos sobre os sistemas de combustão, à escala doméstica (na ordem dos KW_{th}) e industrial (na ordem dos MW_{th}).

5.3 Caracterização dos inertes e finos das biomassas

As centrais termoeléctricas, envolvidas neste estudo, identificaram como problema principal a quantidade de inertes que acompanhavam a biomassa na alimentação das fornalhas. Como tal, a determinação do teor de inertes foi incluído no plano de análises para a biomassa, com o objectivo de quantificar a sua presença na biomassa e o seu efeito nas condições operatórias, tal como no poder calorífico, na massa volúmica a granel, na humidade da biomassa e caudais de alimentação da fornalha. Além disso, o teor de inertes é um indicador da quantidade de cinzas a gerir após a combustão da biomassa nos leitos fluidizados ou grelhas, uma vez que os inertes irão influenciar directamente a quantidade e qualidade das cinzas de fundo e volantes produzidas durante a conversão termoquímica da biomassa [8, 71, 76, 77, 79-81, 85, 86, 88-92, 98, 99, 101, 103, 106, 109, 110, 112, 113, 116-123, 125, 127, 130-137, 139].

Com o objectivo de estudar a quantidade de inertes de origem exógena, essencialmente provenientes do solo, que se fixa e/ou se mistura na biomassa das termoeléctricas ao longo de um ano, considerou-se como primeira abordagem a variação do teor de inertes influenciada pela humidade das biomassas. Conforme se constatou no sub-capítulo 5.1, a humidade extrínseca da biomassa contribuiu fortemente para a aglomeração, mistura e/ou fixação de partículas de solo e outros detritos à biomassa, durante as operações de recolha, transporte, armazenamento e processamento, tal como outros trabalhos concluíram de igual forma [8, 76-79, 88-92, 98, 106, 110, 112, 113, 117, 120, 131, 132, 134, 137].

A Figura 5.9 representa a variação do teor de inertes, expresso em % massa nas bases btq e bs, nas biomassas das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano de amostragem. A selecção destas centrais segue o mesmo raciocínio documentado no sub-capítulo 5.1 para a Figura 5.1. O desvio-padrão médio para este parâmetro foi inferior ou igual a 1% para ambas as bases mássicas e para as três centrais, embora o CVP tenha sido na ordem de 30%, o que demonstra uma variação significativa da quantidade de inertes ao longo de um ano. Os resultados estatísticos dos testes "ANOVA" e "TUKEY", aplicados para este parâmetro, encontram-se documentados no Anexo B.3-5.9.

De acordo com a análise estatística efectuada, o teor médio de inertes das biomassas externa e interna são significativamente diferentes intra e inter centrais ao longo dos 12 meses monitorizados. Em relação às centrais I e III, a biomassa apresenta um teor de inertes distinto entre as duas séries temporais identificadas previamente no sub-capítulo 5.1, registando valores médios de 4% btq e inferior a 1% btq para as biomassas externa e interna nos meses húmidos respectivamente, e de 7,5 e 2% btq para as respectivas biomassas nos meses secos.

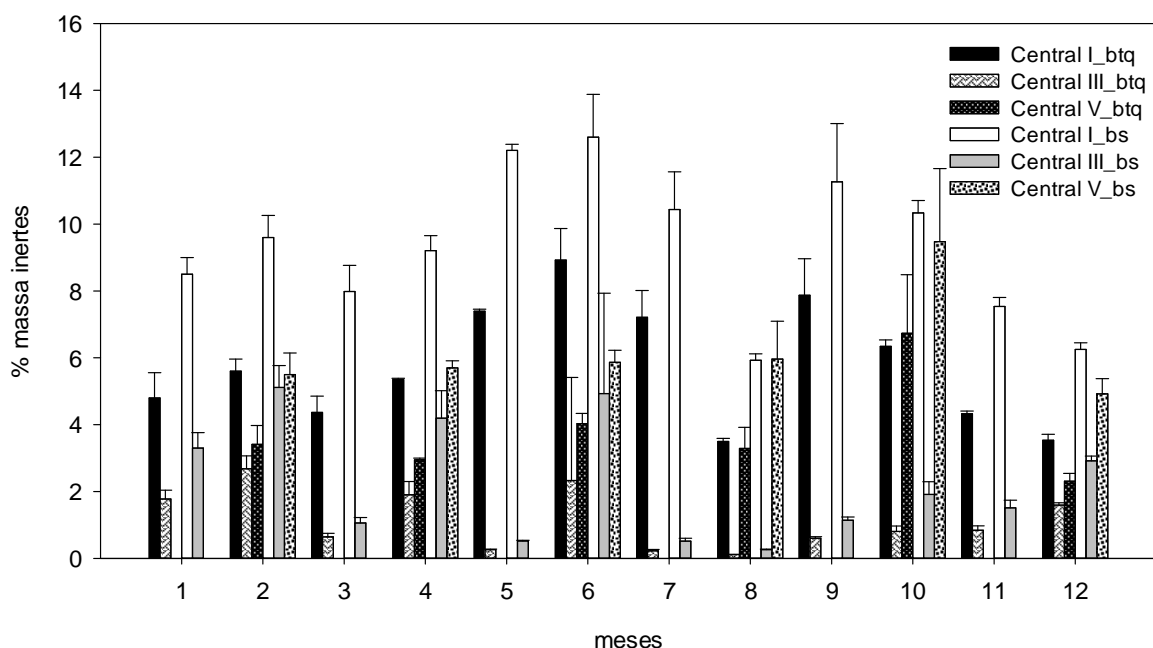


Figura 5.9 – Comportamento do teor de inertes das biomassas, nas bases tal e qual e seca, das centrais termoelétricas I, III e V ao longo de um ano.

Na base seca, os resultados são ligeiramente semelhantes quanto à divisão dos teores médios de inertes pelas duas épocas típicas do ano. Assim, na época húmida o teor médio de inertes foi de 7,6% bs para a central I, enquanto na central III o teor foi abaixo de 4% bs. Na época seca, o teor médio de inertes aumenta para 11% bs na central I, enquanto na central III reduz-se para metade. Esta diferença de comportamento entre as biomassas externa (I) e interna deve-se, sobretudo, ao teor de humidade extrínseca. Tal como foi discutido no subcapítulo 5.1, a biomassa interna possui um elevado teor de humidade na época seca provocada pelos chuveiros de água existentes à cabeça das telas transportadoras, o qual não provoca um aumento do teor de inertes provenientes da extracção de biomassa da floresta. Contudo, o teor de cinza aumenta por aglomeração e fixação de inorgânicos finos, provenientes do vento, do contacto da biomassa com o piso dos parques, etc. Na central I a biomassa exhibe menor teor de humidade para a mesma época considerada (seca), o que provoca um aumento no teor de inertes na base seca. Por este motivo, a diferença relativa entre as bases é de 60% para a biomassa externa (I e V) e de 80% para a biomassa interna (III). Excluindo factores de exploração, transporte e processamento das biomassas, conclui-se que a humidade é um indicador e um parâmetro operacional responsável pela mistura e fixação dos inertes nas superfícies rugosas dos ramos, cepos, raízes, casca e finos.

A humidade influencia também o grau de agregação do solo à biomassa acondicionada sobre o solo florestal, antes da sua recolha e transporte para a central. As próprias operações

de campo, bem como o equipamento utilizado, durante a extracção, acondicionamento, transporte e armazenamento temporário nos parques abertos de biomassa são, também, factores determinantes na incorporação de inertes do solo na biomassa.

Relativamente à central V, os resultados mostraram uma correlação entre o teor médio de inertes e as duas estações do ano bastante díspare comparativamente às outras duas centrais. Em ambas as bases mássicas, os testes estatísticos identificaram resultados semelhantes entre os meses de monitorização, com a excepção do mês de Outubro, embora houvesse necessidade de se ter amostrado mais meses para garantir maior representatividade na determinação deste parâmetro para esta central.

O teor médio de inertes em Outubro foi o dobro do registado para os restantes meses, tendo sido de 6,7% btq e 9,5% bs enquanto para os restantes cinco meses foi de 3,2% btq e 5,6% bs. Uma explicação para este fenómeno pode estar associada à colheita da amostra mais próximo do fundo do fosso da biomassa, na medida em que naquele momento de amostragem a altura das pilha de biomassa era muito baixa por não ter havido ainda reposição de carga.

A matéria inorgânica das biomassas externa e interna possui duas origens distintas, conforme se tem verificado ao longo dos sub-capítulos 5.1 e 5.2. Uma fracção dessa matéria é proveniente dos inertes misturados com a biomassa durante a recolha, armazenamento e processamento, ou seja, de origem exógena e composta essencialmente por solo. Por outro lado, uma pequena fracção de inorgânicos provém da própria natureza da biomassa, isto é, de origem intrínseca ou biogénica, designada por cinza de biomassa [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137].

Neste sentido surge a Figura 5.10, onde é apresentado o teor médio anual de inertes para as biomassas das cinco centrais nas três bases mássicas, btq, bsar e bs. Acrescentou-se ainda na representação gráfica o teor médio de cinzas, de modo a conferir o contributo desta fonte para o teor médio de matéria inorgânica total (cinza + inertes) para cada umas das biomassas, em % massa bs, comparando igualmente este parâmetro entre as cinco unidades termoeléctricas.

Os desvios-padrão médios para todos os parâmetros foram inferiores ou iguais a 1%, registando um CVP superior a 10% apenas para as centrais I, III e V, já analisadas anteriormente. Os resultados provenientes dos testes estatísticos, aplicados na análise comparativa de médias, encontram-se no Anexo B.3-5.10 para os teores médios de inertes nas três bases mássicas, enquanto os resultados estatísticos aplicados para o teor médio de cinza e de matéria inorgânica já tinham sido apresentados nos Anexos B.1-5.4 e B.1-5.3, respectivamente.

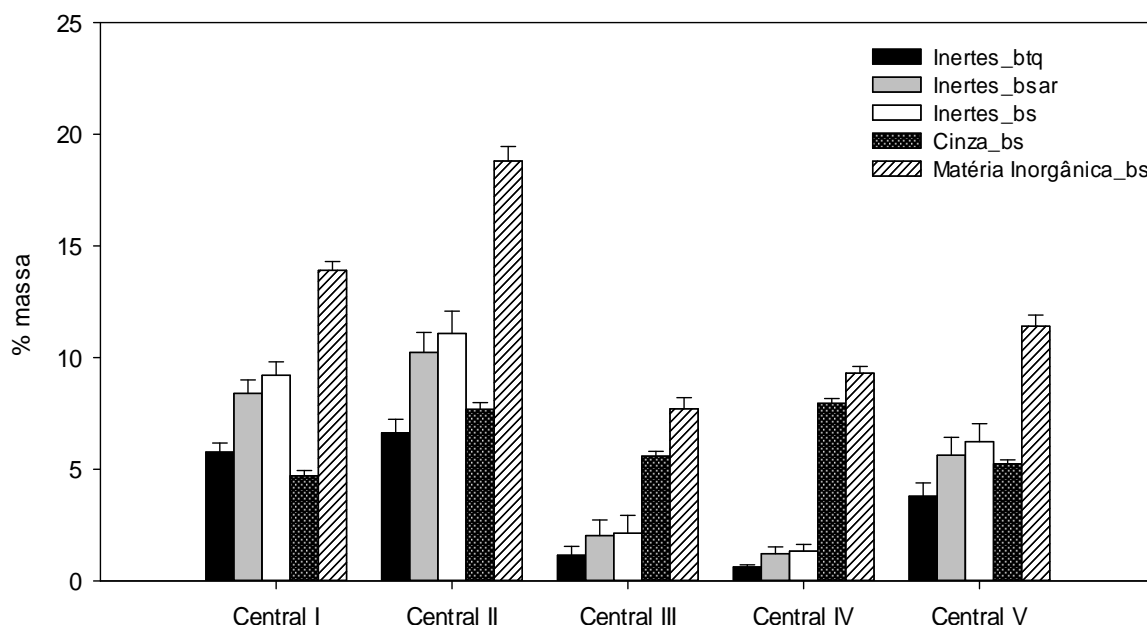


Figura 5.10 – Teores médios anuais de inertes, nas bases tal e qual, seca ao ar e seca, de cinza e de matéria inorgânica total da biomassa seca das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

A análise estatística revelou que a concentração de inertes nas três bases mássicas difere significativamente entre si e entre as centrais, destacando dois grupos característicos: as biomassas externa (I, II e V) e interna (III e IV). As biomassas internas apresentam valores médios de 1% btq, 1,7% bsar e 1,9% bs, enquanto as externas exibem valores superiores com 5,4% btq, 8,1% bsar e 8,9% bs. Estes resultados evidenciam uma diferença relativa substancial entre as bases tal e qual e seca em 70 e 90% para as biomassas externa e interna respectivamente, tendo como causa dominante a humidade. Por outro lado, entre as bases seca ao ar e seca a diferença é pouco significativa, cerca de 10% para ambos os tipos de biomassa. Este comportamento observado revela que a pré-secagem da biomassa ao ar seria suficiente para remover 90% da humidade e, com isto, reduzir a carga de material exógeno (solo) misturado ou fixado à biomassa residual, tal como foi sugerido por outros autores [79, 81, 85-87, 98, 99, 102, 106, 110, 113, 117, 120, 131, 132, 137].

Os resultados obtidos em relação ao teor médio de cinza e de matéria inorgânica total já foram alvo de discussão no sub-capítulo 5.1, apresentando a mesma distribuição de valores médios para as duas categorias características – biomassas externa e interna. As biomassas externas foram as que apresentaram maior concentração em inertes e matéria inorgânica total, enquanto as biomassas internas possuem maior teor de cinza e menor teor em inertes.

Embora ambas as biomassas internas sejam compostas maioritariamente por casca desfibrada de eucalipto, a biomassa interna da central IV exibiu maior teor de cinza e de

matéria inorgânica total do que a biomassa da central III, por motivos associados à presença de bagaço de azeitona e de outros resíduos agrícolas e silvícolas na biomassa da central IV. De acordo com a revisão bibliográfica [8, 76, 77, 79, 94-96, 99, 100, 103, 106, 112, 117, 119, 120, 121, 124, 131, 132], os tecidos vegetais ricos em lenhina e extractivos possuem caracteristicamente maior teor de cinza, ao qual se inclui nesta categoria as biomassas residuais provenientes da agricultura (frutos, bagaço, cascas, palhas, etc), casca, cepos com raízes, herbáceas e fracções verdes (folhas, ramos finos, copas, etc).

As biomassas externas apresentaram teores de cinza inferiores relativamente às biomassas internas, com excepção da biomassa da central II. Estes resultados vêm corroborar as conclusões de outros trabalhos [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 98, 99, 113, 117, 118, 120, 121, 131, 132], em que a biomassa lenhosa mais envelhecida de pinheiro e eucalipto possuem teores de cinza bastante inferiores comparativamente aos restantes tipos de biomassa. Contudo, os teores de cinzas das biomassas externas continuam a ser 5 a 10 vezes superiores relativamente aos valores típicos da biomassa residual de pinheiro e eucalipto sem casca, que geralmente são inferiores a 1% bs [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134]. Esta diferença resulta da presença de partículas finas de solo fixas à biomassa, que não foram removidas durante a secagem e crivagem das amostras. Apesar deste aspecto, outro factor importante contribuiu para esta diferença, nomeadamente a quantidade de finos, que é discutido em pormenor na Figura 5.11.

As biomassas que registaram maior quantidade de inertes e matéria inorgânica total foram as externas das centrais I e II, atingindo cerca de 15 e 20% bs respectivamente. A diferença entre os teores nestas biomassas reside na presença de maior quantidade de cepos destroçados com raízes agregadas a partículas de solo na central II, o que provoca um incremento na quantidade de inertes e finos. As biomassas destas centrais possuem igualmente casca de eucalipto e biomassa lenhosa proveniente de povoamentos de pinheiro-bravo e eucalipto. Contudo, a central I possui um parque aberto de cepos com raízes que são pré-tratados antes de serem encaminhados para o parque de alimentação da fornalha. O pré-tratamento consiste na trituração dos cepos e raízes, removendo grande parte dos inertes grosseiros. Estes valores médios obtidos para os teores de matéria inorgânica representam 20 vezes mais os teores de cinza documentados na bibliografia consultada [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117, 118, 120, 121, 124], em virtude das biomassas que alimentam os leitos fluidizados e grelhas de outros países não conterem inertes, detritos e outros tipos de biomassa (lamas, madeira de mobiliário e construção, etc) misturados. Porém, alguns trabalhos [119, 134, 137] identificaram valores semelhantes ou superiores aos obtidos na análise das biomassas externas, registando teores de matéria inorgânica até 30% bs para diferentes biomassas. Segundo um artigo português [137], nas termoeléctricas portuguesas a biomassa consumida nas fornalhas possui cerca de 14% bs de

cinza, resultante do teor de cinza de origem biogénica à própria biomassa e do solo fixo e/ou aglomerado a esta. Deste modo, os resultados obtidos para o teor de matéria inorgânica das biomassas externas encontram-se dentro da gama apresentada pelos referidos trabalhos, reflectindo o elevado teor de inertes e cinza das biomassas de baixa qualidade utilizadas nas termoeléctricas nacionais, fruto das práticas incorrectas executadas nas operações de extracção, transporte, armazenamento e processamento da biomassa.

Ambas as biomassas são fornecidas externamente às centrais, pelo que a qualidade da biomassa é baixa, apresentando contaminação com outros materiais. Dentro destes materiais encontram-se resíduos de madeira de mobiliário e construção, plásticos, lamas de tratamento de efluentes líquidos, ligas metálicas, resíduos de construção e demolição, aditivos ligantes de lignosulfonato, biomassa residual proveniente de incêndios florestais, borrachas e fibras de vidro, biomassa florestal (ou agrícola) contaminada com pesticidas, herbicidas, fertilizantes e materiais de calagem do solo, vidro, entre outros que foram identificados por outros autores [8, 71, 76, 77, 79, 81, 84, 85, 87, 97, 98, 106, 113, 117-121, 124, 131, 132, 134].

Além das condições do clima (vento, pluviosidade, temperatura, etc) que influenciam a humidade e a mistura do solo com a biomassa, tal como se verificou anteriormente, as características do solo da região em que a biomassa foi extraída influencia igualmente a composição das biomassas [8, 71, 76, 77, 79, 88-92, 106, 112, 113, 119, 120, 131, 132]. Outros trabalhos mostraram que a biomassa pode ser contaminada com solo que sofreu calagem e fertilização [71, 76, 77, 80, 85, 87, 106-108, 113, 119, 120, 131, 132] ou contaminação por minas, pedreiras, zonas industriais, áreas ardidadas, proximidade à costa marítima e cidades [8, 71, 76-78, 85, 87, 113, 119, 120, 131, 132], entre outros factores que intensificam a mistura deste solo com as biomassas externas durante as operações de exploração, recolha, transporte, armazenamento e processamento da biomassa até à sua recepção nas termoeléctricas [8, 71, 76, 77, 79, 85, 87, 89, 92, 98, 99, 101-103, 105-110, 112, 113, 119, 120, 131, 132].

A biomassa externa da central V apresenta características semelhantes à da biomassa da central I, com a diferença ao nível de maior quantidade de matos que esta central recebe para alimentar a sua fornalha de grelha. A presença de herbáceas, fracções verdes das plantas (folhas, ramos jovens, copas, bicadas, etc), pinhas e cápsulas provocam um aumento acentuado ao nível do teor de cinza do que no teor de inertes [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]. Por esta razão, a biomassa externa desta central possui características intermédias entre a biomassa externa da central I e as biomassas internas.

Importa salientar, neste caso da Figura 5.10, o aspecto relacionado com o contributo da cinza para a quantidade total de matéria inorgânica. Relativamente às biomassas internas (III e IV), a cinza contribui com cerca de 80% para o total de inorgânicos, enquanto para as

biomassas externas das restantes centrais a proporção diminui para 40% em média. Esta observação vem comprovar mais uma vez que a quantidade de inertes é mais preocupante na biomassa externa do que na interna, apesar da biomassa interna apresentar uma maior quantidade de inorgânicos de origem intrínseca (biológica) à própria biomassa (segundo outros trabalhos [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]), o teor de cinza na casca, resíduos agrícolas e verdes é tipicamente de 5% bs, juntamente com partículas finas de solo fixadas na casca desfibrada e ramos destroçados. Deste modo, uma possível resolução para o problema do teor de inorgânicos presente na biomassa interna seria realizar uma pré-secagem da biomassa ao ar, seguida de crivagem em grelha vibratória. Assim, os inorgânicos finos, as argilas, limos e areia fixos à biomassa eram removidos com maior sucesso.

Em relação às biomassas externas, o problema coloca-se ao contrário, isto é, ao nível dos inorgânicos de origem exógena, que representam mais de metade do total de inorgânicos. Neste caso, a solução alternativa orientava-se no sentido de correcção das operações de recolha da biomassa nas áreas florestais de origem, evitando o transporte de material inorgânico grosseiro. Campanhas de sensibilização ambiental e económica poderiam ser eficientes junto dos operadores florestais, que são responsáveis pela entrega da biomassa externa às centrais termoeléctricas. Caso contrário, as indústrias terão maiores custos associados não só à necessidade de secagem, trituração e crivagem da biomassa, mas também por estarem a pagar a unidade de biomassa com menos de 15 a 20% bs (teores de matéria inorgânica) do valor acrescentado, sem contabilizar o teor de humidade, que faria baixar para menos de metade o valor acrescentado da biomassa.

A Figura 5.10 destacou diferenças significativas ao nível do teor de cinza e inertes entre as biomassas externa e interna das centrais em estudo. A discussão das diferenças observadas deve incluir outro factor não analisado anteriormente, e que contribuiu fortemente para os resultados obtidos, designadamente o teor de finos da biomassa (soma das fracções orgânica e inorgânica intrínseca), tal como outros trabalhos [75, 76, 85-87, 99, 100, 101, 106] igualmente identificaram. Neste sentido, a comparação entre o teor de finos da biomassa e o teor de inertes, ambos determinados nas mesmas condições experimentais de operação, está representada graficamente na Figura 5.11, expressos em % massa bs. O teor de humidade da biomassa foi determinado após a secagem ao ar, ou seja, corresponde à designada humidade intrínseca. Os desvios-padrão médios para os teores de finos e de humidade foram inferiores ou iguais a 1%, enquanto o CVP para o teor de finos foi de 12% e para a sua humidade foi inferior a 8%. Os resultados estatísticos para a análise destes dois parâmetros físicos encontram-se documentados no Anexo B.3-5.11.

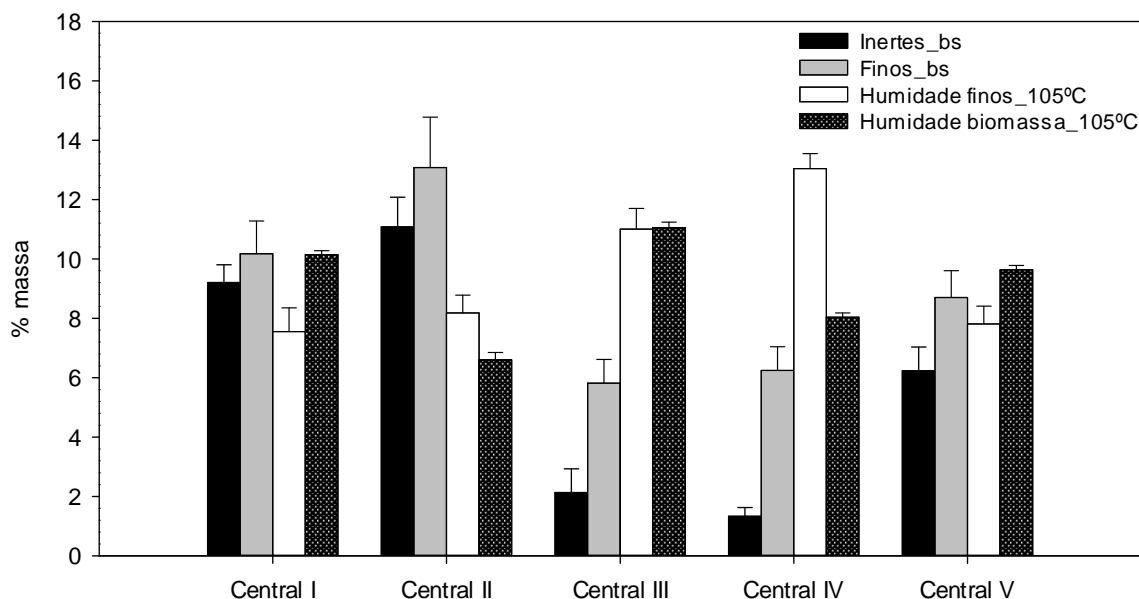


Figura 5.11 – Teores médios anuais de inertes e finos, na base seca, da humidade dos finos e da biomassa na base tal e qual das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

Os testes estatísticos “TUKEY” evidenciaram que os teores de finos e de humidade apresentam valores típicos categorizados em biomassa externa e interna, tal como se observou na variação do teor de inertes e cinzas anteriormente. O teor médio de finos da biomassa interna foi de 7% bs, enquanto para a externa foi de 12% bs. Conclui-se que o teor de finos é 30% superior relativamente ao teor de inertes para a biomassa externa, enquanto na biomassa interna o teor de finos é cerca 3,5 vezes superior ao teor de inertes. Estes resultados demonstram que a biomassa interna contém uma quantidade significativa e bastante superior de finos relativamente ao teor de inertes, o qual vem confirmar os resultados obtidos para o teor de cinza discutidos anteriormente para a Figura 5.10. Isto é, a matéria inorgânica total das biomassas internas resulta essencialmente da cinza e dos finos.

De acordo com outros trabalhos [8, 76, 77, 79, 94-96, 99, 100, 103, 106, 112, 117, 119-121, 124, 131, 132], os finos da biomassa são constituídos principalmente por material fino proveniente da casca, herbáceas, fracções verdes das plantas (folhas, ramos finos, etc) e dos resíduos agrícolas, cujos tecidos são igualmente enriquecidos em cinza, extractivos e fibras resistentes à decomposição térmica (lenhina). No caso das biomassas internas, os finos provêm essencialmente da desfibracção da casca de eucalipto e das fracções verdes do eucalipto (essencialmente folhas e ramos finos), além dos resíduos agrícolas como o bagaço de azeitona presentes na biomassa da central IV.

A biomassa externa apresenta um teor médio de finos que provém principalmente das partículas finas resultantes do corte, estilhamento e destroçamento de ramos, troncos,

bicadas e cepos (material de maior densidade do que os finos da casca, conforme foi discutido no sub-capítulo 5.1), mostrando uma diferença relativa ao teor de inertes menor do que a observada para a biomassa interna. Estes resultados demonstram que o teor de matéria inorgânica total destas biomassas deve-se à presença de inertes grosseiros que se encontram misturados de forma livre, “sem aglomeração”, na biomassa externa, embora uma quantidade substancial de finos remete para uma maior quantidade de partículas finas de solo fixadas pela humidade extrínseca da biomassa. Uma das questões que foi levantada anteriormente relacionava-se com o pré-tratamento dos cepos, que justificava as diferenças obtidas entre as biomassas das centrais I e II.

Um trabalho sobre as propriedades e tratamento de cepos de eucalipto [99] alertou que a remoção das raízes e a trituração dos cepos permitem melhorar a qualidade deste combustível, reduzindo o teor de cinza para valores inferiores a 1% bs tal como a biomassa florestal lenhocelulósica (estilha, troncos e ramos) tipicamente se caracteriza. Outros trabalhos [75, 85, 99, 101, 105, 106, 112] revelaram que o pré-tratamento dos cepos é uma etapa crucial para a redução do teor de inertes e cinza da biomassa residual. Segundo os autores, as raízes dos cepos devem ser removidas e acondicionadas no solo florestal, uma vez que possuem um elevado teor de solo agregado, permitindo ao mesmo tempo repor nutrientes extraídos para o solo e reduzir os impactes negativos sobre o ambiente. As operações de pré-tratamento aconselhadas orientam-se na trituração dos cepos sem raízes no próprio local de extracção da biomassa, onde partículas finas de solo são removidas por redução de tamanho da biomassa para granulometria menos grosseira. A eficiência de remoção dos inertes é melhorada também por uma prévia crivagem da biomassa, após esta ter sido acondicionada em pilhas sobre o solo florestal sujeitas a lixiviação e secagem naturais. Esta crivagem, segundo os referidos autores, deve ser realizada também no próprio local de extracção da biomassa, permitindo que o solo misturado com a biomassa retorne à sua origem, reduzindo ao mesmo tempo a quantidade de inertes a gerir pela indústria nos parques e após a combustão da biomassa ao nível das cinzas produzidas. Estes tipos de pré-tratamentos permitem incrementar significativamente a qualidade dos cepos, e da biomassa em geral, através do aumento da massa volúmica e a redução do peso de inertes, otimizando as operações logísticas consequentes (transporte e armazenamento), o processamento e a própria queima da biomassa, além de contribuir para a redução de custos associados e para o aumento do valor acrescentado da biomassa para a energia.

Relativamente à casca de eucalipto, um estudo [101] aconselha o mesmo tipo de operações de pré-tratamento descritas anteriormente para os cepos, referindo que sem pré-tratamento a casca pode conter 12% bs de matéria inorgânica total. Esta percentagem é semelhante à obtida neste trabalho para as biomassas das centrais III, IV e V, cuja casca de eucalipto (e os matos no caso da central V) é o componente maioritário. De acordo com os

autores [101], o pré-tratamento da casca por secagem e crivagem, além da trituração, permite reduzir em cerca de 10 vezes o seu teor de matéria inorgânica.

Relativamente à humidade dos finos, a biomassa externa possui um teor médio de 8% btq e a biomassa interna um valor de 12% btq. Estes resultados obtidos denunciam que os finos da biomassa interna podem concentrar maior quantidade de inertes e cinza, devido ao maior teor de humidade que fixa e aglomera a matéria inorgânica exógena aos próprios finos, de menor dimensão e de maior área de contacto [76, 101]. Além disso, a humidade dos finos da biomassa externa está associada principalmente ao material de origem lenhocelulósica proveniente do processamento de corte. Um indicador que remete, também, para esta conclusão é o teor de humidade da biomassa a 105 °C, determinada após a trituração para $d < 1$ mm, que evidencia uma diferença inferior a 15% relativamente à humidade dos finos para a biomassa externa.

A biomassa é composta por partículas de vários tamanhos, desde os finos até aos elementos mais grosseiros como ramos, troncos, cepos e fustes. Quando a biomassa é submetida a processos de trituração e moagem, a quantidade de finos aumenta consideravelmente relativamente à fracção grosseira.

A biomassa interna é constituída essencialmente por casca de eucalipto, como já foi referido anteriormente, contudo, salienta-se a diferença significativa observada para a central IV entre os teores de humidade dos finos e da biomassa em 38% relativamente à humidade dos finos. Esta discrepância traduz-se na presença de bagaço de azeitona que possui um elevado teor médio de humidade em 70% btq, retendo sobretudo óleos de oliva que requerem maior temperatura e tempo de secagem para libertação da humidade presente nos ácidos gordos (triglicéridos). De um modo geral, as biomassas internas possuem maior teor de humidade nos finos, o que se traduz numa maior probabilidade deste material reter as partículas finas de solo, em especial a argila, limo e areia. Um trabalho nesta área [101] demonstrou que 45% da massa total da casca de *Eucalyptus globulus* é composta por finos de dimensão inferior a 0,85 mm, enquanto as partículas grosseiras acima de 2 mm correspondem a um peso de 41%. Este dado reflecte que a maioria dos finos é proveniente de materiais como a casca e verdes confirmando, desta forma, os resultados obtidos neste trabalho.

Os resultados representados na Figura 5.11 mostraram que a humidade dos finos aumenta a quantidade de solo e de detritos aglomerados e, conseqüentemente, aumenta o tamanho das partículas acima de 2 mm, a densidade e os teores de cinza e de inertes da biomassa [76, 101]. Por esta razão, o teor de matéria inorgânica é de 23% bs para finos com $d < 0,18$ mm e de 15% bs para $0,18 < d < 0,45$ mm, diminuindo progressivamente para partículas de maior dimensão até atingir 5% bs [101]. Conforme alguns autores [99, 101] concluíram, estes dados justificam a tendência para o teor de cinza destas biomassas ser

sempre superior ao das biomassas “limpas” (sem inertes), tal como se observou na Figura 5.10, devido às partículas finas de solo aglomerarem-se e fixarem-se aos finos, mesmo depois da biomassa experimentar pré-tratamento por secagem, trituração e crivagem. Assim, a densidade da biomassa aumenta consideravelmente para partículas finas, por estas compactarem-se em maior escala do que as mais grosseiras, além de possuírem maior área superficial específica de contacto [99, 101].

A distribuição granulométrica das partículas de biomassa determinam o dimensionamento do sistema de alimentação, das tecnologias de combustão e de despoeiramento [75, 76, 85-87, 99-101, 106] pelo que é comum os finos da biomassa, impregnados com partículas finas de solo, provocarem falhas nos sistemas de alimentação dos reactores de conversão termoquímica, reduzindo o tempo de vida útil dos equipamentos e da fornalha e aumentando a abrasão-erosão nas tecnologias. Além disso, aumenta as emissões de poeiras e cinzas volantes finas durante a combustão. Este fenómeno pode ser minimizado utilizando agentes biológicos ligantes, como milho ou centeio, bastante utilizado na Áustria [85, 87, 117, 118, 137]. Neste sentido surge a Figura 5.12, que representa a distribuição granulométrica, em % massa bs, dos inertes das biomassas externa e interna.

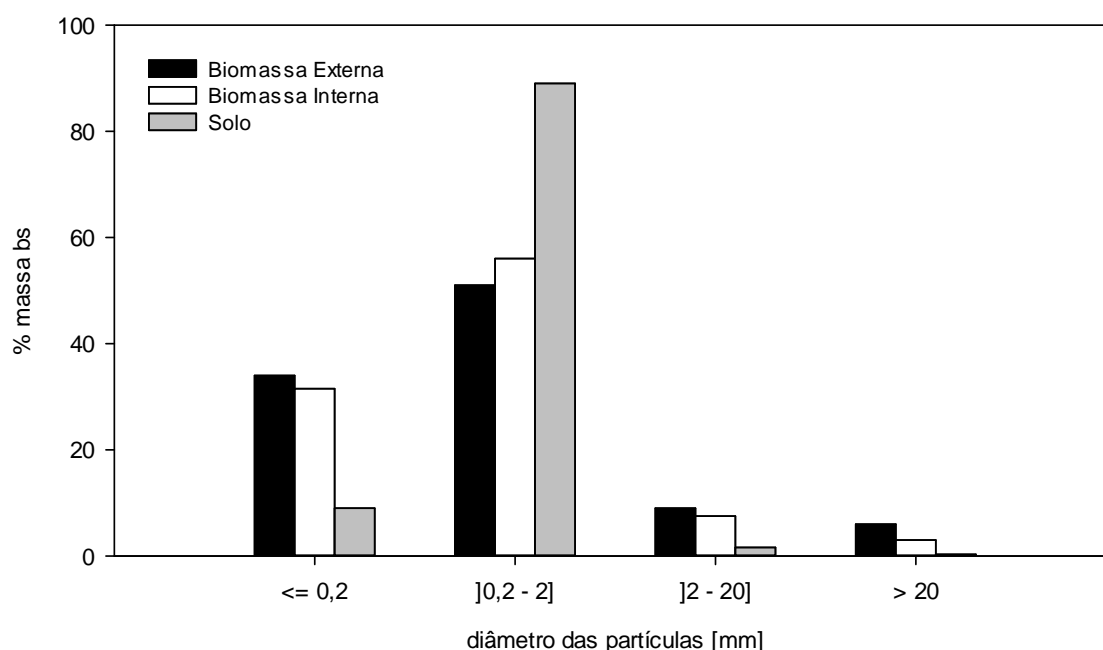


Figura 5.12 – Distribuição granulométrica dos inertes das biomassas secas das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

A distribuição de tamanhos das partículas de inertes foi subdividida em quatro classes, de acordo com a classificação de solos pela escala de “Atterberg” [212]. As frequências relativas, para cada classe, correspondem aos valores médios obtidos para os inertes das

biomassas das cinco termoeléctricas. Como os resultados foram semelhantes dentro das biomassas externas (I, II e V) e internas (III e IV), optou-se por representar os respectivos valores médios para ambas as tipologias. Na Figura 5.12 é possível, também, comparar os resultados obtidos com a distribuição de diâmetro das partículas do arenossolo utilizado nos ensaios de campo, a título exemplificativo. Os CVP foram na gama de 5 a 15%, sendo que o limite superior de maior variabilidade corresponde aos inertes das biomassas externas.

De acordo com a escala de “Atterberg” (sub-capítulo 4.2.2.6), as partículas com tamanho inferior ou igual a 0,2 mm são características das argilas, limo e areia fina dos solos, ou seja, a designada “terra fina”. Os resultados demonstraram que a quantidade de inertes nesta faixa de diâmetros é bastante superior do que no arenossolo, devido à presença de quantidades significativas de cinzas de biomassa provenientes da combustão dos finos. A biomassa externa possui cerca de 10% mais de inertes finos relativamente à interna, o qual está correlacionado com o elevado teor de finos presente nas biomassas externas, tal como se concluiu através da Figura 5.11.

A faixa mediana de 0,2 a 2 mm, correspondente à classe de “areia grossa”, é dominante na distribuição de tamanhos dos inertes, com cerca de 54% bs em média para ambas as biomassas. O solo apresenta valor médio 65% superior relativamente aos inertes das biomassas, sendo igualmente a classe dominante. Isto traduz a presença significativa e dominante de partículas de solo nas biomassas, o qual sugere que as biomassas estejam contaminadas principalmente por partículas de areia grossa (à semelhança do que acontece com as cinzas de fundo de leitos fluidizados, devido à utilização de leitos de areia com granulometria entre 0,355 a 1 mm – sub-capítulo 6.1).

Na classe de tamanhos de 2 a 20 mm verificou-se que as biomassas externas possuem maior quantidade de partículas grosseiras, cujo valor médio é 20% superior em relação aos inertes das biomassas internas. Desta forma, as biomassas externas são contaminadas significativamente com saibro (2 a 5 mm) e cascalho (5 a 20 mm). Por conseguinte, as biomassas externas possuem o dobro de quantidade de pedras (20 a 100 mm) comparativamente às biomassas internas.

Os resultados exibidos na Figura 5.12 evidenciam que os inertes das biomassas são compostos maioritariamente por areia grossa do solo, distinguindo-se as biomassas pela maior quantidade de partículas grosseiras de solo nas externas, com saibro, cascalho e pedras. As consequências directas destes fenómenos relacionam-se com a presença de maior quantidade de areia grossa, saibro, cascalho e pedras nas cinzas de fundo produzidas em leitos fluidizados [125, 134, 135, 137, 138] ou grelhas [128, 138]. Por outro lado, as cinzas volantes irão concentrar maior quantidade de material fino [71, 113, 118, 121, 127, 131, 133, 134, 136, 138], compostas por cinzas de biomassa e, em menor quantidade, por solo correspondente à fracção fina, como argilas, limo e areia fina. Assim, a quantidade de cinzas

produzidas na conversão termoquímica da biomassa poderá aumentar à custa da presença de solo misturado com as biomassas, conduzindo a alterações significativas nas características químicas e físicas das cinzas, comprometendo a sua valorização material [85, 118, 125, 128, 134-138]. Na Figura 5.13 é possível observar imagens com a distribuição granulométrica dos inertes das biomassas externas e internas, em mm, de acordo com a escala de "Atterberg" para solos.

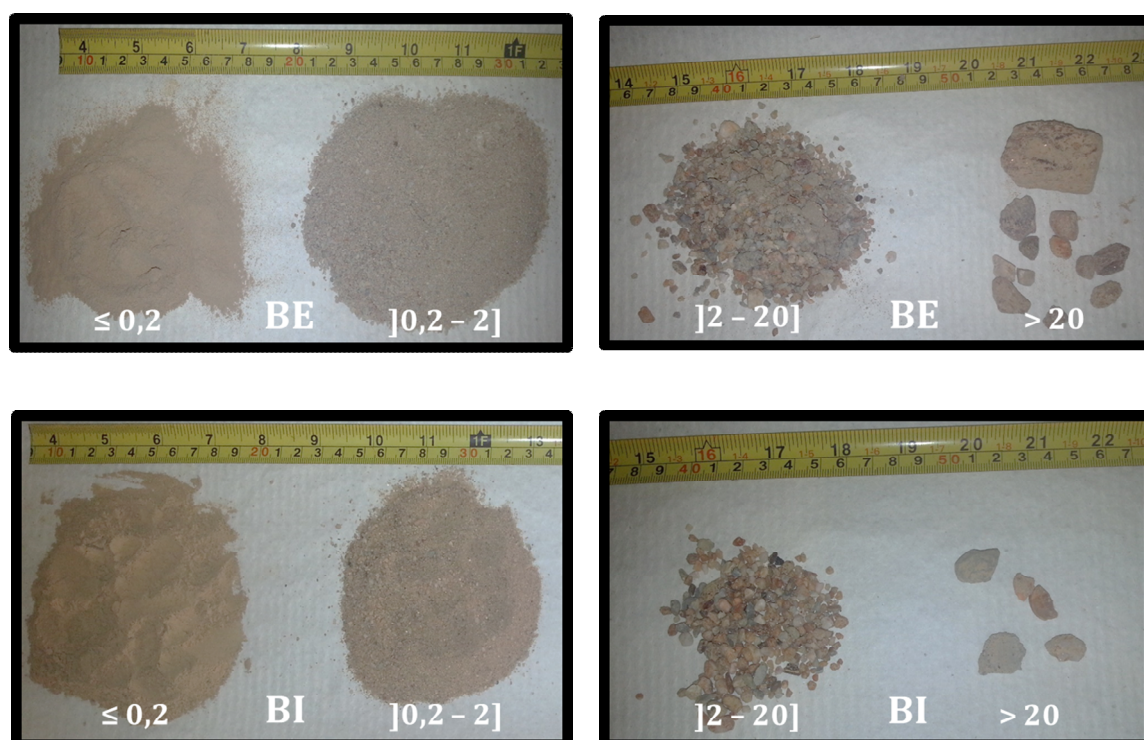


Figura 5.13 – Imagens dos inertes finos e grosseiros das biomassas consumidas nas centrais termoeléctricas portuguesas.

Conforme se pode observar na Figura 5.13, os inertes finos das biomassas são compostos essencialmente por cinzas de biomassa, contendo igualmente solo fino de argilas, limo e areia fina, com $d \leq 0,2$ mm e com aspecto e cor semelhante ao das cinzas volantes (Fig. 6.4 – sub-capítulo 6.1), e por areia grossa com $d \leq 2$ mm, de cor e aspecto semelhante ao das cinzas volantes e de fundo (sub-capítulo 6.1). Por outro lado, os inertes grosseiros são constituídos essencialmente por saibro, cascalho e pedras de granulometria superior a 2 mm, podendo atingir diâmetros superiores a 2 cm, cujo aspecto e cor são semelhantes ao das cinzas de fundo (Fig. 6.3 – sub-capítulo 6.1).

Não existem muitos estudos sobre a distribuição granulométrica dos inertes da biomassa, nem da sua composição elementar e mineralógica. Contudo, um trabalho português publicado [137] nesta área vem confirmar os resultados apresentados ao longo deste sub-

capítulo. De acordo com os autores, os inertes da biomassa apresentam composição mineralógica típica de solos ácidos e ricos em areia, bastante comuns nas regiões Norte e Centro de Portugal, em que os minerais mais abundantes são o quartzo (69%) e o aluminossilicato de caulinite (20%), embora outras fases cristalinas foram identificadas em menor concentração, tal como as micas (moscovite) e feldspatos (microclina e albite), pelo que a composição elementar é dominada essencialmente, por ordem decrescente de abundância, em Si >> Al >> Fe, K.

Os inertes associam-se à biomassa na casca, fendas e superfícies rugosas e porosas existentes nas partes grosseiras da biomassa (ramos, cepos, raízes, etc), apesar de se acumularem preferencialmente aos finos da biomassa, ou simplesmente aparecerem na forma não agregada (livre) resultante das operações de extracção ou trituração da biomassa. A cinza de origem intrínseca à biomassa não é causa de preocupação relativamente a problemas que possam surgir na manutenção das condições operatórias e na vida útil dos sistemas de combustão e de despoeiramento, associados à fusão das cinzas, mas pode tornar-se uma questão central se a quantidade de inertes de origem exógena misturados com a biomassa aumentar significativamente o teor de matéria inorgânica total, o que reduz o valor acrescentado da biomassa, cuja massa total pode ser mais de metade em humidade + inertes [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137].

O teor de matéria inorgânica da biomassa é um parâmetro relevante na gestão das cinzas, sob o ponto de vista na quantidade gerada nos sistemas de combustão e, conseqüentemente, na necessidade de valorizar ou eliminar de forma económica e ambientalmente sustentável [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]. Vários trabalhos [85, 118, 121-130, 134-143] têm denunciado que os inertes da biomassa aumentam significativamente a quantidade de cinzas de fundo produzidas em LFB ou grelha, bem como altera significativamente a composição elementar e mineralógica das cinzas produzidas em instalações de conversão termoquímica da biomassa.

A matéria inorgânica acarreta efeitos adversos sobre os sistemas de combustão e ambiente (emissões de PM, dioxinas, furanos, HAP, condensados ácidos, etc), aumentando os custos de manutenção das tecnologias e a logística (transporte, armazenamento, processamento), comprometendo ao mesmo tempo a sua gestão (reutilização em leitos, aterro, reciclagem no solo, incorporação em argamassas, etc). Além disso, diminui a densidade energética da biomassa, reduz a eficiência e performance de combustão da biomassa, aumenta o risco de aglomeração da areia do leito, e conseqüente desfluidização em LFB, e de abrasão-erosão das tecnologias (fornalha, sobreaquecedores, economizador, etc), depósitos, *slagging*, *fouling*, criando condições de alta resistência térmica à transferência de calor e massa, alterando negativamente as condições hidrodinâmicas dos leitos fluidizados [71, 85, 87, 98, 99, 106, 110, 113].

Algumas recomendações foram identificadas por vários autores [8, 71, 79, 85, 99, 101, 105, 106, 109, 110, 112, 113] no sentido de minimizar a presença de inertes na biomassa, e especialmente nos finos da biomassa, através de operações de pré-tratamento da biomassa. Estas operações consistem em primeiro lugar numa lixiviação natural seguida de secagem ao ar, e em segundo numa crivagem. Caso seja impossível realizar alguma destas operações, deve-se realizar a mistura com outros tipos de biomassa, como a estilha que possui menor teor de cinza, ou com outros combustíveis de alto valor energético (p.e., gás natural). A trituração da biomassa pode ser uma alternativa na remoção das partículas finas de solo incrustadas na biomassa, embora o processo de crivagem deva ser eficiente. Campanhas de sensibilização, junto dos operadores florestais durante as fases de colheita e processamento da biomassa, poderão ser uma ajuda acrescida para evitar contaminações da biomassa com solo, detritos e outros materiais exógenos. Estas técnicas permitem, assim, melhorar a qualidade da biomassa para a energia e, conseqüentemente, na quantidade e qualidade das cinzas produzidas na conversão termoquímica da biomassa.

5.4 Efeito das características da biomassa no poder calorífico do combustível

O poder calorífico é influenciado grandemente e negativamente pelos teores de humidade e de cinza da biomassa, que variam numa vasta amplitude ao longo do ano, mas também pelo peso relativo da matéria orgânica, nomeadamente das diferentes fibras vegetais tipicamente presentes nas várias fracções das plantas e resíduos agrícolas [8, 71, 75-79, 85, 86, 88-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137]. Neste contexto, avaliou-se numa primeira abordagem o efeito da humidade da biomassa no PCI, tendo em conta que as condições edafoclimáticas (temperatura, precipitação, produtividade de biomassa, potencial de evapotranspiração das plantas, entre outros) variam de região para região e estação do ano. O conhecimento destas variáveis bioclimáticas permite otimizar a logística relativamente ao abate, recolha e processamento da biomassa para a energia [79, 88-92, 106, 112].

A humidade é o parâmetro operacional que provoca uma maior diminuição do PCI da biomassa, tal como foi documentado na revisão bibliográfica [79, 85, 88-92, 97, 98, 112]. Por conseguinte, a representação gráfica da Figura 5.14 pretende elucidar sobre a influência da variação da humidade da biomassa ao longo de um ano no poder calorífico inferior (PCI_p), a pressão constante e expresso em MJ/kg btq e MJ/kg bs, da biomassa externa (I e V) e interna (II).

Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 0,2 MJ/kg e o CVP inferior ou igual a 1,5% para todas as centrais e bases mássicas consideradas, evidenciando a precisão

dos resultados e a baixa variabilidade devido ao elevado teor de humidade das biomassas ao longo do ano. Os resultados da análise estatística encontram-se discriminados no Anexo B.4-5.14.

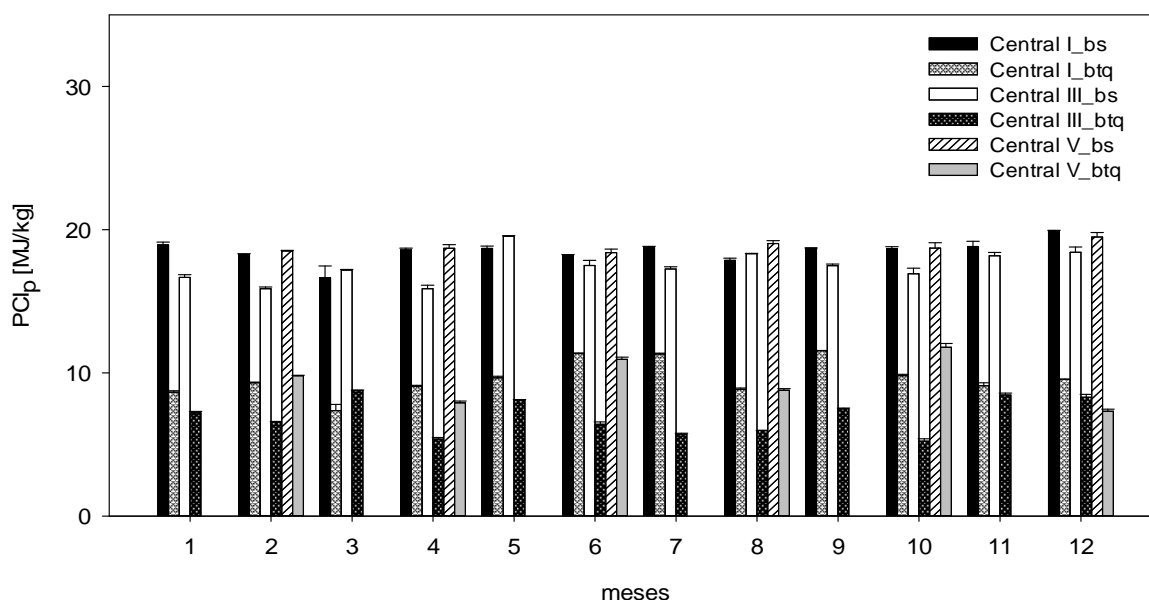


Figura 5.14 – Comportamento do poder calorífico inferior, a pressão constante e nas bases seca e tal e qual, das biomassas das centrais termoelectricas I, III e V ao longo de um ano.

O PCI_p na base tal e qual variou na mesma medida que o teor de humidade das biomassas, de acordo com os resultados estatísticos. Basicamente, o PCI_p categoriza-se nas duas séries temporais, húmida e seca, registando um valor médio de 9 e 11 MJ/kg btq respectivamente, para a biomassa externa da central I. A biomassa interna (III) foi a que exibiu valores médios inferiores, em torno de 6 a 8 MJ/kg btq nas épocas seca e húmida respectivamente. No caso desta biomassa, o teor de humidade é maior na época seca pelos motivos operacionais já mencionados no sub-capítulo 5.1, pelo que o poder calorífico é atipicamente superior na estação húmida. Relativamente à central V, o reduzido número de pontos de amostragem não permitiu estabelecer categorias distintas de variação, tal como sugere a análise estatística. Por este motivo, PCI_p variou desde 7 a 12 MJ/kg btq na seguinte ordem temporal crescente nos meses 12 < 4 < 8 < 2 < 6 < 10. Esta ordem de abundância energética contida na biomassa está muito dependente do teor de humidade da biomassa que varia significativamente, dependendo da altura da colheita. Ao contrário das outras centrais, esta central possui um parque de armazenamento temporário da biomassa em espaço aberto, estando sujeito às variações das condições do clima da região.

Os resultados obtidos relativamente ao PCI_p na base tal e qual são corroborados por outros trabalhos referidos na revisão bibliográfica [79, 88-92, 97, 98, 112], em que obtiveram

os mesmos resultados para teores de humidade dentro da gama observada nas biomassas deste trabalho. Ou seja, o poder calorífico dos resíduos de pinheiro-bravo e eucalipto encontram-se na gama observada neste trabalho, para as biomassas externa e interna, entre 6 a 11 MJ/kg btq.

Associado à humidade da biomassa está o risco de decomposição biológica (compostagem) em pilhas, nos locais de exploração da biomassa e nos parques de armazenamento e abastecimento. A compostagem é responsável pelo decréscimo do PCS e PCI devido à volatilização de compostos com alto valor energético, principalmente de extractivos (terpenos, COVs, óleos essenciais, resinas, etc), bem como pelo aumento do teor de cinza. Assim, a secagem prévia da biomassa é uma operação aconselhável no melhoramento da qualidade do combustível para abastecimento das centrais termoeléctricas, por permitir a remoção do elevado teor de humidade extrínseca da biomassa [89-91, 93-96, 98, 109, 110, 112]. Algumas das centrais estudadas partilharam a informação de que o risco de auto-ignição da biomassa nos parques de abastecimento é comum, podendo ocorrer em estações húmida ou seca.

Os teores de cinza das biomassas externas I e V variaram em menor proporção relativamente ao da biomassa interna III, registando 43% de diferença relativamente à externa das centrais I e V, tal como foi discutido no sub-capítulo 5.1. Apesar desta diferença, os resultados de análise estatística revelaram diferenças pouco significativas ao longo do ano para cada uma das centrais mencionadas, o qual resulta dos baixos teores de cinza das biomassas (< 10% bs) comparativamente ao teor de humidade que corresponde praticamente a metade da massa total da biomassa, ou seja, o teor de humidade é o parâmetro dominante que produz variações bastante significativas no PCI_p. O PCI_p na base seca varia significativamente apenas para determinados tipos e quantidades de fibras (e, conseqüentemente, composição elementar) presentes em determinada espécie e fracção vegetal da biomassa, sendo estes os factores dominantes na base seca, o que vem confirmar os pressupostos e resultados de outros estudos descritos na revisão bibliográfica [71, 76-79, 83, 86, 93-96, 99, 112, 113, 120, 131, 132].

De um modo geral, e de acordo com os resultados estatísticos, a biomassa da central I apresentou em média 17 MJ/kg bs de PCI_p, tendo-se verificado um mínimo para Março com 15 MJ/kg bs e um máximo para Dezembro com 19 MJ/kg bs. Estes extremos estão associados aos teores de matéria inorgânica total mínimo e máximo registados para esta biomassa, 9,6 e 12,5% bs respectivamente, pelo que o PCI_p deveria variar na forma inversa, uma vez que quanto maior o teor de matéria inorgânica, menor será o poder calorífico [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]. Uma explicação para estas duas excepções observadas está relacionada com a natureza fibrosa da biomassa, onde a amostra de Março continha maior quantidade de material lenhocelulósico (estilha, ramos e

cepos), daí o menor teor de cinza e menor fracção lenhificada, enquanto a biomassa externa de Dezembro possuía maior fracção de casca, matos e bicadas com folhas, isto é, biomassa tipicamente com alto teor de cinza e de tecidos constituídos maioritariamente por carbono, lenhina, COVs e outros extractivos orgânicos de alto valor energético [76, 77, 79, 93-96, 99, 103, 112, 113, 119, 120, 131, 132]. Esta mesma explicação poderá justificar o atípico valor médio de 18,4 MJ/kg bs observado em Dezembro para a biomassa da central V, comparativamente ao valor médio de 17,5 MJ/kg bs que pouco variou nos restantes meses amostrados.

A biomassa interna (III) apresentou menor poder calorífico inferior comparativamente à externa, sendo o valor médio de 16 MJ/kg bs para os meses em que não variou significativamente, verificando-se excepções para os meses de Janeiro, Fevereiro e Abril que registaram um valor médio mínimo de 15 MJ/kg bs, e para os dois últimos meses do ano com um valor médio máximo de 17,5 MJ/kg bs.

Todas as variações registadas entre os valores médios de PCI_p das biomassas é de 6% relativamente aos casos atípicos observados nos extremos mínimo e máximo. Esta magnitude está fortemente associada à composição fibrosa maioritária das biomassas e das respectivas espécies e fracções constituintes, bem como da composição em C e H [71, 76-79, 83, 86, 93-96, 99, 113, 120, 131, 132], tal como é discutido em detalhe na Figura 5.16.

A Figura 5.15 pretende mostrar a influência do teor de cinza e de matéria inorgânica total, em especial do teor de inertes de origem exógena, na variação do PCI_p ao longo de um ano nas bases bssc e bssci (sem matéria inorgânica). A matéria inorgânica é o segundo parâmetro operacional que provoca uma maior diminuição do poder calorífico da biomassa, tal como foi documentado na revisão bibliográfica do sub-capítulo 2.4 [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117-121, 124, 134, 137]. Assim, consideram-se apenas as biomassas externa (I e V) e interna (III) pelos motivos já mencionados nos sub-capítulos 5.1 e 5.3. Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 0,25 MJ/kg e o CVP inferior ou igual a 1,4% para todas as biomassas das referidas centrais, bem como para as bases mássicas consideradas, o que remete para uma baixa variação do PCI_p ao longo do ano devido aos baixos teores de matéria inorgânica obtidos para estas biomassas, conforme seria de esperar de acordo com a Figura 5.14. Os resultados da análise estatística encontram-se discriminados no Anexo B.4-5.15.

Os resultados dos testes estatísticos "TUKEY" mostraram variações semelhantes do PCI_p ao longo do ano para as duas bases secas consideradas, registando-se sempre um valor mínimo extremo e dois períodos temporais típicos, na mesma variação observada para o teor de cinza (sub-capítulo 5.1). Basicamente, o PCI_p categoriza-se nas duas séries temporais, húmida e seca, registando um valor médio de 19 e 18 MJ/kg bssc respectivamente, para a biomassa externa da central I. A biomassa interna (III) exibiu valores médios de 17 a 18

MJ/kg bssc para a época seca e húmida, respectivamente. Os valores mínimos obtidos para o poder calorífico inferior foram de 15,7 e 15,3 MJ/kg bssc em Março e Fevereiro respectivamente, para a biomassa externa (I) e interna. Na central V verificou-se um extremo mínimo de 18 MJ/kg bssc em Junho, enquanto nos restantes cinco meses o PCI_p médio foi de 19 MJ/kg bssc.

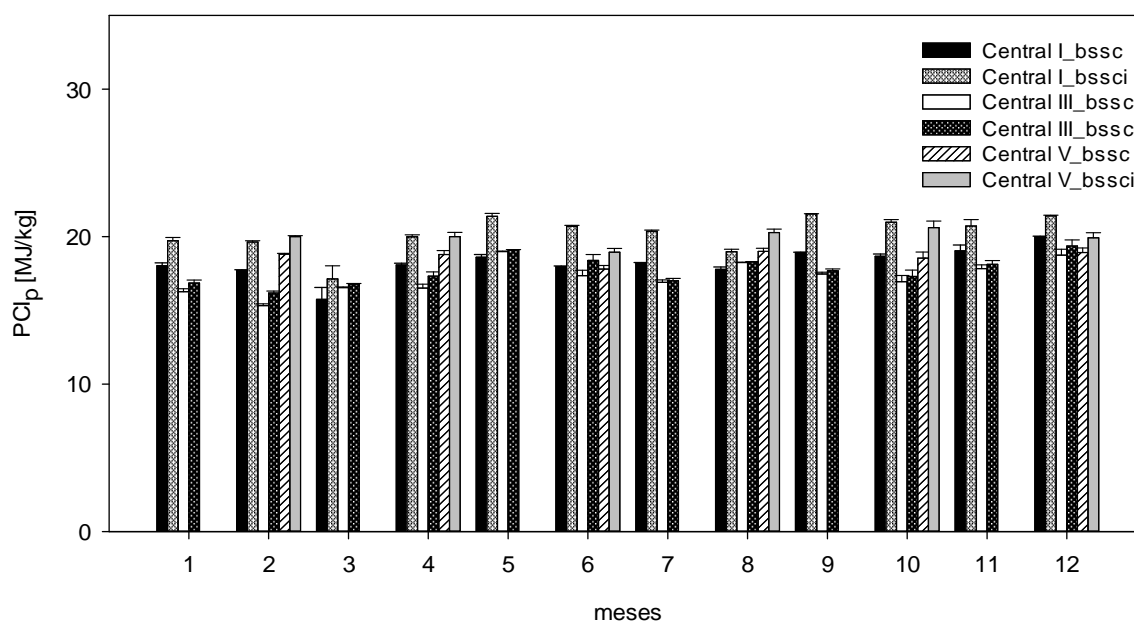


Figura 5.15 – Comportamento do poder calorífico inferior, a pressão constante e nas bases seca sem cinzas e seca sem cinzas e sem inertes, das biomassas das centrais termoelétricas I, III e V ao longo de um ano.

A correlação obtida entre a variação do PCI_p , na base seca sem cinza, para as biomassas das três centrais e as estações do ano é a mesma da que foi observada para o teor de cinza na base seca, tal como se constatou na Figura 5.1 do sub-capítulo 5.1. Na discussão apresentada nesse sub-capítulo, o teor de cinza foi superior nos últimos seis meses do ano para as biomassas das centrais I e III. Isto explica o facto do PCI_p ser proporcionalmente superior nesse período, na base seca sem cinzas, verificando-se o inverso nos outros seis meses. Ora esta tendência demonstra o efeito negativo da cinza da biomassa no poder calorífico, contribuindo para validar os resultados e a análise estatística efectuada para a variação do teor de cinza das biomassas (sub-capítulo 5.1).

Relativamente ao PCI_p na base seca sem cinza e sem inertes, isto é, sem matéria inorgânica, a análise estatística destacou uma variação significativa entre os valores médios em consonância com as séries temporais observadas para o teor de inertes na base seca, tal como já foi discutido na Figura 5.9 do sub-capítulo 5.3. Assim, nas épocas húmida e seca a biomassa externa da central I apresentou valores médios de 21 e 20 MJ/kg bssc

respectivamente, e para a biomassa interna (III) o PCI_p médio foi de 19 e 17 MJ/kg bssci respectivamente. Salienta-se o facto da biomassa externa da central I ter exibido um PCI_p médio superior na época húmida, embora o teor de inertes tenha sido inferior (8% bs) comparativamente ao da época seca (11% bs). Este fenómeno justifica-se pelo maior teor de cinza na época húmida do que na seca, resultando num teor de matéria inorgânica total superior na época húmida (15% bs) do que na seca (12,5% bs).

Na central V verificou-se um extremo mínimo de 19 MJ/kg bssci para o mesmo mês (Junho) obtido na variação do PCI_p em bssc, enquanto nos restantes cinco meses o PCI_p médio foi de 20 MJ/kg bssci. Da mesma forma, observou-se para os mesmos meses um mínimo histórico obtido na análise do PCI_p em bssc, ou seja, em Março e Fevereiro para as centrais I, em 17 MJ/kg bssci, e III, em 16 MJ/kg bssci, respectivamente. As excepções observadas, isto é, os extremos mínimos obtidos para as biomassas, podem estar relacionadas com a composição fibrosa da fracção dominante na mistura da biomassa, tal como já foi discutido anteriormente.

Os resultados obtidos demonstram que o poder calorífico inferior na base seca sem cinza e sem inertes é superior no período húmido em cerca de 10% relativamente à época seca. Por outro lado, a mesma relação para o PCI_p em bssc foi de 6% entre os últimos seis meses do ano e os restantes. Deste modo conclui-se que, o poder calorífico inferior na base seca sem cinza e/ou sem inertes aumenta consideravelmente nas estações húmidas, onde se regista um maior teor de matéria inorgânica para as biomassas externa e interna. Outros trabalhos chegaram à mesma conclusão para biomassas com teores de matéria inorgânica entre 20 a 30% bs [119, 134, 137], além da natureza das biomassas influenciar grandemente o PCI_p na base bssci, ou seja, depende das fibras vegetais e da sua composição e peso relativo.

Com o objectivo de comparar o poder calorífico superior (PCS_v), a volume constante e na base seca, e inferior (PCI_p), a pressão constante e expresso nas diferentes bases mássicas, para cada uma das biomassas das centrais estudadas, desenhou-se o gráfico da Figura 5.16. Os valores médios anuais apresentaram um desvio-padrão médio inferior ou igual a 0,5 MJ/kg e um CVP inferior ou igual a 2,5% para todas as biomassas das termoeléctricas, e para as respectivas bases mássicas consideradas. Os resultados da análise estatística encontram-se discriminados no Anexo B.4-5.16.

Os resultados dos testes estatísticos aplicados respondem de igual forma para todas as bases mássicas dos poderes caloríficos, com uma excepção observada na central II para o PCI_p na base seca sem cinza e sem inertes (devido à presença de cepos destroçados com elevado teor de inertes), ou seja, os valores médios dos poderes caloríficos são semelhantes para as centrais III e IV, correspondente às biomassas internas, e para as centrais I, II e V, correspondente às biomassas externas. Em termos de abundância, o poder calorífico variou na seguinte ordem crescente para todas as centrais: $PCI_{p_btq} \ll PCI_{p_bs} < PCI_{p_bssc} \approx PCS_{v_bs}$

< PCI_{p_bssci} . De um modo geral, pode-se afirmar de que as biomassas externa e interna possuem 17,6 e 16,1 MJ/kg bs respectivamente, sendo que estes valores decrescem para 9,7 e 6,7 MJ/kg btq respectivamente na base húmida, pelo que estes resultados estão de acordo com outros dados da consulta bibliográfica [8, 71, 75-79, 85, 86, 88-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137].

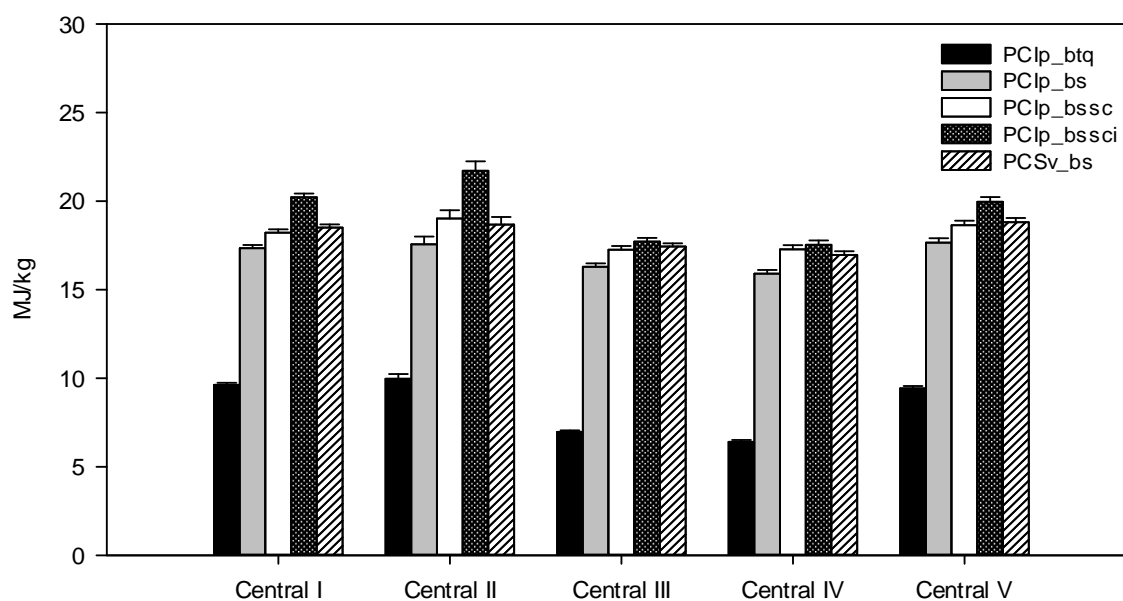


Figura 5.16 – Teores médios anuais do poder calorífico, superior a volume constante e inferior a pressão constante, para todas as bases de biomassa das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

O PCI_p na base húmida (btq) corresponde ao valor operacional utilizado efectivamente no controlo de alimentação das fornalhas, isto é, a biomassa que alimenta os leitos fluidizados e a grelha possui menos de metade do potencial nominal do poder calorífico inferior na base seca. Por esta lógica, na biomassa externa as diferenças relativas entre o PCI_p em btq e bs é de 81%, enquanto entre bs e bssc é de 6% e entre bssc e bssci é de 8%, enquanto para as mesmas relações a biomassa interna apresentou 140%, 7% e 2%. Destaca-se aqui as diferenças entre o PCI_p em btq e bs, o que corrobora os resultados anteriormente discutidos para a Figura 5.14, ou seja, a humidade da biomassa é o factor dominante na redução do PCI_p comparativamente ao teor de matéria inorgânica (Fig. 15), tal como outros trabalhos já haviam sugerido [79, 85, 88-92, 97, 98, 112].

Em relação às diferenças relativas entre as biomassas externa e interna, os resultados foram de 45% para o PCI_{p_btq} , 9% para o PCI_{p_bs} , 8% para o PCI_{p_bssc} e 14% para o PCI_{p_bssci} . Deste modo conclui-se que, o teor de humidade continua a ser um factor dominante quando se compara os dois tipos de biomassa, uma vez que mais de metade da massa total da biomassa interna é constituída por água, essencialmente de origem extrínseca.

Em menor intensidade, o teor de matéria inorgânica produz diferenças significativas entre as biomassas, como resultado do maior teor de inertes na biomassa externa (9% bs) do que na interna (2% bs), embora o teor de cinza seja ligeiramente superior na interna (7% bs) do que na externa (5,9% bs), contudo, como o teor de inertes é bastante superior na biomassa externa, este acaba por somar com a cinza um efeito maior na externa (15% bs) do que na interna (8,5% bs). Os poucos estudos [119, 134, 137] dedicados a esta análise, com teores de matéria inorgânica semelhantes aos obtidos nas biomassas externas, descrevem o mesmo fenómeno apesar da maioria dos trabalhos divulgados nesta área [8, 71, 76, 77, 79-81, 85-87, 94-96, 98-100, 103, 106, 112, 113, 117, 118, 120, 121, 124] considerar apenas o teor de cinza da biomassa “limpa” (sem inertes e sem partículas de solo finas aglomeradas e fixas à biomassa), o que torna este parâmetro com uma importância minorada no efeito negativo que pode ter no poder calorífico dos combustíveis-biomassa.

Vários trabalhos [89-92, 97, 98, 112] têm sugerido que o PCI está mais dependente da humidade da biomassa do que o PCS, sendo que este último mantém-se sensivelmente constante ao longo do ano. Por esta razão, os valores médios de PCS_v foram semelhantes dentro das biomassas externas (I, II e V) e das internas (III e IV), cuja a gama de valores encontra-se dentro da observada em outros estudos [8, 76, 77, 79-81, 84, 85, 87-92, 94, 96-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137], ou seja, a diferença de PCS_v entre os dois tipos de biomassa está grandemente dependente da natureza, da composição fibrosa e dos extractivos.

A biomassa da central II apareceu isoladamente no teste “TUKEY” relativamente ao PCI_p_bssci, não partilhando características semelhantes às restantes biomassas. O valor médio registado foi de 21,7 MJ/kg bssci - 8% superior comparativamente aos seus congéneres das centrais I e V. Este facto justifica-se pelo teor de matéria inorgânica de 18,8% bs, o valor médio mais elevado observado para todas as biomassas analisadas. Esta ocorrência justifica-se pela presença de cepos destroçados contendo um elevado teor de inertes fixos ou misturados, cuja remoção do solo provocaria um aumento significativo no poder calorífico, em virtude dos cepos “limpos” (sem inertes e raízes) possuírem tipicamente poder calorífico superior à madeira de fustes de pinheiro-bravo ou eucalipto, devido à presença de maior quantidade de extractivos conforme outros estudos identificaram [76, 99, 101].

As diferenças observadas entre as biomassas externa e interna estão também dependentes da natureza e fracção do material vegetal, para além da humidade e da matéria inorgânica já discutidas anteriormente. A biomassa interna possui menor poder calorífico do que a externa, como resultado da presença de uma fracção maioritária em casca de eucalipto, bicadas, verdes e resíduos agrícolas. Embora esta biomassa residual apresente maior concentração de lenhina e extractivos, o teor de cinza é superior e o teor de carbono (49% bs)

é inferior, acabando por estes dois últimos parâmetros serem dominantes juntamente com o maior teor de oxigénio (39% bs) que é responsável pela oxidação da biomassa e, conseqüentemente, menor quantidade de matéria orgânica livre para se oxidar em CO₂, isto é, menor quantidade de energia libertada [76, 77, 79, 93-96, 99, 103, 112, 113, 119, 120, 131, 132], conforme se tinha previsto no sub-capítulo 5.2 através da análise da composição elementar CHNOS.

Vários autores [8, 71, 75-79, 85, 86, 88-99, 102, 103, 106, 110, 112, 113, 119, 120, 131, 132] identificaram que quanto maior os rácios H/C e O/C, menor será o poder calorífico dos combustíveis. Além disso, o teor de C influencia em maior proporção o PCS do que o teor de cinza de origem biogénica [79]. Conforme se observou na Figura 5.6 do sub-capítulo 5.2, as biomassas internas apresentaram rácios superiores em O/C comparativamente às biomassas externas, o que explica o menor poder calorífico destas biomassas em relação às externas, em virtude do nível de oxidação (correlacionado com o teor de cinza) ser superior e, portanto, menor conteúdo em energia. Desta forma, os resultados exibidos na Figura 5.16, para os diversos poderes caloríficos, corroboram os resultados da composição elementar das biomassas.

Em relação ao poder calorífico das fibras, as holoceluloses possuem menor quantidade de energia do que a lenhina. Por outro lado, os extractivos possuem tipicamente o dobro do poder calorífico das holoceluloses, por estas últimas possuírem níveis de oxidação superior, o que induz um menor poder calorífico, sendo que os extractivos são quantitativamente superiores, por ordem decrescente, nos resíduos agrícolas (bagaço de azeitona), seguindo-se a casca de toros e cepos e, por fim, os resíduos de pinheiro e eucalipto [71, 76-79, 83, 86, 93-96, 99, 113, 120, 131, 132]. Assim, e de acordo com vários trabalhos na área da composição fibrosa das biomassas [76, 77, 79, 93-96, 99, 103, 112, 113, 119, 120, 131, 132], as fracções verdes (folhas, flores, ramos jovens, frutos, resíduos agrícolas e agulhas), herbáceas, pinhas, cápsulas, resíduos agrícolas e cepos possuem caracteristicamente maior teor de lenhina, COVs e outros extractivos (terpenos, suberina, resinas, óleos essenciais, compostos aromáticos e fenólicos, álcoois, etc), o que justifica o maior PCS e PCI das biomassas externas (excluindo os resíduos agrícolas) comparativamente às internas. Embora as biomassas internas possuam mais expressivamente estes materiais referidos anteriormente (à excepção dos cepos), a densidade e peso relativo na mistura destas biomassas é menor comparativamente à casca e resíduos lenhosos de eucalipto (efeito de diluição documentado no sub-capítulo 5.2). Segundo alguns autores [76, 101], a casca de eucalipto contém concentrações de lenhina superiores à da madeira, o que seria de prever maior poder calorífico. Contudo, o elevado teor de matéria inorgânica (cinza intrínseca e solo) [76, 77, 99, 101, 113, 119, 120, 131, 132, 134, 137] incrustada na casca provoca reduções importantes no PCS e PCI, acabando por mascarar o efeito destas fibras de alto valor energético. Por outro

lado, os finos da casca concentram maiores quantidades de extractivos do que as partículas mais grosseiras com diâmetro superior a 2 mm. Além de que as holoceluloses e a lenhina distribuem-se crescentemente nas partículas mais grosseiras da biomassa [76, 101]. Por outras palavras, a remoção dos finos durante o pré-tratamento da biomassa para as análises laboratoriais provocou uma determinação do poder calorífico por defeito.

O poder calorífico varia de espécie para espécie e dentro das mesmas espécies, onde geralmente o pinheiro exhibe maior teor de carbono e poder calorífico do que o eucalipto [76, 77, 79-81, 84, 86, 88-99, 106, 112, 113, 120, 131, 132]. O pinheiro-bravo possui elevado poder calorífico ao longo do ano, estando relacionado com o elevado teor de lenhina, resinas, COVs, suberina, óleos essenciais e outros extractivos, por oposição ao eucalipto [92, 93-96, 100, 103]. Este conjunto de fenómenos permite justificar, também, as diferenças obtidas entre as biomassas externa e interna, em que as primeiras são compostas por resíduos de pinheiro-bravo em proporções superiores às das centrais III e IV, o que acaba por explicar também o maior poder calorífico destas biomassas.

Relativamente à biomassa externa da central V, a Figura 5.16 mostra que o poder calorífico é semelhante ao das restantes biomassas externas, mesmo sendo caracterizada por mistura com biomassa arbustiva e menor teor de matéria inorgânica (Fig. 5.3 – sub-capítulo 5.1). Como as herbáceas são ricas em lenhina e extractivos de maior valor energético comparativamente às restantes fibras vegetais, o que seria de esperar era um maior poder calorífico para esta biomassa relativamente às biomassas das centrais I e II. Uma explicação para este fenómeno está associada ao efeito de diluição, já documentado igualmente para as biomassas internas relativamente às fracções verdes e resíduos agrícolas, mas também pela remoção prévia dos finos (que concentram preferencialmente os verdes e cinza).

Vários autores [109, 110, 112] advertem para o impacto negativo que as pilhas de biomassa acondicionadas sobre o solo florestal induzem no PCS e PCI. A casca de eucalipto, e outros componentes da biomassa, quando possuem elevados teores de matéria inorgânica e de humidade, acompanhados por períodos longos de acumulação no solo florestal constituindo a manta morta (matéria detritica) do solo, o poder calorífico decresce significativamente como resultado da volatilização de extractivos, COVs, resinas, óleos essenciais e perda de fibras por envelhecimento e decomposição biológica.

Partindo destas conclusões e da identificação dos teores de humidade e de matéria inorgânica total como factores determinantes no PCI a pressão constante, das biomassas externa e interna, desenhou-se a Figura 5.17. Esta estabelece vários cenários sobre o efeito destes parâmetros na quantidade de energia contida por unidade de combustível (em massa), que entra nas fornalhas das termoeléctricas. Ambos os gráficos para as biomassas externa e interna foram construídos com base no valor inicial de PCI_{p_bs} médio, de 17,6 e 16,1 MJ/kg bs respectivamente. As percentagens mássicas de matéria inorgânica foram estabelecidas de

acordo com os teores médios de cinza para as biomassas externa e interna, respectivamente de 6 e 7%, de inertes em 9 e 2%, e de matéria inorgânica total em 15 e 9%. Para além destes cenários, acrescentou-se o cenário óptimo de 0%, correspondente à biomassa sem cinza e sem inertes, dois cenários intermédios e um último cenário de 30% de inertes que provém do limite superior tipicamente presente em biomassas abastecidas nas termoelétricas nacionais [134, 137].

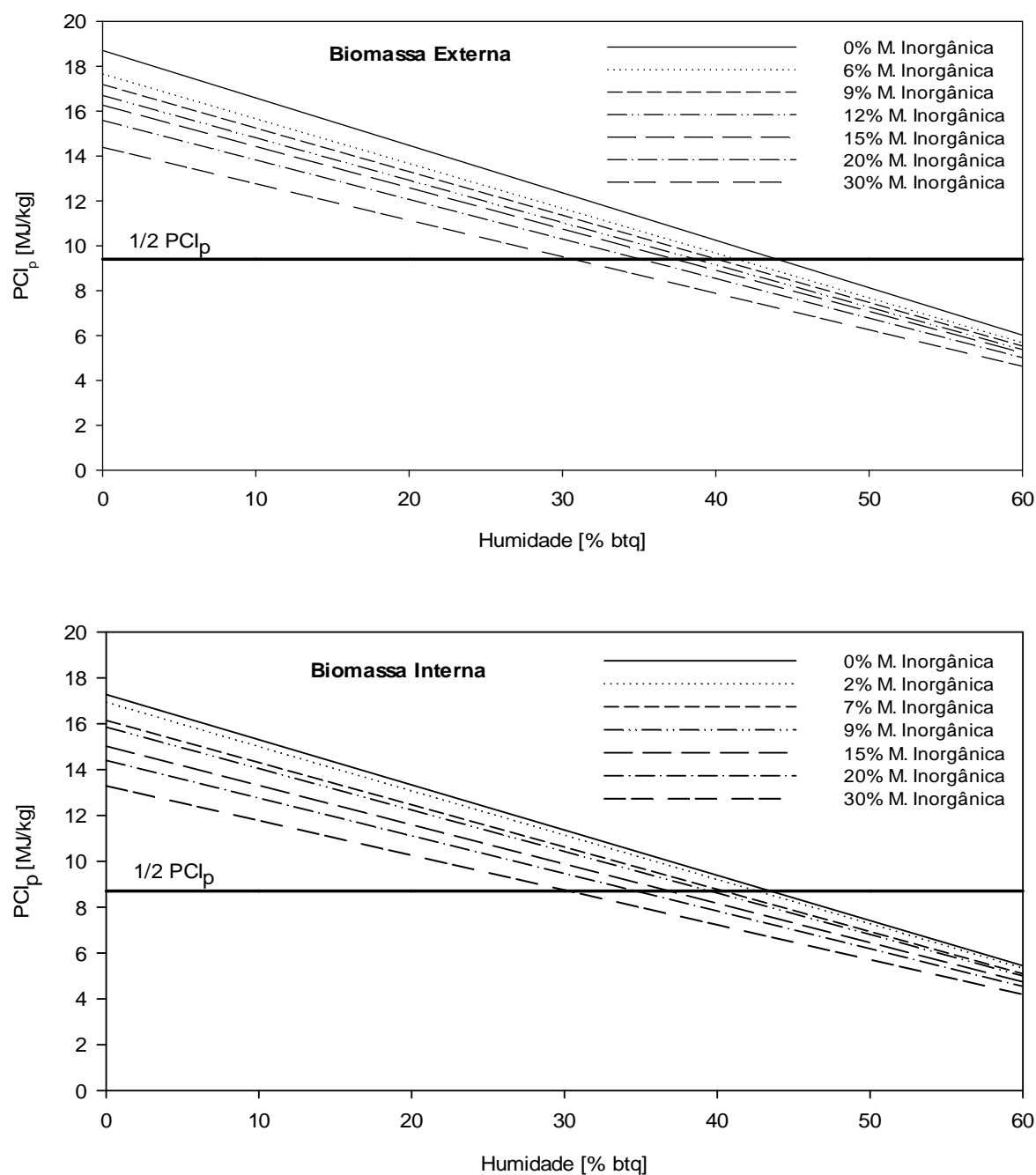


Figura 5.17 – Efeito dos teores de humidade e de matéria inorgânica no poder calorífico inferior, a pressão constante, das biomassas externa e interna.

As equações de cálculo que serviram de base para a construção dos cenários encontram-se enumeradas no sub-capítulo 4.2.1.8. A linha constante das ordenadas identificada por “1/2 PCI_p” corresponde ao valor real médio, em MJ/kg btq, relativamente ao valor inicial do PCI_{p_bs}, com que as biomassas se apresentaram à cabeça das fornalhas das unidades termoeléctricas portuguesas.

A análise comparativa para ambas as biomassas, a partir da Figura 5.17, permite retirar algumas ilações importantes no que diz respeito ao efeito da humidade e da matéria inorgânica de origem biogénica e exógena no poder calorífico. As biomassas sem humidade e sem matéria inorgânica, cinza e inertes, apresentam um PCI_p máximo de 18,7 e 17,3 MJ/kg bssci para a externa (I, II e V) e interna (III e IV), respectivamente. Estes valores nominais reduzem-se drasticamente para metade quando atingem teores de humidade na gama de 30 a 45% btq para teores de matéria inorgânica até 30%, ou seja, o teor de inorgânicos assume um papel dominante até 45% btq de humidade. Quando a humidade ultrapassa os 45% btq, os traçados de cada percentagem de inorgânicos aproximam-se consideravelmente entre si, o que vem justificar uma vez mais os resultados discutidos anteriormente para as Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, ou seja, o teor de humidade é o factor dominante sobre a variação do PCI_p quando este atinge mais de metade da massa total da biomassa, acabando por mascarar o efeito da cinza e dos inertes. Alguns trabalhos [79, 85, 88-92, 97, 98, 112] já tinham observado esta tendência, apesar de não a terem quantificado.

A variação do PCI_p, desde o seu valor nominal (a 0% btq de humidade) até à sua redução para metade, foi de 8 e 20% para a externa e de 7 e 18% para a interna, respectivamente entre as percentagens de inorgânicos de 15 a 30% relativamente ao teor de cinza (de 6 e 7% para a biomassa externa e interna, respectivamente). Os teores de inorgânicos abaixo da percentagem de cinza reproduzem diferenças de PCI_p, relativas ao seu valor nominal, inferiores a 6,5%. Por outras palavras, o poder calorífico inferior das biomassas é dominado pelo teor de inorgânicos na janela de 15 a 30% até atingir o teor de humidade, responsável pela redução do PCI_p inicial para metade. Neste caso, a biomassa externa é a mais afectada pela variação do teor de inorgânicos do que a interna, em virtude de possuir maior teor de cinza e inertes e, conseqüentemente, de matéria inorgânica total.

A avaliação energética dos recursos florestais recorre sempre ao PCI a pressão constante, no sentido de conhecer a densidade energética da biomassa disponível e útil, para posteriormente aferir sobre a viabilidade de construção de uma central termoeléctrica numa determinada região. O conhecimento deste parâmetro contribui igualmente para o dimensionamento da fornalha e do sistema de alimentação e, conseqüentemente, da central no seu todo. Adicionalmente, o PCI determina a eficiência de conversão termoquímica da biomassa em energia, bem como permite seleccionar a melhor época do ano para a exploração, recolha e processamento da biomassa [8, 79, 85, 88-92, 106, 112]. Por esta razão,

vários autores [88-92] recomendam o período de Outono para a recolha da biomassa, atendendo à maior disponibilidade de biomassa e ao menor teor de humidade, contribuindo para um PCI majorado.

Os resultados apresentados neste sub-capítulo demonstraram que as biomassas externas necessitam de uma redução do teor de inertes provenientes das operações florestais externas às centrais, tendo em conta que este é o parâmetro operacional que influencia principalmente o poder calorífico do combustível para este tipo de biomassas. Em relação à biomassa interna, a preocupação foca-se sobretudo no teor de humidade que corresponde a metade da massa total da biomassa. Como o poder calorífico desta biomassa corresponde a 90% do PCI_p da externa, uma possível solução será em reduzir o caudal de água utilizado para o controlo de humidade da biomassa interna nos meses quentes e secos. Caso contrário, os leitos fluidizados gastam o calor a vaporizar a água contida na biomassa, baixando a temperatura de combustão e causando problemas de fluidização do material, bem como a redução do aproveitamento energético potencial para este tipo de biomassa, ou seja, menor performance/eficiência do sistema de combustão. A perda de calor latente pelo gás de exaustão não é aproveitada tipicamente nas centrais termoelétricas dedicadas em Portugal, o que intensifica ainda mais a redução do potencial da biomassa residual para a energia.

Em Portugal o preço médio da biomassa externa, que é pago à cabeça das centrais termoelétricas, é de 35€/ton btq, embora os preços possam flutuar consoante a qualidade da biomassa em 25 a 40 €/ton btq [34, 66]. Tal como se concluiu neste trabalho, a qualidade da biomassa abastecida nas centrais termoelétricas portuguesas é de baixa qualidade, sendo que cerca de 70% btq da massa total das biomassas externa e interna é constituída por água e inertes. Desta forma, a humidade e os inorgânicos incrementam os custos na aquisição da biomassa pelas termoelétricas, uma vez que contribui para o aumento do peso da biomassa sem adicionar qualquer valor acrescentado.

A Figura 5.18 estima o impacto da baixa qualidade da biomassa no valor monetário, em €/MJ, que esta assume à cabeça das termoelétricas portuguesas. Os cenários foram construídos com base no valor médio, em 35€/ton btq, que é pago pelas centrais ao seu abastecimento com biomassa externa húmida e com inertes misturados, considerando que este valor monetário corresponde à biomassa com teores de humidade e matéria inorgânica obtidos neste trabalho para as biomassas externas das centrais I, II e V, cujo PCI_p médio foi de 9,7 MJ/kg btq. Considerou-se ainda que, o referido valor pago pelas centrais ao abastecimento de biomassa externa contabiliza os 70% de humidade + inertes com que a massa total de biomassa tipicamente é fornecida às centrais I, II e V. Os restantes cenários foram criados a partir do PCI_p médio que as biomassas externas (I, II e V) apresentavam nas condições “seca e com matéria inorgânica” e “seca e sem matéria inorgânica”.

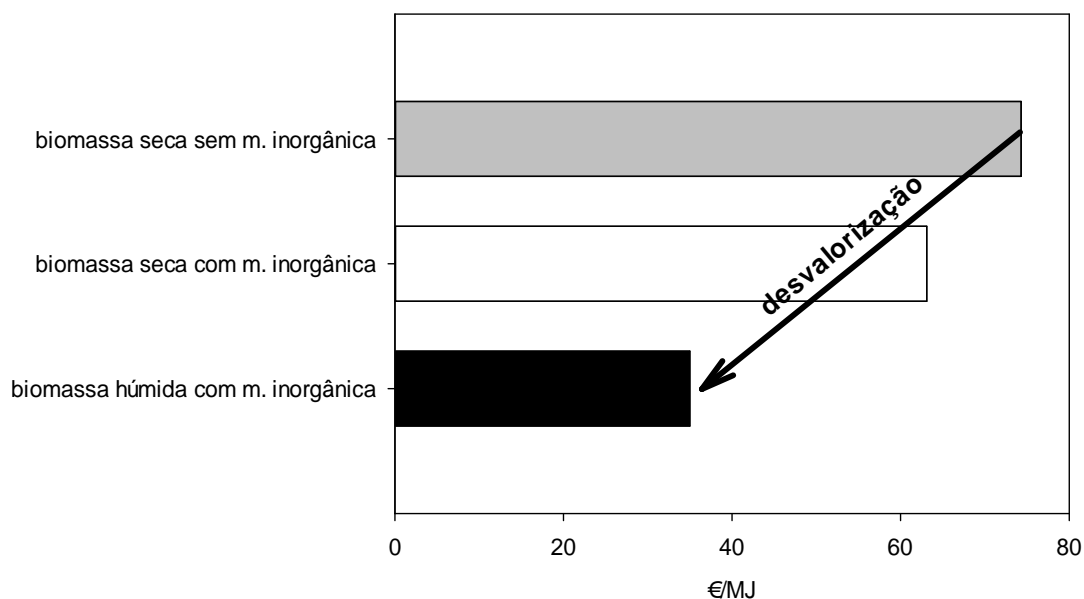


Figura 5.18 – Impacto do teor de humidade e de matéria inorgânica no valor acrescentado das biomassas externas que abastecem as centrais termoeléctricas portuguesas.

A partir da Figura 5.18 conclui-se que a desvalorização monetária, paga à cabeça das centrais termoeléctricas portuguesas, é bastante significativa entre as biomassas com ou sem humidade. Isto demonstra que, a secagem prévia da biomassa externa seria suficiente para aumentar 1,7 vezes mais o seu valor acrescentado, relativamente ao valor médio que é pago à biomassa húmida (35€/ton btq). Por outro lado, a remoção da humidade e dos inertes da biomassa provocaria um aumento para mais do dobro do valor monetário actualmente pago à biomassa tal e qual. Assim, a secagem é o tipo de pré-tratamento mais aconselhável, a curto prazo, para diminuir os custos que as centrais suportam em pagar por um combustível com poder calorífico reduzido em mais de metade do seu potencial nominal. O teor de matéria inorgânica não assume especial carácter de resolução a curto prazo, uma vez que este teor desvaloriza o peso da biomassa externa em 20%, enquanto a humidade desvaloriza em mais de 50%.

Atendendo a estes impactos negativos, vários trabalhos [79, 106, 113, 116] recomendam que as biomassas sejam pré-tratadas por secagem e crivagem ou por mistura com outros materiais mais secos e de maior valor energético, quando a humidade total da biomassa é igual ou superior a 50% btq. Outros trabalhos [8, 71, 76, 77, 79-81, 85, 86, 88-92, 98, 99, 101, 103, 106, 109, 110, 112, 113, 116-123, 125, 127, 130-137] apresentam conclusões semelhantes, em resultado da contaminação das biomassas com elevados teores de humidade extrínseca e inertes.

5.5 Contributo das cinzas de biomassa e dos inertes na produção de cinzas de fundo e volantes nas termoelétricas portuguesas

Durante o trabalho de campo, as centrais II e IV disponibilizaram dados mensais de 2013 sobre o caudal de biomassa e os caudais de cinzas de fundo e volantes, em kton bs/mês. Apesar desta base de dados não corresponder ao ano de monitorização (2011) da campanha de amostragem realizada neste trabalho, esta serve como ponto de partida para a comparação com os resultados discutidos ao longo deste Capítulo 5, bem como a estimativa da produção anual de cinzas pelas centrais termoelétricas a biomassa, com potência de 30 a 120 MW_{th}, em funcionamento em Portugal. A central II forneceu também dados relativos aos teores de matéria inorgânica da biomassa externa.

Na Figura 5.19 representou-se o caudal mássico mensal de biomassa, contendo os inertes, que alimentou os leitos fluidizados das centrais II e IV ao longo de 2013. O caudal de matéria inorgânica da biomassa externa encontra-se igualmente representado. Os caudais mensais médios estão expressos em kton na base seca. Testes estatísticos não foram realizados para este tipo de dados por não cumprir o requisito do número mínimo (2) de réplicas por variável, além de motivos associados à aplicação de metodologias experimentais e anos de monitorização distintos em relação ao trabalho desta tese. Contudo, medidas estatísticas básicas de frequência e dispersão foram concretizadas para uma comparação mais grosseira com os dados experimentais obtidos nesta investigação.

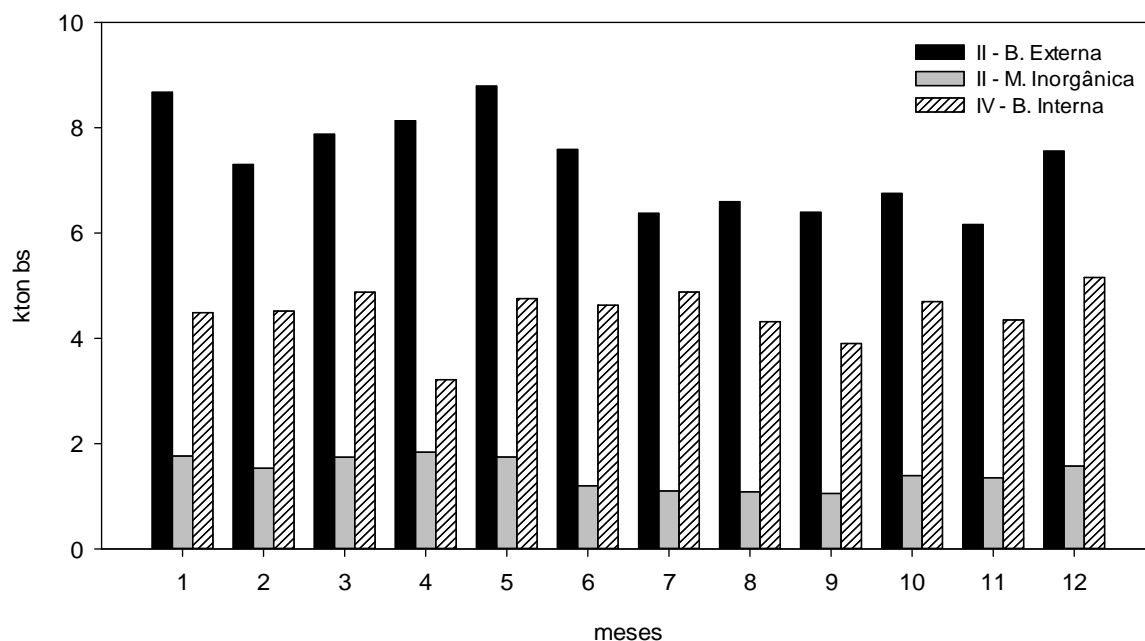


Figura 5.19 – Caudais médios mensais de biomassa seca e de matéria inorgânica que abasteceram as centrais termoelétricas II e IV ao longo de 2013.

O caudal médio mensal de consumo foi de 7348 e 4480 ton bs para a biomassa externa da central II e interna da central IV, respectivamente. Logo, as fornalhas II e IV são abastecidas anualmente com 88 e 54 kton de biomassa externa e interna, respectivamente. As diferenças de consumo de biomassas relacionam-se com o dimensionamento das fornalhas, cujas dimensões do LFB da central IV corresponde a cerca de metade comparativamente ao da central II. O CVP registado foi de 11,5%, sendo uma percentagem razoável para este parâmetro operacional em leitos à escala industrial. O desvio-padrão médio foi de 906 ton bs/mês para a biomassa externa, sendo cerca de metade para a biomassa interna, cuja diferença se justifica pelo maior número de paragens de manutenção da central e pela variabilidade da composição da biomassa (humidade e inertes) na central II. Por isso mesmo, o caudal médio mensal de matéria inorgânica da biomassa externa é de 1447 ton bs, com um desvio de 291 ton bs/mês e um CVP de 20%. Esta variação significativa do caudal de inertes está intimamente relacionada com a variação observada no caudal de biomassa externa, que se distingue entre os meses tipicamente húmidos e secos. Estes dados vêm confirmar os resultados experimentais e a análise efectuada durante o presente Capítulo 5.

O teor médio de matéria inorgânica que a biomassa externa exhibe na central II foi de 20% bs, bastante próximo dos 19% obtidos experimentalmente neste trabalho, registando uma exactidão de 5%, apesar dos métodos experimentais e ano de amostragem terem sido diferentes. Estes valores encontram-se abaixo dos 30% obtidos em outro estudo com centrais portuguesas a biomassa [137]. Desta forma, cerca de 17 kton de matéria inorgânica, contida na biomassa externa, é introduzida na central II anualmente.

No sub-capítulo 5.4 analisou-se o efeito negativo da humidade e da matéria inorgânica na valorização energética da biomassa residual. Neste momento coloca-se a questão pertinente de qual o impacto da matéria inorgânica, cinza e inertes, nos caudais de biomassa que alimentaram as instalações de combustão?

Com base nos dados da Tabela 4.2 do sub-capítulo 4.1.1.1, optou-se por conjugar estes com os resultados experimentais obtidos neste trabalho para os teores de inertes, cinza e humidade das biomassas externa e interna das cinco termoeléctricas estudadas. Ambos os gráficos da Figura 5.20 para as biomassas externa e interna foram construídos com base nos caudais médios mensais de 7,9 e 5,6 kton bs, respectivamente. A diferença entre os caudais mensais de biomassa para as centrais II e IV em 2013, fornecidos pelas respectivas centrais, não diferem significativamente dos valores experimentais de 2011 (Tabela 4.2 do sub-capítulo 4.1.1.1). A diferença, relativa à biomassa externa, de caudais mássicos de biomassa externa e interna foi de 39% entre as centrais II e IV, e de 41% entre as centrais I, II, V e III, IV.

As percentagens mássicas de matéria inorgânica foram determinadas segundo os mesmos critérios aplicados para os cenários estabelecidos na Figura 5.17, relativos ao efeito

no PCI_p das biomassas. As fórmulas de cálculo utilizadas na construção dos cenários basearam-se nas Equações 4.15, 4.17 e 4.18 do sub-capítulo 4.2.1.7.

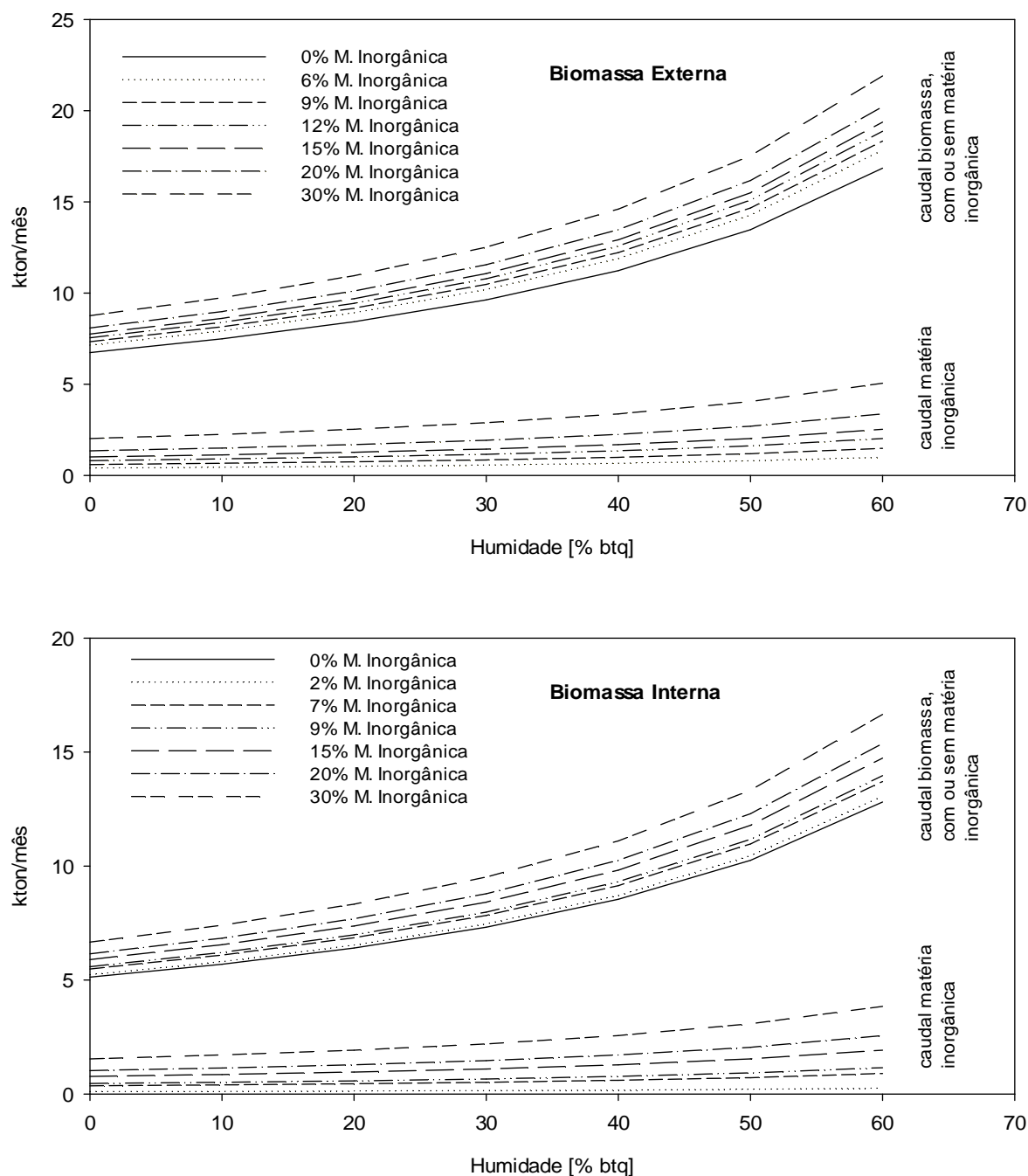


Figura 5.20 – Efeito dos teores de humidade e de matéria inorgânica nos caudais médios mensais de biomassa, externa e interna, e de matéria inorgânica que alimentaram as centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

O caudal de alimentação de biomassa externa duplica para 16 kton btq/mês, quando o teor de humidade é de 50% btq para teores de matéria inorgânica igual ou superior a 20% e quando o teor de humidade é igual ou superior a 60% btq, com ou sem a mistura de inertes. Relativamente às biomassas internas, o caudal de alimentação duplica para 11 kton btq/mês, quando o teor de humidade e de matéria inorgânica é de 40% btq e 30% respectivamente, observando-se igualmente para quando o teor de humidade é de 50% btq para teores de matéria inorgânica igual ou superior a 7%, e quando o teor de humidade é igual ou superior a 60% btq com ou sem a mistura de inertes.

As biomassas sem cinza e sem inertes apresentam caudais médios de 6,7 e 5,1 kton bssci/mês para a externa e interna, respectivamente. À medida que aumenta o teor de humidade e o teor de matéria inorgânica, os caudais médios de matéria inorgânica atingem metade da massa de caudal de biomassa externa e interna em 3,4 e 2,6 kton btq/mês respectivamente, para teores de humidade e de matéria inorgânica de 40 a 50% btq e de 30% respectivamente, e para teores de humidade de 60% btq e teores de matéria inorgânica igual ou superior a 20%.

O comportamento observado nos gráficos da Figura 5.20 permite concluir que teores de humidade iguais ou superiores a 50% btq, para ambas as tipologias de biomassas, provocam aumentos iguais ou superiores a 50% nos caudais médios mensais das biomassas abastecidas nas centrais, independentemente do teor de matéria inorgânica. Por conseguinte, o teor de matéria inorgânica, e em especial os inertes, contribuem significativamente no aumento do caudal de biomassa para teores de humidade inferior a 50% btq. Este conjunto de fenómenos e observações são semelhantes aos que foram identificados no estudo do efeito da humidade e dos inertes no poder calorífico inferior das biomassas (sub-capítulo 5.4 – Fig. 5.17), donde se verificou que o teor de humidade sobrepunha-se ao efeito do teor de matéria inorgânica a partir de 45% btq de humidade, especialmente a de origem extrínseca, contida nas biomassas. Além das consequências negativas sobre o PCI_p das biomassas, os inertes do solo que se fixam e/ou acompanham as biomassas, e o respectivos caudais de alimentação, provocam problemas graves de encravamento das tecnologias, abrasão-erosão, depósitos, corrosão e impactos violentos nas superfícies das fornalhas, desfluidização dos leitos em LFB e diminuição da temperatura de combustão e da eficiência de conversão termoquímica, alterando substancialmente as condições hidrodinâmicas dos leitos e a transferência de calor e massa no processo de combustão, culminando igualmente no aumento de custos associados a longos períodos de paragem de funcionamento das centrais para operações de manutenção [71, 85, 87, 98, 99, 106, 110, 113]. Outra consequência directa é o aumento da quantidade de cinzas produzidas nas unidades industriais de combustão, especialmente nas de fundo [8, 71, 85, 117, 118, 121, 125, 126, 134, 135, 138, 139]. Esta é a questão central que conduziu ao

objecto de estudo deste trabalho, a necessidade de gerir ambientalmente quantidades crescentes de cinzas provenientes das instalações portuguesas de combustão de biomassa.

Na Figura 5.21 estão representados os caudais mássicos médios mensais, em kton bs/mês, de purga de cinzas de fundo e volantes produzidas pela combustão das biomassas nos leitos fluidizados borbulhantes das centrais II e IV ao longo de 2013.

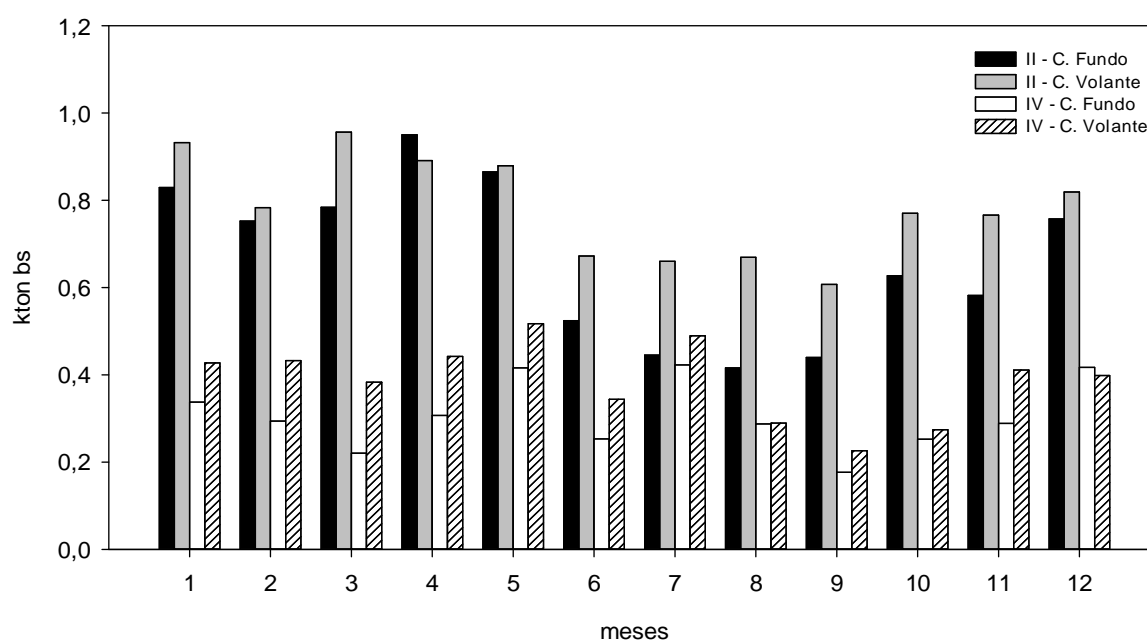


Figura 5.21 – Caudais médios mensais de cinzas de fundo e volantes produzidas nas centrais termoeléctricas II e IV ao longo de 2013.

As purgas médias mensais de cinzas de fundo e volantes foi de 0,7 e 0,8 kton bs para a central II respectivamente, e de 0,3 e 0,4 kton bs para a central IV respectivamente. Os CVP variaram na gama de 20 a 30% para ambos os tipos de cinza e ambas as centrais, o qual seria de prever variações assinaláveis, considerando que estes fluxos de purga estão dependentes do tempo de residência nos leitos e nos precipitadores electrostáticos, que por sua vez dependem dos períodos de descarga, consumo de areia, quantidade de inertes introduzidos com a biomassa, tempo de paragem das centrais e duração do período de manutenção [8, 71, 85, 117, 118, 121, 125, 126, 134, 135, 138, 139].

A quantidade de cinzas, fundo e volantes, produzidas na central II é o dobro relativamente à da central IV, ou seja, a biomassa externa produz maior quantidade de cinzas, especialmente de fundo, em virtude de possuir maior teor de inertes, para além de outros factores mencionados anteriormente. Deste modo, a biomassa externa concentra uma especial atenção no que diz respeito à necessidade em reduzir o teor de inertes, conforme se

concluiu na caracterização das diferentes biomassas e dos seus teores de inertes ao longo do trabalho experimental apresentado no Capítulo 5.

Na impossibilidade de realizar um teste “TUKEY” aos dados da Figura 5.21, podemos observar que a variação dos caudais de cinza purgada distribuem-se tipicamente em época húmida (meses 12, 1, 2, 3, 4 e 5) e seca (meses 6, 7, 8, 9, 10 e 11), em que as quantidades de cinzas volantes de ambas as centrais são 28% superiores na estação húmida por comparação com a seca. Em relação às cinzas de fundo, os caudais mássicos mensais foram distintos entre as duas centrais, registando valores médios de 63 e 19% acima na época húmida para as centrais II e IV respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para a variação do teor de humidade e de inertes entre época húmida e seca, para os mesmos meses, nas biomassas das cinco centrais estudadas. Assim, a análise e discussão realizadas ao longo da caracterização das biomassas é uma vez mais validada por estes dados fornecidos pelas indústrias, apesar do ano de monitorização ser diferente. A biomassa externa acumula maior teor de humidade extrínseca e maior quantidade de inertes nos meses húmidos, onde as operações de recolha e processamento envolvidas aumentam a probabilidade dos inertes de origem exógena fixarem-se e/ou misturarem-se na biomassa, em virtude da sua maior capacidade de retenção por se encontrar mais humedecida. A fracção de cinzas volantes corresponde em cerca de 14 e 33% em relação às de fundo para as centrais II e IV respectivamente, o qual está de acordo com os resultados exibidos na Tabela 4.2 do sub-capítulo 4.1.1.1 para as cinco centrais.

Atendendo à falta de dados completos e representativos sobre o fluxo de cinzas de fundo, volantes e areias do leito em 2011, realizou-se o balanço mássico de fluxo de materiais que entram e saem nas centrais termoeléctricas que queimam biomassa externa (centrais dedicadas) e interna (centrais de co-geração), conjungando a série mensal de dados da Tabela 4.2 do sub-capítulo 4.1.1.1. O balanço mássico representado na Figura 5.22 teve em conta os valores médios obtidos para cada fluxo de materiais nas centrais de LFB I, II, III e IV.

Nas centrais dedicadas assumiu-se que o consumo mensal de areia do leito era de 0,1 kton bs, com base no balanço mássico realizado às termoeléctricas. Como as dimensões do leito fluidizado das centrais III e IV correspondem a cerca de metade da área do leito das restantes centrais I e II, assumiu-se que o caudal mensal de areia das primeiras era aproximadamente metade relativamente ao das centrais I e II.

Considerou-se que a quantidade de matéria inorgânica contida nas biomassas externa e interna era de 1,64 e 0,52 kton bs/mês respectivamente, correspondendo aos valores máximos de 20 e 9% bs de matéria inorgânica obtidos experimentalmente neste trabalho para as respectivas biomassas. Os caudais de biomassa externa e interna, de 8,2 e 5,8 kton bs/mês, correspondem aos valores médios obtidos para o grupo de centrais I-II e III-IV respectivamente. A conversão de massa de biomassa húmida para a base seca foi estabelecida

através do teor médio de humidade obtido, para ambas as tipologias de biomassas categorizadas neste trabalho.

As emissões gasosas foram determinadas por diferença, através do balanço mássico às centrais, pelo que este valor é bastante inferior ao caudal real de emissões resultantes da combustão de biomassa nas termoelétricas estudadas, uma vez que não contabiliza, por exemplo, os caudais de ar primário e secundário injectados nas câmaras de combustão [8, 71, 75, 85, 86, 117, 118, 126, 134, 135, 136, 138, 139].

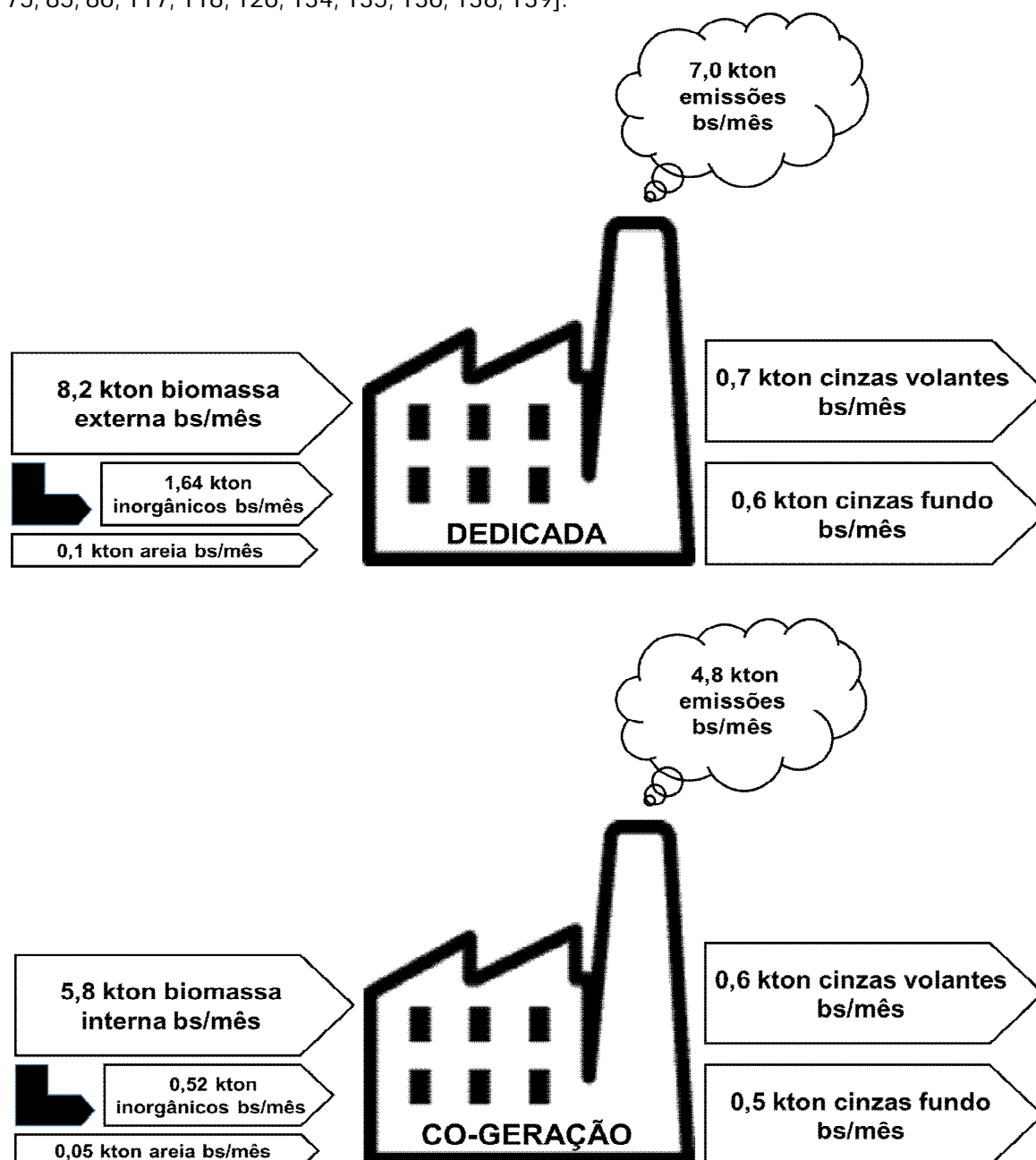


Figura 5.22 – Balanço mássico ao fluxo mensal de materiais que são consumidos e emitidos nas centrais termoelétricas dedicadas e de co-geração em Portugal.

A diferença quantitativa nos caudais mássicos de materiais está relacionada com o dimensionamento dos leitos fluidizados, como já foi referido anteriormente. Anualmente, 16 e 13 kton bs de cinzas são produzidas pelas centrais dedicadas e de co-geração, respectivamente. A dimensão destas quantidades a gerir pelas indústrias provoca constrangimentos económicos e ambientais a curto prazo.

Através da Figura 5.22 é possível aferir sobre a quantidade e proporção de inorgânicos de origem exógena que irão influenciar as características físico-químicas das cinzas. A quantidade total de material que entra nos leitos fluidizados mensalmente é de 8,30 e 5,85 kton bs nas centrais dedicadas e de co-geração respectivamente, pelo que 21 e 10% do total de material que entra nas respectivas fornalhas é matéria inorgânica (inorgânicos da biomassa + areia do leito). Estas fracções de inorgânicos irão constituir as cinzas produzidas durante a combustão da biomassa, dominando a composição química e mineralógica das cinzas de fundo e volantes [8, 71, 85, 117, 118, 121, 125, 126, 134, 135, 138, 139].

As tecnologias de combustão (tipo de fornalha – LFB ou grelha) e de despoeiramento (ciclone, filtros de mangas, precipitadores electrostáticos, etc), as condições operatórias (período de descarga das cinzas de fundo e tempo de substituição do leito, estágios de ar, temperatura de combustão, aditivos, etc), as operações de recolha, transporte, armazenamento e processamento da biomassa, e a qualidade da biomassa (que pode ser misturada com outros combustíveis em co-combustão com CDR, lamas, carvão, etc), influenciam os caudais mássicos de cinzas produzidas e a sua composição química [8, 85, 86, 113, 117-119, 121-143].

De modo geral, o tempo de residência das cinzas de fundo nos leitos é inferior ou igual a 5 dias, sendo este valor bastante inferior comparativamente ao de outras instalações termoeléctricas em outros países europeus, em que nos LFB industriais a fracção mássica maior corresponde ao fluxo de cinzas volantes [121, 122, 125, 134, 135, 138], enquanto nas de grelha são as cinzas de fundo [118, 121, 123, 127, 136, 138, 139]. Assim, biomassas contendo elevados teores de inertes exógenos (solo) irão-se reflectir em maiores quantidades de cinzas de fundo produzidas em LFB, tal como acontece frequentemente em Portugal [137, 138].

Em termoeléctricas dedicadas ou em co-geração de outros países europeus, as cinzas de fundo representam a fracção mais baixa do total de cinzas produzidas nas centrais, podendo ser na ordem de 5% [134], 10% [125] ou 17% [135], mas nas termoeléctricas portuguesas equipadas com leito fluidizado, as quais incluem-se as centrais I, II, III e IV, as cinzas de fundo representam 40 a 50% relativamente à massa total de cinzas produzidas (CF+CV), quer seja em centrais que operem a biomassa externa ou interna. Outros trabalhos com termoeléctricas portuguesas dedicadas [137] e de co-geração [138] obtiveram resultados semelhantes. Este aspecto prende-se com o elevado teor de inertes presente nas biomassas e, como

consequência directa, a elevada frequência de descarga das cinzas de fundo com o intuito de: i) renovar e substituir o leito de areia para evitar aglomeração do leito e desfluidização; ii) descarregar o excesso de sólidos do leito (areia do leito com inorgânicos da biomassa), de modo a manter o nível de altura do leito; iii) renovação do leito com nova areia de granulometria apropriada para o efeito (0,355 a 1 mm), por forma a garantir as condições hidrodinâmicas do LFB [85, 118, 134, 138, 139].

Uma das preocupações que as administrações das centrais termoeléctricas transmitiram durante este trabalho relacionava-se com o crescente custo de deposição das cinzas em aterro. Em Portugal, as entidades gestoras de resíduos sólidos aplicam uma taxa de gestão para os operadores que utilizam esta opção de eliminação dos seus resíduos [149]. Conforme se apresentou no sub-capítulo 3.3.2, as cinzas podem ser depositadas em aterros de inertes ou não perigosos, consoante as características físico-químicas destas. A deposição das cinzas em aterros desta tipologia tem um custo de 5,5€/ton em 2015, aumentando anualmente 1€ até atingir os 11,0€/ton em 2020. Com base nesta informação, a Figura 5.23 apresenta o impacto da progressão da taxa de gestão de resíduos sólidos para a deposição de cinzas em aterro, de 2015 a 2020, para as cinco centrais termoeléctricas [149]. Em cada fluxo de cinzas associado a cada termoeléctrica, de fundo (CF) e volantes (CV), está representado o custo anual, em mil €/ano, que as centrais terão de pagar caso a totalidade de cinzas produzidas anualmente sejam depositadas em aterro (sem incluir outro tipo de custos associados, como o transporte). Os cenários foram construídos com base nos valores, em kton/mês, da produção de cinzas apresentados na Tabela 4.2 do sub-capítulo 4.1.1.1, assumindo que as quantidades de CF e CV mantêm-se até 2020. Tendo em conta que a central V não forneceu os caudais de cinzas subdivididos em fundo e volantes, os custos representados na Figura 5.23 para esta central encontram-se totalizados nas cinzas de fundo, correspondendo à mistura de escórias com volantes.

O impacto financeiro da deposição das cinzas em aterro é significativo e gradual até 2020, tal como se pode observar na Figura 5.23. As termoeléctricas portuguesas terão de gerir uma progressão da despesa de cerca de 100 mil euros em 2015, aumentando para mais do dobro em 2020, caso a quantidade de cinzas de fundo e volantes depositadas em aterro se mantenha constante. A central V foi a que apresentou menor despesa, cerca de 7 mil euros em 2015, atingindo os 15 mil euros em 2020, atendendo à menor quantidade de cinzas de fundo produzidas em comparação com os leitos fluidizados que utilizam areia nas fornalhas, além de que os inqueimados das cinzas volantes são recirculados do economizador para a fornalha de grelha. No caso da central IV, o impacto seria de 46 mil euros em 2015 para 92 mil euros em 2020, em resultado da menor quantidade de cinzas de fundo e volantes produzidas comparativamente com as restantes centrais de leito fluidizado.

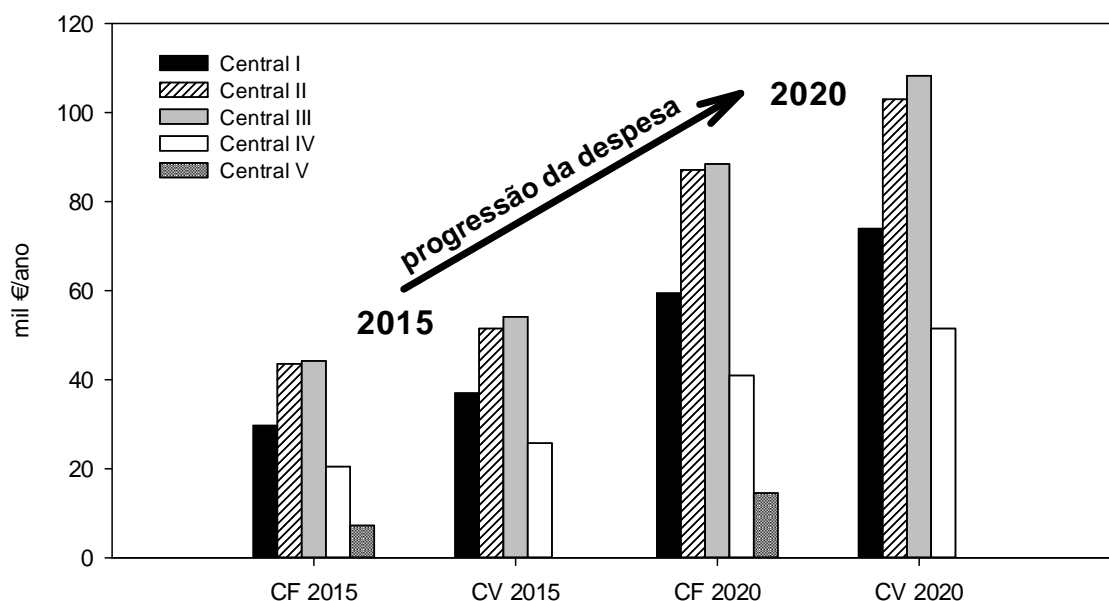


Figura 5.23 – Impacto financeiro da deposição das cinzas de fundo e volantes em aterro, para as centrais termelétricas portuguesas I, II, III, IV e V em 2015 e 2020.

Como se verificou anteriormente na Figura 5.22, os caudais de cinzas volantes são ligeiramente superiores às de fundo, pelo que a valorização total destas cinzas no solo permitiria uma poupança de 50 a 60% nos encargos com a gestão de cinzas por eliminação em aterro. Na hierarquia de gestão de resíduos [149, 152, 176], os aterros são a última operação a considerar no destino final das cinzas. As cinzas de fundo como contêm maior concentração de Si comparativamente às volantes, estas são valorizadas na pavimentação, alcatroamento de estradas, incorporação em argamassas, betões, materiais cerâmicos e de vidro [113, 125, 129, 133, 135, 137, 138, 147], reutilização e recirculação em leitos fluidizados [137] e na síntese de minerais e de novos materiais [76, 113, 120, 131, 133, 138]. Por outro lado, as cinzas volantes são mais promissoras na reciclagem para o solo, enquanto material de calagem e fertilização, em virtude de serem o tipo de cinza que contém maior quantidade de nutrientes essenciais à nutrição do solo e plantas [70, 78, 113, 117, 118, 122, 123, 125, 128-130, 133, 135, 136, 140-148, 157-175].

O elevado teor de inertes é de origem exógena/antropogénica (solo), categorizando-se numa fracção fina com $d < 2$ mm (argilas, limo e areia) que se fixa à superfície rugosa e desfibrada da biomassa, e numa outra fracção de diâmetro oposto (areia grossa, saibro, cascalho e pedras) que se mistura com a biomassa de forma não agregada (livre). O material inerte fino irá maioritariamente comparecer na composição das cinzas volantes, enquanto os inertes grosseiros farão parte da composição das cinzas de fundo. Esta influência dos inertes na massa de cinzas produzidas irá reflectir-se na variabilidade das características químicas

(composição em metais maioritários e minoritários, concentração de elementos solúveis, pH, condutividade, poder neutralizante, comportamento na decomposição térmica e composição mineralógica, teor de matéria orgânica inqueimada) e físicas (humidade, massa volúmica a granel, aparente e verdadeira, distribuição granulométrica de partículas e porosidade) [85, 118, 121-130, 134-143]. Por esta razão, o próximo Capítulo 6 propõe e apresenta a análise dos resultados relativos à variabilidade das características das cinzas de fundo e volantes para as cinco termoelétricas estudadas neste trabalho, e para os parâmetros químicos e físicos mencionados anteriormente. A variabilidade das características físico-químicas das cinzas pode comprometer a valorização destas na calagem e reciclagem de nutrientes em solos florestais e agrícolas.

Cinzas

6

**da variabilidade das características ao seu
potencial na valorização agro-florestal**

6.1 Distribuição granulométrica e massa volúmica das cinzas

As características granulométricas das cinzas permitem aferir sobre o possível impacto que estas terão nas características do solo (alteração da textura e perfil do solo, etc) aquando da reciclagem no solo, bem como a análise de conformidade da granulometria das cinzas com os requisitos legais exigidos ao nível da comercialização dos produtos fertilizantes ou de calagem para solos [190]. A granulometria das cinzas é influenciada por diversos fenómenos associados à existência de areia nos leitos fluidizados e à respectiva aglomeração com conseqüente desfluidização, aos depósitos por *slagging* e *fouling*, à fragmentação, abrasão-erosão, corrosão e formação de condensados (sobretudo ácidos) que aumentam ou diminuem o tamanho das partículas, porosidade, massa volúmica e a área superficial específica das cinzas [85, 118, 125, 128, 134-138]. Tal como se constatou no Capítulo 5, as características da biomassa ao nível do teor de inertes do solo alteram significativamente a quantidade e as características das cinzas produzidas na combustão da biomassa. Por esta ordem de ideias, apresenta-se neste sub-capítulo a distribuição granulométrica em massa e volume, a massa volúmica, densidade verdadeira e as imagens das cinzas de fundo e volantes amostradas nas cinco termoeléctricas.

Com o objectivo de comparar a distribuição granulométrica acumulada inferior do diâmetro das partículas de cinzas de fundo e volantes, em % massa bs, para as cinco termoeléctricas, as Figuras 6.1 e 6.2 representam graficamente as respectivas cinzas. O desvio-padrão médio foi, para todas as centrais consideradas, inferior ou igual a 0,1 mm para as cinzas volantes e inferior a 1 mm para as cinzas de fundo. O CVP foi inferior a 1% para as cinzas volantes, enquanto para as de fundo podia atingir os 5%, observando-se maior variabilidade para distribuições superiores a 4,75 mm, ou seja, as partículas grosseiras foram as que apresentaram maior variação ao longo das campanhas de amostragem anuais para as cinzas de fundo. Em ambos os gráficos encontra-se representada, como referência, a distribuição de tamanho das partículas da areia do leito utilizada nos leitos fluidizados das centrais I, II, III e IV.

De um modo geral, as cinzas de fundo exibem distribuição granulométrica mais grosseira, na gama de 0,1 a 40 mm, com excepção para a escória da fornalha de grelha. Por outro lado, as cinzas volantes exibem granulometria mais fina, inferior a 0,71 mm. No caso das centrais equipadas com LFB, as cinzas de fundo estão enriquecidas com material fino e grosseiro quando comparadas com a distribuição granulométrica da areia original do leito, estando associado ao efeito dos inertes misturados e/ou fixos nas biomassas externa e interna.

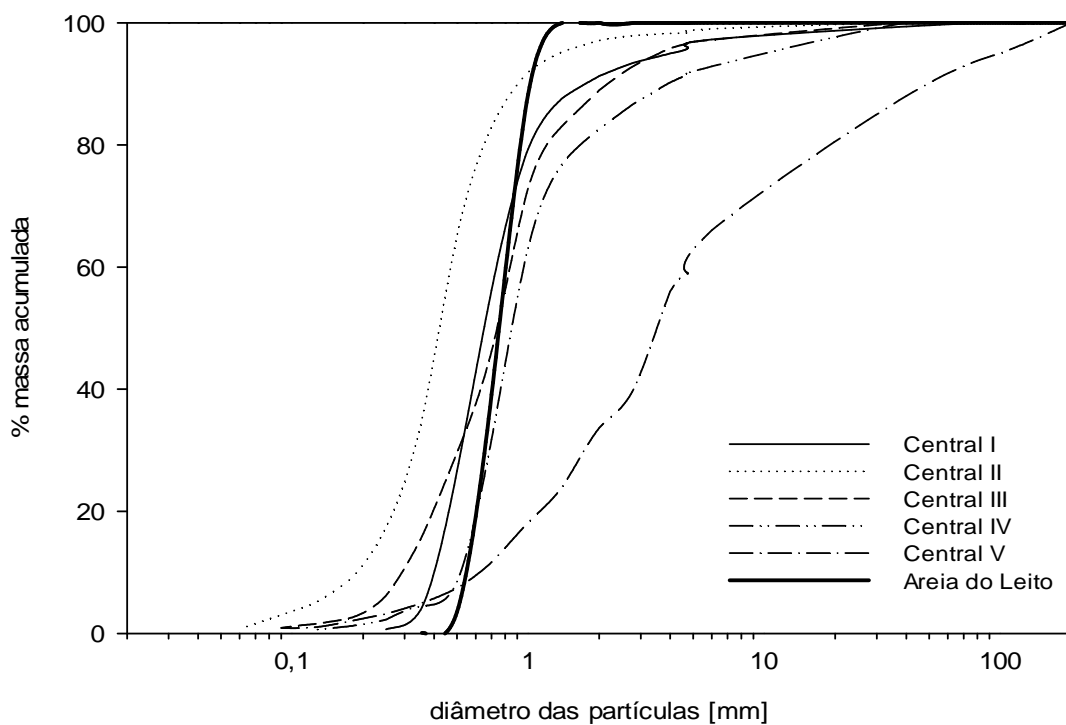


Figura 6.1 – Distribuição granulométrica acumulada inferior, em massa, do diâmetro das partículas de cinzas de fundo das centrais termoeletricas I, II, III, IV e V.

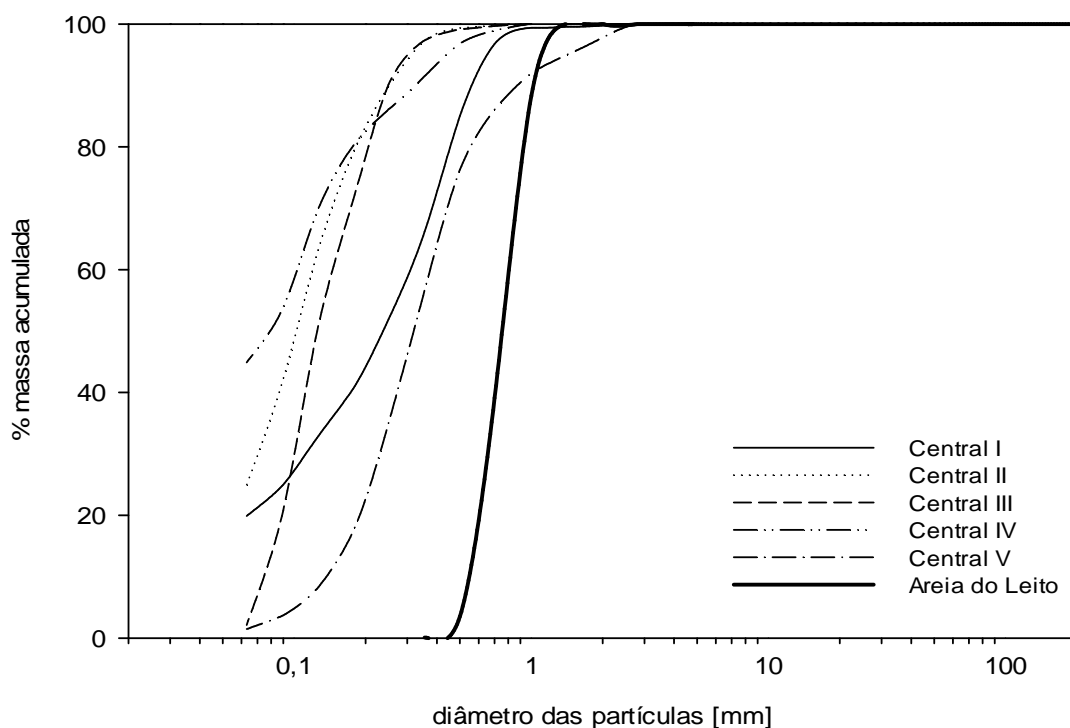


Figura 6.2 – Distribuição granulométrica acumulada inferior, em massa, do diâmetro das partículas de cinzas volantes das centrais termoeletricas I, II, III, IV e V.

A central de grelha V é a única que se destaca das restantes distribuições de tamanhos das partículas de fundo e volantes. Ao nível das escórias, estas possuem diâmetro mediano de 4 mm, enquanto as restantes cinzas de fundo possuem 0,7 mm para as centrais I e III, 0,4 mm para a central II e 0,9 mm para a central IV. Relativamente às fornalhas de leito fluidizado, observa-se um comportamento semelhante destas cinzas com a distribuição granulométrica da areia do leito, cuja gama de diâmetros concentra-se em 80% bs entre 0,5 a 1 mm. As diferenças registadas entre as cinzas de fundo não se justificam apenas pela presença da areia do leito, mas também pela presença de outras partículas com origem dos inertes da biomassa e/ou da ocorrência de mistura com cinzas volantes provenientes de outras tecnologias das centrais de leito fluidizado, tal como se explica seguidamente.

A central I foi a que exibiu menor percentagem de partículas finas, inferior a 4% bs até 0,355 mm de diâmetro. Este fenómeno deve-se ao destino das volantes do sobreaquecedor e economizador para o contentor das cinzas volantes do electrofiltro, enquanto a central II foi a que apresentou maior quantidade de material fino (35% bs para $d < 0,355$ mm) devido à mistura das volantes provenientes dessas tecnologias com as de fundo. Acrescenta-se ainda que, nesta central II a biomassa externa continha o maior teor de matéria inorgânica de origem exógena, ou seja, uma importante fracção de finos de biomassa e de solo, especialmente argilas e limo, que estava incrustada nos cepos destroçados e húmidos incrementou significativamente a quantidade de partículas finas nas cinzas. Segue-se a central III, com o mesmo tipo de mistura de cinzas ocorrida na central II, embora a percentagem de partículas finas seja de 16% bs para $d < 0,355$ mm. Esta observação justifica-se, sobretudo, pelo menor teor de inertes e finos (sub-capítulo 5.3) que caracterizam a biomassa interna das centrais de co-geração. As cinzas de fundo das centrais IV e V possuem 5% bs de partículas finas concentradas na gama inferior a 0,355 mm. Na central de co-geração IV as cinzas do sobreaquecedor são misturadas com as de fundo, pelo que corresponde a uma situação intermédia entre a distribuição de partículas de fundo das centrais I e III. Relativamente às escórias de grelha, a massa de partículas finas provém essencialmente das cinzas de biomassa, sobretudo dos finos, e de material fino do solo, uma vez que esta central queima biomassa externa composta por matos com elevado teor de cinza.

Numa perspectiva das condições operatórias dos sistemas de combustão, o enriquecimento das cinzas de fundo em partículas finas implica consequências negativas sobre as tecnologias. Este material fino é composto por argilas, limo e areia fina do solo misturado e/ou fixo na biomassa, cuja baixa velocidade terminal permite a sua fluidização ao longo do *freeboard*, transpondo-o e acompanhando o gás de exaustão, provocando a erosão do equipamento de permuta de calor (sobreaquecedores e economizador) [71, 85, 87, 98, 99, 106, 110, 113].

Entre 0,5 a 1 mm, as cinzas de fundo provenientes de LFB são maioritariamente compostas por areia do leito. Para granulometria superior a 2 mm, as cinzas de fundo das centrais I, II e V são as que apresentam maior quantidade de partículas grosseiras, isto é, as centrais que queimam biomassa externa, caracterizada por conter elevados teores de finos e inertes do solo, são as que possuem maior quantidade de saibro, cascalho e pedras de granulometria superior a 2 mm, podendo atingir diâmetros de 20 mm ou mais (sub-capítulo 5.3). Na central de grelha, a quantidade de material grosseiro é o mais elevado entre as cinco termoelétricas (Fig. 6.3), com 88% bs de massa acumulada de escória para $d < 40$ mm, enquanto as restantes cinzas de fundo apresentam quase a totalidade da sua massa para a mesma gama de tamanhos. Além da presença de inertes da biomassa, uma fracção substancial de escória da grelha apresentava-se sob a forma fundida, cujo o tamanho poderia atingir a dimensão de blocos com 100 mm.

As partículas grosseiras, saibro, cascalho e pedras do solo que compõem os inertes exógenos das biomassas, possuem velocidade de fluidização superior comparativamente às partículas do leito original de areia. O enriquecimento das cinzas de fundo nestas partículas influencia a qualidade da fluidização do leito, afectando negativamente a transferência de massa e de calor no interior do leito e em toda a performance do LFB [71, 85, 87, 98, 99, 106, 110, 113].

As cinzas de fundo de LFB possuem distribuição granulométrica ligeiramente semelhante à obtida em outros trabalhos até diâmetros de 1 mm [125, 134, 135], influenciada grandemente pela quantidade de areia do leito. Contudo, os inertes da biomassa provocam alterações significativas, sobretudo para granulometrias superior a 1 mm, o qual difere substancialmente das cinzas de fundo citadas bibliograficamente em que não possuem praticamente partículas grosseiras com diâmetro acima de 1 ou 2 mm. Este aspecto é observado igualmente nas cinzas de fundo de LFB de outras instalações termoelétricas portuguesas [137, 138], cuja distribuição granulométrica é semelhante à obtida na Figura 6.1.

Um outro trabalho [134] cita fenómenos de fragmentação, sintetização, desfluidização e atracção por forças de “Van der Waals”, responsáveis pelo o aumento das partículas de cinzas através da criação de uma camada externa de cinzas ultrafinas, agregadas ou fundidas, que pode atingir espessura até 5 μ m, enquanto as escórias de grelha possuem partículas fundidas com tamanho bastante superior a 5 mm, tal como é referido em outros trabalhos [128, 138]. A aglomeração das cinzas de fundo das centrais de LFB não foi observada, tal como se pode constatar visualmente na Figura 6.3. O efeito da contaminação da biomassa com inertes do solo, durante a recolha e processamento desta, também é observável nas partículas grosseiras ilustradas na Figura 6.3.

Ao nível das cinzas volantes, e por ordem crescente, estas possuem diâmetro mediano de 0,08 mm para a central IV, 0,10 mm para a central II, 0,13 mm para a central III, 0,24 mm para

a central I e 0,31 mm para a central de grelha. Esta última central destaca-se das restantes de LFB, por possuir uma quantidade significativa de inqueimados (Fig. 6.4) na gama granulométrica de 0,5 a 2,8 mm (cerca de 15% da massa total das volantes), fruto da ineficiência de combustão relacionada com a elevada velocidade vibracional da grelha (menor tempo de residência da biomassa na fornalha) e ao maior teor de inertes e finos da biomassa, entre outros factores, tal como outros estudos [127, 138] que obtiveram resultados semelhantes. Além disso, as cinzas do electrofiltro desta central de grelha são misturadas com as volantes (caracteristicamente mais grosseiras do que as do electrofiltro) do sobreaquecedor e economizador, à semelhança do que acontece na central I, pelo que as centrais I e V possuem distribuições granulométricas de volantes mais grosseiras (Fig. 6.4) em relação às restantes cinzas representadas na Figura 6.2. Por oposição, a central IV apresenta maior quantidade de material fino, tal como seria de esperar atendendo que ocorreu apenas a mistura das volantes do electrofiltro (mais finas) com as do economizador, ao contrário das centrais I e V em que houve mistura das volantes do electrofiltro com as do sobreaquecedor e economizador, além de que a biomassa desta central caracteriza-se por maior quantidade de finos comparativamente à da central III. Por esta razão, as volantes da central III, que queima igualmente biomassa interna em co-geração como a central IV, apresentam uma distribuição granulométrica ligeiramente superior em partículas finas, apesar de não ocorrer mistura das cinzas do precipitador electrostático com outras cinzas mais grosseiras do sobreaquecedor e economizador. Isto deve-se essencialmente às características da biomassa interna desta central, que queima também lamas celulósicas compostas por cinzas mais grosseiras com areia fina.

As volantes da central II são compostas unicamente por cinzas do electrofiltro, pelo que deveriam exibir uma distribuição ligeiramente inferior à das volantes da central IV, contudo, a biomassa externa desta central contém uma maior quantidade de finos de biomassa comparativamente às restantes biomassas, inclusive das internas, tal como já foi referido anteriormente.

De modo geral, as cinzas volantes de LFB concentram-se principalmente para $d < 0,25$ mm, representando cerca de 90% da massa total, exceptuando a central I, cujas partículas concentram-se sobretudo para $d < 0,5$ mm com a mesma percentagem mássica. Alguns trabalhos [121, 125, 134, 135] obtiveram resultados diferentes, onde as volantes caracterizavam-se por diâmetros inferiores a 0,1 mm, contudo, os inertes da biomassa e o destino dos fluxos de cinzas provenientes das diferentes tecnologias explicam o maior tamanho das partículas obtidas nas termoeléctricas portuguesas. Os mesmos autores identificaram o risco da areia do leito transpor o *freeboard* para velocidades de fluidização superiores a 1,5 m/s. Neste trabalho e de acordo com a informação fornecida pelas centrais, este aspecto pode ser descartado, atendendo ao controlo das condições operatórias, pelo que

a contaminação das cinzas volantes com areia fina é sobretudo proveniente do solo misturado com a biomassa.

Tipicamente, as cinzas de electrofiltro sem a presença de inertes da biomassa ou areia fina do leito possuem diâmetro inferior a 10 µm [71, 113, 118, 131, 133, 134, 136], embora a síntese e aglomeração de cinzas ultrafinas pode conduzir a um aumento até 100 µm [134]. A presença de partículas inqueimadas de biomassa nas volantes, resultante da ineficiência de combustão, conduzem igualmente ao enriquecimento da massa de partículas com diâmetro igual ou superior a 1 mm, conforme vários trabalhos denunciaram previamente [71, 113, 118, 127, 131, 133, 134, 136, 138].

As Figuras 6.3 e 6.4 ilustram, respectivamente, o aspecto das cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) recolhidas nas cinco termoeléctricas. Todas as cinzas foram fotografadas no momento de amostragem nas centrais aquando foram purgadas das respectivas tecnologias, correspondendo à base mássica seca sem qualquer tipo de pré-tratamento laboratorial por secagem, crivagem ou moagem. As imagens foram recolhidas nos meses de Outubro e Novembro de 2011. Na Figura 6.3, a amostra de cinza de fundo da central V foi amostrada na base húmida (CF_V_btq), tendo sido posteriormente seca ao ar e na estufa a 105 °C para remoção da humidade (CF_V_bs), uma vez que as escórias são descarregadas e arrefecidas directamente da grelha para um banho-de-água. Os inqueimados da cinza volante da central V (CV_V_inqueimados) foram crivados para granulometria igual ou superior a 0,5 mm, conforme se encontram representados na Figura 6.4.

É possível observar que as cinzas de fundo possuem quantidades apreciáveis de pedras provenientes dos inertes de solo misturados com as biomassas, cuja granulometria é bastante superior ao limite superior do tamanho das partículas da areia do leito ($d < 1$ mm). Nota-se que as amostras CF_I, CF_II e CF_V possuem maior proporção de material grosseiro, enquanto as centrais de co-geração que queimam biomassa interna, com menor teor de inertes exógenos, possuem menor quantidade de pedras e outras partículas com dimensão superior a 1 cm. Nas cinzas CF_V_bs distinguem-se abundantemente partículas grosseiras com tamanho superior a 1 cm, constituindo sobretudo escória fundida com mais de 5 cm de diâmetro.

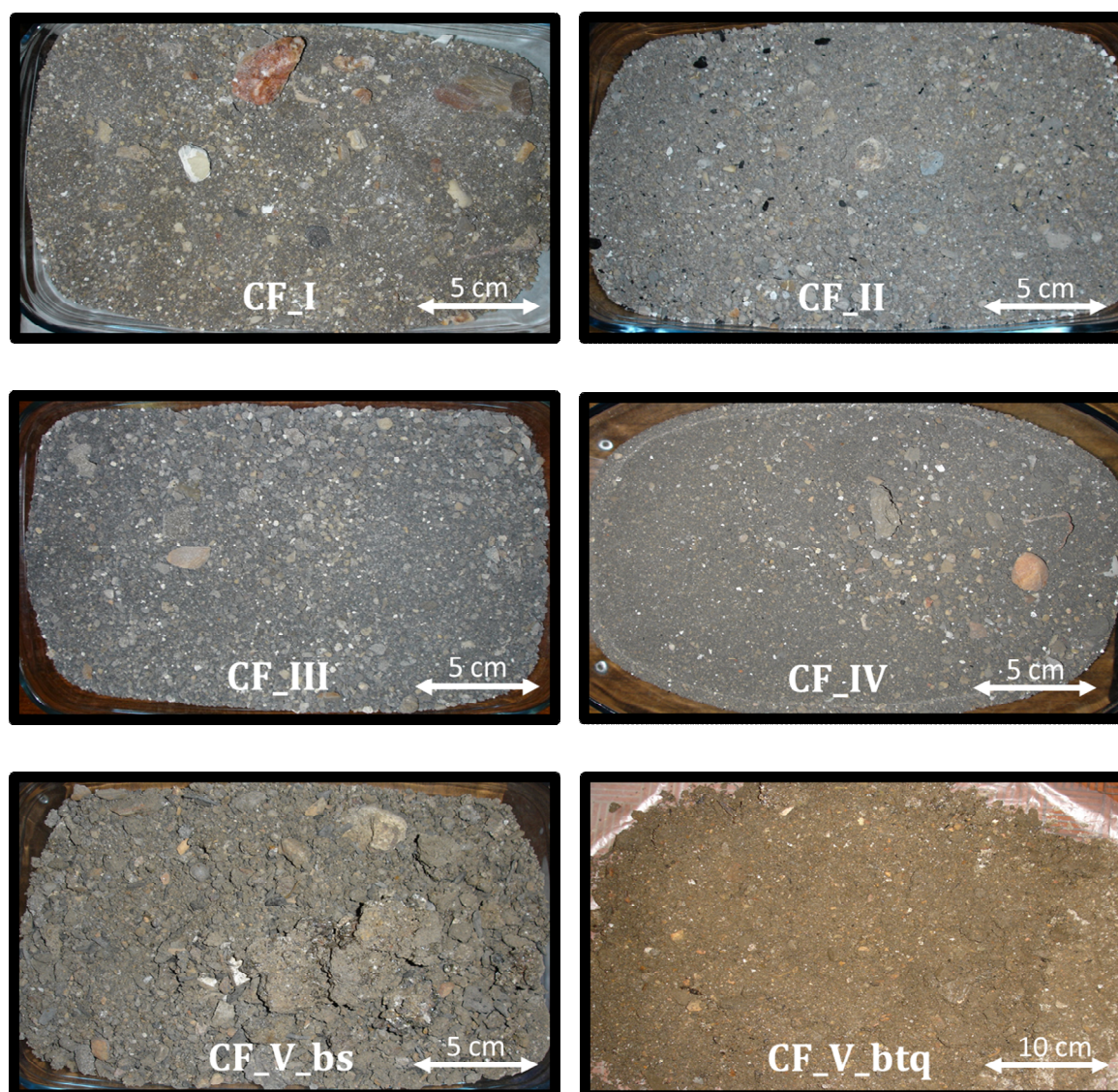


Figura 6.3 – Imagens das cinzas de fundo, com tamanho tal e qual, das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

As amostras de cinza de fundo (Fig. 6.3), em geral, apresentam cor castanho-escuro até tons acinzentados. De um modo geral, as cinzas volantes (Fig. 6.4) exibem cor cinzento-escuro no caso das centrais dedicadas e cinzento-claro nas volantes provenientes das centrais de co-geração. É possível distinguir, com clareza, as partículas de inqueimados de cor preta nas volantes com origem das centrais dedicadas que queimam biomassa externa, sobretudo na central de grelha (CV_V_inqueimados). A quantificação desta matéria inqueimada encontra-se descrita no sub-capítulo 6.2.

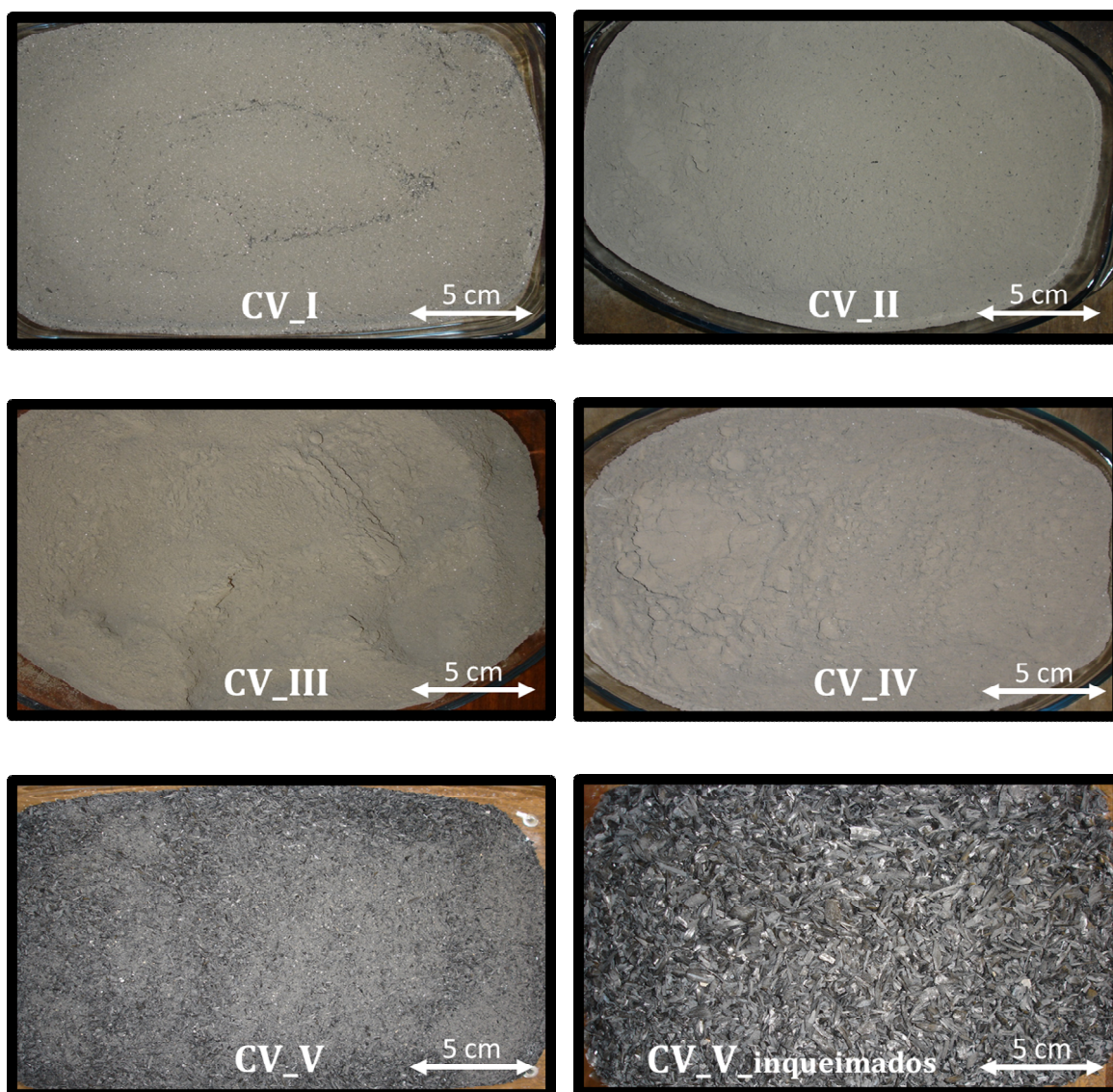


Figura 6.4 – Imagens das cinzas volantes, com tamanho tal e qual, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

Os resultados obtidos para a granulometria das volantes da fornalha de grelha são significativamente distintos em relação aos de outros estudos [127, 136], no qual o diâmetro mediano obtido é cerca 67 vezes superior comparativamente ao referido na literatura. Este fenómeno justifica-se pelo elevado teor de inqueimados, provocando um aumento do diâmetro mediano das partículas, tal como outros trabalhos nacionais [127, 138] tinham igualmente identificado.

Com o objectivo de comparar o diâmetro das partículas de cinzas volantes das cinco termoeléctricas, em termos de volume por via húmida e $d < 2$ mm, desenhou-se o gráfico da Figura 6.5. O desvio-padrão médio foi de 138, 70, 119, 19 e 365 μm para as cinzas volantes

das centrais I, II, III, IV e V, respectivamente. A cinza volante da central V foi a que exibiu maior desvio e variação, o qual está associado à maior distribuição e dispersão do tamanho das partículas. Todas as distribuições granulométricas das cinzas volantes mostraram ser bimodais, e a variação de resultados não foi significativa ao longo do ano de amostragem para cada central (CVP < 1,5%).

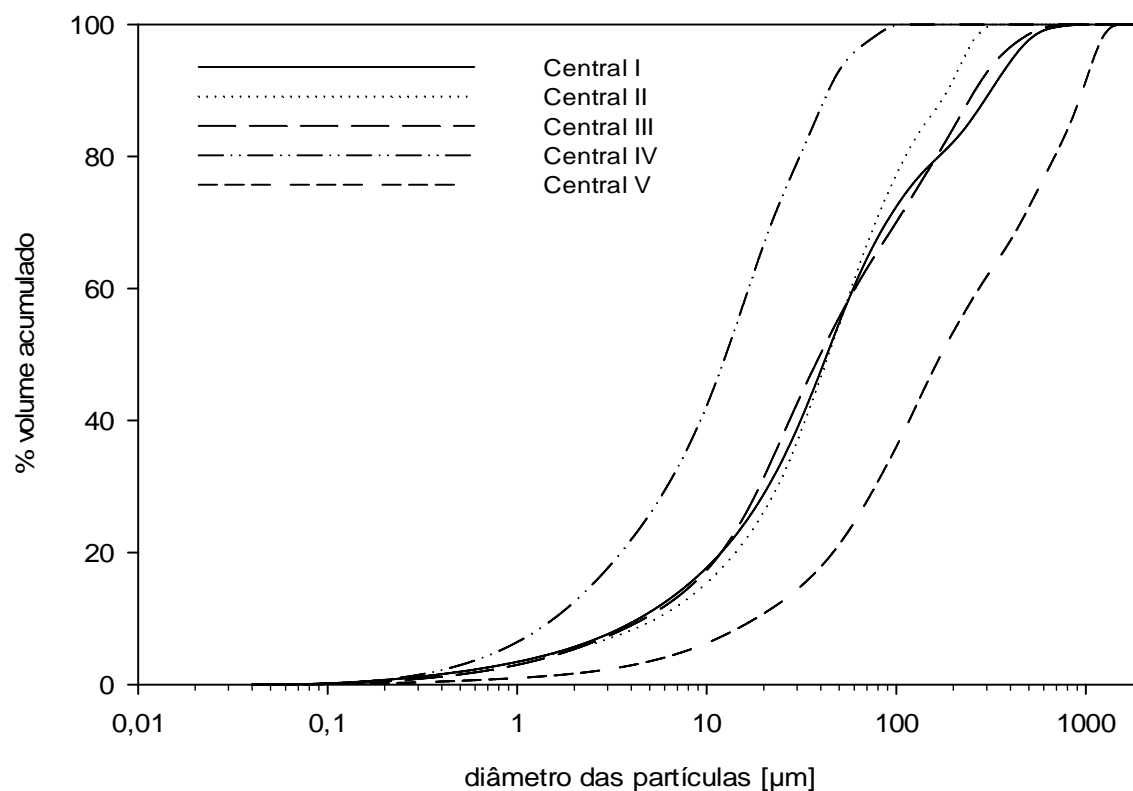


Figura 6.5 – Distribuição granulométrica acumulada inferior, em volume, do diâmetro das partículas de cinzas volantes das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

Por observação da Figura 6.5 conclui-se que as volantes das centrais I, II e III apresentam distribuição de tamanho das partículas de forma semelhante, registando valores médios de 101,7, 68,7 e 92,9 μm respectivamente. Por outro lado, as cinzas volantes das centrais IV e V destacam-se por apresentarem partículas com distribuição em menor (18,5 μm) e maior (343,3 μm) diâmetro médio, respectivamente. Em termos do valor da mediana, metade da massa de volantes da central IV concentra-se para um diâmetro de 12,7 μm , seguindo-se, por ordem crescente, as volantes das centrais III, I, II e V em 39,8, 43,1, 44,0 e 172,9 μm respectivamente.

Os diâmetros das partículas mais frequentes, ou característicos, foram observados para 41,7 e 309,6 μm nas volantes da central I, 50,2 e 213,2 μm para a central II, 23,8 e 213,2 μm para a central III, 16,4 e 36,2 μm para a central IV, 121,8 e 993,5 μm para a central V. Nos

percentis de 25 e 75%, o diâmetro das partículas volantes encontrava-se, respectivamente, abaixo ou igual a 16,4 e 116,1 μm na central I, 18,9 e 92,2 μm na central II, 15,4 e 128,1 μm na central III, 4,8 e 26,0 μm na central IV, 61,3 e 560,2 μm na central V. Relativamente às volantes das centrais I e V, os resultados representados na Figura 6.5 são semelhantes aos obtidos em outro estudo [138].

Os resultados demonstraram que as diferenças entre o tamanho das partículas de cinzas volantes das centrais I, II e III não são significativas, observando-se uma maior concentração de tamanhos, superior a 90%, entre 1 a 300 μm . Enquanto o diâmetro das cinzas volantes é muito menor na central IV, situando-se na gama de 1 a 50 μm , por comparação com a central V que registou maior número de partículas com diâmetro entre 10 e 1000 μm , tal como se verificou na Figura 6.2. Estas diferenças nas distribuições granulométricas das cinzas volantes justificam-se pelo percurso dos fluxos de cinzas volantes ser distinto entre as centrais, além das diferenças associadas à categoria de fornalhas, em leito ou grelha, condições operatórias e aos teores de finos e inertes da biomassa, bem como de inqueimados, à semelhança do que foi discutido anteriormente para a Figura 6.2 relativamente aos resultados em termos de massa. De forma geral, estes resultados em volume correlacionam-se e corroboram os resultados em massa discutidos anteriormente.

Na Figura 6.6 está representada graficamente a massa volúmica a granel, média anual expressa em g bs/cm^3 , das cinzas de fundo com tamanho tal e qual das cinco centrais termoelétricas. Ao longo do período de amostragem, a massa volúmica a granel das cinzas variou com um CVP inferior ou igual a 7% e desvio-padrão médio inferior ou igual a 0,1 g bs/cm^3 para todas as centrais estudadas. Por outro lado, a Figura 6.7 mostra a massa volúmica a granel das cinzas de fundo e volantes com granulometria abaixo de 2 mm. A selecção deste diâmetro de corte relaciona-se com a fracção granulométrica utilizada nos ensaios de campo e laboratorial, com vista a estudar o efeito das cinzas nas características do solo, e de acordo com as práticas industriais e requisitos legais para aplicação de materiais de calagem no solo [190], além de se tratar de um parâmetro físico que caracteriza as cinzas e o seu comportamento na lixiviação [128-130, 138, 141, 142, 156].

Ao longo do período de amostragem, a massa volúmica a granel das cinzas não variou significativamente, apresentando CVP inferior ou igual a 2% e desvio-padrão médio inferior ou igual a 0,02 g bs/cm^3 para todas as centrais estudadas. Os resultados da análise estatística encontram-se discriminados nos Anexos C.1-6.6, para a massa volúmica a granel das cinzas de fundo com tamanho tal e qual, e C.1-6.7, para a massa volúmica a granel das cinzas de fundo e volantes com $d < 2 \text{ mm}$.

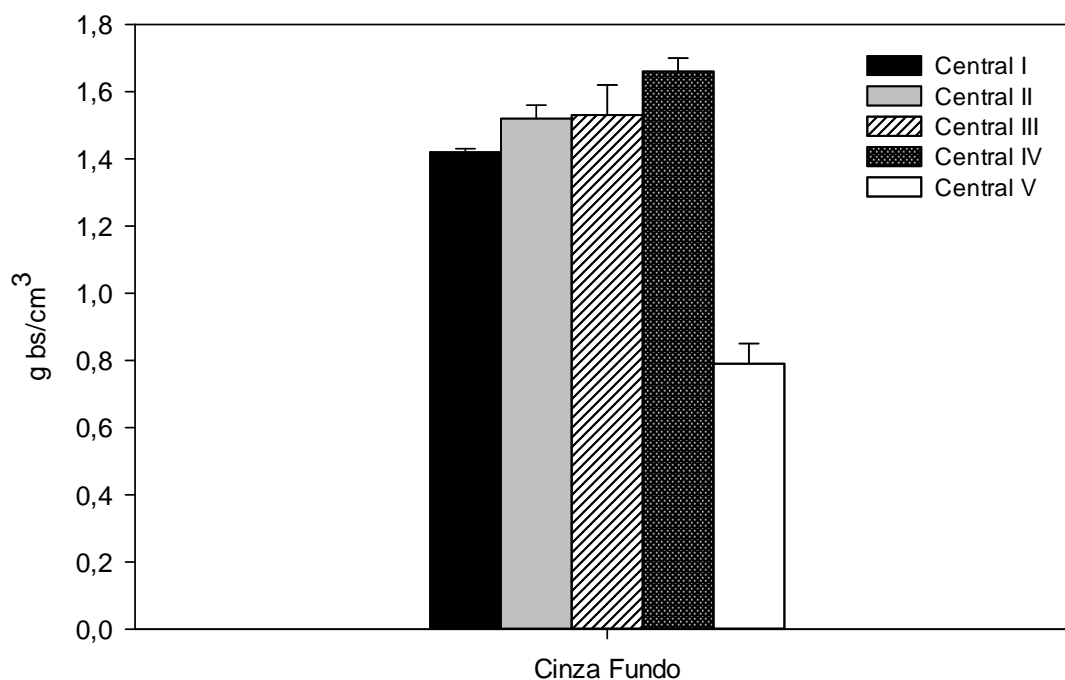


Figura 6.6 – Massa volúmica a granel média anual das cinzas de fundo, com tamanho tal e qual, das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

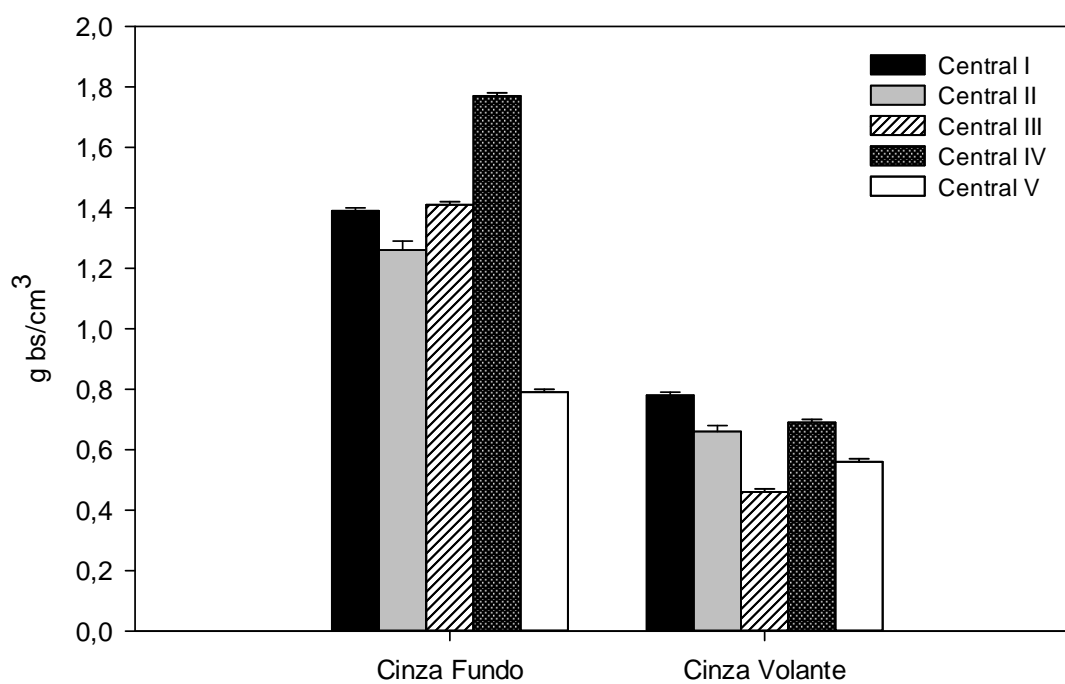


Figura 6.7 – Massa volúmica a granel média anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

A análise estatística aos resultados experimentais, representados na Figura 6.6, mostraram uma variação de massa volúmica a granel (MV) das cinzas de fundo na seguinte ordem crescente para as centrais: $MV_V \ll MV_I < MV_{II} \approx MV_{III} < MV_{IV}$. A central V foi a que apresentou uma massa volúmica, de 0,8 g bs/cm³, que corresponde a cerca de metade à das restantes centrais. Observou-se uma variação na gama de 1,4 a 1,7 g bs/cm³ nas cinzas das fornalhas de leito fluidizado, onde a central IV apresentou valor médio igual ao máximo desta gama, enquanto as restantes centrais exibiram valores abaixo de 1,54 g bs/cm³. Relativamente às cinzas de fundo com $d < 2$ mm, esta variável variou em ordem crescente da central V, seguindo-se as centrais II, I \approx III e, por fim, a central IV, ou seja, variou na gama de 0,8 a 1,8 g bs/cm³, sendo que ao valor mínimo corresponde à fornalha de grelha. Determinou-se igualmente a massa volúmica das cinzas de fundo da central de grelha para a granulometria inferior a 4,75 mm, tendo-se obtido o valor de 0,73 g bs/cm³ semelhante ao observado para granulometria abaixo de 2 mm. Nas restantes centrais de leito fluidizado, a massa volúmica foi superior a 1,3 g bs/cm³, valor correspondente à central II, atingindo no máximo 1,8 g bs/cm³ na central IV. Este conjunto de diferenças observadas é justificado pelo destino das cinzas provenientes das várias tecnologias de cada central, além da própria natureza da biomassa e dos inertes que a acompanhavam.

A massa volúmica das cinzas de fundo dos leitos fluidizados deve ser próxima à da areia do leito, que possui 1,6 g bs/cm³ e cuja granulometria passa totalmente num crivo de 2 mm. Como foi referido no sub-capítulo 4.1.1.1, as cinzas de fundo das centrais II e III são misturadas com os fluxos de cinzas volantes provenientes do sobreaquecedor e economizador, o que provoca um ligeiro aumento da massa volúmica das cinzas de fundo destas centrais, cujos espaços intersticiais são ocupados por partículas finas de areia (com origem dos inertes da biomassa e da areia do leito) e cinza de biomassa [85, 113, 131-133, 136]. Na central IV, as cinzas de fundo são misturadas com as volantes do sobreaquecedor, o qual conduz a um aumento da massa volúmica das cinzas de fundo associado à presença de maior quantidade de areia fina, limo e argilas que acompanhavam a biomassa e que foram retidos na zona do sobreaquecedor, sendo a zona mais próxima à saída do *freeboard* da fornalha. Por esta razão, as cinzas de fundo da central IV foram as que obtiveram maior massa volúmica a granel, quer seja para granulometria tal e qual ou para $d < 2$ mm.

As centrais I e V são as únicas que possuem cinzas de fundo sem mistura com volantes do sobreaquecedor ou economizador, o que provoca uma redução substancial da massa volúmica destas cinzas que são constituídas essencialmente por material grosseiro. A central V é a que apresenta escórias de menor massa volúmica comparativamente às fornalhas de leito fluidizado, devido à presença maioritária de materiais fundentes de baixa densidade e de granulometria mais grosseira (conforme se constatou na Figura 6.1) e aos inertes da

biomassa (sub-capítulo 5.3), além da ausência de areia do leito utilizada nas restantes centrais de LFB, o qual reduz significativamente a densidade a granel destas cinzas.

Ao compararmos as massas volúmicas obtidas nas Figuras 6.6 e 6.7 para as cinzas de fundo verifica-se, de um modo geral, que as cinzas de tamanho tal e qual possuem maior massa volúmica. Este fenómeno deve-se à presença de maior quantidade de material grosseiro com origem dos inertes exógenos misturados com a biomassa, constituídos essencialmente por saibro, cascalho e pedras de granulometria superior a 2 mm, podendo atingir diâmetros superiores a 2 cm (sub-capítulo 5.3), tal como se constatou na Figura 6.1.

Os resultados dos testes estatísticos aplicados demonstraram que as massas volúmicas a granel médias das cinzas são significativamente diferentes entre fundo e volantes, de acordo com o teste “ANOVA” aplicado para os resultados da Figura 6.7. Ao compararmos a diferença entre a massa volúmica a granel das cinzas de fundo e volantes, obtém-se cerca de 46% para as cinzas das centrais dedicadas I e II, 64% nas centrais de co-geração III e IV e 29% para a central dedicada V, relativamente às cinzas de fundo. Assim, a massa volúmica das cinzas de fundo pode atingir o dobro em relação à densidade das volantes, conforme outros estudos [85, 113, 131-133, 136] igualmente concluíram. Estas diferenças justificam-se pelo maior conteúdo de partículas grosseiras nas cinzas de fundo, conforme se concluiu pela análise das Figuras 6.1 e 6.2, estando igualmente dependente da mistura com volantes tal como foi referido anteriormente.

Nas cinzas volantes, a massa volúmica a granel média variou na gama de 0,5 a 0,8 g bs/cm³, onde o valor médio mínimo foi registado para a central III e o limite máximo para a central I. Deste modo, esta variável evoluiu de forma crescente, em termos de abundância, nas seguintes volantes das centrais em estudo: III < V < II ≈ IV < I. As centrais II e IV possuem o mesmo valor médio de 0,7 g bs/cm³, enquanto a central V apresenta valor médio de 0,5 g bs/cm³. Estas diferenças relacionam-se com a separação de fluxos de cinzas volantes provenientes das várias tecnologias, conforme foi discutido anteriormente para a Figura 6.2. Basicamente, as volantes do electrofiltro que são misturadas com as cinzas do sobreaquecedor e economizador (centrais I e V) ou só do economizador (central IV) possuem maior massa volúmica, enquanto as volantes da central III são as que possuem menor densidade em virtude de não existir mistura com outras cinzas.

No caso da central II, a massa volúmica deveria ter sido inferior às restantes centrais, uma vez que as cinzas do sobreaquecedor e economizador são encaminhadas para o contentor das cinzas de fundo. Contudo, a biomassa desta central foi a que apresentou maior teor de matéria inorgânica e, em especial, de inertes finos de origem exógena, o que provocou um aumento significativo da densidade destas cinzas. Os inertes finos das biomassas são compostos essencialmente por solo fino de argilas, limo e areia fina, com $d \leq 0,2$ mm, os quais são volatilizados/fluidizados durante a combustão da biomassa nas fornalhas e,

consequentemente, retidos nas diversas tecnologias de despoeiramento, além dos sobreaquecedores e economizadores. Este material fino do solo, que é transportado no gás de exaustão, incrementa significativamente a massa volúmica das cinzas volantes em geral. Por conseguinte, e de modo geral, as cinzas de fundo e volantes provenientes da queima de biomassa externa possuem maior massa volúmica, em resultado da maior quantidade de inertes misturados e/ou fixos na biomassa que se caracterizam por possuir maior densidade, tal como se constatou no sub-capítulo 5.3. Embora esta generalização seja influenciada e modificada pelo destino dos diferentes fluxos de cinzas provenientes do sobreaquecedor e economizador, que ocorre nas cinco centrais.

As massas volúmicas obtidas para as cinzas de fundo e volantes, representadas na Figura 6.7, foram o dobro do valor médio referido em outros trabalhos [85, 113, 131-133, 136] que utilizaram o mesmo tipo de cinzas. Esta expressiva massa volúmica que caracteriza as cinzas das termoeléctricas portuguesas deve-se essencialmente às características das tecnologias de despoeiramento (a ausência de ciclone provoca um incremento na massa de partículas grosseiras, aumentando a massa volúmica das partículas retidas no electrofiltro), ao destino dos fluxos de cinzas ao longo do sistema de combustão e de despoeiramento, aos fenómenos de fragmentação e micro-aglomeração das cinzas, à contaminação da biomassa com partículas do solo que caracteristicamente possuem maior densidade comparativamente às cinzas de biomassa [85, 113, 131-133, 136].

A comparação entre a massa volúmica verdadeira das cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas com granulometria abaixo de 2 mm, expressa em g bs/cm³, encontra-se representada graficamente na Figura 6.8. Os desvios-padrão médios para este parâmetro físico foram inferiores ou iguais a 0,04 g bs/cm³ para ambos os tipos de cinzas e respectivas centrais, enquanto o CVP foi inferior ou igual a 1,7%. Os resultados da análise estatística comparativa de médias para este indicador encontram-se documentados no Anexo C.1-6.8.

De acordo com os resultados da análise estatística comparativa "TUKEY", a massa volúmica verdadeira das cinzas de fundo é semelhante entre as centrais equipadas com leito fluidizado (I, II, III e IV), com valor médio de 2,7 g bs/cm³, observando-se para as cinzas volantes resultados semelhantes nas centrais II, III e IV para o mesmo valor médio registado para as cinzas de fundo das centrais mencionadas anteriormente. A central V destacou-se com valores médios distintos em relação às restantes centrais, registando densidades verdadeiras de 2,55 g bs/cm³ para as escórias e de 2,4 g bs/cm³ para as volantes. A densidade verdadeira das cinzas está dependente de vários factores, tais como o tamanho e estado (fragmentadas e/ou aglomeradas) das partículas, teor de inqueimados, teor e tamanho dos inertes da biomassa, entre outros [85, 125, 128, 134, 135, 137, 138].

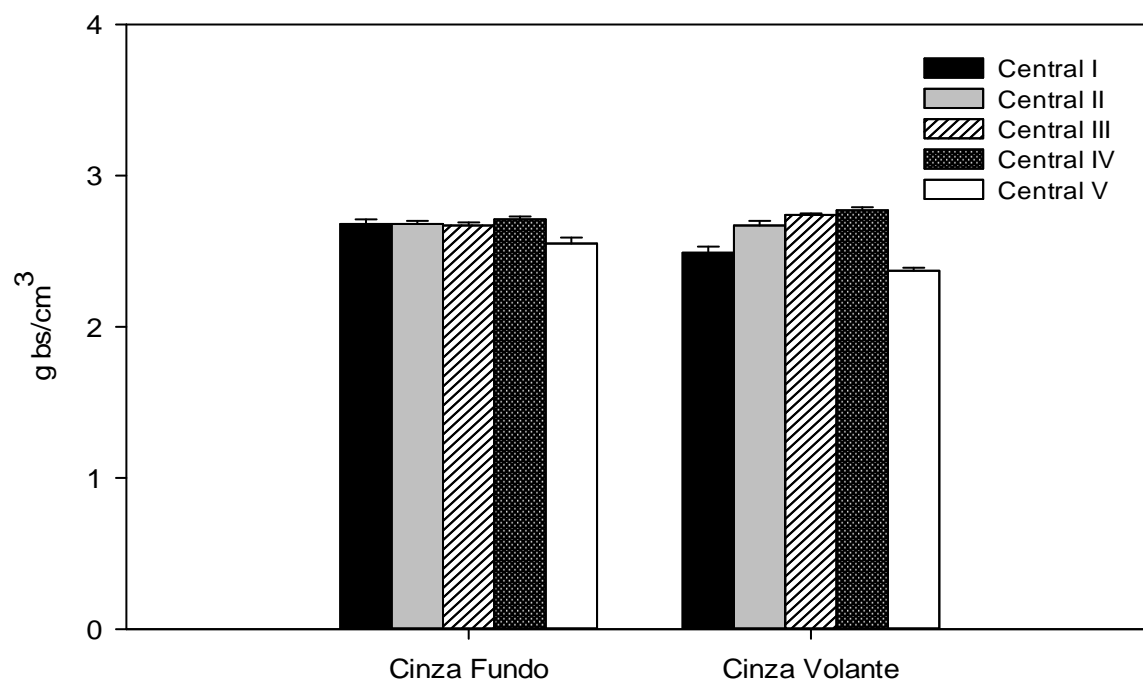


Figura 6.8 – Massa volúmica verdadeira média das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

A areia do leito possui massa volúmica verdadeira de $2,66 \text{ g bs/cm}^3$, correspondente ao valor característico do quartzo [104, 126, 138], semelhante ao valor médio obtido para as cinzas de fundo das centrais com leito fluidizado, o que denuncia que a massa volúmica das cinzas de fundo deve-se essencialmente às areias do leito, tal como outros trabalhos [136, 138] já tinham igualmente concluído. Por outro lado, as escórias de grelha da central V tipicamente apresentam cinza fundida de tamanho grosseiro e com menor área superficial específica, e conseqüentemente com menor porosidade, quando comparadas com as cinzas de fundo dos leitos, daí a menor massa volúmica verdadeira comparativamente à das restantes centrais de LFB [138]. Esta análise justifica, igualmente, o menor valor médio medido para este parâmetro ($2,48 \text{ g bs/cm}^3$) nas escórias de grelha com dimensão inferior a $4,75 \text{ mm}$, comparativamente ao resultado obtido para diâmetros abaixo de 2 mm ($2,55 \text{ g bs/cm}^3$).

De modo geral, os resultados obtidos para a densidade verdadeira das cinzas de fundo e volantes encontram-se dentro da gama obtida em outros estudos [136, 138], aproximando-se do limite superior da gama. Porém, geralmente a biomassa interna é responsável por produzir maior quantidade de cinzas volantes finas durante a combustão, caracterizadas tipicamente por menor densidade a granel, maior porosidade, maior área superficial de contacto, maior densidade verdadeira, maior reactividade e grau de espalhamento ao ar [136,

138], o qual vem explicar os resultados obtidos na Figura 6.8 para as volantes das centrais III e IV, além dos factores mencionados anteriormente aquando da discussão sobre o destino dos diferentes fluxos de cinzas recolhidas nas várias tecnologias.

As centrais I e V foram as que apresentaram valores médios abaixo das restantes centrais, registando 2,5 e 2,4 g bs/cm³ respectivamente. As volantes destas centrais possuem partículas inqueimadas em maior concentração comparativamente às restantes volantes, principalmente da central V, além de que são as únicas centrais onde as cinzas do sobreaquecedor e economizador são encaminhadas para o contentor das cinzas volantes provenientes do precipitador electrostático. Esta evidência corrobora os resultados obtidos anteriormente para a massa volúmica a granel e distribuição granulométrica destas volantes, onde o diâmetro mediano situa-se na fracção mais grosseira comparativamente ao das restantes volantes, entre 0,2 e 0,3 mm, o que explica a menor massa volúmica verdadeira destas cinzas, ou seja, menor porosidade e menor área superficial específica [136, 138]. Vários trabalhos [121, 127, 134, 136, 138] descreveram que a fracção inqueimada, de natureza orgânica, presente nas cinzas volantes induz aumentos significativos na massa volúmica verdadeira destas cinzas, em virtude da maior área superficial específica.

O teor de matéria inqueimada é superior nas cinzas volantes das centrais I e V, o que explica igualmente o maior diâmetro mediano. Contudo, este fenómeno é diluído pelo efeito da maior proporção de massa fina de cinza comparativamente à massa total de inqueimados, que é bastante inferior a 15% bs, e cuja a granulometria é mais grosseira, superior a 0,5 mm. Esta diluição reflecte-se grandemente na redução significativa da área superficial específica e porosidade nas fracções mais finas, pobres em carbono [121, 138]. Por este conjunto de observações, a massa volúmica verdadeira das volantes das centrais I e V, que queimam biomassa externa, foram menores comparativamente às restantes volantes e cinzas de fundo.

A diferença observada entre as cinzas de fundo e volantes para as centrais I e V foi de 7% relativamente às cinzas do leito, enquanto para as restantes centrais a relação foi inferior a 2,5%. Estes resultados evidenciam que a diferença entre a massa volúmica verdadeira das cinzas de fundo e volantes está dependente do teor de inqueimados, da presença de areia do leito como fracção maioritária em termos de massa, do tamanho dominante das partículas, condições operatórias das fornalhas, tipo de tecnologia de combustão e de despoeiramento, do percurso dos fluxos de cinzas volantes ser distinto entre as centrais e do teor de inertes da biomassa, tal como outros trabalhos [85, 121, 125-127, 134-138] já haviam documentado previamente.

Em sùmula, conforme outros trabalhos nesta área concluíram, as cinzas volantes de LFB ou de grelha [85, 125, 128, 134, 135, 137, 138], produzidas na combustão de biomassa, possuem menor tamanho médio das partículas, menor massa volúmica a granel, maior área superficial específica, maior porosidade e maior densidade verdadeira, quando comparadas

com as respectivas cinzas de fundo [85, 121, 125-127, 134-136, 138]. Além disso, a densidade real das cinzas aumenta consideravelmente para partículas finas, por estas compactarem-se em maior escala do que as mais grosseiras, além de possuírem maior área superficial específica de contacto [99, 101]. Este conjunto de propriedades das cinzas, associadas à granulometria e massa volúmica, são responsáveis pela a sua elevada reactividade, especialmente nas cinzas volantes, conduzindo a uma maior e rápida disponibilidade de nutrientes para o solo e plantas [85, 113, 120, 122, 125, 128-133, 135, 138, 140-143], conforme este assunto é objecto de análise e discussão no sub-capítulo 6.5.

Os impactos da utilização das cinzas na reciclagem no solo, associados às propriedades granulométricas e de massa volúmica, incutem-se principalmente na alteração da textura e estrutura do solo, bem como da interferência sobre o biota, erosão e dispersão de partículas finas pelo ambiente. No sub-capítulo 7.1 encontra-se documentado os impactes do tamanho das partículas de cinzas de fundo e volantes sobre o solo, bem como da verificação do cumprimento de requisitos normativos para a calagem e fertilização dos solos, sendo igualmente enumeradas algumas alternativas mais comuns na minimização desses impactos.

6.2 Humidade, inqueimados e comportamento termogravimétrico das cinzas

O comportamento termogravimétrico das cinzas permite identificar a influência de algumas propriedades ao nível da humidade estrutural e matéria inqueimada, do carbono inorgânico na forma de carbonatos e da volatilização de metais alcalinos associados a sulfatos e cloretos [121, 127, 131, 137, 138]. O estudo destes factores que influenciam a análise termogravimétrica das cinzas de fundo e volantes é acompanhada pelos resultados do teor de humidade a 105 °C, teor de inqueimados a 550 °C e o LOI a 1100 °C, determinados por métodos diferentes, auxiliando na compreensão e justificação dos comportamentos obtidos nos termogramas das respectivas cinzas.

Estes parâmetros avaliados, além de serem essenciais na caracterização físico-química das cinzas, que varia consoante o tipo de cinza, condições operatórias e a eficiência de conversão termoquímica da biomassa, constituem também um importante indicador sobre o potencial que as cinzas poderão desempenhar no sequestro de carbono e na retenção de humidade no solo, influenciando sobretudo a designada razão C/N do solo. O azoto na cinza é negligenciável, devido à sua volatilização na forma de gases de NO_x e de condensados ácidos durante o processo de combustão a temperaturas superiores a 750 °C com conseqüente arrefecimento, cuja concentração mássica é tipicamente abaixo de 0,2% bs nas cinzas volantes [85, 125, 133, 135, 136, 143] produzidas em centrais termoeléctricas com características semelhantes às estudadas neste trabalho. Contudo, o teor de carbono total das

cinzas poderá ser relevante, tendo em conta a ineficiência da combustão e as características das tecnologias de tratamento do efluente gasoso. Apesar da medição do LOI ter sido a 1100 °C, a medição do carbono em analisador elementar é mais rigorosa do que pelo processo de perda ao rubro, que sofre interferências na variação de massa por perdas da humidade estrutural por vaporização, da decomposição de carbonatos a partir dos 600 °C e da volatilização de outros compostos formados por K, Cl ou S e outros metais alcalinos [85, 87, 121, 127, 131, 137, 138].

A partir destas premissas, as Figuras 6.9 e 6.10 incluem os termogramas de ATG-ATD para as cinzas de fundo e volantes, respectivamente. Nos eixos das ordenadas estão representadas a perda de massa (eixo à esquerda), em % massa bs, e o diferencial de energia (eixo à direita), em μV , ambos em função da temperatura, em °C. Seleccionou-se um termograma representativo e típico para cada uma das centrais e tipo de cinza. No caso das cinzas de fundo os resultados apresentados englobaram as centrais I e III, tendo em conta que o comportamento termogravimétrico das cinzas de fundo é semelhante ao longo do ano em resultado do baixo teor de inqueimados e humidade, bem como à composição elementar dominada essencialmente pelo Si (sub-capítulo 6.3).

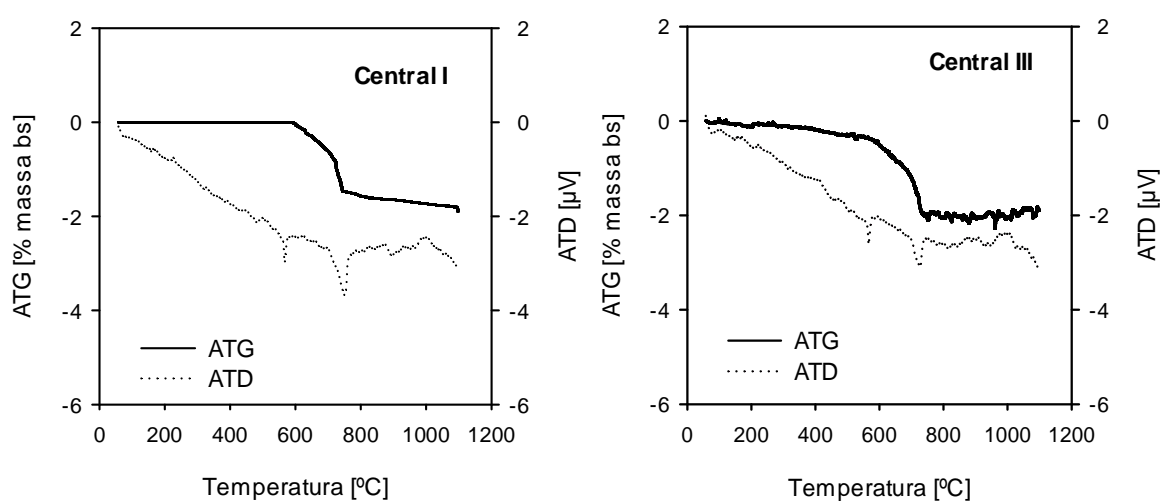


Figura 6.9 – Comportamento termogravimétrico das cinzas de fundo, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I e III.

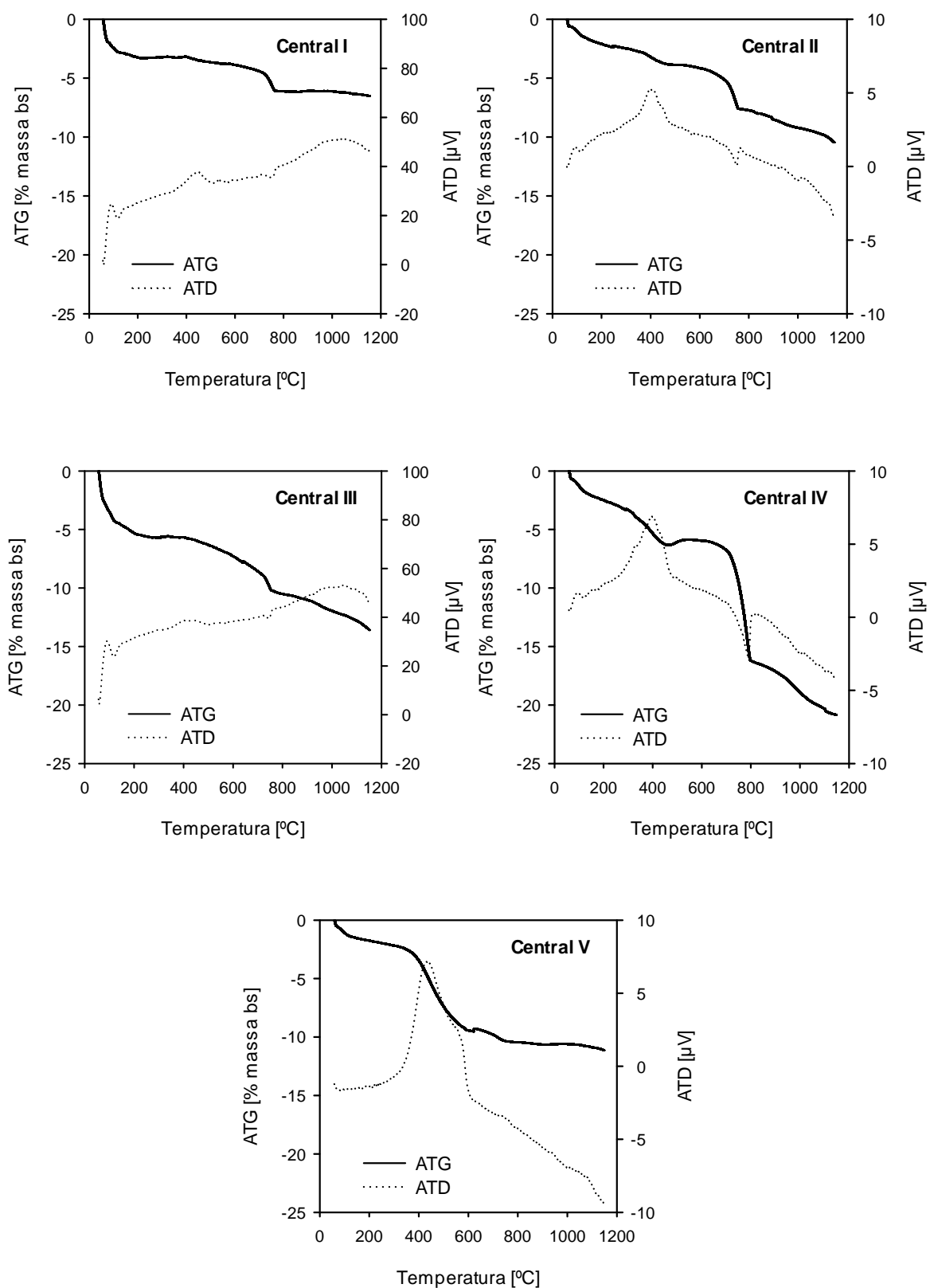


Figura 6.10 – Comportamento termogravimétrico das cinzas volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoelectricas I, II, III, IV e V.

O comportamento termogravimétrico das cinzas de fundo, ao longo do perfil de temperatura, foi semelhante em ambas as termoelétricas consideradas. A análise dos termogramas permite distinguir cinco intervalos de temperatura, que delimitam regiões onde a perda de massa das cinzas está associada a fenómenos bem identificados e documentados. A análise pormenorizada destes intervalos e a identificação dos fenómenos associados encontram-se descritos abaixo da Figura 6.10, referente aos termogramas das volantes, em virtude destas regiões de temperatura apresentarem a mesma gama e ocorrência de fenómenos identificados nas cinzas volantes. A diferença significativa entre as cinzas de fundo e volantes reside, principalmente, ao nível da magnitude da perda de massa nos respectivos intervalos de temperatura.

Em termos absolutos, as cinzas de fundo da central I, com cerca de 1% bs em perda total de massa, exibem metade da perda de massa em relação às de fundo da central III. Ao comparar-se o comportamento termogravimétrico das cinzas volantes com as de fundo, diferenças significativas são observadas, incluindo entre centrais para o mesmo tipo de cinza. Pela Figura 6.10 verifica-se que as volantes das centrais I e III possuem reduções de massa bastante superiores em comparação às respectivas cinzas de fundo. É possível distinguir dois grupos de volantes com características distintas, nomeadamente entre o grupo formado pelas amostras das centrais I e II e o das amostras provenientes das centrais III, IV e V. A principal característica que as distingue é a perda de inqueimados na região de 350 a 550 °C, contribuindo significativamente para a redução total de massa até aos 1200 °C. Assim, o grupo formado pelas volantes internas (LFB) e de grelha apresenta reduções de massa superiores em relação ao outro grupo formado pelas volantes externas das centrais I e II.

Nos termogramas das cinzas de combustão de biomassa são reconhecidas cinco gamas de temperatura com características e fenómenos distintos [121, 127, 131, 137, 138], nomeadamente em:

i. [0 – 200] °C: evaporação da humidade estrutural das cinzas

A análise dos termogramas das cinzas de fundo e volantes permite identificar uma primeira perda de massa até à temperatura de 200 °C, relacionada com a evaporação da água estrutural contida nas cinzas. Esta perda endotérmica é mais expressiva nas volantes, em virtude da maior quantidade de inqueimados [125, 135, 136].

Nos termogramas das Figuras 6.9 e 6.10 constatou-se que as cinzas de fundo e volantes revelam ligeiras perdas de massa ao longo do aquecimento até aos 200 °C. Embora as cinzas tenham sido secas a 105 °C antes da realização dos ensaios de ATG-ATD, esta temperatura de pré-secagem não permite remover a água estrutural que se mantém retida nas cinzas através de ligações iónicas fortes e estáveis [122, 125, 134-136, 138, 140]. Este fenómeno é comum nas partículas de cinzas mais finas e com maior área superficial específica [122, 125, 134-136,

138, 140], que estão presentes em maior concentração nas volantes. As argilas e o limo são constituintes finos dos solos que se caracterizam, tipicamente, por conterem humidade estrutural em maior percentagem [180, 181]. Tendo em conta os inertes da biomassa, cuja a fracção fina se concentra em maior quantidade nas cinzas volantes, o comportamento termogravimétrico das cinzas reflecte igualmente a presença destes constituintes finos dos solos em ambos os tipos de cinza, acumulando-se preferencialmente nas volantes, o que se traduz num maior decaimento de massa até aos 200 °C relativamente às de fundo. Assim, a redução de massa das cinzas nesta gama de temperatura foi inferior ou igual, em termos absolutos, a 0,2% btq nas cinzas de fundo e a 5% btq nas volantes das cinco termoeléctricas.

A composição mineralógica da cinza (sub-capítulo 6.4) sugere que alguns sais hidratados, como o gesso ou a cal hidratada, influenciam igualmente a perda de massa até os 200 °C, associada de igual modo à água de constituição destas fases minerais. Por este conjunto de aspectos que justificam a presença de humidade estrutural nas cinzas, em que não foi possível remover previamente a 105 °C, as cinzas necessitaram de calor (processo endotérmico) a uma taxa de aquecimento superior para a libertação das moléculas de água estrutural [122, 125, 134-136, 138, 140].

As cinzas de fundo e volantes foram recolhidas a seco, após a descarga das tecnologias a temperaturas que podem atingir os 150 °C, com a excepção da escória de grelha que foi arrefecida em banho-de-água imediatamente após a purga da fornalha. Contudo, as cinzas durante o arrefecimento e transporte para o laboratório absorveram humidade do ar, para além da humidade estrutural contida nas cinzas. A Tabela 6.1 representa os teores médios anuais de humidade determinada a 105 °C, em % massa btq, cujos valores para as cinzas volantes e de fundo das centrais com fornalha de leito fluidizado foram muito baixos e semelhantes para o mesmo tipo de cinza, pelo que os desvios-padrão foram inferiores a 0,05% btq.

Tabela 6.1 – Teor médio anual de humidade das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (4,75 mm – CF_V), das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

		Humidade [% btq]	desvio-padrão [% btq]		Humidade [% btq]	desvio-padrão [% btq]
I						
II						
III	Cinzas de fundo	< 0,15	0,04	Cinzas volantes	< 0,35	0,05
IV						
V		21,3	0,52		0,40	0,21

Ao analisar-se os desvios-padrão e os teores médios de humidade das cinzas de fundo e volantes das centrais de LFB (I, II, III e IV), conclui-se que a humidade está dependente do tipo de cinza e da tecnologia da fornalha. Assim, as cinzas volantes possuem cerca do dobro da humidade das de fundo para as referidas centrais. Vários estudos [122, 125, 134-136, 138, 140] indicaram a mesma conclusão, relacionando esta diferença com a constituição mineralógica das cinzas volantes que se caracteriza por propriedades de adsorção e absorção de outras substâncias líquidas, gasosas e viscosas, pelo que é mencionado o potencial destas no tratamento de águas, remoção de corantes, sequestro de CO₂ por via de carbonatação e a adsorção de metais pesados, HAP e outros contaminantes orgânicos por determinados grupos funcionais das cinzas. Estas propriedades das volantes [122, 125, 134-136, 138, 140] são uma vantagem aquando da reciclagem no solo, por melhorar a capacidade de campo do solo, ou seja, aumenta a capacidade de retenção hídrica.

A termoelétrica com fornalha de grelha é a única que apresenta um teor médio de humidade nas cinzas de fundo bastante elevado, quando comparado com as cinzas dos leitos, o qual se explica pela descarga das escórias de grelha directamente para um tanque com banho-de-água, para o rápido arrefecimento destas e o seu conseqüente transporte na tela transportadora para descarga final no contentor móvel. A diferença entre o teor de humidade das cinzas de fundo de grelha para granulometrias inferiores a 4,75 mm e 2 mm é de 20%, sendo o teor médio de humidade de 17% btq para $d < 2$ mm.

O teor de humidade da cinza volante da central V exhibe um desvio-padrão de 0,21% btq, que se deve principalmente à influência da variação do teor de inqueimados (responsáveis pelo sequestro de humidade) ao longo do ano de amostragem. No parque aberto, que aloca temporariamente as cinzas volantes desta central, ocorria por vezes vezes a humidificação destas cinzas com água, evitando a sua dispersão pelas correntes de vento forte que são características naquela região, podendo atingir percentagens de humidade de 34% btq neste caso. O mesmo aconteceu para as volantes da central III, embora a humidade se encontre na gama de 6 a 14% btq, solucionando o problema da dispersão das cinzas volantes ao ar, devido à sua baixa massa volúmica.

ii. [200 – 550] °C: combustão dos inqueimados das cinzas

A segunda redução significativa de massa das cinzas volantes foi observada na região térmica compreendida entre 350 e 550 °C, a qual coincide com o processo exotérmico resultante da combustão de matéria orgânica residual, podendo ocorrer igualmente a decomposição de carbonatos de magnésio [121, 127, 131, 137, 138]. Embora este comportamento seja observado para todas as centrais, as volantes com maior percentagem de inqueimados (Fig. 6.11) exibem maiores perdas mássicas neste intervalo de temperatura, tal como é observável com maior magnitude na central V de grelha que registou 8% bs de

redução mássica absoluta para aquela amostra. Enquanto as restantes amostras de volantes de LFB exibiram, para o mesmo intervalo de temperaturas, perdas de massa inferior ou igual a 1% bs. Nas cinzas de fundo das centrais I e III, a perda de massa foi insignificante, em resultado do teor de inqueimados nestas cinzas ser bastante baixo, inferior ou igual a 0,2% bs.

iii.]550 – 750] °C: decomposição dos carbonatos das cinzas

A principal perda de massa das cinzas ocorre na gama de temperaturas entre 650 a 750 °C, relacionada com o processo endotérmico de decomposição térmica de carbonatos, em especial da calcite (CaCO_3) [121, 127, 131, 137, 138]. Este comportamento está consistente com a composição mineralógica (sub-capítulo 6.4) das cinzas de fundo e volantes, onde foi identificada a presença de CaCO_3 , apesar do quartzo (SiO_2) ser predominante.

Comparando os comportamentos das cinzas de fundo para ambas as centrais, conclui-se que na central III a volatilização dos carbonatos é cerca de 4 vezes superior relativamente à central I, como resultado do maior teor em carbonato de cálcio, o qual é corroborado pela concentração de cálcio presente nas cinzas de fundo da central III que é 30% superior relativamente ao da outra termoelétrica (sub-capítulo 6.3). Apesar da concentração de magnésio ser cerca de 7 vezes inferior à de cálcio para ambas as cinzas de fundo das centrais I e III, este elemento pode associar-se ao carbonato e aparecer na fase cristalina como carbonato de magnésio [121, 127, 131, 137, 138]. Embora a sua concentração seja muito baixa, a diferença entre as cinzas de fundo atinge cerca de 70% (sub-capítulo 6.3) comparativamente à central I, em termos de teor de magnésio. Este fenómeno apresenta maior magnitude nas cinzas volantes do que nas de fundo, justificando-se esta diferença pela composição química maioritária das volantes (sub-capítulo 6.3), caracterizada por conter em mais do dobro da concentração de cálcio e magnésio em relação às respectivas cinzas de fundo. Por conseguinte, as cinzas de fundo apresentaram nesta classe de temperaturas reduções absolutas de massa inferior a 2% bs, enquanto nas volantes foi inferior ou igual a 4% bs. Destaca-se a amostra de volante da central IV, que exibiu 10% bs de perda de massa devido à maior concentração em Ca comparativamente às restantes volantes de LFB e de grelha (sub-capítulo 6.3), o que se traduz em maior conteúdo em calcite.

iv.]750 – 1000] °C: decomposição e volatilização de espécies alcalinas das cinzas

A gama de temperaturas entre 750 e 1000 °C é caracterizada pela decomposição de carbonato de cálcio (calcite) e de sulfato de cálcio (anadrite), e pela volatilização de espécies alcalinas associadas a cloretos, especialmente da silvite (KCl), e sulfatos para temperaturas superiores a 700 °C [121, 127, 131, 137, 138], conforme a mineralogia identificada nas cinzas (sub-capítulo 6.4). Para temperaturas superiores a 750 °C, a perda de massa foi praticamente

nula para as cinzas de fundo e as volantes das centrais I e V, enquanto as volantes das centrais II, III e IV assumiram reduções de massa, em termos absolutos, em 3, 4 e 5% bs respectivamente. Estas diferenças são significativas para as volantes internas (III e IV) devido à maior concentração em metais alcalinos (Ca, Mg e K) comparativamente às restantes cinzas volantes e às de fundo, conforme a composição maioritária destas cinzas denunciou (sub-capítulo 6.3).

v.]1000 – 1200] °C: decomposição, síntese e fusão das fases minerais das cinzas

A temperaturas superiores a 1000 °C ocorre, tipicamente, a decomposição de vários carbonatos residuais, sulfatos e fosfatos, a formação de silicatos e a ocorrência de transformações polimórficas, fusões e outros processos [117, 131, 138].

O conhecimento do teor de matéria orgânica residual presente nas cinzas, de fundo (CF) e volantes (CV) das diferentes centrais, permite complementar a discussão dos resultados da análise termogravimétrica. Neste contexto, a Figura 6.11 revela os teores médios de inqueimados determinados nas cinzas, com granulometria inferior a 2 mm semelhante à praticada nas análises de ATG-ATD, através da combustão completa até 550 °C. Os desvios-padrão médios foram abaixo de 0,1% bs para as cinzas de fundo e inferior ou igual a 0,4% bs para as cinzas volantes. Juntamente com o teor de inqueimados, a perda ao rubro (LOI) determinada à temperatura de 1100 °C foi igualmente representada na Figura 6.11, para melhor compreensão do fenómeno de perda de massa observada nos termogramas de ATG-ATD. Os desvios-padrão médios associados ao LOI foram inferiores ou iguais a 1% bs nas cinzas de fundo e inferiores ou iguais a 8% bs nas cinzas volantes. A variação das duas variáveis ao longo do tempo de amostragem apresentou um CVP que podia atingir os 70%. Apesar do elevado CVP, optou-se por representar os resultados médios obtidos nas campanhas de amostragem anuais para cada uma das centrais, uma vez que a variação observada para o teor de inqueimados deve-se essencialmente aos baixos valores registados para as cinzas de fundo, enquanto para as cinzas volantes, que apresentam valores bastante superiores às de fundo, o CVP foi inferior a 5%. Relativamente ao LOI para as mesmas cinzas e granulometria, a dispersão de resultados ao longo do ano, sobretudo nas cinzas volantes da central III, deve-se ao baixo número de réplicas por amostra (1 réplica por amostra) e à variação associada à própria natureza das amostras analisadas, cujas as causas não estão ao alcance por razões inerentes à falta de informação sobre o tipo de biomassa e resíduos queimados nos dias anteriores à recolha das cinzas, bem como ao tempo de residência dessas mesmas cinzas no interior das fornalhas. Os resultados foram analisados estatisticamente, encontrando-se discriminados no Anexo C.2-6.11.

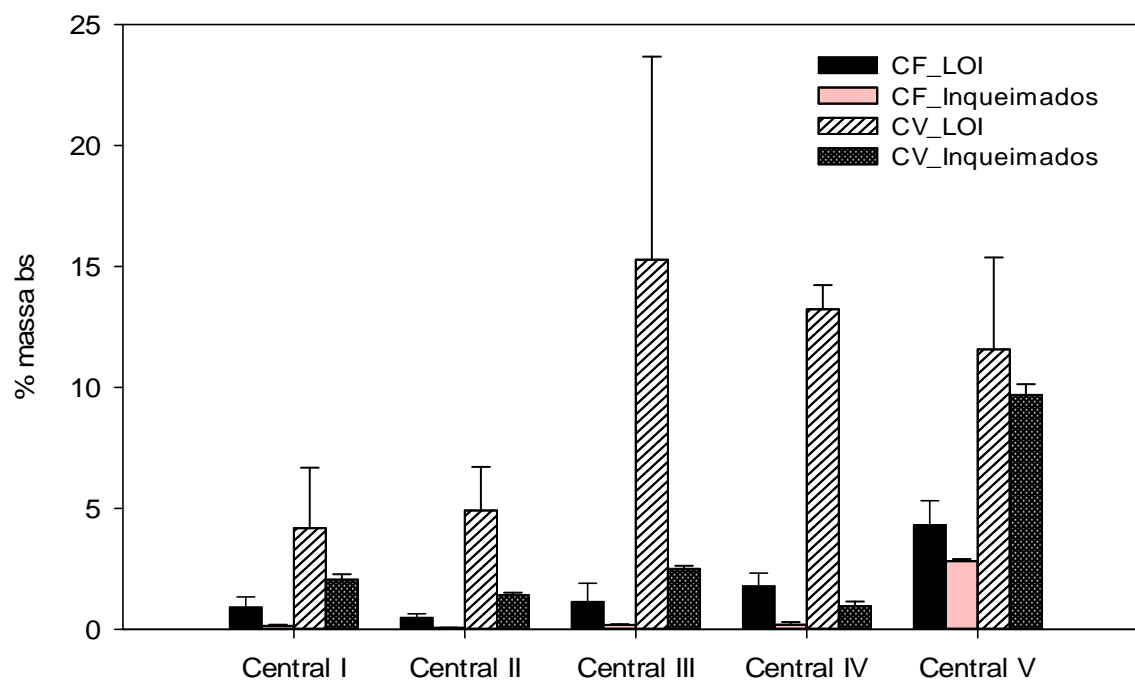


Figura 6.11 – Teor médio anual de inqueimados e de LOI das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

Os inqueimados das cinzas normalmente é determinado a 550 °C [121, 125, 127, 131, 138, 140-142], contudo para temperaturas superiores podem ser utilizados analisadores elementares ou a calcinação - LOI a 1100 °C [127, 131, 136-138]. Em temperaturas iguais ou superiores a 550 °C durante várias horas de aquecimento, este parâmetro é estimado por excesso devido a fenómenos de volatilização descritos anteriormente, pelo que se aconselha a determinação dos inqueimados a 450 °C por períodos de tempo mais longos [87, 127]. Este aspecto deve ser tido em conta na discussão dos resultados do teor de inqueimados a 550 °C.

O teor médio de inqueimados das cinzas de fundo das centrais I, II, III e IV foram inferiores ou iguais a 0,2% bs, por oposição às cinzas de fundo da fornalha de grelha que registaram 2,8% bs, encontrando-se dentro da gama observada em outros trabalhos [125, 126, 135, 137, 138, 141, 142]. Assim, a matéria orgânica inqueimada nas cinzas de fundo pode subdividir-se em duas categorias segundo a origem, ou seja, a fornalha de grelha (central V) produz cinzas de fundo com teor médio de inqueimados 14 vezes superior ao das cinzas de fundo produzidas em leitos fluidizados borbulhantes (centrais I, II, III e IV), de acordo com os resultados da análise estatística comparativa (“ANOVA” e “TUKEY”). As escórias da central V para granulometria inferior a 4,75 mm contêm inqueimados em concentração semelhante à de granulometria inferior a 2 mm, sendo o valor de aproximadamente 3% bs. Estes resultados justificam a baixa perda de massa das cinzas de

fundo visualizada nos termogramas da Figura 6.9 até atingir os 750 °C, tal como outros estudos concluíram [125, 126, 135, 137, 138, 141, 142], o que reflecte igualmente no processo endotérmico ao invés do comportamento exotérmico observado nas cinzas volantes (Fig. 6.10) por conterem maior teor de inqueimados [119, 121, 125-127, 131, 135, 136, 138, 140-142].

A análise estatística revelou, também, que as cinzas volantes provenientes das centrais I, II e IV possuem teor médio de matéria orgânica inqueimada semelhante em cerca de 1,5% bs, enquanto nas centrais III e V obtiveram-se percentagens médias superiores de 2,5 e 9,7% bs respectivamente, encontrando-se dentro da gama registada em vários trabalhos para as volantes de LFB [119, 121, 125, 126, 135, 138, 141, 142] e de grelha [121, 127, 136, 138, 140-142]. Estes resultados vêm confirmar a maior redução de massa das volantes entre os 200 e 550 °C observada nos termogramas das centrais I, III e V da Figura 6.10, especialmente desta última, da central de grelha, tal como outros trabalhos já haviam documentado [119, 121, 125-127, 131, 135, 136, 138, 140-142]. Nas restantes centrais, o comportamento termogravimétrico foi semelhante e pouco expressivo comparativamente com o obtido nas volantes da central V, que foi fortemente exotérmico como resultado da combustão da matéria orgânica residual. A origem de carbono inqueimado pode estar associada às contaminações da cinza com solo rico em matéria orgânica, durante os processos de recolha, transporte e armazenamento da biomassa e cinzas, além da ineficiência do processo de conversão termoquímica da biomassa [119, 121, 125-127, 131, 133, 135-138, 140-142].

Além da influência dos inqueimados orgânicos no comportamento termogravimétrico das cinzas, o teor deste material presente nas cinzas revela, também, que as escórias da fornalha de grelha possuem tipicamente percentagens superiores às das cinzas de fundo provenientes dos leitos de areia, o que denuncia a baixa eficiência destas centrais na conversão termoquímica da biomassa florestal residual. Embora seja considerado um aspecto negativo sob o ponto de vista do rendimento energético e dos custos associados à ineficiência e performance da central, uma vantagem na utilização das cinzas de grelha está relacionada com o sequestro de carbono no solo [119, 121, 125-127, 131, 133, 135-138, 140-142].

Tal como se constatou na Figura 6.11, as cinzas de fundo possuem menor quantidade de inqueimados comparativamente às volantes, cuja diferença se deve também ao maior tempo de residência destas nas fornalhas por oposição às volantes que se escoam através dos gases de exaustão [125-127, 135, 137, 138, 141, 142].

A perda ao rubro das cinzas, que foi determinada aproximadamente até à temperatura máxima aplicada na análise termogravimétrica, contabiliza a oxidação dos inqueimados e a volatilização de carbonatos e de outras espécies químicas compostas, sobretudo, por cloretos e sulfatos associados a metais alcalinos (K, Ca, Na e Mg) e/ou pesados [85, 87, 121, 127, 131, 137, 138]. Por este motivo, o LOI é cerca de 3, 6 e 9 vezes superior nas cinzas volantes do que

nas de fundo da central de grelha, das centrais que queimam biomassa externa (I e II) e das centrais que utilizam biomassa interna (III e IV), respectivamente.

Os resultados da análise estatística revelaram que as cinzas de fundo e volantes podem agrupar-se em três categorias, com base na tecnologia de combustão e no tipo de biomassa utilizada como combustível. Deste modo, pode-se agrupar o LOI médio para as cinzas de fundo e volantes em, respectivamente, 0,7 e 4,5 % bs nas centrais que operam com biomassa externa, 1,5 e 14,3 % bs nas centrais que consomem biomassa interna e, por fim, 4,3 e 11,6 % bs na central equipada com fornalha de grelha. Estes resultados são corroborados pela composição química das cinzas (sub-capítulo 6.3), em que as cinzas volantes acumulam preferencialmente metais alcalinos, cloreto e enxofre em detrimento das de fundo, além de que as cinzas provenientes da queima de casca de eucalipto e resíduos agro-silvícolas apresentam concentrações muito superiores nestes elementos químicos. Acrescenta-se ainda que, as volantes possuem, em grande parte, os inertes finos da biomassa (argilas, limo e areia fina) que transpõem o *freeboard* dos leitos fluidizados e das caldeiras de grelha, acompanhando os gases de exaustão e incrementando os teores de Si, cátions ácidos (Al, Fe e Mn), bem como de metais alcalinos e pesados nas cinzas.

No intervalo de temperatura de 550 a 750 °C, nos termogramas das Figuras 6.9 e 6.10, verificou-se que a magnitude do decaimento de massa é superior nas cinzas volantes do que nas de fundo, além disso, nas centrais que consomem biomassa interna a perda de massa foi maior e acompanhada por um expressivo processo endotérmico nas respectivas cinzas volantes. Nas restantes cinzas volantes, bem como nas de fundo, ocorreu uma ligeira perda de massa, isto é, nas centrais que queimam biomassa externa. Em temperaturas de 750 até 1200 °C, o comportamento termogravimétrico das cinzas foi semelhante ao discutido anteriormente, ou seja, uma perda significativa de massa nas volantes das centrais III e IV por oposição às restantes cinzas volantes e de fundo, em que a variação de massa foi muito baixa ou praticamente nula. Estes fenómenos para faixas de temperatura superiores a 650 °C são corroborados pelos resultados apresentados para o LOI.

O LOI médio das cinzas volantes da central de grelha é próximo ao das volantes das centrais III e IV, isto é, na gama de 11 a 15% bs. Apesar deste resultado, o comportamento termogravimétrico destas cinzas foi díspar, verificando-se maior perda de massa nas centrais III e IV para temperaturas superiores a 550 °C em comparação com a central V, devido ao maior teor de inqueimados (9,7% bs) que está incluído no LOI das volantes da central V, enquanto nas outras duas centrais o valor era inferior a 2,5% bs. Este aspecto denuncia que o LOI obtido para as volantes das centrais III e V deve-se essencialmente à composição química maioritária destas cinzas em Na, K, Ca, Mg, Cl e S, bem como de fases cristalinas como os carbonatos. Por esta razão, a necessidade de calor é muito maior nestas cinzas para romper com as fortes ligações destes compostos estáveis e permitir a sua volatilização, tal como se

pode comprovar pela expressiva reacção endotérmica observada nos termogramas destas cinzas na Figura 6.10 para temperaturas superiores a 550 °C. Nas cinzas de fundo, a perda de massa para esta gama de temperaturas foi muito baixa ou quase nula, devido ao baixo LOI destas cinzas estar associado à baixa concentração dos referidos elementos químicos, tal como foi discutido anteriormente.

Na Figura 6.11 é igualmente observável que o LOI das cinzas volantes da central III apresenta uma variação (desvio-padrão) significativa, em cerca de 8% bs. Este resultado justifica-se pela maior variação do elemento cloreto nestas cinzas, o qual provoca na mesma medida variações significativas em outros elementos, principalmente ao nível dos metais alcalinos e pesados, que compõem igualmente estas cinzas. Esta situação é discutida pormenorizadamente no sub-capítulo 6.3. A diferença entre o LOI das cinzas de fundo da central de grelha V é de cerca 12% para granulometrias inferiores a 2 e 4,75 mm, sendo o LOI médio de 3,8% bs para $d < 4,75$ mm.

As cinzas volantes da central de grelha (V) apresentam características muito peculiares quando comparadas com as cinzas volantes provenientes dos leitos fluidizados, devido à presença significativa de matéria orgânica inqueimada. Durante o processo de crivagem destas cinzas constatou-se que, em alguns momentos de amostragem, a fracção granulométrica igual ou superior a 2 mm era na sua totalidade composta por partículas orgânicas de tamanho grosseiro, conforme foi discutido no sub-capítulo 6.1.

Do sub-capítulo 6.1, as restantes cinzas volantes de LFB passavam na sua totalidade o crivo de 2 mm, o qual fornece um indicativo de que a quantidade de matéria inqueimada é muito menor, tal como se veio a concluir com as diferenças obtidas no teor de inqueimados (Fig. 6.11). A Figura 6.4 do sub-capítulo 6.1 mostrou a diferença entre as diferentes fracções granulométricas das volantes da central V para granulometrias inferiores e superiores a 2 mm, sendo bem visíveis os inqueimados na fracção de cinza volante com $d \geq 2$ mm.

Atendendo a este aspecto particular optou-se por representar, na Figura 6.12, a variação do teor de inqueimados e do LOI para as cinzas volantes da central V, com granulometria inferior e superior a 2 mm, ao longo do ano de amostragem. Os desvios-padrão médios do teor de inqueimados para as cinzas volantes com $d < 2$ mm e $d \geq 2$ mm foram inferiores a 0,9 e 2 % bs respectivamente, registando um CVP de 4,5 e 2% respectivamente. O LOI não apresenta desvios-padrão associados a cada mês, porque só se realizou uma determinação por cada amostra recolhida bimensalmente. Não foi possível aplicar os testes estatísticos que comparam as médias e as variâncias entre os diferentes meses, devido ao número insuficiente de réplicas para o LOI e teor de inqueimados nas volantes com $d \geq 2$ mm.

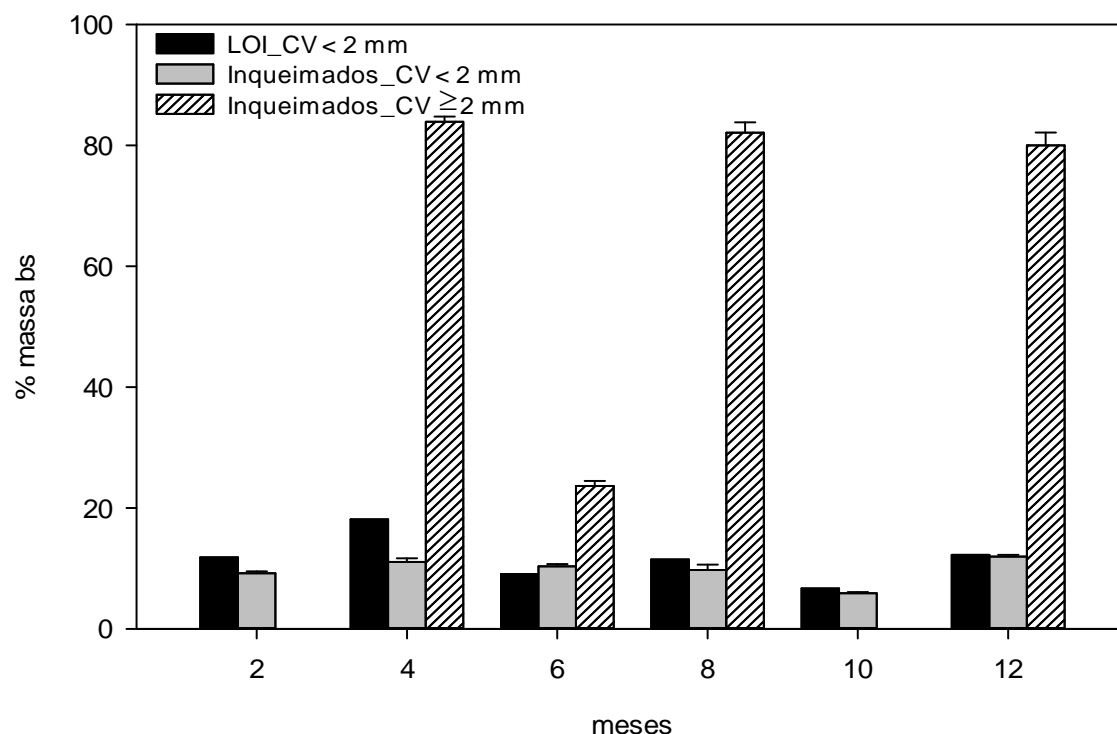


Figura 6.12 – Teor médio de inqueimados e do LOI das cinzas volantes com $d < 2$ mm e o teor de inqueimados das cinzas volantes com $d \geq 2$ mm, para a central termoelétrica V ao longo de um ano.

O teor médio de inqueimados das cinzas volantes com $d < 2$ mm não variou significativamente, registando um valor médio de aproximadamente 10% bs, enquanto para $d \geq 2$ mm obteve-se em média 82% bs para os meses de Abril (4), Agosto (8) e Dezembro (12). No mês de Junho (6), o teor médio foi aproximadamente de 24% bs. Em termos médios o LOI foi de 11,6% bs, aproximando-se do teor de inqueimados das volantes com $d < 2$ mm, visualizando-se uma exceção no mês de Abril em que o LOI era o dobro do teor de inqueimados e a concentração em Cl era até 7 vezes superior em relação às restantes amostras de volantes da grelha.

A partir da Figura 6.12 conclui-se que, as cinzas volantes da central de grelha com diâmetro superior a 2 mm é constituída essencialmente por matéria orgânica. Estas partículas são compostas principalmente pela fracção da biomassa externa que não foi completamente queimada no interior da fornalha de grelha. Este fenómeno pode estar relacionado com as condições operatórias da grelha, nomeadamente da elevada velocidade de vibração da grelha, da baixa temperatura de combustão ou da insuficiente quantidade de oxigénio estequiométrico [85, 119, 121, 125-127, 131, 133, 135-138, 140-142]. Contudo, e com base na informação transmitida pela indústria, a principal causa está associada à elevada velocidade de vibração da grelha, uma vez que o tempo de residência da biomassa na

fornalha é insuficiente para permitir a combustão completa da biomassa florestal residual com máxima eficiência na conversão termoquímica. A literatura refere que esta situação é comum em tecnologias de grelha [85, 121, 127, 136, 138, 140-142], por comparação com os sistemas mais eficientes de leito fluidizado [85, 119, 121, 125, 126, 135, 138, 141, 142]. A presença da fracção inqueimada para diâmetro superior a 2 mm nas cinzas volantes está, também, relacionada com a recirculação de inqueimados mais grosseiros do economizador para a fornalha de grelha, o qual se explica que nos meses de Fevereiro e Outubro não se tenha obtido esta fracção de partículas.

De acordo com a informação dos responsáveis da indústria, esta recirculação do economizador nem sempre funcionava correctamente, pelo que em determinados momentos não acontecia esta prática, o que vem explicar as quantidades elevadas obtidas nos meses de Abril, Agosto e Dezembro. No mês de Junho, a baixa quantidade de matéria orgânica inqueimada foi causada por um processo de humidificação das cinzas volantes com água, para evitar a dispersão no ambiente por fortes correntes de vento que se fizeram sentir nesse mês, pelo que a perda de matéria poderá estar associada ao vento e à lixiviação. Este conjunto de circunstâncias, práticas e condições operatórias explicam igualmente o peso desta fracção de volantes de $d \geq 2$ mm na massa total de volantes (sem separação de tamanhos), tendo sido de 9, 1, 4 e 3 % bs nos meses 4, 6, 8 e 12 respectivamente. Deste modo, conclui-se que a presença de inqueimados nas cinzas volantes com $d \geq 2$ mm provoca um aumento no teor de inqueimados na fracção de cinzas com $d < 2$ mm em 44% relativamente aos meses (2 e 10) em que não se obteve matéria particulada para $d \geq 2$ mm, sendo que este fenómeno poderia ter sido minimizado com a correcta operação da recirculação de inqueimados de tamanho grosseiro, do economizador para a combustão no interior da fornalha de grelha.

Os resultados exibidos na Figura 6.12 também evidenciam que as cinzas volantes de diâmetro inferior a 2 mm possuem uma matriz 90% bs de cariz inorgânico, por oposição às partículas com diâmetro igual ou superior a 2 mm, como resultado da presença de inertes da biomassa de tamanho fino, mas com maior peso relativo do que as cinzas intrínsecas à biomassa, que são transportados com os gases de exaustão para fora da fornalha de grelha em direcção ao economizador e precipitador electrostático. Recorda-se do sub-capítulo 5.3, que o teor de inertes e de matéria inorgânica total da biomassa externa, consumida nesta central, insere-se no grupo das biomassas caracterizadas por maior percentagem destes componentes.

Os inqueimados das cinzas volantes caracterizam-se por ser um material isotrópico, bastante poroso com elevada área superficial específica e uma importante capacidade de sequestro de humidade do ar, gases de exaustão, metais pesados e de micropoluentes orgânicos. Aquando da reciclagem das cinzas no solo, as cinzas enriquecidas em matéria orgânica residual possuem um maior potencial no sequestro de carbono no solo, aumentando

o teor de matéria orgânica do solo e a razão C/N e, conseqüentemente, maior mineralização e biodisponibilidade de nutrientes para o solo e plantas [119, 121, 125-127, 131, 133, 135-138, 140-142], embora o risco de contaminação do solo com dioxinas, furanos, HAP, entre outros, pode comprometer a valorização das cinzas volantes de grelha no solo. Outras aplicações podem ser aplicadas aos inqueimados, nomeadamente na valorização como carbono activado ou como combustível por recirculação para a fornalha de combustão [121, 127, 131, 133, 136, 138]. Os aspectos relacionados com o impacto da utilização de cinzas com elevado teor de inqueimados no solo encontram-se descritos no sub-capítulo 7.1.

6.3 Composição elementar das cinzas

A composição em elementos químicos maioritários (teores iguais ou superiores a 0,1% bs) e minoritários (teores inferiores a 0,1% bs) totais das cinzas de fundo e volantes foi determinada a partir da fluorescência de raios X (FRX), sendo incluído no balanço mássico o LOI enquanto matéria volatilizada a elevada temperatura (1100 °C). Os elementos minoritários totalizam 1% bs da composição das cinzas, enquanto o LOI e os maioritários, incluindo o oxigénio, são responsáveis por 99% bs da massa total das cinzas. Nas representações gráficas incluídas neste sub-capítulo excluíram-se as representações do LOI, que já foi apresentado e discutido em pormenor no sub-capítulo 6.2, e de alguns elementos vestigiais, que não assumem especial importância no contexto da reciclagem de cinzas no solo e que na sua maioria foram abaixo do limite de detecção. Os resultados da análise de FRX às amostras de cinzas foram convertidos da forma de óxidos para a forma elementar, descartando a representação gráfica do oxigénio, cuja concentração é na gama de 45 a 50% bs.

As características das cinzas dependem de variadíssimos factores, por essa razão, antes de qualquer tratamento, valorização e aplicação deste material no solo, estas devem ser caracterizadas físico-quimicamente para prever possíveis impactes negativos sobre o ambiente e saúde. As características físico-químicas das cinzas variam significativamente, por estarem dependentes das propriedades da biomassa-combustível (Capítulo 5) e da ocorrência ou não de co-combustão (lamas, etc), das operações logísticas de recolha, transporte e armazenamento, das tecnologias de conversão (leitões fluidizados ou grelhas) e de despoeiramento (precipitadores electrostáticos), do processo termoquímico (combustão) e das condições operatórias (temperatura, estequiometria, estágios de ar, aditivos, etc), influenciando a quantidade e composição química das cinzas produzidas nas termoeléctricas ao longo do ano [8, 85, 86, 113, 117-119, 121-144].

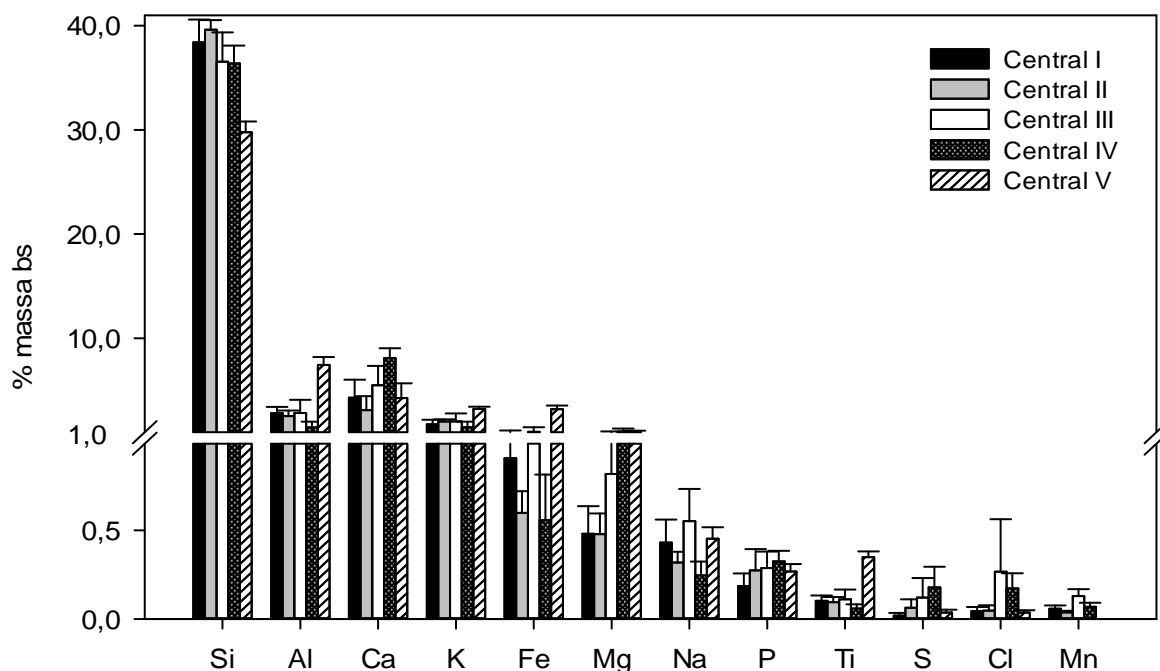


Figura 6.13 – Composição elementar maioritária, média anual, das cinzas de fundo com $d < 2\text{ mm}$ das centrais termoelétricas I, II, III e IV, e com $d < 4,75\text{ mm}$ da central V.

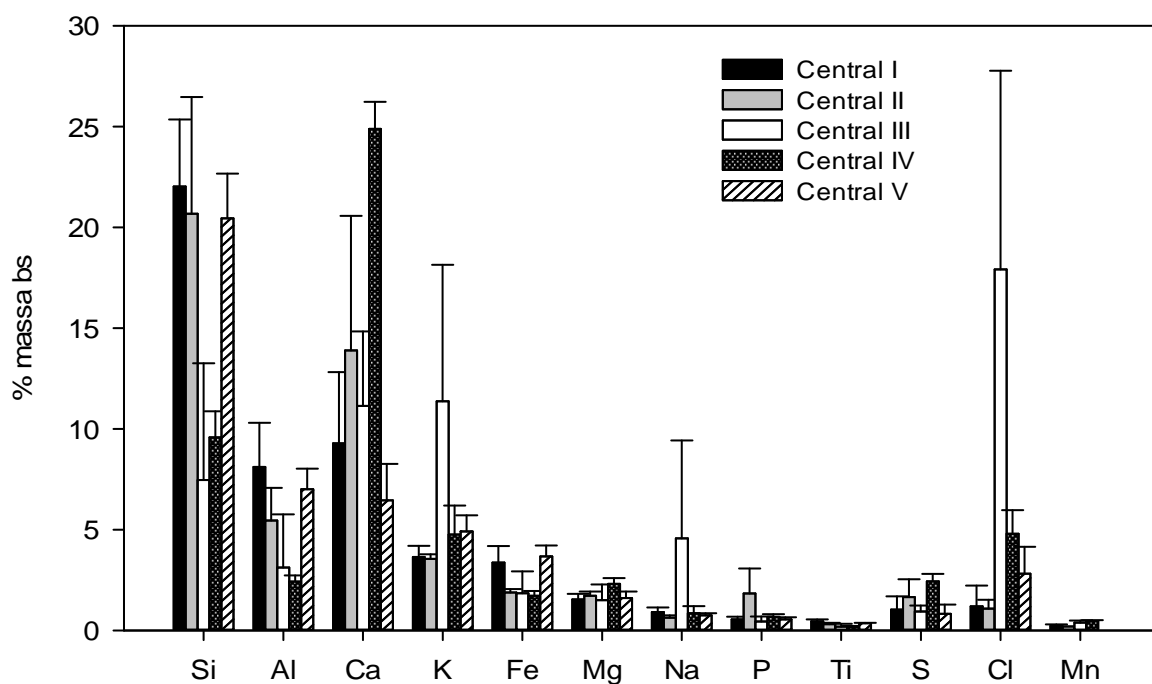


Figura 6.14 – Composição elementar maioritária, média anual, das cinzas volantes com $d < 2\text{ mm}$ das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

As concentrações médias dos elementos maioritários, Si, Al, Ca, K, Fe, Mg, Na, P, Ti, S, Cl e Mn, nas cinzas de fundo e volantes das cinco termoelétricas encontram-se representadas nas Figuras 6.13 e 6.14, respectivamente. Atendendo ao número reduzido de réplicas por amostra analisada, optou-se por representar os valores médios obtidos ao longo de um ano de amostragem para cada umas das centrais. Os desvios-padrão foram inferiores ou iguais a 5% bs para as cinzas de fundo e volantes das cinco centrais, exceptuando para o Cl nas volantes em que o desvio foi o dobro. Os resultados dos testes estatísticos encontram-se documentados nos Anexos C.3-6.13 e C.3-6.14 para a comparação de médias entre os elementos totais para as cinzas de fundo e volantes, respectivamente. As comparações relativas e as conclusões apresentadas para os diversos elementos analisados, em ambos os tipos de cinzas, foram fundamentadas com base nos resultados obtidos da análise estatística.

A composição química maioritária das cinzas de fundo e volantes é distinta para todos os elementos determinados, de acordo com os resultados do teste "ANOVA". Em termos de abundância observou-se que as cinzas de fundo concentram os maioritários, na ordem decrescente, em $Si \gg Ca > Al > K > Mg > Fe \gg Na > P > Ti > Cl > S > Mn$, enquanto para as cinzas volantes o comportamento foi diferente com $Si > Ca \gg K > Al > Cl > Fe \gg Mg > S > Na > P > Mn > Ti$. Nota-se claramente que as cinzas volantes são enriquecidas praticamente em todos os elementos maioritários, principalmente em Al, Ca, K, Mg, Na, S, P, Fe e Cl, e em menor extensão em Si comparativamente às de fundo. Cerca de metade da composição das cinzas de fundo é dominada por Si+Ca (40+10 % bs) e 6% bs em Al+K+Fe+Mg, enquanto que a concentração para cada um dos restantes elementos (Fig. 6.13) não ultrapassa os 0,4% bs. Tipicamente, as cinzas volantes são compostas em cerca de 50% bs por Si+Al+Ca+K+Fe+Mg, 4% bs por Cl+S, 1,4% bs por Na+P e 0,8% bs por Ti+Mn. Deste modo, o Mg, Na, P, S e Mn pertencem ao grupo dos elementos maioritários com menor expressão, o que poderá ser uma limitação no uso destas cinzas na fertilização e calagem de solos.

O Si é o elemento mais abundante em ambas as cinzas para as cinco termoelétricas, sendo a sua concentração superior nas cinzas de fundo. De acordo com a análise estatística "TUKEY", as centrais de biomassa externa possuem maior concentração deste elemento nas cinzas de fundo com 39% bs, comparando com as centrais III e IV que consomem biomassa interna (37% bs) e a central de grelha (30% bs). Relativamente às cinzas volantes, as diferenças foram menores, marcando-se pelos 9% bs para as centrais III e IV (associado ao menor teor de inertes nas biomassas internas) e 21% bs para as restantes centrais, ou seja, a concentração em Si nas volantes são cerca de metade em relação às de fundo, tal como outros trabalhos também concluíram [78, 85, 118, 121-130, 134-144] em termos relativos entre os dois tipos de cinzas.

As concentrações obtidas nas cinzas para o Si posicionam este metal como o dominante na composição das cinzas de fundo, conforme outros estudos [78, 85, 118, 122, 123, 125, 126,

128, 129, 134, 135, 137-139, 141, 142, 144] denunciaram previamente. O Si e Ca partilham metade da composição das cinzas volantes, conforme outros estudos [78, 85, 118, 121-127, 130, 134-136, 138-144] igualmente observaram. Porém, o teor de Si é superior ao limite da gama típica de concentrações para ambos os tipos de cinzas em outros países. Contudo, as escórias de grelha [78, 85, 118, 123, 128, 129, 138, 139, 141, 142, 144] apresentam valores de Si inferiores relativamente às cinzas de fundo de LFB [78, 85, 121, 122, 124-126, 130, 134, 135, 137, 138, 142, 144], tal como se observou na Figura 6.13.

O Si das cinzas encontra-se associado a fases minerais como o quartzo, feldspatos, silicatos, vidro e material amorfo, rutilo (TiO_2) e corindo (Al_2O_3), ou seja, a minerais que compõem as argilas e areia, sendo responsável pela abrasão-erosão, *fouling* e *slagging* das superfícies das tecnologias [76, 113, 120-122, 125-127, 130, 131, 134, 135, 137, 138, 142].

O Ca é o segundo elemento mais abundante nas cinzas, exprimindo-se em mais do dobro nas volantes relativamente às de fundo, ou seja, manifesta uma relação inversa à observada para o Si. Nas cinzas de fundo das centrais I, II e V a concentração foi de 6% bs, sendo semelhante ao teor médio para as restantes centrais que operam a biomassa interna. As volantes da fornalha de grelha apresentaram teor médio semelhante ao das cinzas de fundo das centrais III e IV. A central IV destaca-se pela concentração média em Ca de 25% bs, enquanto nas centrais I, II e III o valor médio foi de 11% bs. O Ca, tal como o Mn, concentram-se em maior magnitude na casca, resíduos agrícolas e fracções verdes da biomassa (folhas, ramos, copas, etc), associados à precipitação de oxalatos de Ca e Mn [77], daí as volantes internas da central IV apresentarem maior concentração nestes elementos.

Segue-se o Al, elemento que exibiu concentração média de 2% bs para as cinzas de fundo de todas as centrais, exceptuando a central de grelha que contém valor superior com 7% bs. Nas cinzas volantes, as centrais que queimam principalmente casca de eucalipto possuem 3% bs de Al, enquanto nas restantes instalações termoeléctricas que registaram maior teor de inertes da biomassa, as volantes possuem o dobro daquele teor. Assim, diferenças significativas no teor de Al entre cinzas volantes e de fundo foram apenas observadas para as centrais I e II, em que houve registo do dobro da concentração de Al nas cinzas volantes.

O K é o metal alcalino acumulado em menor grandeza nas cinzas de fundo, com valor médio de 2% bs, quando comparadas com as volantes que possuem mais do dobro. Esta observação não se aplica para as cinzas da central III, cujo teor médio nas volantes é de 11% bs por oposição nas de fundo que contém apenas 2% bs. Esta excepção justifica-se pela presença de lamas celulósicas misturadas com a biomassa da central III. O K, tal como o N e o P, são elementos essenciais nos primeiros anos de vida de uma plantação (acumulando-se preferencialmente nos tecidos jovens das plantas), estando igualmente associado à contaminação da biomassa com mistura de lamas e solo, sendo que este último pode ter experimentado fertilização com NPK ou calagem [77, 78, 125, 135, 136, 144].

O elemento que se segue é o Fe, que apresentou diferenças muito baixas entre as cinzas de fundo e volantes na central de grelha, concentrando-se em 4% bs nas volantes, o qual se encontra 13% acima ao teor medido nas respectivas escórias. As cinzas de fundo de LFB contêm cerca de 1% bs para todas as centrais, enquanto as volantes possuem o dobro da concentração de Fe relativamente às de fundo, sendo que, para a mesma relação, a central I caracteriza-se por uma diferença quádrupla.

O Mg foi o único metal que no teste “ANOVA” mostrou uma concentração média semelhante, em 2% bs, para as cinzas volantes das cinco termoeléctricas. Relativamente às cinzas de fundo, a concentração média foi abaixo de 1% bs, registando metade deste teor para as centrais I e II que operam a biomassa externa. Assim, a concentração deste elemento é 2 a 3 vezes superior nas volantes do que nas de fundo.

Outro metal alcalino que se concentrou, também, em cerca do dobro nas cinzas volantes foi o Na, para as centrais I, II, IV e V, onde as de fundo apenas exibiram um teor médio de 0,4% bs. A excepção verificou-se para a central III que consome casca de eucalipto misturada com lamas celulósicas, o mesmo caso particular observado para o K e Cl, onde as cinzas volantes com 5% bs de Na exibiram concentrações 8 vezes superiores em relação às respectivas cinzas de fundo. Geralmente, a presença do Na está associada a regiões próximas à costa marítima, influenciada pelo aerossol marinho e/ou ao uso de aditivos e conservantes na madeira [76, 77].

O P acumula-se preferencialmente nas cinzas volantes, conforme outros trabalhos [78, 85, 118, 119, 121-130, 134-144] observaram com o aumento da temperatura de combustão, o que demonstra o potencial destas cinzas na fertilização do solo. As concentrações médias são de 0,6% bs de P, excepto para a central II em que as volantes exibiram 1,8% bs, possivelmente devido à presença de uma maior fracção de inertes finos do solo (argilas e limo). Em contrapartida, as cinzas de fundo apresentam concentrações médias muito baixas, não ultrapassando os 0,3% bs. Nas centrais I, III, IV e V a diferença entre cinzas volantes e de fundo é cerca do dobro, tal como se tem constatado, de modo geral, para os metais alcalinos (Ca, K, Mg e Na) e o Fe. Tipicamente, as volantes internas deveriam apresentar maior teor em P por queimarem resíduos agro-silvícolas, casca e lamas [78, 85, 118, 124, 126, 139, 144], por oposição às volantes externas que provêm da queima de biomassa residual de madeira e casca [78, 85, 118, 121-123, 125, 128-130, 134-144]. Como foi referido no sub-capítulo 5.2, o efeito de diluição explica este fenómeno, uma vez que a fracção de resíduos agro-silvícolas, matos e lamas é muito inferior em comparação com a casca de eucalipto, estilha de madeira, cepos e outras biomassas lenhosas.

O S é praticamente inexistente nas cinzas de fundo das fornalhas que consomem biomassa externa (I, II e V), embora para o mesmo tipo de cinzas, as centrais que operam a biomassa interna apresentam em média 0,15% bs. As concentrações de S aumentam na

proporção de cerca 15 vezes mais nas cinzas volantes, donde nas centrais I, III e V o valor médio foi de 1% bs e nas restantes centrais foi de 2% bs. A presença em maior concentração de S nas volantes das centrais II e IV pode estar associada à utilização de aditivos de lignosulfonato em *pellets*, briquetes e outros materiais como madeira de mobiliário e construção [76, 87]. Vários trabalhos [71, 76, 80, 126, 136] nesta área demonstraram que a concentração de S está dependente do teor em Ca na biomassa, o qual é corroborado pela maior concentração de Ca nas volantes das mesmas centrais.

Apesar da baixa concentração de Cl na biomassa, este apresentou teor médio significativamente elevado nas cinzas volantes da central III, com 18% bs. O elevado desvio-padrão obtido para o Cl desta cinza volante está relacionado com as altas concentrações deste elemento nos seis meses secos do ano, cuja biomassa interna é constituída por uma maior fracção de lamas, da estação de tratamento de efluentes líquidos da indústria da pasta e papel, misturadas com a típica e maioritária casca de eucalipto. As lamas celulósicas são caracterizadas por concentrações significativas de Cl, K e Na, o que explica o elevado teor destes elementos nas volantes da central III, bem como a elevada variação associada a estes elementos. Por outro lado, nas restantes cinzas volantes a concentração média foi de 2,5% bs, isto é, 7 vezes abaixo do teor médio das volantes da central III. As cinzas de fundo das centrais I, II e V possuem quantidades de Cl insignificantes em torno de 0,1% bs, por comparação com as outras duas centrais III e IV que possuem o dobro daquela concentração. Assim, as cinzas volantes são constituídas por teores médios de Cl em 25 e 12,5 vezes superiores ao das cinzas de fundo das centrais abastecidas a biomassas externa e interna respectivamente, com a devida excepção às cinzas da central III comentada anteriormente.

A elevada concentração de Cl, tal como de Na e K, nas cinzas volantes da central III deve-se sobretudo à queima de lamas celulósicas, tradicionalmente compostas por floculantes e agentes precipitadores ricos em Cl. O Cl provém ainda do uso de ClO_2 na obtenção das fibras celulósicas dos toros de eucalipto por via ácida, bem como do uso de lixívias químicas enriquecidas em Cl utilizadas no branqueamento da pasta.

De modo geral, as cinzas da central IV exibem concentrações de Cl, Ca e S superiores comparativamente às restantes centrais, as quais estão associadas sobretudo à queima de resíduos agrícolas, como o bagaço de azeitona, corçoos e cascas de fruta e eucalipto, que se caracterizam por serem enriquecidos nestes nutrientes, tal como foi referido no sub-capítulo 5.2.

As concentrações médias de Ti são semelhantes, em 0,4% bs, para as cinzas de fundo e volantes provenientes da central de grelha. As cinzas de fundo de LFB apresentaram concentrações semelhantes em valor médio de 0,1% bs, aumentando para o quádruplo nas volantes das respectivas termoeléctricas.

O Mn é o único elemento químico que esteve abaixo de 0,01 e 0,2% bs para as cinzas de fundo e volantes da central de grelha respectivamente, pelo que não se encontra representado nos maioritários das Figuras 6.12 e 6.13. A cinza de fundo da central III apresentou teor médio deste elemento em 0,13% bs, enquanto as restantes centrais exibiram concentrações médias semelhantes em 0,06% bs. As cinzas volantes apresentaram concentrações semelhantes entre as centrais I e II, com 0,2% bs, e entre as centrais III e IV, com 0,5% bs, ou seja, as centrais que operam a biomassa interna produzem cinzas volantes com teor médio de Mn em cerca de 3 vezes mais do que nas volantes das centrais que queimam biomassa externa. Estes resultados advêm do facto das biomassas internas (III e IV) serem compostas por materiais mais ricos em Mn, como a casca, resíduos agrícolas e fracções verdes da biomassa, tal como outros estudos [8, 71, 76, 79, 85, 87, 113, 117, 118, 120, 131, 132] haviam concluído. De modo geral, o Mn concentra-se 3 a 4 vezes mais nas cinzas volantes do que nas respectivas cinzas de fundo.

A análise da matriz maioritária das cinzas revelou que as volantes acumulam, em média, o dobro da concentração em Ca, Al, K, Fe, Mg, Na e P comparativamente às cinzas de fundo das cinco unidades termoeléctricas. O Mn e Ti acumulam-se, em média, na proporção de 3 a 4 vezes mais nas cinzas volantes do que nas de fundo de todas as centrais. O Cl e S são os elementos que concentraram-se em maior grandeza nas volantes do que nas de fundo, registando teores médios superiores em 12,5 a 25 vezes. Em contrapartida, o Si é o único elemento do grupo dos elementos maioritários que se acumula preferencialmente nas cinzas de fundo, o que explica também, em termos de balanço mássico, a maior concentração dos restantes elementos nas cinzas volantes, uma vez que a concentração média de Si nas cinzas volantes é cerca de metade dos 40% bs obtidos nas cinzas de fundo. Estes resultados traduzem-se no enorme potencial de calagem e fertilização que as cinzas volantes podem assumir nos solos florestais e agrícolas, em virtude da maior concentração de macro e micronutrientes indispensáveis ao desenvolvimento das culturas, bem como da elevada concentração de metais alcalinos responsáveis por uma maior alcalinidade e pH favoráveis à correcção de acidez dos solos.

Análise de FRX da areia “original” utilizada nos leitos fluidizados borbulhantes das centrais I, II, III e IV: 99% bs SiO₂ + 1% bs de impurezas (0,7% bs de Al₂O₃ + 0,2% bs de K₂O)

A origem do Si, Al, Ti, Fe e Na, para além da areia do leito e da natureza da própria biomassa, está igualmente associada aos inertes do solo (argilas, limo, areia, cascalho, saibro e pedras), poeiras e detritos da manta morta que se misturam e/ou se fixam na biomassa durante as operações de recolha, transporte, armazenamento, pré-tratamento e processamento da biomassa e cinzas [78, 85, 118, 121-130, 134-144], tal como foi documentado no sub-capítulo 5.3. Assim, os inertes da biomassa influenciam a composição

química em maioritários e minoritários das cinzas, quer de fundo ou volantes, provenientes das fornalhas de LFB ou grelha. Neste sentido, as cinzas volantes internas (III e IV) possuem menor teor em Si em virtude da menor quantidade de inertes exógenos presentes nas respectivas biomassas das centrais.

O Cl e S acumulam-se preferencialmente nas volantes, cuja a origem pode estar associada ao uso de insecticidas e pesticidas, materiais aderentes, colas, borrachas, vernizes, solo contaminado de zonas mineiras ou aterros, conservantes da madeira, uso de aditivos na combustão, mistura da biomassa com lamas e resíduos agrícolas, solos fertilizados, solos com correcção de pH, etc [78, 87, 117, 118, 126, 131, 134, 136, 144]. A ocorrência destes elementos nas cinzas pode estar associado, também, a emissões de SO_x, precipitação de condensados ácidos, sulfatos e cloretos, aglomeração do leito, depósitos e corrosão das superfícies das tecnologias durante a combustão, sobretudo em centrais que queimam biomassas compostas por herbáceas, resíduos agro-silvícolas e madeira de construção e mobiliário. Além disso, as cinzas volantes possuem maior área superficial específica e porosidade, desempenhando o papel de sequestro do Cl e S, na forma de sulfatos e cloretos, volatilizados durante a combustão da biomassa [76, 77, 113, 126, 131, 134, 136].

As lamas celulósicas que habitualmente são consumidas juntamente com a biomassa da central III, maioritariamente composta por casca e ramos de eucalipto, influenciaram em grande parte a composição química maioritária e minoritária das cinzas desta termoelétrica. As lamas contêm altos teores de Fe, Al, K, Na, Cl e P resultantes dos sulfatos presentes em floculantes e agentes de precipitação (p.e., FePO₄), utilizados comumente na indústria da pasta e papel no tratamento dos seus efluentes líquidos, mas também dos processos de extracção química da celulose e no branqueamento da pasta através do uso de lixívia cloradas [76, 120, 130, 134].

Em termos gerais, a bibliografia consultada sugere que as cinzas volantes [78, 85, 118, 121-127, 130, 134-136, 138-144] concentram maior quantidade de elementos maioritários, excepto para o Si, do que as de fundo [78, 85, 118, 122, 123, 125, 126, 128, 129, 134, 135, 137-139, 141, 142, 144], tanto para os LFB e grelha. Neste trabalho obteve-se a mesma conclusão, acrescentando-se o facto de que os teores de Si, Al, Fe, Ca e Mg são superiores nas volantes provenientes da queima de estilha de madeira e casca [78, 85, 118, 121-123, 125, 128-130, 134-144], enquanto nas centrais que queimam herbáceas, matos e resíduos agrícolas prevalecem o P, K, Na, Cl e S [78, 85, 118, 124, 126, 139, 144], conforme discutido no sub-capítulo 5.2. Estes últimos metais acumulam-se preferencialmente em partículas submicrométricas, enquanto o Ca e Mg nas cinzas provoca a sua expansão granulométrica em termos de volume [119, 121, 125, 126, 131, 135, 138].

Cinzas com elevados teores de Si, K, Na e Cl, tal como provenientes da queima da casca, matos, herbáceas e resíduos agrícolas, provocam danos nas superfícies das tecnologias e

permutadores de calor. A baixas temperaturas, normalmente inferiores a 700 °C, ocorrem reacções entre o Si e os metais alcalinos (principalmente de K) que induzem à fusão das cinzas. Ao mesmo tempo, as reacções entre os referidos metais e o enxofre resultam em sulfatos, e alguns silicatos, que afectam sobretudo as superfícies dos sobreaquecedores. Deste modo, o Cl, Si e K são os elementos que mais provocam problemas graves na vida útil das tecnologias envolvidas nas centrais termoeléctricas, aumentando o risco de aglomeração do leito em LFB e interferindo negativamente nas condições operatórias e fluidização dos leitos [71, 80, 85, 87, 113, 119, 126, 131, 134, 137, 138].

Enquanto elevadas concentrações de K, Na e Si diminuem a temperatura de fusão das cinzas (< 700 °C), o Ca e Mg provocam o oposto para temperaturas acima de 1000 °C. Assim, o K é o principal elemento da biomassa e cinzas que provoca o *fouling* e a emissão de partículas finas, pelo que não é recomendado o uso de herbáceas e de alguns tipos de resíduos agrícolas em fogões ou caldeiras domésticas a biomassa para aquecimento [71, 80, 85, 87, 113, 119, 126, 131, 133, 134, 137, 138]. Contudo, as cinzas podem apresentarem propriedades *self-cleaning* (ver sub-capítulo 3.2.4), ou seja, promovem o sequestro e imobilização através da sua composição em inqueimados, metais e fases minerais que diminuem a volatilização/libertação de Cl, S, Hg, Br, entre outros, para o ambiente e sistemas de combustão, os quais estão associados à síntese de dioxinas, furanos, HAP e outros micropoluentes orgânicos inqueimados, bem como de emissões altamente poluentes e tóxicas [76, 113, 119, 126, 131, 132, 133].

Outros constituintes das cinzas são responsáveis pelo tratamento do gás de exaustão, tal como os fosfatos de Ca e Mg, cal (CaO) e portlandite que permitem aumentar o ponto de fusão das cinzas e evitar a formação de *slagging* [119, 126, 131, 133]. Estes últimos compostos minerais são mais porosos que a calcite (carbonato de cálcio), acabando por desempenhar um papel importante na adsorção de sais alcalinos e de outros elementos nocivos (Cl, S, etc) durante a combustão, funcionando assim, como um aditivo [126].

As concentrações médias dos elementos minoritários, Zn, Cr, Cu Pb, Ni, Mo, Cd e Hg, nas cinzas de fundo e volantes recolhidas ao longo de um ano nas cinco termoeléctricas, encontram-se representadas nas Figuras 6.15 e 6.16 respectivamente. À semelhança da análise efectuada anteriormente para os maioritários, optou-se por representar os valores médios anuais para cada um dos metais e central. Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 50 mg/kg bs para Zn, Cr, Cu e Pb e a 2 mg/kg bs para Ni, Mo, Cd, Hg das cinzas de fundo e volantes das cinco centrais. Os CVP variaram amplamente entre 10 a 70% para todos os metais mencionados anteriormente, atendendo à sua concentração minoritária nas cinzas. Os resultados dos testes estatísticos encontram-se documentados nos Anexos C.3-6.15 e C.3-6.16 para a comparação dos teores médios dos vários metais pesados nas cinzas de fundo e

volantes, respectivamente. As concentrações de Hg foram determinadas pelo LNEG por amalgamação e leitura em espectroscopia de absorção atómica de chama [229, 230].

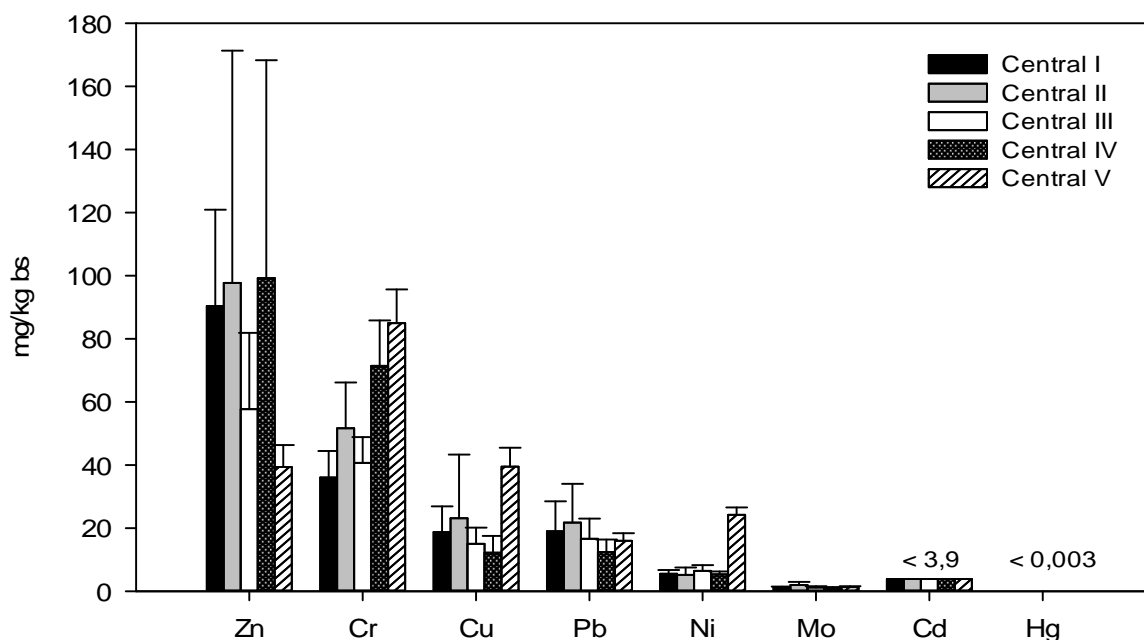


Figura 6.15 – Composição elementar minoritária, média anual, das cinzas de fundo com $d < 2\text{ mm}$ das centrais termoelétricas I, II, III e IV, e com $d < 4,75\text{ mm}$ da central V.

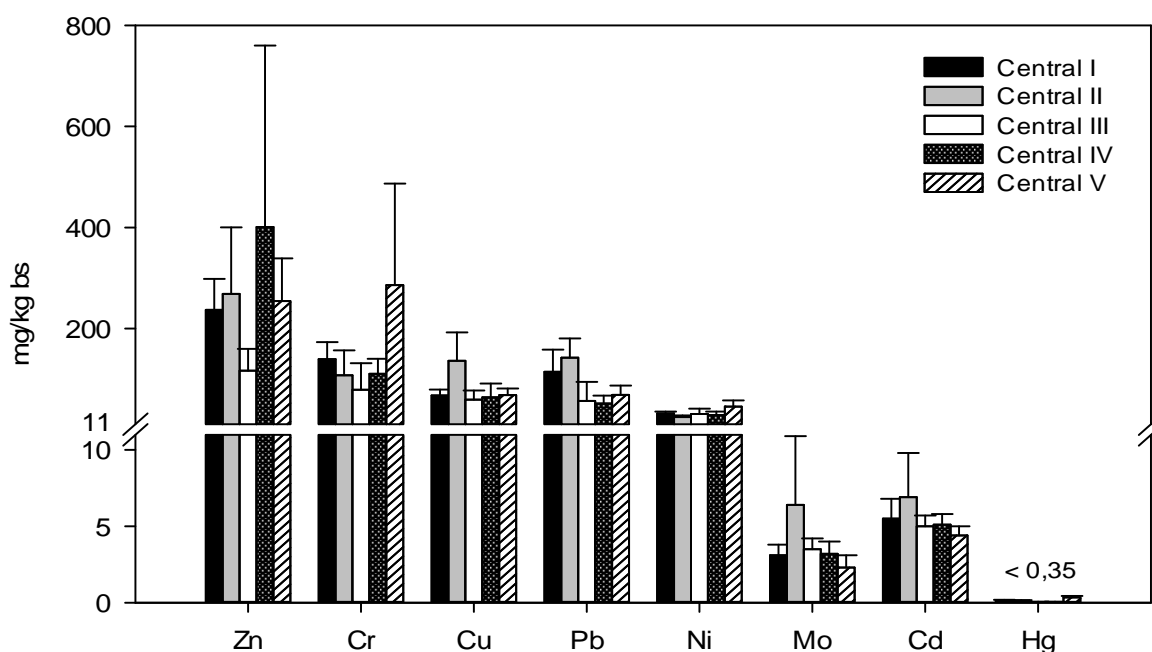


Figura 6.16 – Composição elementar minoritária, média anual, das cinzas volantes com $d < 2\text{ mm}$ das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

A concentração mássica minoritária de metais pesados nas cinzas de fundo e volantes é distinta entre todos os elementos analisados, de acordo com os resultados do teste "ANOVA". Em termos de abundância, as cinzas de fundo e volantes apresentaram a mesma tendência evolutiva dos metais pesados, na ordem decrescente, em $Zn > Cr \gg Cu > Pb > Ni > Cd > Mo \gg Hg$. À semelhança da composição maioritária, as cinzas volantes são enriquecidas em todos os metais pesados, principalmente em Zn, Cr, Cu e Pb, e em menor extensão em Ni, Mo, Cd e Hg, comparativamente às cinzas de fundo. Deste modo, a reciclagem das cinzas volantes no solo pode acarretar impactos negativos sobre o biota do solo e a bioacumulação de metais pesados nas plantas, o que incrementa o risco de toxicidade e de mortandade dos tecidos vegetais.

A composição minoritária das cinzas, para os elementos considerados nas Figuras 6.15 e 6.16, é dominada quantitativamente em mais de metade pelos metais Zn, Cr, Cu, Pb e Ni, enquanto para os restantes elementos Mo, Cd, Hg a concentração não ultrapassa os 7 mg/kg bs por metal.

O Zn é o metal pesado que quantitativamente apresenta concentrações bastante expressivas em ambos os tipos de cinzas para todas as centrais, comparativamente aos restantes minoritários. Ao nível das cinzas de fundo, as centrais I, II e IV exibem teores médios de Zn em 96 mg/kg bs, diminuindo significativamente para menos de metade nas centrais III e V. Nas cinzas volantes, a concentração média de Zn é semelhante para todas as centrais, em 219 mg/kg bs, com a exceção da central IV com cerca do dobro deste metal relativamente às restantes centrais, em resultado da combustão de biomassa composta por resíduos agrícolas nesta central. Em termos gerais, as cinzas volantes concentram em cerca de 2 a 3 vezes mais de Zn do que as de fundo, excluindo as centrais IV e V em que as cinzas exibiram uma relação entre si em quádrupla a quántupla.

O Cr acumula-se significativamente nas cinzas volantes de todas as centrais, em cerca do triplo da concentração média obtida para as de fundo. As cinzas volantes apresentaram teor médio de 109 mg Cr/kg bs em praticamente todas as centrais, com a exceção para as volantes provenientes da fornalha de grelha que registaram o triplo daquele valor. Por outro lado, as cinzas de fundo das centrais I, II e III exibiram um teor médio semelhante de 43 mg Cr/kg bs, sendo que para as duas restantes centrais o teor médio foi cerca do dobro em relação às de fundo das outras três centrais.

O terceiro metal pesado com maior peso quantitativo nas cinzas é o Cu, estando presente em média 4 vezes mais nas cinzas volantes do que nas de fundo. A fornalha de grelha V apresentou teor médio de Cu 2 vezes superior nas escórias relativamente às cinzas de fundo das restantes centrais, que obtiveram um valor médio de 17 mg/kg bs. Embora nas centrais que queimam biomassa interna (III e IV) e externa (I e V) a concentração média seja de 65 mg/kg bs, a central II destaca-se com o dobro da concentração média registada para o

conjunto das volantes das outras quatro centrais. De acordo com o sub-capítulo 5.3, a biomassa externa da central II era a que possuía maior teor de finos e inertes da biomassa.

Segue-se o Pb que esteve presente com a mesma concentração média nas cinzas de fundo de todas as centrais, sendo o valor de 17 mg/kg bs. Relativamente às volantes, o teor de Pb foi distinto em duas categorias de centrais, registando 59 mg/kg bs nas centrais que queimam biomassa interna e a fornalha de grelha e o dobro desta concentração para as volantes das centrais que queimam biomassa externa (maior quantidade de inertes da biomassa) em leito fluidizado. Tal como observado nos metais analisados anteriormente, o Pb acumula-se preferencialmente e grandemente nas cinzas volantes das primeiras e segundas centrais, respectivamente em 4 e 8 vezes mais do que nas cinzas de fundo.

De acordo com os resultados da análise estatística, o teor médio de Ni foi semelhante entre as centrais I, II, III e IV para cada tipo de cinza, destacando-se a central V com concentrações médias superiores para ambos os tipos de cinza relativamente ao conjunto das restantes centrais de LFB. As cinzas volantes das referidas quatro termoeléctricas mostraram um teor médio de Ni em 29 mg/kg bs, decrescendo para metade nas cinzas de fundo das respectivas centrais, ou seja, uma concentração 5 vezes superior nas volantes relativamente às de fundo. A central de grelha possui volantes com concentração média de 46 mg/kg bs, que corresponde ao dobro da observada para as respectivas escórias.

As concentrações médias de Cd e Hg nas cinzas de fundo das cinco termoeléctricas foram abaixo do limite inferior de detecção, em 3,9 e 0,003 mg/kg bs respectivamente, o que reduz o risco da valorização material destas cinzas. As concentrações médias para ambos os metais aumentaram ligeiramente, para 5 mg Cd/kg bs e abaixo de 0,35 mg/kg bs de Hg, nas volantes das cinco termoeléctricas. Conclui-se que as volantes das três centrais que queimam biomassa externa concentram em maior quantidade o Hg, do que as centrais que operam a biomassa interna. Estes valores encontram-se dentro da gama observada em outros trabalhos, quer para as cinzas volantes [78, 85, 118, 125, 135, 136] ou de fundo [78, 85, 125, 129, 135] de LFB ou grelha.

O Mo é o elemento com menor expressividade no grupo de metais pesados analisados nas Figuras 6.15 e 6.16. De modo geral, a sua concentração média aumentou para o dobro nas cinzas volantes por comparação com as respectivas cinzas de fundo, tendo-se constatado que a central II foi a única que registou uma mesma relação entre cinzas de 5 vezes mais. Assim, o teor médio de Mo nas cinzas de fundo não variou significativamente, tendo sido de 1,4 mg/kg bs para o conjunto das cinco unidades termoeléctricas.

Outros metais como o Co, Br e As foram determinados, verificando-se que as concentrações de Co nas cinzas de fundo e volantes não são significativas para todas as centrais, estando em torno do valor limite de detecção de 4,5 mg/kg bs. O Br apresentou a mesma concentração que o Co para as cinzas de fundo das cinco centrais, aumentando em

média para 67 mg/kg bs nas volantes das termoeléctricas. De modo geral, a concentração média de As foi inferior ao limite de detecção, de 4,1 mg/kg bs, para as cinzas de fundo das centrais I, II, III e IV, enquanto nas respectivas volantes aumentou em média para 14 mg/kg bs. As cinzas da central V mostraram teores médios de As em mais do dobro em relação às cinzas das outras quatro centrais, registando 12 e 39 mg/kg bs respectivamente para as escórias e volantes. Em outros estudos [125, 135, 136], elementos como Cd, Hg, Co e As nas cinzas de fundo encontram-se abaixo do limite de detecção em espectrofotómetros de chama.

Com temperaturas de combustão elevadas (> 750 °C), os metais pesados como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn aumentam frequentemente a sua mobilização no interior das câmaras de combustão, a partir de fases minerais estáveis das cinzas [113, 125, 131-133, 135, 136]. Por esta razão, os metais pesados, Cl e S possuem elevadas percentagens de volatilização comparativamente ao Si, Fe, Al, metais alcalinos e alcalino-terrosos [78, 85, 113, 118, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144]. Por outro lado, as cinzas de fundo são pobres em compostos não voláteis e inqueimados (menor teor em HAP, dioxinas, furanos, metais pesados, etc), contendo essencialmente partículas fundidas, sintetizadas e/ou aglomeradas, ricas em Ca, Si, Mg, Al, Fe e P nas formas cristalinas de silicatos, quartzo, feldspatos, carbonatos, óxidos e outros, por oposição às cinzas volantes [78, 85, 118, 121-130, 134-144].

Os metais pesados das cinzas surgem especialmente por contaminação do ar, água, solo, uso de pesticidas, herbicidas, fertilizantes, materiais de calagem e aditivos nos solos e biomassa [78, 85, 113, 118, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144]. Contudo, alguns metais como As, Cd, Cr, Cu, Pb e Hg são principalmente provenientes da casca de eucalipto e da estilha de madeira de mobiliário, construção e demolição, onde as cinzas volantes acumulam preferencialmente estes metais pesados e a matéria inqueimada volatilizada [71, 76, 78, 80, 85, 118, 122, 123, 125-127, 130-133, 135, 136, 138-144].

Fontes atmosféricas são igualmente responsáveis pela deposição natural de Cd e Pb [71, 76, 78, 80, 132, 133, 139, 140, 144]. Embora os metais pesados estejam associados a cinzas provenientes da queima de lamas, bagaço de azeitona e de outros resíduos agrícolas [78, 85, 118, 139, 144], as volantes das centrais que queimam biomassa interna não apresentaram concentrações destes metais numa proporção superior relativamente às restantes centrais que queimam biomassa externa. Além do menor teor de inertes e finos da biomassa registados nas centrais III e IV, outros factores como o efeito de "diluição", das fracções de lamas e resíduos agrícolas comparativamente à fracção que engloba a casca e madeira de eucalipto, justificam a menor quantidade de metais pesados nestas centrais de biomassa interna, conforme foi explicado previamente nos sub-capítulos 5.2 e 5.3.

Se correlacionarmos o teor de matéria orgânica inqueimada (sub-capítulo 6.2) com os teores de metais pesados das cinzas verifica-se que, as cinzas que possuem maior teor de inqueimados são coincidentes com as que apresentam maior teor em metais pesados,

sobretudo em Zn, Cr, Cu, Pb, Mo, Cd e Hg, devido a fenómenos de desgaste das tecnologias e da contaminação com partículas de solo da biomassa [76, 80]. Assim, as cinzas volantes concentram a maior fracção de metais pesados, em resultado destes estarem associados a formas orgânicas inqueimadas, caracterizadas por maior porosidade e área superficial específica, e a fases minerais como carbonatos, cloretos, sulfatos, nitratos, óxidos e hidróxidos, fosfatos, materiais amorfos, vidro e outros [78, 113, 129, 132, 133, 143, 144].

A especiação dos metais maioritários e minoritários está fortemente dependente da volatilização provocada pela alta temperatura de combustão nas fornalhas de LFB e grelha, a qual é caracterizada por fenómenos de nucleação homogénea na formação de novas partículas de cinza volante, com a conseqüente condensação heterogénea e/ou agregação de partículas por arrefecimento do gás de exaustão ou adsorção à superfície das partículas finas de volantes ($d < 1 \mu\text{m}$) de maior área superficial específica [113, 117, 119, 120, 131-133]. Além disso, as cinzas volantes contêm concentrações significativas de Zn, Cr, Cu, Pb e Ni que são volatilizados na combustão em formas estáveis de óxidos, sulfatos ou cloretos. Por conseguinte, as cinzas volantes concentram preferencialmente estes metais nas partículas de cinza volante mais finas, por possuírem maior área superficial de contacto [71, 80, 87, 125, 131-133, 135, 136]. Por este motivo, as cinzas volantes das cinco termoelétricas concentraram preferencialmente os metais pesados, aumentando o risco de contaminação do solo por deposição em aterro ou reciclagem no solo [78, 85, 118, 122, 123, 125, 130-133, 135, 136, 138-144]. Por outro lado, as cinzas de fundo apresentam tipicamente baixas concentrações em todos os metais pesados estudados, revelando um menor impacto sobre o ambiente e o solo, quer seja de centrais de grelha ou de leito fluidizado [78, 85, 118, 122, 123, 125, 128-130, 135, 138, 139, 141, 142, 144].

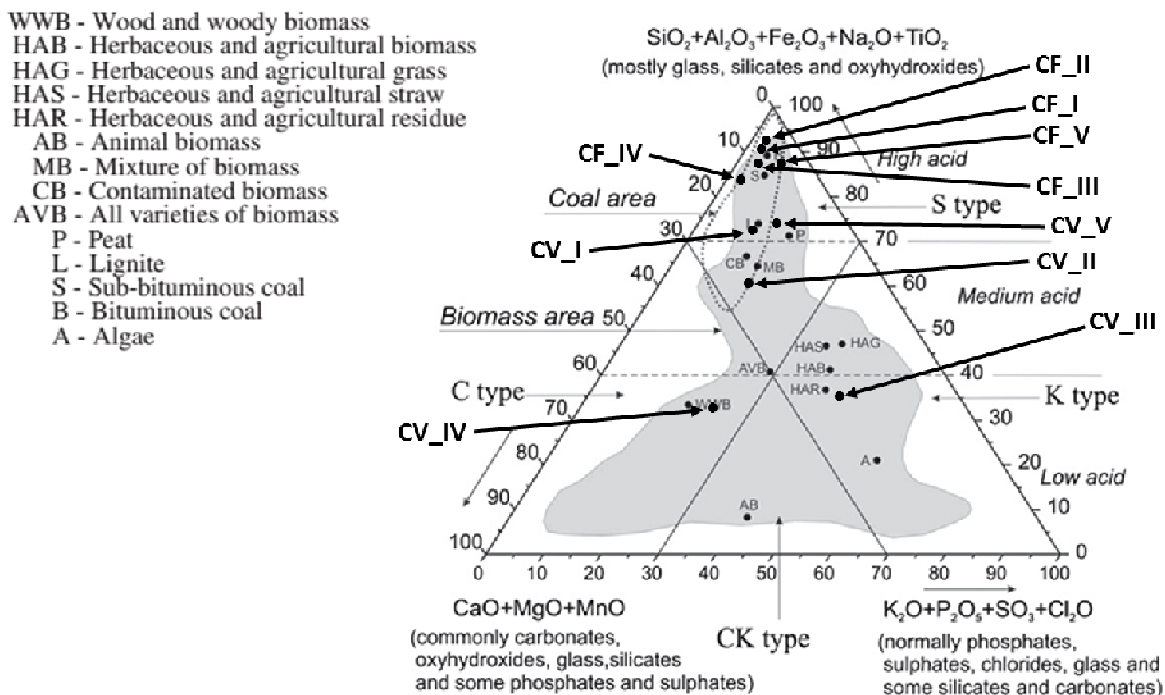
Em sùmula, as cinzas de fundo e volantes das cinco termoelétricas portuguesas mostraram que são significativamente enriquecidas em metais de matriz maioritária e minoritária em relação à composição química das biomassas (sub-capítulo 5.2), que tipicamente são queimadas nas respectivas centrais. Este aspecto justifica-se principalmente pela contaminação das biomassas com inertes do solo (sub-capítulo 5.3), que acabam por alterar significativamente as características físico-químicas das cinzas produzidas, o qual permite compreender as diferenças observadas entre a composição das cinzas de combustão de biomassa produzidas em Portugal com as de outros países europeus (mais empobrecidas em Si) [8, 85, 86, 113, 117-119, 121-144].

Os problemas mais comuns identificados nos LFB e grelhas são os depósitos/incrustações (*slagging* e *fouling*) e as corrosões, que reduzem o tempo de vida útil das tecnologias, alteram negativamente a hidrodinâmica do leito e a eficiência de combustão. A corrosão, das fornalhas e de outras superfícies expostas ao calor radiante, corresponde ao estado já avançado de deterioração das superfícies pela fusão e incrustação das cinzas e os

gases de exaustão. Os inertes da biomassa causam principalmente problemas nas superfícies dos LFB, com fenómenos de abrasão-erosão a serem identificados igualmente. Deste modo, as cinzas são responsáveis pela redução da vida útil dos sistemas de combustão e das tecnologias de despoeiramento, da performance de combustão e do aumento das emissões de partículas finas que afectam o ambiente e a saúde pública [8, 71, 80, 85, 87, 113, 117-119, 126, 131, 134, 137, 138].

A composição elementar das cinzas de fundo e volantes permite avaliar o potencial que estas podem desempenhar na valorização por reciclagem no solo, como material fertilizante e de calagem. No sub-capítulo 7.1 é abordado este aspecto, no que concerne à verificação do cumprimento dos requisitos legais quanto à concentração máxima permitida para determinados metais pesados nas cinzas para a sua aplicação no solo. No sub-capítulo 7.3 é avaliado o efeito da composição e tratamento das cinzas nas características do solo e na biodisponibilidade de nutrientes para as plantas.

O diagrama de Vassilev [76, 77, 113, 120, 131-133] é uma ferramenta comumente utilizada na caracterização e previsão da mineralogia, origem e comportamento de cinzas, provenientes da combustão de diferentes tipos de combustíveis (biomassas – WWB, HAB, HAG, HAS, HAR, MB, CB, AVB, carvões – P, L, S, B, algas – A e biomassa animal – AB), tais como a biomassa (área cinzenta – “biomass area”) e o carvão (“coal area”). Salvaguarda-se que este diagrama reporta-se a cinzas de biomassa ou de carvão produzidas por combustão completa em muflas a 550 °C. As cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) das cinco centrais termoeléctricas nacionais foram representadas no referido diagrama (Fig. 6.17), a partir da composição elementar maioritária obtida por FRX (Figuras 6.13 e 6.14).



Fonte: Adaptado de Vassilev, S. *et al.* [76, 77, 113, 120, 131-133]

Figura 6.17 – Classificação das cinzas de fundo e volantes das termoelétricas portuguesas, com base na sua composição química e de acordo com o diagrama de Vassilev.

O diagrama de Vassilev (Fig. 6.17) distingue três grupos característicos de metais maioritários, o qual permite identificar as fases minerais associadas e a sua origem nas cinzas de fundo e volantes, nomeadamente em:

i. SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + Na₂O + TiO₂

Este grupo representa as ligações de Si-Al-Fe-Na-Ti em fases minerais como silicatos, aluminossilicatos, óxidos, hidróxidos, vidro e outros materiais amorfos. Tipicamente estes minerais das cinzas possuem origem exógena (solo e outros detritos) e biogénica [76, 77, 113, 120, 131-133]. As cinzas de fundo das cinco termoelétricas portuguesas inserem-se expressivamente neste grupo, numa gama entre 83 a 91% bs, tal como os carvões e biomassas contaminadas (CB) e misturas (MB). Nas cinzas volantes este grupo de metais é o menos expressivo (33 a 73% bs), o que permite aferir que as cinzas de fundo posicionam-se numa área que abrange materiais menos alcalinos associados a fases cristalinas mais estáveis e menos solúveis.

ii. CaO + MgO + MnO

Este grupo representa as ligações de Ca-Mg-Mn em fases minerais como carbonatos, óxidos e hidróxidos, silicatos e alguns fosfatos e sulfatos, vidro e outros materiais amorfos com origem principalmente biogénica, podendo ser contaminada extrinsecamente por inertes da biomassa e outros materiais durante as operações de recolha, transporte e armazenamento das cinzas [76, 77, 113, 120, 131-133]. As cinzas de fundo apresentam este grupo de metais como o segundo em termos de abundância, numa gama entre 5 a 13% bs, enquanto as volantes possuem mais do dobro com teores entre 13 a 24% bs, excepto para a volante da central IV que apresentou 45% bs em resultado da maior concentração em Ca, tal como já foi discutido anteriormente.

iii. K₂O + P₂O₅ + SO₃ + Cl₂O

Este grupo representa as ligações de K-S-Cl-P em fases minerais como fosfatos, sulfatos, cloretos, nitratos, vidro e alguns silicatos e carbonatos com origem principalmente biogénica, podendo ser contaminada extrinsecamente com fertilizantes do solo e inertes da biomassa. Várias fases neste grupo provêm da contribuição dos outros dois grupos anteriores, i e ii [76, 77, 113, 120, 131-133]. As cinzas de fundo apresentam concentrações bastante baixas para este grupo de metais, numa gama de 3 a 5% bs, enquanto as volantes possuem teores entre 10 a 22% bs, excepto para a volante da central III que apresentou 44% bs em resultado da maior concentração em Cl, tal como já foi discutido anteriormente. Assim, as cinzas volantes posicionam-se numa área que abrange materiais mais alcalinos associados a fases cristalinas menos estáveis e mais solúveis, em resultado da presença de bases fortes de K, Ca e Mg.

A composição das cinzas de fundo das termoeléctricas portuguesas inserem-se na área dos carvões, com características próximas ao carvão mineral (hulha) sub-betuminoso (S) e betuminoso (B), conforme se pode constatar através da Figura 6.17. Embora estas cinzas possuam uma matriz, na sua totalidade, inorgânica comparativamente aos carvões, os teores em Si, Al, Fe, Na e Ti compõem em mais de 80% bs a sua composição, assemelhando-se à composição química maioritária dos carvões. Contudo, as cinzas de fundo não possuem carácter ácido, em virtude dos catiões básicos (Ca, Mg e K) estarem associados a formas extremamente solúveis (carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfatos e cloretos) por oposição aos catiões ácidos que se encontram em formas cristalinas estáveis e insolúveis na forma de silicatos e matéria amorfa.

As cinzas volantes apresentam propriedades distintas entre si, distinguindo-se em interna (III e IV) e externa (I, II e V). Como se pode observar na Figura 6.17, as volantes externas de LFB e grelha encontram-se na região inferior da área dos carvões e na área superior das cinzas de biomassa, apresentando características semelhantes ao carvão vegetal

lenhite (L), turfa (P) e biomassas contaminadas com madeira de mobiliário, lamas, ligas metálicas e fibras de vidro e outros (CB), e mistura de diferentes tipos e espécies de biomassas (MB). As cinzas volantes externas provêm da combustão de biomassa, que engloba várias espécies (sobretudo pinheiro-bravo e eucalipto) e fracções (casca, herbáceas, matos, estilha, cepos, etc), contaminada com inertes do solo durante as operações de recolha, transporte, armazenamento e processamento (Capítulo 5). Ao nível das volantes internas, a central IV apresenta características semelhantes à biomassa lenhosa (WWB), enquanto a central III aproxima-se da biomassa composta por herbáceas e resíduos agrícolas (HAR). De facto, ambas as volantes provêm da combustão das referidas biomassas, apesar da volante da central IV ser proveniente da queima de biomassas do tipo HAR, HAB, WWB e MB, enquanto na central III ocorre a combustão de biomassa do tipo WWB, MB e CB (lamas celulósicas).

De acordo com o diagrama de Vassilev, as volantes internas caracterizam-se por maior pH em resultado do maior conteúdo em catiões básicos e fases minerais mais instáveis e solúveis. Por outro lado, as volantes externas apresentam carácter mais ácido comparativamente às internas, devido ao maior teor em catiões ácidos e Si. Na verdade, as cinzas de fundo ou volantes das cinco centrais apresentam propriedades extremamente alcalinas, cuja variação se materializa numa menor alcalinidade para as cinzas de fundo, seguindo-se as volantes externas e, por fim, as volantes internas com maior poder neutralizante ácido (sub-capítulo 6.6), estando esta relação crescente associada à composição química maioritária, mas também às respectivas fases cristalinas associadas (sub-capítulo 6.4).

A principal conclusão que se retira da análise do diagrama de Vassilev é de que as cinzas de fundo e volantes produzidas nas termoeléctricas portuguesas, em fornalhas de LFB ou grelha, possuem propriedades significativamente diferentes das cinzas produzidas pela queima de biomassa a 550 °C. Desta forma, as características das cinzas de biomassa não são influenciadas, ou em menor magnitude, em termos do teor de inertes do solo misturados e/ou fixos na biomassa, da areia do leito descarregada em LFB, das condições operatórias, tecnologias de despoeiramento, entre outros factores já enumerados no início deste sub-capítulo, quando comparadas com as cinzas produzidas na combustão de biomassa a temperaturas superiores, entre 750 a 900 °C, à escala industrial.

A partir desta análise segue-se o sub-capítulo 6.4 sobre a mineralogia das cinzas, com base na análise de difractogramas de DRX, o qual permite uma discussão mais afinada sobre esta temática.

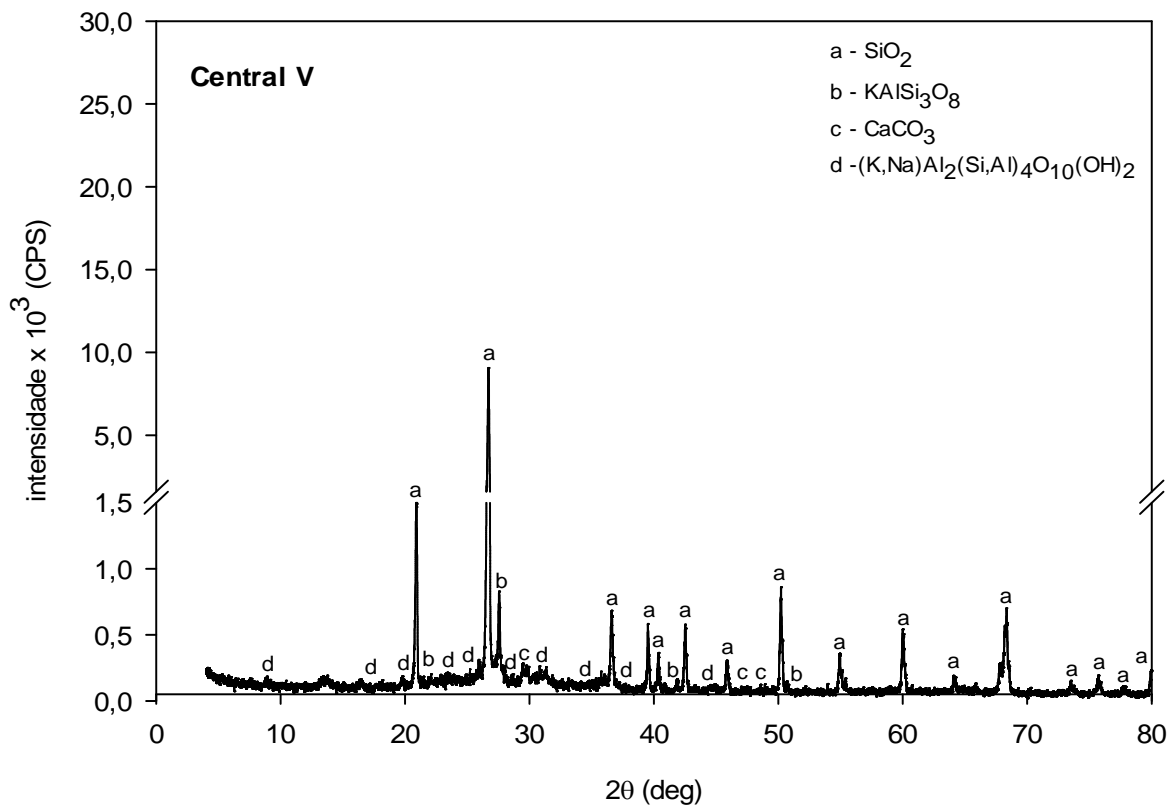
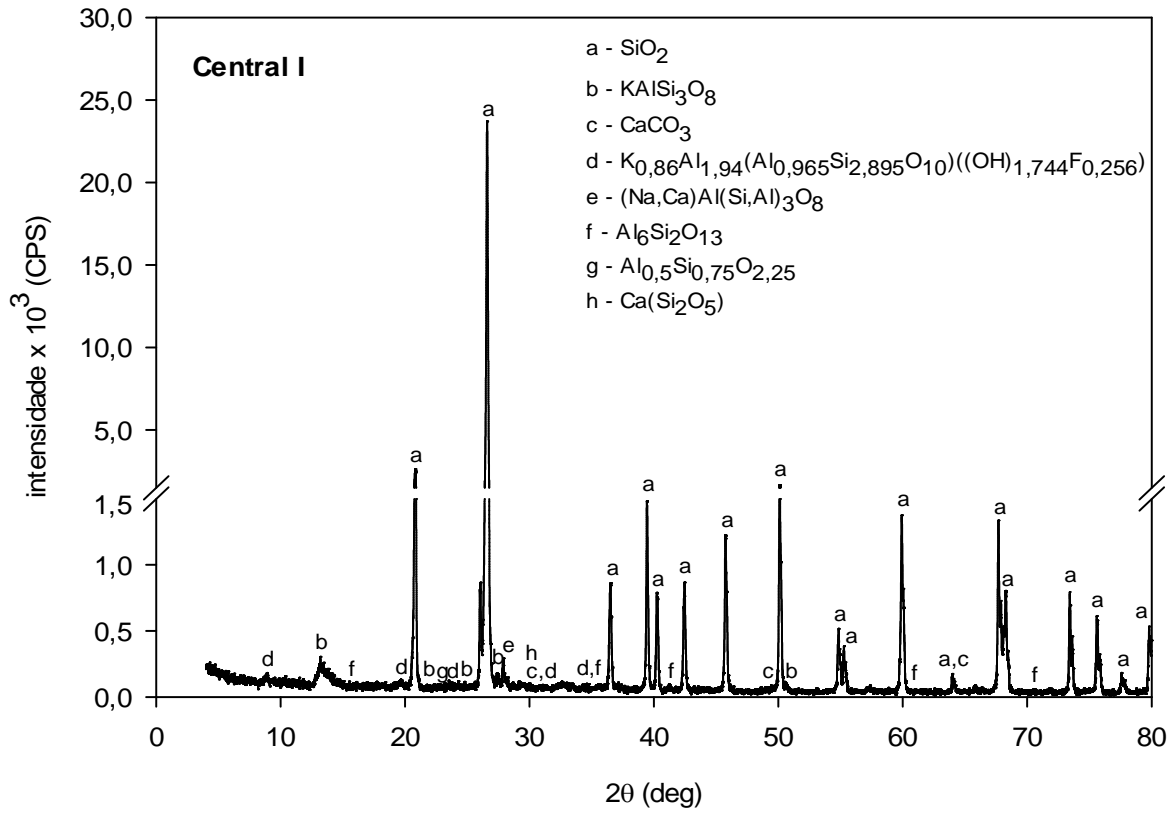
6.4 Mineralogia das cinzas

O estudo da mineralogia das cinzas baseou-se em difractogramas de difracção de raios X (DRX), bem como dos resultados da análise semi-quantitativa obtidos pelo mesmo método de análise. Os difractogramas obtidos para as amostras de cinzas eram semelhantes entre as centrais para cada tipo de cinza, com a excepção para as cinzas da central de grelha V. Assim sendo, considerou-se apresentar neste sub-capítulo os resultados obtidos para uma amostra de cinza de fundo e volante em que os difractogramas e a respectivos dados semi-quantitativos fossem os mais completos e representativos em relação às fases cristalinas identificadas para cada tipo de cinza, não se registando variações significativas entre as centrais de leito fluidizado (I, II, III e IV) para o mesmo tipo de cinza. Os resultados obtidos para as escórias e volantes da central V foram igualmente incluídos nas representações gráficas.

Algumas fases minerais foram identificadas manualmente através da sobreposição dos picos de intensidade dos difractogramas das amostras com os picos que são característicos dos padrões desses minerais numa determinada gama, pelo que os difractogramas foram completados com esta informação. A técnica de DRX aplicada às amostras analisadas neste sub-capítulo apenas identifica fases minerais cristalinas. Materiais vítreos e outras fases amorfas não são identificadas, sendo um aspecto limitativo inerente à própria técnica de análise de DRX. As fases amorfas possuem origem secundária, resultante da fusão das cinzas e do seu rápido arrefecimento, sendo compostas principalmente por Si, K, Ca e Na e em menor quantidade por Mg, S, P, Fe, Mn e Al. Estes materiais constituem as argilas, micas e minerais de Si e alguns hidróxidos, sulfatos e fosfatos que não sofreram fusão e que perderam a sua água de cristalização a partir dos 300 °C [76, 120, 131].

Na Figura 6.18 encontram-se representados graficamente os difractogramas com as respectivas fases cristalinas identificadas nas cinzas de fundo, estando igualmente representada a proporção desses minerais na composição semi-quantitativa das cinzas na Figura 6.20. Os resultados exibidos referem-se às centrais I e V, bem como às areias do leito utilizadas nas quatro termoeléctricas de leito fluidizado. O mesmo procedimento foi aplicado para as cinzas volantes, onde é possível observar os difractogramas das centrais I e V na Figura 6.19.

Como foi referido anteriormente, os resultados da central I são idênticos aos observados para as outras três centrais com fornalha de leito fluidizado borbulhante (LFB). Apenas os resultados obtidos para a central V é que foram ligeiramente diferentes comparativamente ao das restantes centrais. Assim, os resultados obtidos categorizaram-se expressivamente em termos de tecnologia de fornalha do que por tipo de biomassa.



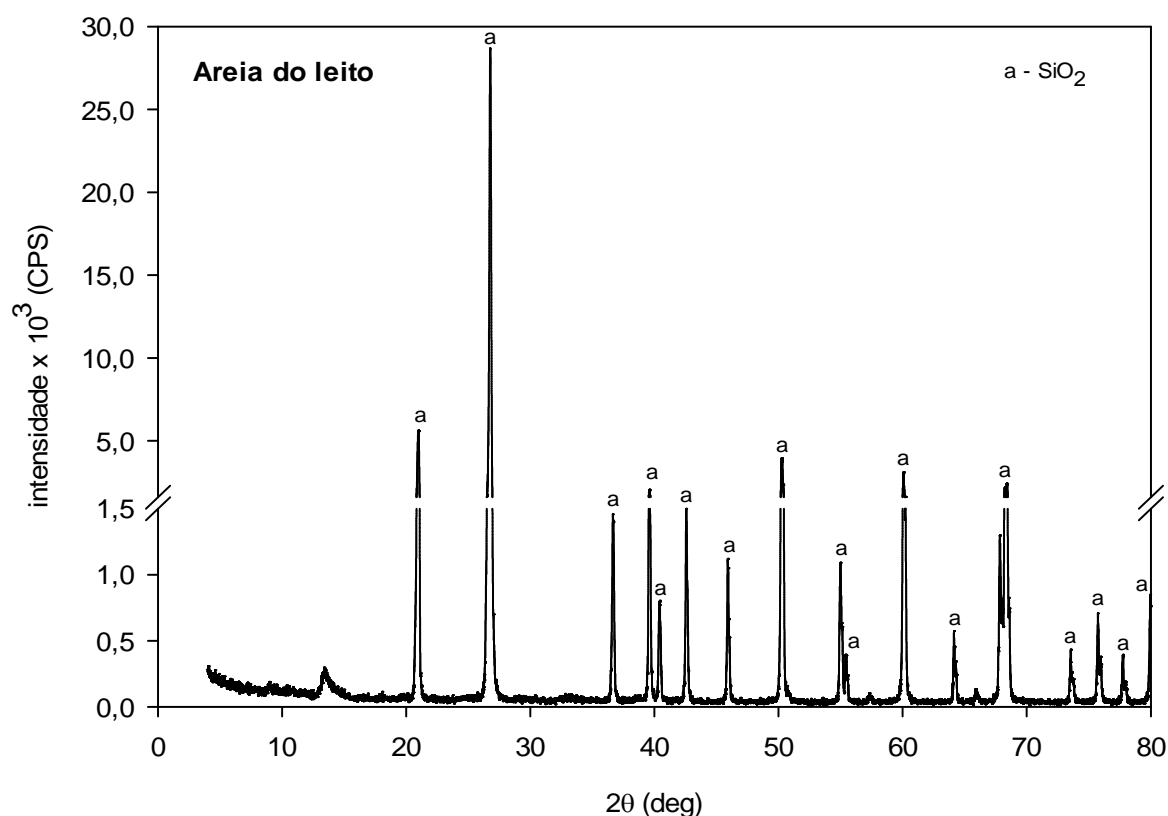


Figura 6.18 – Composição mineralógica das cinzas de fundo, com $d < 2$ mm das centrais termoeléctricas de leito fluidizado (I) e areia do leito e com $d < 4,75$ mm da central de grelha (V).

A análise dos difractogramas das centrais de leito fluidizado e de grelha permite constatar que o quartzo (SiO_2) é o mineral maioritário e dominante na composição mineralógica das cinzas de fundo. A areia do leito utilizada nas centrais I, II, III e IV é composta apenas por quartzo, onde os picos com maior intensidade nos difractogramas da central I para o quartzo são coincidentes com os que foram identificados na areia do leito. Na central V obtiveram-se os mesmos picos mas com menor intensidade relativamente à cinza de fundo dos leitos fluidizados e da própria areia do leito, embora continue a ser maioritário e dominante na composição das escórias de grelha. Estes resultados reflectem a composição química das cinzas de fundo (sub-capítulo 6.3), em que o Si foi o elemento predominante com cerca de 38% bs da composição das cinzas de fundo dos LFB por oposição aos 30% bs nas escórias de grelha.

Outros estudos nesta área [122, 125, 126, 134, 135, 137, 138] haviam concluído igualmente que as cinzas de fundo de LFB eram compostas essencialmente por quartzo, albite – $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$, moscovite – $\text{K}_{0,86}\text{Al}_{1,94}(\text{Al}_{0,965}\text{Si}_{2,895}\text{O}_{10})((\text{OH})_{1,744}\text{F}_{0,256})$, calcite – CaCO_3 e microclina – KAISi_3O_8 . Relativamente às escórias de grelha verificou-se também a mesma composição mineral [129, 138, 142].

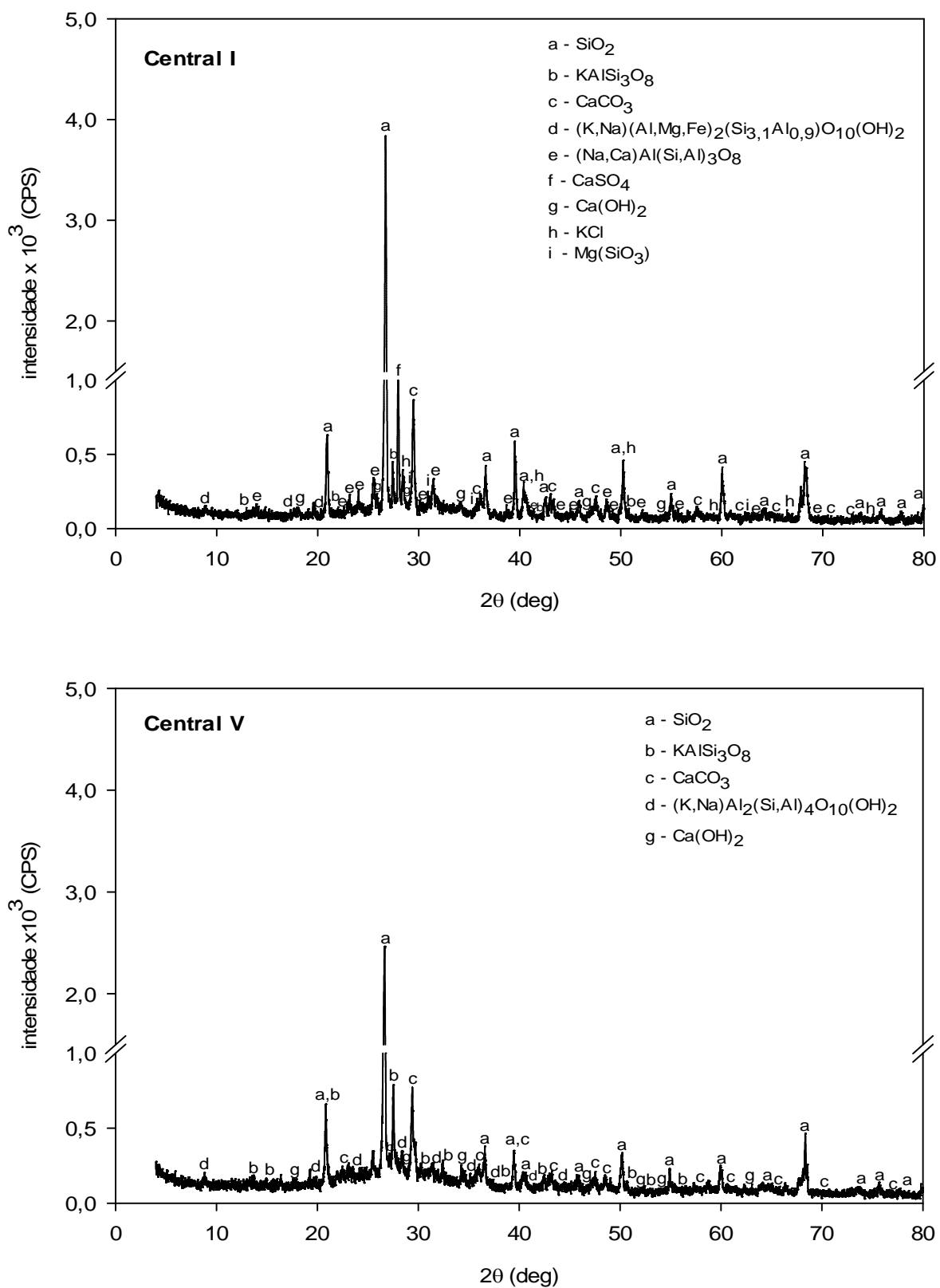


Figura 6.19 – Composição mineralógica das cinzas volantes, com $d < 2 \text{ mm}$, das centrais termoelectricas de leito fluidizado (I) e de grelha (V).

A análise dos difractogramas das centrais de leito fluidizado e de grelha permite concluir que os minerais identificados nas cinzas de fundo (Fig. 6.18) são coincidentes com os das cinzas volantes, designadamente em quartzo, microclina, calcite e micas (moscovite, paragonite e glauconite), tal como se pode constatar na Tabela 6.2. Tanto nas cinzas volantes como nas de fundo, o quartzo é o componente maioritário e dominante, embora as volantes apresentem intensidade 6 vezes menor do que as de fundo para esta mesma fase cristalina. Esta observação corrobora a composição maioritária das cinzas (sub-capítulo 6.3), em que o teor de Si na composição das cinzas de fundo é cerca do dobro comparativamente às respectivas volantes para as cinco unidades termoelétricas. Em detrimento desta diferença de composição, as cinzas de fundo apresentam maior quantidade de material silicatado, ao contrário das cinzas volantes que possuem maior quantidade de carbonatos, hidróxidos, gesso, silvite, entre outros, em resultado da menor concentração em Si e maior teor em metais alcalinos (Ca, K, Mg e Na), Cl e S.

Outros trabalhos identificaram, também, por DRX que as cinzas volantes eram compostas essencialmente por fases cristalinas como quartzo, albite, microclina, calcite, anidrite, cal, aluminossilicatos de Ca, silicatos de Fe e alcalinos, silvite e óxidos de Mg (periclase), Fe (hematite) e Al nas cinzas volantes de LFB [121, 122, 125, 126, 130, 134, 135, 138, 142] e grelha [121, 127, 138, 142].

Tabela 6.2 – Fases cristalinas identificadas nos difractogramas das cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) das centrais termoelétricas de leito fluidizado e de grelha.

Fase cristalina	Fórmula química	LFB		Grelha	
		CF	CV	CF	CV
Quartzo	SiO ₂	X	X	X	X
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	X	X	X	X
Calcite	CaCO ₃	X	X	X	X
Moscovite	K _{0,86} Al _{1,94} (Al _{0,965} Si _{2,895} O ₁₀)((OH) _{1,744} F _{0,256})	X			
Paragonite	(K,Na)Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂			X	X
Glauconite	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂		X		
Albite	(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈	X	X		
Mulite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	X			
Silicato de alumínio	Al _{0,5} Si _{0,75} O _{2,25}	X			
Silicato de cálcio	Ca(Si ₂ O ₅)	X			
Anidrite	CaSO ₄		X		
Portlandite	Ca(OH) ₂		X		X
Silvite	KCl		X		
Enstatite	Mg(SiO ₃)		X		

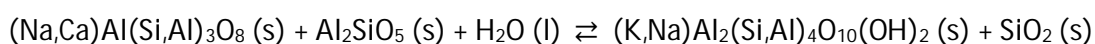
A mineralogia das cinzas é caracterizada por uma matriz composta por fases sólidas cristalinas (fosfatos, carbonatos, silicatos, cloretos, sulfatos, óxidos, hidróxidos, nitratos, etc), semi-cristalinas (alguns silicatos, fosfatos, hidróxidos, etc) e amorfas (silicatos, vidro, etc) [76, 77, 113, 120, 131, 133]. As origens destas fases nas cinzas classificam-se como primárias (biogénica – antes, durante e depois (morte) do crescimento das plantas), secundária (durante a combustão da biomassa nas fornalhas) e terciária (resultante do transporte, armazenamento e eliminação da cinzas) [76, 77, 120, 131, 132]. As cinzas de fundo e volantes analisadas nas cinco termoeléctricas assumem as três origens descritas anteriormente.

O quartzo, SiO_2 , é o mineral de sílica que compõe o leito original dos LFB, além dos inertes da biomassa (solo), dando origem a percentagens maioritárias nas cinzas de fundo. A sua composição é aproximadamente de 100% de dióxido de silício, tal como a areia do leito (análise de FRX: 99% bs SiO_2 + 1% bs de impurezas – 0,7% bs de Al_2O_3 + 0,2% bs de K_2O). Este mineral é um dos mais estáveis, resistente e insolúvel mesmo em meios ácidos, ocorrendo em todo o tipo de solos. Apesar destas propriedades, a estabilidade do quartzo pode ser alterada para temperaturas superiores a 900 °C e a pressão crescente [104, 131]. Durante a combustão da biomassa nas fornalhas de LFB e grelha, o silício constituinte das plantas, inertes do solo misturados com a biomassa e da areia do leito (no caso dos LFB) pode fundir-se com outros materiais e dar origem a outros compostos, devido ao contacto da sílica com outros minerais que baixam o seu ponto de fusão (sub-capítulo 6.3), dando origem a minerais fundentes e aos típicos problemas de aglomeração do leito, *slagging* e *fouling*. A descrição que se segue dos restantes minerais permite compreender a influência do quartzo na especiação de outras espécies cristalinas, no interior das câmaras de combustão (origem secundária) e da sua conseqüente volatilização nas cinzas volantes através dos gases de exaustão, bem como a sua fixação no material do leito que constituem as cinzas de fundo.

O grupo das micas está presente de forma expressiva em todas as cinzas (CF e CV), o qual engloba a moscovite – $\text{K}_{0,86}\text{Al}_{1,94}(\text{Al}_{0,965}\text{Si}_{2,895}\text{O}_{10})((\text{OH})_{1,744}\text{F}_{0,256})$, paragonite – $(\text{K},\text{Na})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e glauconite – $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Minerais pertencentes a este grupo possuem fórmula química geral $\text{X}_2\text{Y}_{4-6}\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$, distinguindo-se os vários minerais deste grupo pela presença de determinados iões metálicos nas posições X (K, Na ou Ca), Y (Al, Mg ou Fe) e Z (Si ou Al) [104]. As micas mais vulgares apresentam rácios Si/Al elevados, incluindo os três minerais referidos anteriormente. Se a associação mineralógica destes minerais for pobre em Al, então a origem principal é secundária, isto é, resultante dos processos de combustão a temperaturas superiores a 500 °C. A glauconite distingue-se das restantes micas pela seu enriquecimento em Fe e Mg, enquanto a moscovite não possui Fe e a paragonite é mais rica em Na e K [131]. Estes minerais de mica são precursores das argilas, sendo a sua paragénesse bastante diversificada e ocorrendo em todos tipos de ambiente geológico, sendo bastante frequente a presença de glauconite em solos

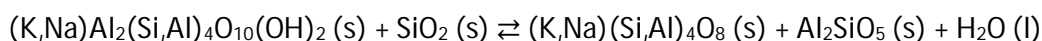
arenosos e ácidos. Conferem cor brilhante e castanho-claro às cinzas (sub-capítulo 6.1), retendo fortemente os catiões básicos e o Al, ou seja, hidróxidos insolúveis [104]. A ocorrência deste grupo de minerais nas cinzas de fundo e volantes demonstra, também, a contaminação destas com argilas misturadas e/ou fixas na biomassa que alimentou as fornalhas das centrais.

A albite, $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$, pertence à família dos feldspatos plagioclásios, sendo o mineral mais abundante, a seguir ao quartzo, em solos arenosos (menos abundante em argilas). Estes aluminossilicatos de Na e Ca possuem concentrações maioritárias de Na e Al, para além do Si [104]. Estes minerais de albite sódica podem ter origem secundária por cristalização, aquando da combustão a temperaturas superiores a 575 °C da biomassa e inertes [131], ricos em Cl e humidade, alterando-se para quartzo e paragonite a partir da associação com silicato de alumínio através da reacção [104]:



Estas reacções de cristalização da albite entre o silicato de alumínio e a sílica estão frequentemente associadas às emissões ácidas de HCl e de SO_3 , devido à reacção com o NaCl e sulfatos respectivamente [131].

O silicato de alumínio, $\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,75}\text{O}_{2,25}$, é um importante componente do caulino e de outros minerais de argila, estando associado à combinação fundente do quartzo com a moscovite a temperaturas superiores a 500 °C e a alta pressão, originando silicato de alumínio, Al_2SiO_5 , e o feldspato alcalino sanidina, $(\text{K,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$, através da reacção [104, 131]:



A mulite, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, é outro aluminossilicato estável e insolúvel com pontos de fusão extremamente elevados, superior a 1840 °C, comparativamente com os restantes aluminossilicatos e feldspatos, sendo característico formar-se a partir de argilas, daí ser comum em solos ácidos e em rochas ígneas básicas. Por vezes, o Fe^{3+} e o Ti podem substituir o Al, formando as mulites férricas [104]. É pouco provável que este mineral tenha origem secundária (no interior da fornalha), atendendo à sua estabilidade, a temperaturas típicas que ocorrem nos LFB e grelhas, e às suas propriedades porcelânicas, pelo que a sua paragénesse deve-se essencialmente ao solo introduzido nas fornalhas juntamente com a biomassa residual [131].

A microclina, KAlSi_3O_8 , pertence à mesma família que a albite, distingue-se desta última pela maior concentração em K, sendo por isso considerada, também, um feldspato alcalino. Este feldspato potássico forma-se pela dissociação com outros feldspatos fundidos com o quartzo a temperaturas superiores a 700 °C, possuindo propriedades menos densas em comparação com os que lhe deram origem [104, 131]. Por outro lado, a microclina e a albite

podem surgir nas cinzas como resultado da presença de partículas de solo misturadas com a biomassa durante a combustão, sendo ambos bastante comuns em solos ácidos e moderadamente alcalinos, como os solos arenosos ou de zonas costeiras sob influência marinha, sendo muito raro em solos ultrabásicos. Deste modo, cristais de albite, microclina, mulite e silicato de alumínio conferem aspecto vítrio às cinzas, alterando-se com o tempo para tons esbranquiçados esbatidos, acinzentados e rosados. A origem destes materiais insolúveis nas cinzas provém da contaminação da biomassa com solo ácido ou arenoso, dos produtos resultantes da conversão termoquímica da biomassa e dos inertes a temperaturas entre os 700 e 900 °C [104, 131].

A enstatite, $Mg(SiO_3)$, pertence à família dos silicatos em cadeia (inossilicatos) do subgrupo das ortopiroxenas, é característica dos minerais ferromagnesianos. A sua composição é dominada por Mg ou Fe-ferroso, proveniente de solos básicos ou ácidos respectivamente. Estes minerais são estáveis, insolúveis e podem conferir tonalidades às cinzas desde acinzentado no caso do Mg ou cor-de-tijolo no caso do Fe [104].

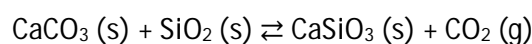
Conclui-se a partir desta cadeia de reacções entre minerais, onde o quartzo encontra-se em equilíbrio com as micas, que os feldspatos alcalinos e aluminossilicatos são percursores entre si (origem secundária). Por esta razão, as cinzas de fundo e volantes das cinco centrais são compostas de igual forma por todas estas fases cristalinas. Todos estes minerais pouco solúveis ou insolúveis identificados nas cinzas (quartzo, micas, albite, aluminossilicatos de K, Na, Ca, Mg e Fe, e feldspatos de K-Na-Ca) possuem essencialmente origem exógena, estando associados aos constituintes do solo (argilas, limo, areia, pedras, etc) misturados com a biomassa, à areia do leito e ao processo de combustão.

A calcite não ferrosa, $CaCO_3$, pertence ao grupo dos carbonatos que conferem tons esbranquiçados à cinza, ocorrendo por vezes em substituição do ião Ca^{2+} por Mg^{2+} , passando a designar-se por dolomite. Trata-se de um mineral pouco solúvel em água, de reacção lenta com a atmosfera (H_2O e CO_2) e com maior densidade do que a dolomite, resultando do processo de sequestro de CO_2 atmosférico [104]. A paragénese da calcite está associada principalmente aos ambientes sedimentares e hidrotermais, em parrelha com quartzo, dolomite, sulfuretos, etc. Assim, a presença deste carbonato nas cinzas poderá estar relacionada com a contaminação de partículas de solo de natureza calcária, solos arenosos com presença de conchas (tipicamente no Litoral), solos com acidez corrigida pelo uso de cal calcítica ou dolomítica, fertilizantes, para além de ser uma macronutriente das plantas e das reacções secundárias no interior das fornalhas [76, 104, 120, 131].

A portlandite, $Ca(OH)_2$, é precursora da calcite, em situações em que as cinzas possuem humidade ou se encontrem em contacto com o ar, ingredientes fundamentais para o processo de hidrólise salina da calcite, daí ser amplamente utilizada como material de calagem em solos. Os hidróxidos de Ca e Mg formados durante a combustão da biomassa podem dar

origem a carbonatos terciários durante o contacto com o CO₂ dos gases de exaustão e da atmosfera, além da humidade, resultando na carbonatação das cinzas designada por auto-endurecimento natural [76, 113, 120, 131]. Os óxidos e hidróxidos estão associados a metais alcalinos, alcalino-terrosos, Fe, Al e Ti, de acordo com a composição das cinzas (sub-capítulo 6.3). O Fe, Al e Ti são, geralmente, provenientes dos inertes exógenos misturados com a biomassa e do processo de combustão, sendo que os primeiros (solo) são menos solúveis [76, 131].

Como as cinzas contêm maioritariamente quartzo, algumas reacções podem ocorrer no sentido de libertar CO₂ e tornar praticamente insolúvel o Ca. Uma dessas reacções de descarbonatação, a temperaturas superiores a 600 °C, conduz tipicamente à formação de volastonite (silicato de cálcio) [104]:



O silicato de cálcio, Ca(Si₂O₅), pode apresentar-se na forma completamente pura de CaSiO₃ (volastonite), diferindo apenas na estrutura mas mantendo as suas propriedades insolúveis, podendo ocorrer a substituição do Ca por Fe ou Mn, o que justifica por vezes o tom esbranquiçado (Ca) ou acinzentado (Fe e Mn) das cinzas calcinadas (sub-capítulo 6.1). É sintetizado rapidamente a altas temperaturas na fornalha a partir dos seus óxidos componentes, formando soluções sólidas no sistema CaSiO₃ – FeSiO₃ e cristalizando. Frequentemente está associado a solos calcários metamorfizados, ou seja, alcalinos, estando por isso associado a outros minerais como a calcite, portlandite, enstatite e albite [104], o que poderá haver alguma contaminação das cinzas com partículas de solo provenientes destas regiões do interior português, embora a sua formação seja praticamente ditada pelas reacções de fusão no interior das fornalhas e consequente volatilização [76, 120, 131].

A anidrite, CaSO₄, é um sal de sulfato de cálcio anidro de fraca solubilidade em água que diminui com o aumento da temperatura. Geralmente, confere cor branca aos materiais mas, devido às impurezas nas cinzas, pode conferir tons acinzentados [104]. Devido às altas temperaturas de combustão e dos gases de exaustão, as cinzas apresentam a anidrite. Contudo, após o arrefecimento das cinzas e durante o seu processo natural de carbonatação, ocorre a reacção natural e bastante comum de gipsificação da anidrite. O gesso (CaSO₄.2H₂O) forma-se pela hidratação da anidrite aquando do contacto das cinzas com a humidade do ar, aumentando o volume, a deformação mecânica das cinzas e a solubilidade, sendo menos denso que a anidrite ou calcite, com tendência a formar cristais à superfície pela dissolução do gesso na presença de calcite e NaCl. Estes sais de sulfato são característicos de regiões salinas, calcárias, dolomíticas ou argilosas, ou seja, as cinzas podem ter sido contaminadas com solos florestais destas proveniências do litoral, mas também com solos que sofreram

fertilização e correcção de pH, atendendo que nas plantas as concentrações são praticamente insignificantes [76, 104, 120, 131].

As formas minerais solúveis de anidrite, gesso, etringite e outros associados a K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Ba têm origem exógena (solo, aditivos, lamas, biomassa contaminada, etc), sobretudo do processo de combustão. O gesso, singenite e a etringite formam-se, principalmente, nas fases terciárias menos estáveis com a hidratação e hidroxilação durante a exposição ao ar no armazenamento e transporte das cinzas [76, 120, 131].

A silvite, KCl, é um sal neutro isomórfico que ocorre em zonas de costa influenciadas pelo aerossol marinho e sedimentos após total ou parcial evaporação da água, podendo estar associado ao gesso ou até mesmo substituir o ião Na⁺ da halite (NaCl) pelo K⁺, formando a silvinite [104]. Além destas origens naturais e da própria constituição nutricional das plantas, a silvite que ocorre nas cinzas volantes dos LFB pode estar associada, em grande parte, aos fertilizantes potássicos utilizados na silvicultura e agricultura. Este sal, tal como a halite, é extremamente solúvel, aumentando muito significativamente o risco de salinidade dos solos, embora seja um macronutriente para as plantas. Uma fracção importante destes minerais tem origem na interacção entre o gás de exaustão rico em Cl e S e os metais Ca, Cd, K, Na, Pb e Zn concentrados nas cinzas. A ocorrência de hidratação e hidroxilação das fases menos estáveis, durante a exposição das cinzas ao ar húmido, é bastante comum em fases terciárias [76, 113, 120, 131].

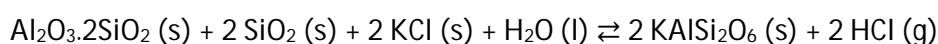
As fases orgânica e inorgânica que contêm ligações com Ca-Mg são responsáveis pela formação de novos minerais e fases como cal-portlandite, periclase-brucite, anidrite-bassanite-gesso, feldspatos e outros silicatos, vidro, carbonatos, fosfatos e cloretos [76, 113, 120, 131]. Outras fases cristalinas correlacionadas com os fosfatos (sobretudo, apatites e outros associados a Fe, K, Mg e Ca) e nitratos (nitrocalcite e outros associados a Ca e K) ocorrem igualmente na composição mineralógica das cinzas [76, 120, 131, 133], embora em menor concentração, devido aos baixos teores de P e N nas cinzas, conforme foi apresentado no sub-capítulo 6.3.

Embora ocorra a volatilização total do N durante a combustão da biomassa, os nitratos podem ocorrer nas cinzas volantes como resultado da reacção entre os gases de exaustão ácidos de NO_x e o K presente nas cinzas, formando o nitrato de potássio. Lamas, aditivos e solo fertilizado podem estar na origem da presença residual de nitratos nas cinzas volantes [76, 120, 131, 133].

Durante a combustão da biomassa, a apatite resulta da cristalização dos materiais vítreos de Si-K formados a partir da fusão das cinzas e da areia do leito. Nas operações de armazenamento e transporte das cinzas podem ocorrer formas fosfatadas menos estáveis de apatite e de pirofosfato, hidratado e hidroxilado, resultante da presença de humidade [76, 120, 131, 133].

Minerais associados aos detritos e inertes foram identificados nas cinzas (silicatos, óxidos e hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos, nitratos e outros amorfos silicatados e de vidro), onde silicatos, óxidos e hidróxidos foram estabilizados durante o envelhecimento/carbonatação natural das cinzas durante o armazenamento, tratamento e transporte das cinzas, que se caracterizam por serem menos solúveis, menos reactivos e com temperaturas de fusão elevadas. Vários autores [76, 113, 120, 131] associam estes minerais à abrasão-erosão das tecnologias provocada por quartzo e feldspatos, à formação de outros minerais a baixa temperatura e à diminuição da eficiência de combustão, aumentando os custos de manutenção e de operação causados pelos inertes do solo misturados com a biomassa. Por outro lado, os minerais biogénicos (opala $\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$, oxalatos de Ca-Mg-K-Na, carbonatos, fosfatos, nitratos, sulfatos e cloretos) apresentam características opostas às mencionadas anteriormente. Estes são responsáveis pelo aumento da solubilidade das cinzas, transformações a baixas temperaturas na câmara de combustão, emissão/captura de elementos voláteis e de compostos perigosos responsáveis pela corrosão, aglomeração, depósitos, *slagging*, *fouling* nas superfícies das tecnologias e desfluidização do leito [76, 113, 120, 131].

Apesar da aglomeração do leito em LFB não ter sido observada nas cinzas de fundo das centrais I, II, III e IV (sub-capítulo 6.1), esta ocorre tipicamente para temperaturas inferiores a 700 ou 800 °C, juntamente com a libertação de SO_2 e HCl, de acordo com a seguinte reacção [119]:



Utilizando os mesmos critérios descritos anteriormente, a composição semi-quantitativa dos minerais identificados nos difractogramas para as cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) encontra-se igualmente representada graficamente na Figura 6.20, cujos teores estão expressos em % massa bs.

A composição mineralógica obtida por via DRX não pode ser comparada exactamente com as concentrações obtidas por análise de FRX (sub-capítulo 6.3), uma vez que estes resultados são semi-quantitativos, pelo que se deve ter prudência ao analisar os resultados expressos na Figura 6.20. Por esta razão, nas cinzas de fundo da central I a percentagem de quartzo é semelhante ao teor médio de SiO_2 via FRX, em 83% bs, embora na central de grelha o teor de quartzo nas escórias é 25% superior comparativamente ao teor via FRX (45% bs). As cinzas volantes exibiram teores de SiO_2 via DRX em 29 e 53% acima dos teores determinados por FRX.

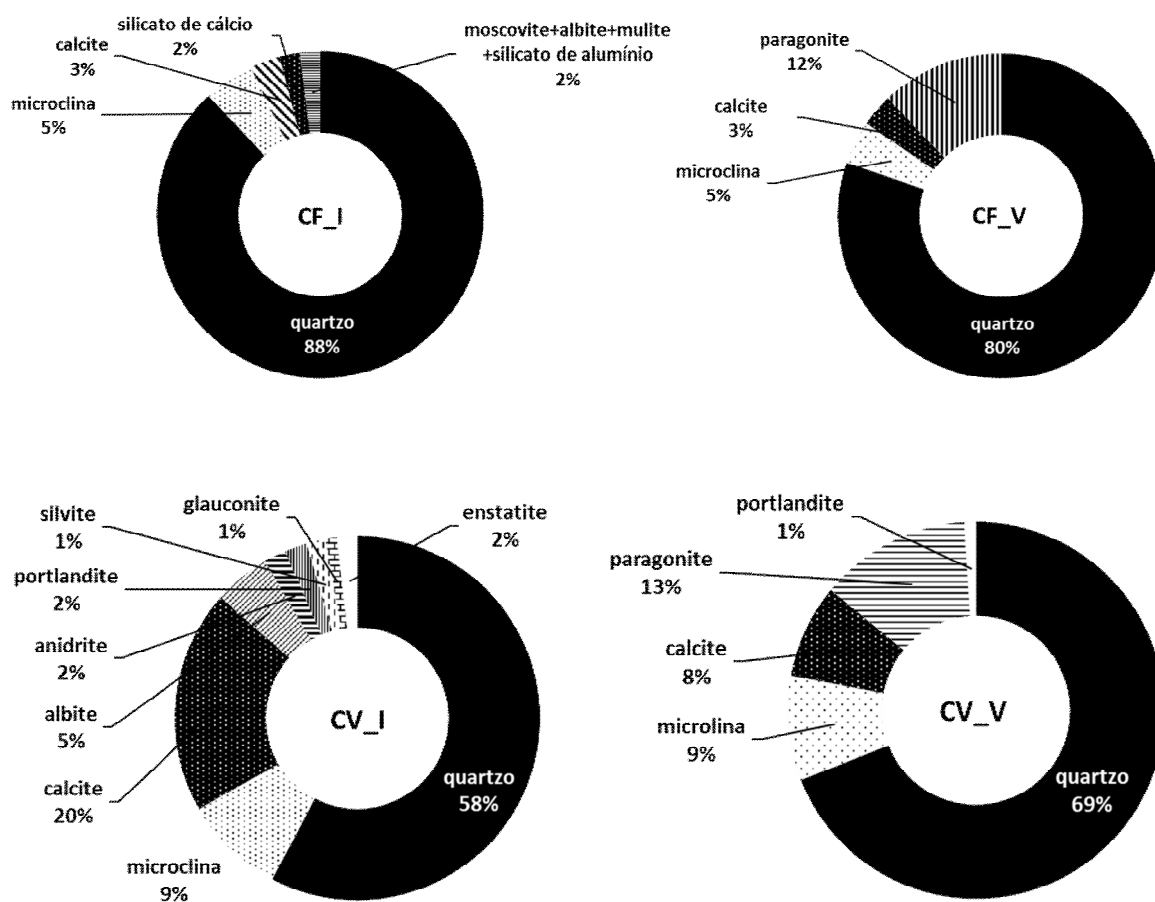


Figura 6.20 – Composição mineralógica semi-quantitativa por DRX, em % massa bs, das cinzas de fundo (CF) e volantes (CV) das centrais termoelétricas de leito fluidizado (I) e de grelha (V).

A mineralogia das cinzas de fundo e volantes é dominada por quartzo, silicatos, micas, aluminossilicatos e feldspatos, conforme é demonstrado na Figura 6.20. Os resultados da análise semi-quantitativa da mineralogia das cinzas corroboram, de modo geral, os resultados obtidos e discutidos no sub-capítulo 6.3 relativamente à composição maioritária das cinzas, onde o Si é o elemento mais abundante. Por outro lado, conjungando os resultados obtidos pelos difractogramas das Figuras 6.18 e 6.19 com a análise semi-quantitativa das cinzas conclui-se que, as cinzas de fundo possuem fundamentalmente quartzo acompanhado por micas, feldspatos alcalinos e carbonatos, acrescentando-se os aluminossilicatos e o silicato de cálcio nas centrais de LFB, o que denuncia problemas de aglomeração do leito dos LFB (pouco provável), *slagging* ou depósitos (fenómenos bastante comuns), atendendo que a razão Si/K é 3 e 2 vezes superior à relação Si/Ca para as cinzas de fundo dos LFB e grelha respectivamente. As cinzas volantes das termoelétricas estudadas apresentam concentrações significativas de cloretos, sulfatos, carbonatos e hidróxidos.

De modo geral, as fases inorgânicas que compõem a mineralogia das cinzas são caracterizadas, em ordem decrescente de abundância, por ligações i) Si-Al-Fe-Na-Ti em silicatos, óxidos, hidróxidos (e vidro); ii) Ca-Mg-Mn em carbonatos, óxidos, hidróxidos, (vidro), silicatos, alguns fosfatos e sulfatos; iii) K-P-S-Cl em fosfatos, sulfatos, cloretos, (vidro), alguns silicatos e carbonatos, conforme outros trabalhos [76, 113, 120, 131, 133] igualmente identificaram.

Em súpula, as cinzas são materiais enriquecidos essencialmente em quartzo, apresentando também minerais como as micas (moscovite, paragonite e glauconite), aluminossilicatos (silicato de alumínio e mulite), feldspatos (albite e microclina), carbonatos (calcite), hidróxidos (portlandite), sais de cloreto e sulfato (silvite e anidrite), piroxenas (enstatite) e volastonite (silicato de cálcio). Outras fases cristalinas, como óxidos, fosfatos, entre outros materiais, não foram identificados por DRX devido à sua baixa concentração na composição elementar das cinzas (sub-capítulo 6.3). Contudo, estes minerais podem ocorrer igualmente nas cinzas de fundo e volantes analisadas neste trabalho.

O conhecimento da mineralogia das cinzas é fundamental para compreender o comportamento de lixiviação das cinzas após o seu auto-endurecimento (assunto abordado no sub-capítulo 6.5), mas também do comportamento termogravimétrico das cinzas já discutido anteriormente no sub-capítulo 6.2.

6.5 Efeito do endurecimento natural das cinzas nas características do lixiviado

Os ensaios laboratoriais de lixiviação das cinzas envelhecidas, na proporção de 10 L de água destilada por cada 1 kg bs de cinza, permitiram estudar a influência do endurecimento natural das cinzas de fundo e volantes expostas ao ar ao longo de 2 anos, num espaço fechado à temperatura inferior de 30 °C e à humidade relativa do ar entre 40 e 65%. No final da experiência, as cinzas foram lixiviadas durante 24 horas à temperatura ambiente de 20 ± 5 °C e à velocidade de 250 rpm (sub-capítulo 4.2.3). Estas condições operacionais (sistema fechado, pH, razão líquido/sólido, temperatura, tamanho das partículas – 2 mm, etc), que definiram os ensaios de lixiviação das cinzas estabilizadas, influenciaram os resultados obtidos [128-130, 138, 141, 142, 156]. Em condições semelhantes e a pH alcalino (superior a 11), mas com cinzas de granulometria inferior a 2 mm, outros trabalhos [128, 130] revelaram que a lixiviação é quase completa para diâmetros inferiores a 0,1 mm do que para superiores a 2 mm. A razão de lixiviação de 10 L/kg é bastante utilizada em ensaios nesta área, fornecendo um lixiviado representativo para granulometria inferior a 1 mm [128-130, 138], embora razões superiores a 16 forneçam maiores taxas de lixiviação da composição das cinzas [128, 141, 142].

A avaliação do comportamento das cinzas estabilizadas por um longo período de tempo permite aferir sobre os possíveis impactos no solo, recursos hídricos, fauna e flora, que estas cinzas poderiam provocar aquando da sua aplicação à superfície do solo, sob a influência de condições climáticas e ambientais adversas. Neste contexto, o fenómeno que mais se assemelha é o processo de estabilização por endurecimento natural das cinzas, sem qualquer tipo de adição de água ou densificação mecânica por granulação ou pelletização, ou seja, com o menor custo associado [78, 128-130, 133, 141, 142, 144-146, 156].

A análise dos lixiviados produzidos serviu de base ao estudo da solubilização de elementos químicos que compõem as cinzas, avaliando o efeito que o auto-endurecimento das cinzas teve neste comportamento. Os resultados apresentados neste sub-capítulo 6.5 são discutidos com base nos resultados obtidos anteriormente e que influenciaram directamente o comportamento de *self-hardening* e, conseqüentemente, de lixiviação das cinzas, nomeadamente a granulometria (sub-capítulo 6.1), composição elementar (sub-capítulo 6.3) e mineralógica (sub-capítulo 6.4) que caracterizam as cinzas. Estes factores são igualmente identificados em vários estudos [78, 128-130, 133, 141, 142, 144-146, 156] como os principais e dominantes no comportamento de lixiviação das cinzas estabilizadas.

As cinzas de fundo e volantes lixiviadas foram caracterizadas para os elementos maioritários Cl, K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Mn e P, e para os metais pesados Cu, Cr, Cd, Ni e Zn. Em relação a estes últimos, incluindo o Mn e P, as concentrações foram abaixo do limite inferior de detecção do espectrofotómetro de absorção-emissão atómica de chama. Estes resultados idênticos para ambos os tipos de cinza evidenciam que a estabilização da cinza intensificou a insolubilidade destes elementos, apesar de outros trabalhos [122, 130, 138, 141, 142] com cinzas “frescas” demonstrarem que a solubilização destes metais já por si é de extrema dificuldade em meios aquosos de pH superior a 10,5, a não ser por via de extracção ácida [119, 138]. Este fenómeno está associado à forma como estes metais se apresentam mineralogicamente nas cinzas, sendo que o P na forma de apatite é insolúvel. Novas técnicas estão em desenvolvimento para permitir a remoção do P das cinzas para utilização na fertilização líquida de culturas, tal como o SCWO “supercritical water oxidation” [119] (ver sub-capítulo 3.2.7).

A mobilidade dos metais pesados e do P e Mn é compreendida através da especiação destes elementos nas cinzas, sendo os fenómenos comuns para ambos os tipos de cinzas das cinco termoeléctricas. O P é o elemento mais crítico nas cinzas no que diz respeito à sua reciclagem no solo, uma vez que as formas cristalinas nas cinzas associadas ao P são de baixa ou nenhuma solubilidade como a apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 (\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ e/ou poucos solúveis sob a forma de óxidos, tais como P_2O_5 , P_4O_{10} , PO e PO_2 . O P-biodisponível H_3PO_4 é dominante a temperaturas de combustão muito baixas, embora geralmente o fosfato esteja associado a Fe, Al, K e Ca nas cinzas, reduzindo a sua disponibilidade. Destacam-se as apatites hidróxidas de

Ca que são extremamente estáveis e de difícil decomposição a temperaturas elevadas [119, 122, 129, 131, 133, 141, 142]. Em lixiviados com pH extremamente alcalino e teor de Ca dominante, tal como acontece com estas cinzas, os iões fosfato tendem a associar-se aos iões de Ca^{2+} e precipitar como fosfato de cálcio sólido [141, 156].

Os metais pesados são adsorvidos nas superfícies das partículas de cinza [78, 141, 142, 144-148, 156], pelo que o Cd pode associar-se ao Ca e ao ião carbonato, reduzindo drasticamente a sua solubilidade [141]. Vários autores [139, 140] debruçaram-se sobre o problema da contaminação dos solos, plantas e aquíferos com Cd, após aplicação de cinzas volantes no solo. O Cd é praticamente insolúvel em água, sobretudo quando a cinza volante é previamente estabilizada ou carbonatada, uma vez que o componente mais solúvel e volátil do Cd, segundo os autores, é o CdCl_2 , embora outras formas como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e sulfatos possam ocorrer, mas em menor extensão. A sua baixa disponibilidade em meios extremamente alcalinos deve-se ao fenómeno de complexação do Cd na forma de precipitado de carbonato ou óxido, juntamente com o Ca, Mn e Fe, e na forma insolúvel silicatada de CdSiO_3 [140], acabando por reter igualmente o Mn.

Vários trabalhos [119, 129] justificam a baixa solubilidade do Pb, na forma de $\text{Pb}(\text{OH})_2$, devido ao processo de carbonatação durante o endurecimento das cinzas que conduz à formação de fases cristalinas pouco solúveis, tais como $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbCO_3 e PbSO_4 . Além disso, o Pb apresenta uma forte afinidade para complexação superficial com óxidos e hidróxidos de Fe e Al quando o pH é abaixo de 10 [129]. Em relação à solubilidade do Cr, na forma de Cr^{6+} , este é fortemente reduzido em soluções alcalinas e durante a carbonatação natural das cinzas, devido à redução do Cr^{6+} em Cr^{3+} insolúvel provocada pela presença de Al^0 a pH extremamente alcalino, superior a 11, tal como acontece com os lixiviados das cinzas de fundo e volantes [129].

A concentração de Zn nas formas solúveis de ZnO e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ é muito baixa, devido à complexação e precipitação superficial com óxidos e hidróxidos de Fe e Al presentes nas cinzas, sendo um fenómeno semelhante ao que ocorre com o Pb ou Ni [129]. Na mesma medida, a disponibilidade de Cu diminui grandemente com a adsorção natural de substâncias ácidas nos poros das cinzas durante o processo de carbonatação, conduzindo igualmente à sua complexação com os óxidos e hidróxidos de Al que compõem as cinzas [129, 141, 142].

Alguns estudos [139, 140] têm alertado que a presença de matéria orgânica inqueimada nas cinzas, especialmente nas volantes, provoca igualmente uma maior retenção de metais pesados e micropoluentes altamente perigosos para o ambiente e saúde. De modo geral, os metais pesados podem associarem-se aos elementos maioritários das cinzas, Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si e Ti, e/ou a formas orgânicas inqueimadas [132, 133], o que confirma a baixa disponibilidade destes metais. Assim, a imobilização dos metais pesados nas cinzas está

associada à formação de complexos estáveis em minerais de argila, Ca, Mg, K, Na, Fe e Al ligados a carbonatos, óxidos, carbonizados, vidro e material amorfo [120, 132, 133].

A baixa solubilidade dos metais pesados em água e em meio alcalino (pH > 11) não é sinónimo de ausência de risco de contaminação dos recursos, hídricos, solo e biota em geral, por metais pesados e micropoluentes orgânicos. A longo prazo, após uma redução substancial da reactividade altamente alcalina da cinza e dos processos naturais de sequestro de CO₂ via carbonatação, o pH diminui provocando a dissolução destes complexos, silicatos (sub-capítulo 6.4), materiais amorfos e outras formas menos solúveis como os carbonatos, libertando os metais pesados para o ambiente [139, 140-142, 146, 156]. Este comportamento não foi observável nestas cinzas endurecidas durante 2 anos no laboratório, o que denuncia que o processo de hidratação e carbonatação das cinzas é lento e permanece ainda em curso, conforme é evidenciado pelos resultados seguintes.

As concentrações solúveis de Cl, K, Ca, Na, Al, Mg e Fe para as cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas, que sofreram endurecimento natural ao longo de 2 anos, encontram-se representadas graficamente nas Figuras 6.21 e 6.22 respectivamente, expressas em mg elemento solubilizado/kg cinza bs. Os desvios-padrão para Cl, K, Ca, Na, Al, Mg e Fe das cinzas de fundo foram inferiores a 20, 20, 90, 30, 3, 1,5 e 0,6 mg/kg bs respectivamente, correspondendo a CVPs inferiores a 8, 6, 3, 7, 11, 120 e 30 % respectivamente. Os resultados da análise estatística aplicada a estes dados encontram-se documentados nos Anexos C.4-6.21 para as cinzas de fundo e C.4-6.22 para as cinzas volantes.

A composição solúvel das cinzas de fundo e volantes é distinta entre si para todos os elementos determinados, de acordo com os resultados do teste "ANOVA". Em termos de abundância observou-se que os elementos solúveis das cinzas de fundo concentram-se na ordem decrescente em Ca >> Cl > K > Na > Al >> Mg > Fe, enquanto para os lixiviados das cinzas volantes o comportamento foi diferente com Cl > K > Ca >> Na >> Al > Fe > Mg. De um modo geral, a solubilização de Fe, Mg e Al foi bastante baixa, registando concentrações inferiores a 75 mg/kg bs, correspondendo a 0,0075% bs, tanto para as cinzas volantes como para as de fundo. Em outros estudos [130, 132, 138, 141, 142], estes três catiões foram igualmente identificados como pertencentes ao grupo de metais com reduzida concentração nos eluatos, atendendo ao pH ser ainda extremamente alcalino, o que indica que o processo de carbonatação ainda não estava concluído (Fig. 6.25).

Os resultados obtidos nas Figuras 6.21 e 6.22 estão em consonância com os iões dominantes identificados nos lixiviados de cinzas de fundo e volantes estabilizadas por 2 anos em outros trabalhos [133, 141, 142, 146], os quais consistem em Ca²⁺, K⁺, Na⁺, OH⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻, enquanto o P, Mg, Mn e metais pesados são praticamente insolúveis. O Al encontra-se sobretudo associado a silicatos, os quais apenas são solúveis a pH extremamente alcalino ou ácido, mas insolúvel a pH neutro.

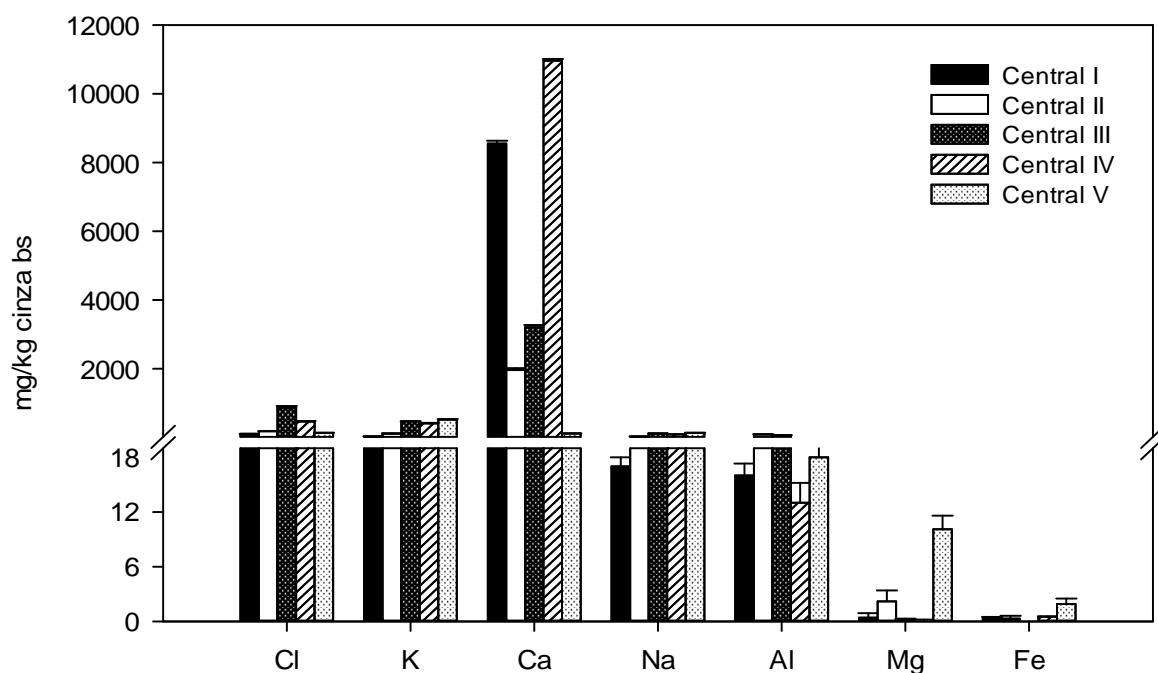


Figura 6.21 – Composição solúvel das cinzas de fundo endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas de LFB I, II, III e IV e com $d < 4,75$ mm para a central de grelha V.

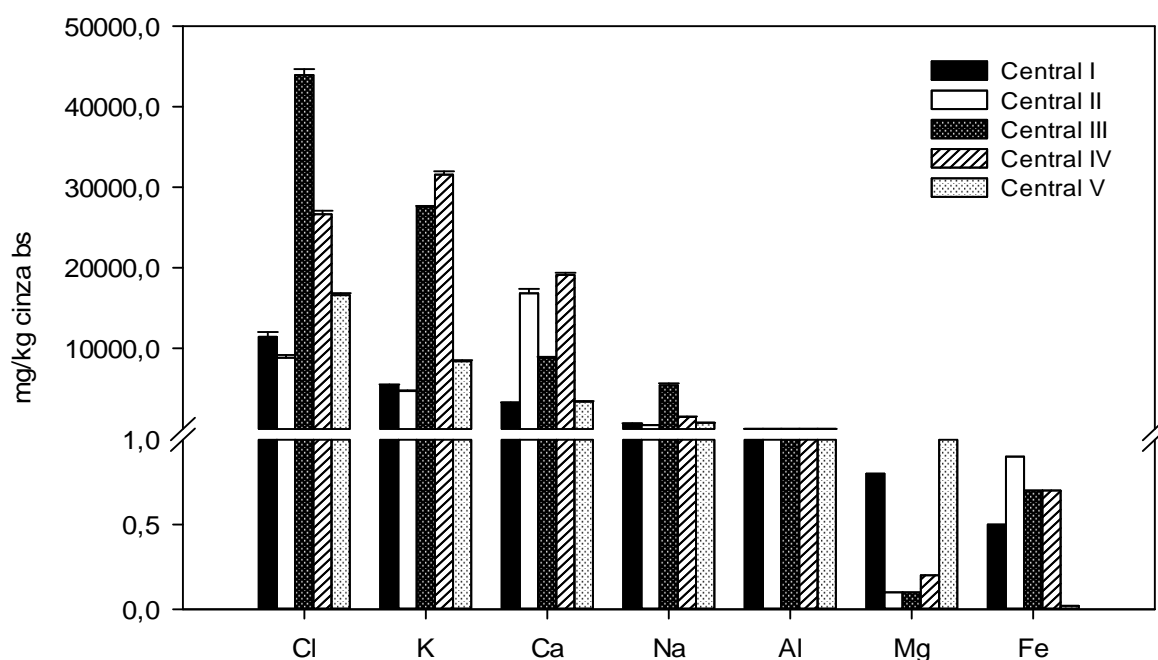


Figura 6.22 – Composição solúvel das cinzas volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm, das centrais termoelétricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

As cinzas volantes apresentam lixiviados mais enriquecidos em iões solúveis do que as cinzas de fundo, como resultado da elevada percentagem em Si e minerais silicatados presentes nas de fundo, tal como se concluiu no sub-capítulo 6.3. Além disso, as cinzas volantes concentram maior massa de partículas finas com diâmetro inferior a 250 µm (sub-capítulo 6.1), ou seja, com maior área superficial específica de contacto com a água lixiviante, aumentando a quantidade de metais extraídos nestas cinzas.

O Cl é o elemento que exhibe maior discrepância entre os lixiviados das volantes e fundo na ordem de 65 vezes. Contudo, o Cl figura-se como o principal elemento na composição solúvel das cinzas volantes, enquanto nas cinzas de fundo a concentração foi inferior a 0,07% bs. As centrais que queimam biomassa interna (III e IV) possuem 5 vezes mais de Cl nas cinzas de fundo, do que as outras três centrais que detinham em média 139 mg/kg bs (0,01% bs). Nas cinzas volantes não foi possível delinear uma tendência entre as termoeléctricas, de acordo com os testes estatísticos. No entanto é possível afirmar que as concentrações solúveis de Cl foram abaixo de 2% bs para as centrais que queimam biomassa externa, enquanto as centrais III e IV registaram valores médios em mais do dobro, com 4,4 e 2,7% bs respectivamente. Estes resultados reflectem o facto das unidades que queimam biomassa interna possuírem teores de Cl e S superiores nas cinzas volantes, sobretudo na central III, conforme se verificou no sub-capítulo 6.3.

Segue-se o Ca que foi o elemento em maior concentração nos lixiviados das cinzas de fundo das centrais I, II, III e IV, como seria de esperar atendendo a ser o segundo elemento em maior concentração nas cinzas de fundo e volantes a seguir ao Si (sub-capítulo 6.3). As cinzas volantes possuem cerca do dobro da concentração relativamente às de fundo, com a excepção para a central de grelha que exibiu uma proporção de 37 vezes mais nas volantes do que nas escórias. De acordo com o teste "TUKEY", o teor solúvel de Ca nas cinzas de fundo foi distinta entre as termoeléctricas, embora seja possível observar que as centrais I e IV evidenciam uma concentração média de 1% bs de Ca, enquanto nas restantes centrais este valor médio desce para mais de metade. As cinzas volantes das centrais I, III e V possuem 0,4% bs de Ca solúvel contra o teor médio de 1,8% bs das restantes centrais.

O próximo elemento em maior concentração nos lixiviados das cinzas volantes é o K, onde a variação dos teores solúveis deste metal entre volantes e fundo foi numa gama ampla desde 45 a 163 vezes superior, sendo que os limites inferior e superior equivalem às centrais II e I respectivamente. A central de grelha foi a única que obteve uma diferença entre volantes (0,8% bs K) e fundo (0,05% bs K) fora da gama, em torno de 16 vezes mais, enquanto nas centrais III e IV a mesma relação foi de 68 vezes. De acordo com os resultados estatísticos que comparam os teores médios de K para os lixiviados das cinco centrais, as unidades III e IV são as únicas que apresentam um teor médio semelhante de 3% bs para as volantes e de 0,04%

bs para as de fundo. As centrais I e II mostraram valores insignificantes de K solúvel nas cinzas de fundo, inferiores a 0,01% bs, enquanto nas volantes a concentração foi de 0,5% bs.

O quarto elemento presente em maior concentração nos eluatos das cinzas foi o Na, embora nas cinzas de fundo o teor médio tenha sido inferior ou igual a 0,01% bs para todas as centrais, enquanto nas cinzas volantes de LFB o teor médio tenha variado de 17 (central IV) a 53 (central III) vezes superior relativamente às cinzas de fundo. A central de grelha foi a única que não se enquadrou no referido intervalo, onde a relação volantes/fundo para o K foi de 5 vezes. A análise estatística demonstrou que as centrais que queimam biomassa externa I e II possuem teor médio de K solúvel em 0,06% bs nas volantes, reduzindo-se para 30 vezes menos nos lixiviados das cinzas de fundo. Trata-se do valor mais baixo de K presente nos lixiviados das cinzas volantes, enquanto nas centrais que queimam biomassa interna IV e III a percentagem de K foi respectivamente de 0,1 e 0,5% bs. O Al é o quinto elemento mais abundante nos lixiviados de ambas as cinzas endurecidas, posicionando-se como o terceiro e quarto mais abundante na composição das cinzas de fundo e volantes, respectivamente.

De um modo geral, as soluções de lixiviado das cinzas de fundo são enriquecidas essencialmente em Ca, enquanto as cinzas volantes possuem eluatos concentrados em Cl, Ca, K e Na. Embora não se tenha determinado o teor de S, prevê-se que seja igualmente dominante nas cinzas volantes, juntamente com o Cl, conforme outros trabalhos [133, 141, 142, 146] observaram.

Na Figura 6.23 é possível observar as percentagens de redução da concentração dos elementos Cl, K, Ca, Na, Al, Mg e Fe nas cinzas de fundo e volantes antes e depois de serem lixiviadas relativamente à concentração original das cinzas, ou seja, antes de serem endurecidas e lixiviadas. Os cálculos efectuados realizaram-se através da Equação 4.28 do sub-capítulo 4.2.4.

A redução de concentração dos elementos nas cinzas envelhecidas, que sofreram lixiviação, exibiram percentagens por ordem decrescente em $Cl > Ca \gg Na > K \gg Al > Mg > Fe$ para as cinzas de fundo, e em $Cl \gg K \gg Na > Ca \gg Al > Mg \approx Fe$ para as cinzas volantes. Entre termoeléctricas verificaram-se diferenças substanciais relativamente ao Cl, K, Ca e Na.

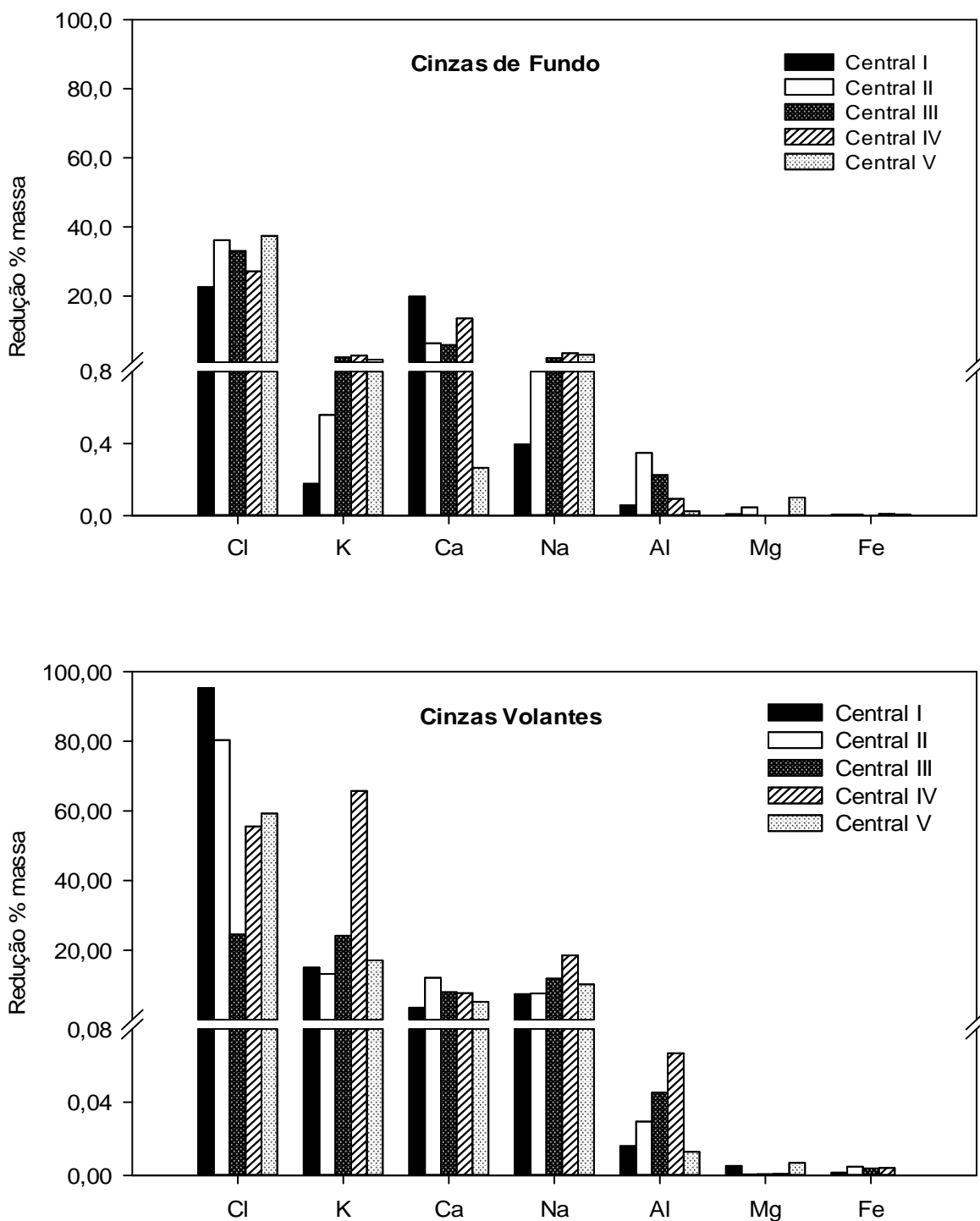


Figura 6.23 – Percentagens de redução de Cl, K, Ca, Na, Al, Mg e Fe nas cinzas de fundo e volantes das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V, endurecidas ao fim de 2 anos, por lixiviação.

Os restantes metais Al, Mg e Fe não sofreram significativamente o efeito da lixiviação, como seria de prever com base nos resultados discutidos anteriormente nas Figuras 6.21 e 6.22, apresentando percentagens de redução bastante inferiores a 1%, tanto nas cinzas volantes como nas de fundo. Porém, a magnitude de redução destes três elementos foi aproximadamente 10 vezes superior nas cinzas de fundo em relação às volantes, embora a concentração destes metais nas cinzas volantes originais seja superior à das de fundo, tal como se concluiu com as análises de FRX apresentadas no sub-capítulo 6.3, além de possuírem granulometria mais fina do que as de fundo, tal como se concluiu no sub-capítulo 6.1. Conforme o sub-capítulo 6.4, as cinzas de fundo possuem maior quantidade de minerais silicatados, quartzo, micas e amorfos, além de que os teores de Al e Fe são bastante superiores nas de fundo comparativamente às volantes (sub-capítulo 6.3). O pH das cinzas de fundo é menor relativamente ao das volantes (Fig. 6.26), o que poderá ter conduzido a uma maior disponibilidade destes metais com o decorrer do processo de hidratação e carbonatação das cinzas. Outros trabalhos [77, 120, 129, 130, 133, 138, 141, 142, 156] obtiveram a mesma relação decrescente de solubilidade dos elementos analisados na Figura 6.23, destacando-se maiores taxas de solubilização nas cinzas volantes das termoeléctricas.

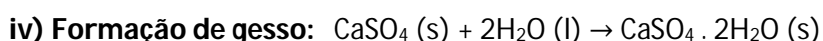
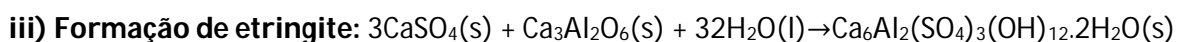
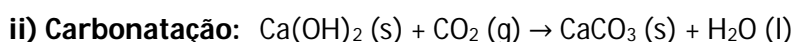
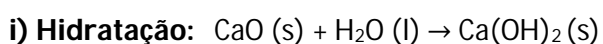
O Cl é o elemento que maior solubilidade apresenta para ambas as cinzas, cuja percentagem de redução nas cinzas aumentou para o dobro nas cinzas volantes relativamente às de fundo com cerca de 37% em média. A central III foi a única que registou uma percentagem de redução de Cl mais baixa nas volantes, apesar de possuir a concentração mais elevada de Cl em relação às restantes cinzas volantes. O Cl está associado a formas solúveis de sais de cloretos, como a silvite e halite (sub-capítulo 6.4), contudo, formas não cristalinas não são identificadas via DRX. Como tal, uma percentagem significativa de Cl das cinzas volantes da central III pode estar associada a formas amorfas (insolúveis) [77, 113, 120, 130, 132, 133, 141, 142]. Outro fenómeno que pode explicar este comportamento é a complexação dos metais pesados ao associar-se a Cl e S, intensificada igualmente pelo processo inicial de endurecimento natural da cinza por carbonatação [130, 133, 141, 144, 146, 156], reduzindo substancialmente a solubilidade destes elementos. A solubilização de Cl e S é praticamente total a qualquer gama de pH ou razão L/S inicial, de acordo com outros estudos [128, 141, 142].

Os metais alcalinos K e Na foram fortemente lixiviados nas cinzas volantes por oposição às cinzas de fundo, como seria de prever devido à maior concentração destes metais nas cinzas volantes originais relativamente às de fundo (sub-capítulo 6.3). De um modo geral, o K e o Na reduziram-se entre 2 a 3% nas cinzas de fundo, com a excepção para as centrais de biomassa externa I e II (< 1%), enquanto nas volantes a percentagem de redução foi entre 10 a 20%, com a excepção na central IV que viu o K reduzir-se em 66%.

A redução da composição das cinzas de fundo por acção da lixiviação foi bastante expressiva para os elementos Cl e Ca, com percentagens médias de 31 e 12% respectivamente, sem contabilizar o Ca para a central de grelha, uma vez que se destacou das restantes centrais por possuir apenas 0,3% de decréscimo na concentração deste metal alcalino. Embora na composição original das cinzas de fundo o teor médio de Ca fosse semelhante entre as centrais de biomassa externa, as escórias da central de grelha experimentaram uma lixiviação prévia (arrefecimento da escória após descarga da grelha) à sua amostragem na central, pelo que as formas solúveis de Ca e de outros metais alcalinos libertaram-se nesse lixiviado, aumentando a proporção de compostos insolúveis ou pouco solúveis como a calcite, micas e feldspatos (Tab. 6.2) nas escórias recolhidas. Por esta razão, as escórias da grelha apresentaram taxas de lixiviação maiores para o Cl (37%) e menores para o Na (3%) e K (2%), sendo negligenciáveis as dos restantes elementos que expressaram percentagens abaixo de 1%.

A composição total das cinzas não foi significativamente reduzida (< 10% bs nas volantes e < 5% bs nas cinzas de fundo), comparativamente a outros trabalhos [77, 120, 129, 130, 133, 138, 141, 142]. A disponibilidade de Ca solúvel, portlandite, diminui com o tempo de exposição das cinzas ao ar, além de que não é completa à razão de lixiviação L/S de 10 kg/L [129]. Inicialmente, o Ca lixiviado das cinzas originais deve-se sobretudo à presença de portlandite, enquanto as formas menos solúveis que surgem com o envelhecimento natural das cinzas devem-se à presença de formas carbonatadas e sulfatadas de calcite, etringite, anidrite ou gesso [129, 141, 142, 156]. A compreensão dos fenómenos ocorridos durante o envelhecimento das cinzas, ao ar ambiente do laboratório durante os 2 anos, é necessária para justificar o comportamento de lixiviação das cinzas observado nas Figuras 6.21, 6.22 e 6.23.

As seguintes equações químicas resumem as reacções envolvidas nos processos químicos de estabilização, nomeadamente no auto-endurecimento natural que conduz à formação de novas fases minerais secundárias de baixa solubilidade, devido à influência da humidade e do CO₂ da atmosfera [141, 142]:



De modo geral, a aglomeração ou endurecimento/solidificação/envelhecimento é provocado pela reacção dos óxidos da cinza com a água (i), produzindo hidróxidos e, posteriormente, carbonatos pela reacção com o CO_2 da atmosfera, reacção designada por carbonatação (ii). Os carbonatos como são relativamente pouco solúveis, a taxa de lixiviação do Ca reduz-se e prolonga o efeito neutralizante da cinza no solo, evitando o choque inicial no pH do solo logo após a sua aplicação. Na reacção iii) a etringite funciona como solidificante da cinza, mas apenas é estável se o pH for superior a 10,5. Contudo, se o pH da solução dos poros da cinza endurecida for inferior a 10,5 ou se possuir uma baixa concentração de Al solúvel, então o sulfato de cálcio forma o gesso (iv) [141, 142].

O endurecimento natural das cinzas acarreta a vantagem de reduzir a solubilidade em água do S, Al, metais pesados e Ca, o que poderá estar associado à formação de etringite (mineral pouco solúvel). Por outro lado, a cinza endurecida naturalmente ao ar, quando exposta à água, liberta facilmente espécies mais solúveis, como o K e Na, comparativamente ao estado inicial em “pó” (tal e qual). Este fenómeno está associado à fragmentação induzida pela expansão durante a cristalização da calcite e dos sais associados aos metais alcalinos, assim, obtém-se uma cinza com uma superfície específica maior e mais porosa [141, 142, 156]. Por esta razão, os eluatos obtidos nestes ensaios foram compostos essencialmente por bases e Cl e, possivelmente, por S também. Assim, a disponibilidade destes metais prolonga-se num horizonte temporal de curto a médio prazo.

O conjunto de reacções descritas anteriormente (i a iv) ajudam a compreender as alterações na forma e na cor das cinzas observáveis a olho nú, sendo que a alteração mais visível no aspecto da cinza aconteceu nas cinzas de fundo das centrais I e II, as quais adquiriram tonalidades esbranquiçadas, tal como se pode observar na Figura 6.24, em resultado da hidratação e, conseqüentemente, da carbonatação e formação de etringite e gesso por contacto com o ar húmido do laboratório [77, 78, 113, 128-133, 141-148, 156].

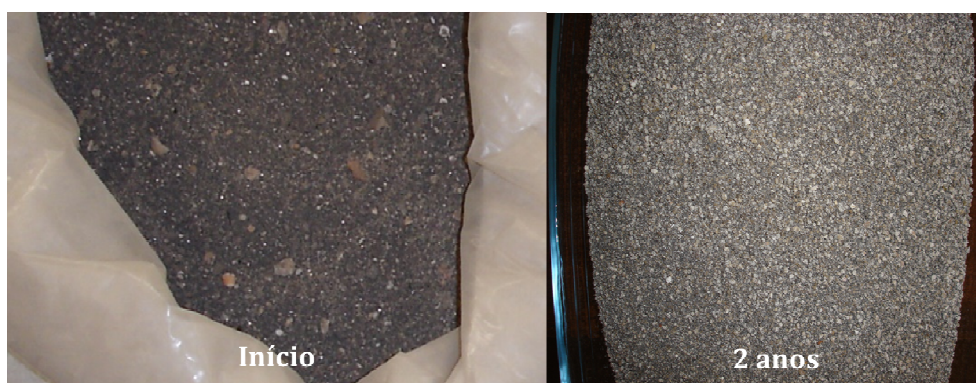


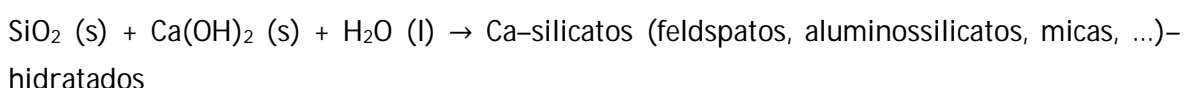
Figura 6.24 – Aspecto da cinza de fundo da central I, antes e após o endurecimento natural ao longo de 2 anos.

A formação de grânulos brancos, resultantes da expansão da cinza e formação de etringite e gesso, mascararam completamente a cor original acinzentada das cinzas. Nas restantes cinzas de fundo e volantes não houve registo de alterações significativas que fossem visíveis a olho nú, pelo que o processo de carbonatação parece ter sido mais intenso na cinza da Figura 6.24, o que vem confirmar os resultados exibidos neste sub-capítulo com menor pH (Fig. 6.26), menor condutividade eléctrica (Fig. 6.25) e menor taxa de lixiviação de metais (Fig. 6.24) relativamente às cinzas de fundo das centrais equipadas com LFB.

O tamanho das partículas de cinza expande inicialmente até atingir um máximo crítico, o qual a partir daí decresce com o tempo. Este fenómeno justifica-se pela formação de cristais de calcite nos poros das cinzas, provocando a expansão e fragmentação da matriz sólida (visível na Figura 6.24). Do mesmo modo, a cristalização de sais torna sobresaturada a solução dos poros das cinzas pela evaporação da humidade, formando uma camada de cristais à superfície da cinza ou do solo [141, 156]. Assim, sais alcalinos são facilmente solubilizados das cinzas, especialmente os que estão associados a sulfatos e cloretos de K (sub-capítulo 6.4), embora com a fragmentação e maior tempo de exposição ao ar, a lixiviação dos metais em geral, incluindo o K, diminui drasticamente em resultado da hidratação e carbonatação que densifica a cinza [130, 133, 141, 144, 146, 156]. Aquando da aplicação das cinzas no solo, a chuva e/ou rega conduz também à perda substancial destes nutrientes e metais alcalinizantes na primeira semana após a reciclagem no solo [78, 113, 128-130, 133, 141-148, 156].

Vários trabalhos [119, 121, 125, 126, 131, 135, 138] concluíram que os metais alcalinos acumulam-se preferencialmente em partículas submicrométricas, enquanto o Ca e Mg nas cinzas provoca a sua expansão granulométrica em volume. Este fenómeno ocorre nos estágios iniciais de endurecimento das cinzas, o qual denuncia que o processo de carbonatação das cinzas ainda se encontra a decorrer aquando da sua amostragem ao fim de 2 anos.

A hidratação do quartzo ou silicatos amorfos contribuem igualmente para o endurecimento natural da cinza humedecida, juntamente com a portlandite, através de reacções lentas designadas por “efeito pozolânico”, à semelhança do que acontece aos cimentos, pelo que este fenómeno é mais provável ocorrer para períodos de exposição temporal de vários anos [141, 142, 146]. Esta reacção, bastante comum em cinzas de fundo de grelha, é exemplificada pela seguinte equação [142]:



As cinzas de fundo e volantes foram recolhidas a seco, após a descarga nas tecnologias a temperaturas que podem atingir os 150 °C, com excepção da escória de grelha que foi

arrefecida em banho-de-água imediatamente após a purga da fornalha. As cinzas compostas utilizadas nestes ensaios de estabilização foram previamente secas a 105 °C, tendo ocorrido posteriormente o sequestro de humidade do ar ao longo dos 2 anos de endurecimento natural. A hidratação natural das cinzas ocorre, também, durante as operações de gestão de recolha, transporte e armazenamento. Contudo, os processos de estabilização e conseqüente acondicionamento das cinzas no solo conduzem, também, à adsorção de humidade do ar, para além da humidade estrutural contida nas cinzas (sub-capítulo 6.2). Assim, a Tabela 6.3 representa os teores médios de humidade determinada a 105 °C, em % massa btq, cujos valores para as cinzas volantes e de fundo das centrais com fornalha de leito fluidizado foram muito baixos e semelhantes para o mesmo tipo de cinza, pelo que os desvios-padrão foram inferiores a 0,2% btq.

Tabela 6.3 – Teor médio de humidade das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (4,75 mm – CF_V), das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

		Humidade [% btq]	desvio-padrão [% btq]		Humidade [% btq]	desvio-padrão [% btq]
I						
II	Cinzas de fundo	0,1 – 0,2	0,06	Cinzas volantes	1,0 – 2,0	0,2
III						
IV						
V		1,1	0,02		2,8	0,1

Os resultados ilustrados na Tabela 6.3 mostram que o processo de hidratação (i) conduziu à formação de portlandite e de outros hidróxidos, devido ao ganho de humidade nas cinzas comparativamente aquando foram secas a 105 °C no início dos ensaios (0% btq). Isto demonstra a capacidade de sequestro de humidade do ar pelas cinzas ao longo dos 2 anos de envelhecimento. Porém, estas percentagens de aumento de massa em humidade não foram suficientes para acelerar o processo de endurecimento natural das cinzas, uma vez que tipicamente as cinzas devem atingir até 20% btq de humidade numa fase inicial da estabilização, com possível posterior compressão para garantir uma hidratação e carbonatação mais eficazes e rápidas, sugerindo-se em alternativa uma secagem a quente em vez das condições do ambiente atmosférico [146].

Os lixiviados das cinzas de fundo e volantes endurecidas foram caracterizados, também, em condutividade, expressa em mS/cm, e pH, encontrando-se representados graficamente nas Figuras 6.25 e 6.26 respectivamente. Os resultados dos testes estatísticos aplicados encontram-se nos Anexos C.4-6.25 para a condutividade e C.4-6.26 para o pH.

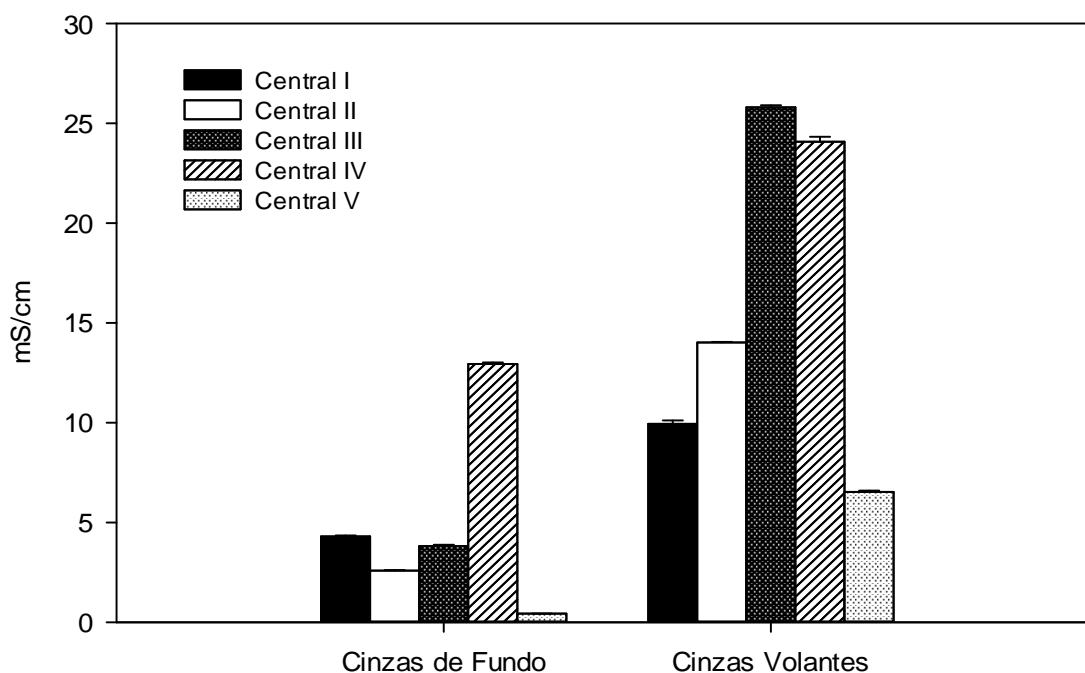


Figura 6.25 – Condutividade média das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

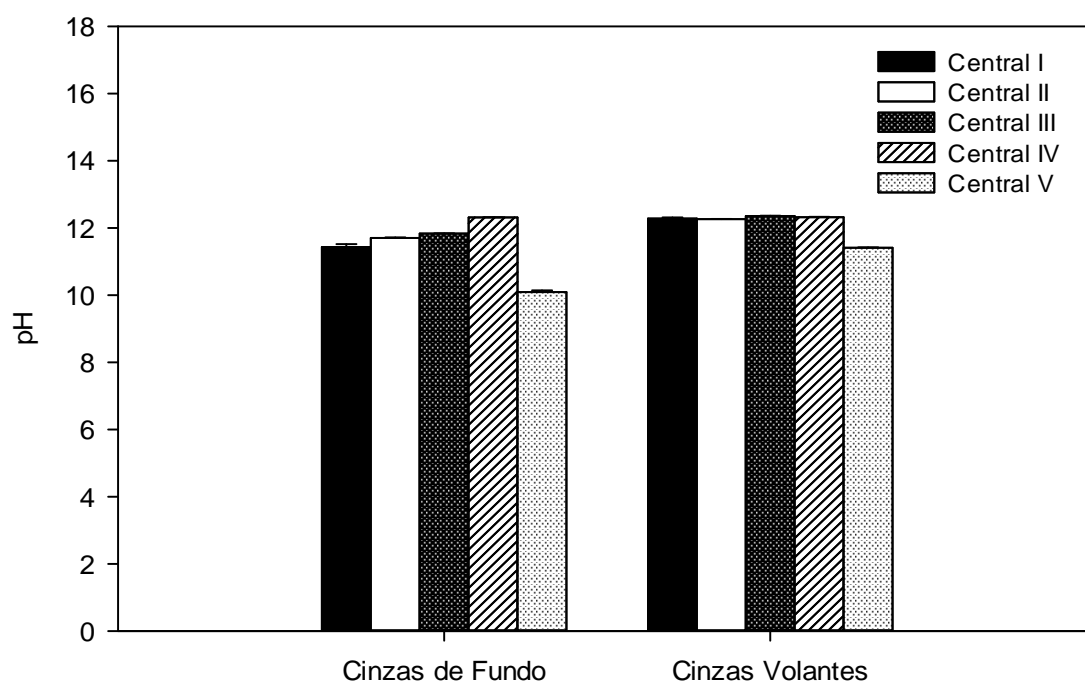


Figura 6.26 – pH médio das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

Em termos de abundância, e por ordem decrescente nas centrais, tem-se que o comportamento dos lixiviados das cinzas de fundo endurecidas foi em $IV \gg I > III > II > V$ para a condutividade e em $IV > III \approx II \approx I > V$ para o pH. Nos lixiviados das cinzas volantes endurecidas, o comportamento de condutividade para as centrais foi de $III > IV \gg II > I > V$ e para o pH foi de $II \approx I \approx IV \approx III > V$.

A condutividade média das cinzas reflecte o grau de solubilidade dos metais que compõem as cinzas envelhecidas. As cinzas de fundo endurecidas produziram lixiviados com condutividades médias inferiores a 5 mS/cm, destacando-se as centrais IV e V por apresentarem valores médios extremos em 13 e 0,4 mS/cm respectivamente. Como foi referido anteriormente, as escórias da central de grelha foram previamente lixiviadas aquando da descarga da fornalha directamente para o tanque de arrefecimento com água, o que provocou uma perda acentuada de metais alcalinos, cloretos, sulfatos, óxidos, hidróxidos, sais e outros elementos e minerais que conferem propriedades alcalinas e de condutividade significativas às cinzas, daí o pH desta cinza envelhecida ter sido de 10,1, enquanto nas restantes cinzas de fundo o pH médio foi de 11,8. Tendo em conta que o K, Na e sobretudo Cl foram os elementos que sofreram maior solubilização nas escórias envelhecidas da grelha, podemos aferir que a maior parte dos minerais formados durante a carbonatação das escórias estavam associados a formas alcalinas de sais de cloreto, hidróxidos, óxidos, carbonatos e sulfatos.

A cinza de fundo da central IV era composta por maior quantidade de Ca, Cl e S antes de ser lixiviada, o que justifica as maiores percentagens de redução em Ca e Cl para esta termoelétrica e, conseqüentemente, maior concentração nos lixiviados produzidos. O que permite aferir que o eluato destas cinzas endurecidas é composto essencialmente por minerais alcalinos solúveis associados a sulfatos, sais (silvite e halite), óxidos, hidróxidos e carbonatos formados durante o processo de endurecimento natural das cinzas, para além da sua composição original. Ao nível das cinzas volantes, as centrais III e IV exibiram condutividade média de 25 mS/cm, correspondendo em mais do dobro relativamente às restantes volantes com 12 mS/cm para as centrais I e II e 6,5 mS/cm para a central V.

As termoelétricas III e IV foram as que apresentaram maior percentagem de solubilização em K e Na comparativamente com as restantes centrais, para além do Cl e Ca que foram igualmente expressivos na composição dos lixiviados produzidos e na redução de massa das cinzas endurecidas. O K e Na pertencem ao grupo de metais alcalinos mais fortes, produzindo bases extremamente fortes e solúveis, sendo que esta observação é complementar à mineralogia que caracterizam tipicamente as volantes, isto é, enriquecidas em sais de silvite (KCl) e halite (NaCl), bem como de carbonatos, sulfatos, hidróxidos e óxidos formados durante os 2 anos de endurecimento natural das cinzas, além de serem componentes originais das cinzas antes de serem lixiviadas ou estabilizadas (sub-capítulo

6.4). Por esta razão, as cinzas volantes destas centrais e dos restantes LFBs possuem eluatos de pH médio extremamente alcalino com 12,3.

Os lixiviados das cinzas volantes da fornalha de grelha foram os que obtiveram menor pH, com 11,4, o que reflecte igualmente o menor valor de condutividade dentro do grupo das volantes das cinco centrais. Este aspecto justifica-se sobretudo pela baixa percentagem de redução mássica de metais fortemente alcalinos como o K e Na relativamente às restantes volantes, acompanhada por valores médios de redução em Cl e Ca semelhantes aos observados na central IV. Acrescenta-se ainda o efeito do elevado teor de carbono inqueimado presente nas volantes de grelha, que provoca a diminuição da área superficial e o aumento da proporção de partículas grosseiras nas volantes que tipicamente possuem diâmetros mais finos (sub-capítulo 6.1), o que tornam o processo de endurecimento destas cinzas ainda mais lento [142].

Geralmente, e em condições favoráveis de humidade, após 2 anos de endurecimento natural das cinzas espalhadas num solo, análises de DRX às cinzas identificaram quantidades significativas de calcite, apatite, silicatos e aluminossilicatos, enquanto a portlandite, etringite e o gesso são completamente decompostos ou dissolvidos [141]. Ao avaliar-se o aspecto das cinzas (Fig. 6.24), o tipo de metais lixiviados (Fig. 6.23), a retenção dos metais pesados e de catiões ácidos, o baixo teor de humidade (Tab. 6.3) e o elevado pH dos eluatos (Fig. 6.26), é possível constatar que a portlandite, calcite, etringite e o gesso continuam a formar-se nas cinzas, isto é, o processo de carbonatação está incompleto. Seria necessário mais tempo de envelhecimento das cinzas e, possivelmente, a adição de água seguida de compressão para acelerar o auto-endurecimento das cinzas. A calcite, gesso e anidrite possuem muita baixa solubilidade para pH acima de 12 [129- 132], além de que o $Al(OH)_3$, gesso e etringite estão em equilíbrio a pH de 10,33 [129, 130], assim, estas fases minerais continuam a precipitar nas cinzas estudadas devido ao pH dos lixiviados ser próximo de 12 (Fig. 6.26).

Durante o endurecimento natural das cinzas, a calcite precipita a pH 8,5 em equilíbrio com o CO_2 , após ter iniciado a carbonatação com a absorção de CO_2 atmosférico a pH inicial (das cinzas originais) extremamente alcalino [129]. A solubilidade da calcite é influenciada pela temperatura e pH da solução, sendo que para pH na gama de 10 a 12 é menos solúvel, e em água fria aumenta a sua solubilidade desde que a sua reacção seja exotérmica [130]. Atendendo a estes pressupostos e ao facto dos lixiviados possuírem pH acima de 11,5, a maior parte dos metais alcalinos e alcalino-terrosos lixiviados nas cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas estão associados a formas bastante solúveis, tais como hidróxidos, cloretos e sulfatos.

Em condições de completa estabilização das cinzas, a formação de etringite não influencia o pH da solução como a calcite, embora diminua a condutividade eléctrica por reter Al, Ca e S em compostos sólidos [130]. A redução da alcalinidade provoca a precipitação de

amorfo, aluminossilicatos e de $\text{Al}(\text{OH})_3$, devido à baixa solubilidade do Al para pH na gama de 8 a 10 [129, 130], o qual não aconteceu com significativa magnitude nestas cinzas quando se verifica o baixo teor de Al e o alto pH dos lixiviados produzidos. Acrescenta-se ainda o facto de que durante o endurecimento natural das cinzas, o teor de Ca lixiviado diminui com o tempo devido à precipitação da calcite, enquanto a concentração de S lixiviado aumenta com os sulfatos alcalinos e a dissolução do gesso. A estabilidade da etringite diminui com a intensificação da carbonatação, ou seja, com a diminuição do pH, devido à rápida solubilização de hidróxidos alcalinos durante a humidificação da cinza, promovendo a transformação da etringite em gesso [141, 142]. Alguns estudos [128, 130] indicam que o Ca e metais pesados, como o Cu e Zn, são lixiviados preferencialmente para pH inferior a 7 do que para superior a 10, concluindo o oposto para o Al e Pb que prevalecem a pH de 10.

Embora não se tenha analisado a constituição mineralógica das cinzas após estabilização e lixiviação, outras análises de DRX a cinzas volantes lixiviadas de LFB [124, 141, 142] documentaram que as fases cristalinas de portlandite, cal, hidróxidos de apatite, dolomite, arcanite, sais de Cl e S, periclase e moscovites são removidas quase na totalidade. Em escórias de grelha endurecidas e lixiviadas [129, 141, 142] foram, também, removidas as mesmas fases minerais citadas. Outro fenómeno importante, que foi identificado e analisado em pormenor num estudo [156], consiste na ocorrência de interações entre Ca e K em lixiviados de cinzas volantes de grelha e de leito fluidizado, onde a lixiviação do Ca aumenta quando a concentração de K facilmente lixiviável (associado sobretudo a formas de hidróxidos, cloretos e sulfatos) é totalmente removida das cinzas.

Os metais alcalinos K e Na, juntamente com o Cl, estão associados a formas inqueimadas, cloretos, sulfatos, carbonatos, oxalatos, nitratos, óxidos, hidróxidos, fosfatos e materiais amorfo que contribuem para a formação e volatilização de Cl_2 , HCl, HBr, HF, dioxinas, furanos, HAP e metais pesados durante a combustão da biomassa, aparecendo preferencialmente na emissão de partículas finas, o aumento de condutividade das cinzas, a diminuição da temperatura de fusão das cinzas, o aumento da probabilidade de ocorrência de *slagging*, *fouling*, aglomeração do leito e corrosão dos equipamentos, bem como prejudica a incorporação em argamassas e cerâmicos, diminui a funcionalidade dos aditivos catalíticos utilizados na redução de NO_x e SO_x e aumenta o risco de “queima” pelo choque inicial de pH elevado sobre as plantas e o solo provocado por compostos alcalinos solúveis das cinzas, sobretudo nas cinzas volantes [113, 125, 126, 131, 132, 135-138, 148, 172-174].

Em sùmula, o elevado pH dos lixiviados das cinzas semi-estabilizadas causaram uma menor disponibilidade de P e Mn, tal como outros estudos concluíram [130, 132, 138, 141, 142], bem como de metais pesados de Fe, Ni, Al, Cd, Cr, Cu, Zn e Pb, tal como outros trabalhos igualmente constataram [132, 141, 142]. O pH extremamente alcalino dos lixiviados ($> 11,5$), quer seja nas cinzas volantes ou de fundo, permite também aumentar o risco de

contaminação dos solos e recursos hídricos provocado pela libertação de formas oxianiónicas de metais pesados de As, B, Cr, F, Mo, Sb, Se, V e W [132], quer seja aquando da aplicação das cinzas em solo ou aterros [144-148]. Deste modo, o Fe, Mg, Al, P e Mn pertencem ao grupo dos elementos maioritários das cinzas sem expressão relevante na sua biodisponibilidade nutricional para o solo e plantas, o que poderá ser uma limitação no uso destas cinzas na fertilização de solos. Realça-se igualmente o facto de que o P encontra-se praticamente na forma insolúvel nas cinzas, mesmo aplicando a norma CEN/TS 15958 recentemente criada para a extracção aquosa do fósforo solúvel [219] (sub-capítulo 4.2.3, tópico v.).

Uma das indústrias cooperantes nesta investigação aconselhou, também, a adoptar esta estratégia de pré-tratamento das cinzas, uma vez que os objectivos desta norteavam-se na minimização dos custos associados à estabilização e na compreensão do efeito do endurecimento natural das cinzas na biodisponibilidade dos nutrientes, quando em contacto com a água da chuva nos parques ou no campo. Uma das preocupações levantadas relacionava-se com a possível perda acentuada de nutrientes das cinzas durante o período de armazenamento nos parques abertos, por acção da chuva, minorando o potencial fertilizante e de calagem das cinzas em áreas agro-florestais.

Os resultados evidenciaram que as cinzas continuam em carbonatação após 2 anos de endurecimento natural em laboratório, produzindo lixiviados com valores de pH e condutividade ainda bastante altos, e com taxas significativas de solubilização de metais alcalinos e alcalino-terrosos. As características das cinzas semi-estabilizadas e dos lixiviados produzidos podem conferir uma limitação na deposição em aterro (sub-capítulo 7.1) e na valorização material no solo (sub-capítulos 7.2 e 7.3).

6.6 Estudo das propriedades alcalinizantes das cinzas

Após a análise dos lixiviados das cinzas semi-endurecidas, documentada no sub-capítulo anterior, o presente sub-capítulo remete para a apresentação e discussão dos resultados obtidos na caracterização das cinzas originais ou “frescas”, isto é, imediatamente após a recolha nas centrais, relativamente às propriedades alcalinizantes (condutividade eléctrica, pH e poder neutralizante ácido), partindo do conhecimento prévio da composição solúvel dos lixiviados responsáveis pelas referidas propriedades das cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas.

No estudo das propriedades alcalinizantes das cinzas de fundo e volantes, recolhidas ao longo de um ano de campanha de amostragem para cada termoeléctrica, considerou-se a condutividade, pH e o poder neutralizante ácido. Estes parâmetros são amplamente utilizados na caracterização físico-química das cinzas em termos de monitorização e gestão ambiental, em parques de armazenamento nas centrais e/ou na deposição em aterros [85,

113, 120, 122, 125, 128-133, 135, 138, 140-144, 155], mas também como indicadores e estimadores do potencial das cinzas na correcção da acidez dos solos [78, 143-148, 153, 157-159, 172-174, 193].

As análises de condutividade e pH foram aplicadas às cinzas de fundo e volantes originais, ou seja, imediatamente após a recolha nas centrais termoeléctricas. Os dados que se figuram para a condutividade e pH nas Figuras 6.27 e 6.28 respectivamente, resultam da média anual de todas as amostras recolhidas ao longo das campanhas de amostragem em cada termoeléctrica.

Os desvios-padrão médios anuais para a condutividade e pH indicam uma precisão dos resultados obtidos para as cinzas de fundo e volantes, situando-se bastante abaixo de 0,2 e 0,3 mS/cm respectivamente. A variabilidade CVP foi inferior a 5% para ambos os parâmetros e para ambos os tipos de cinzas das cinco centrais, o que demonstra que as propriedades alcalinas das cinzas originais não variaram significativamente ao longo de um ano de amostragem. Este indicador é uma vantagem na valorização das cinzas para a calagem de solos, pois permite estimar com precisão as cargas a aplicar no solo sem ter que introduzir o factor de variabilidade das propriedades alcalinas das cinzas na sua correcção.

Os resultados dos testes estatísticos, de comparação de médias e variância, aplicados às amostras encontram-se documentados nos Anexos C.5-6.27 para a condutividade e C.5-6.28 para o pH. De acordo com os testes estatísticos "TUKEY", as cinzas de fundo apresentaram, por ordem decrescente de abundância, um comportamento entre centrais em $IV \approx I > II \approx III > V$ para ambos os parâmetros analisados, enquanto nas cinzas volantes observou-se a seguinte ordem $III \approx IV > V \approx II \approx I$ para a condutividade e $IV \approx III \approx II \approx I > V$ para o pH.

As cinzas de fundo das centrais I e IV apresentaram comportamento semelhante, em que expressam valores médios de condutividade e de pH de 8,6 e 12,6 mS/cm, respectivamente. A condutividade média desce para metade, comparativamente ao grupo I-IV, nas centrais II e III que apresentaram comportamento semelhante entre si. O pH desce 5% para estas centrais relativamente ao valor médio das centrais I-IV. A central de grelha foi a única que mostrou condutividade e pH mais baixo comparativamente às restantes centrais de LFB, e também às volantes, sendo que a condutividade foi inferior a 0,5 mS/cm e o pH com 9,6. As análises em ambos os parâmetros nas escórias de grelha com granulometria inferior a 2 mm revelaram resultados semelhantes aos registados nas Figuras 6.27 e 6.28 para $d < 4,75$ mm. Os resultados obtidos para o pH das cinzas de fundo estão de acordo com os valores medidos em outros estudos [113, 122, 125, 128, 129, 135, 138, 141, 142].

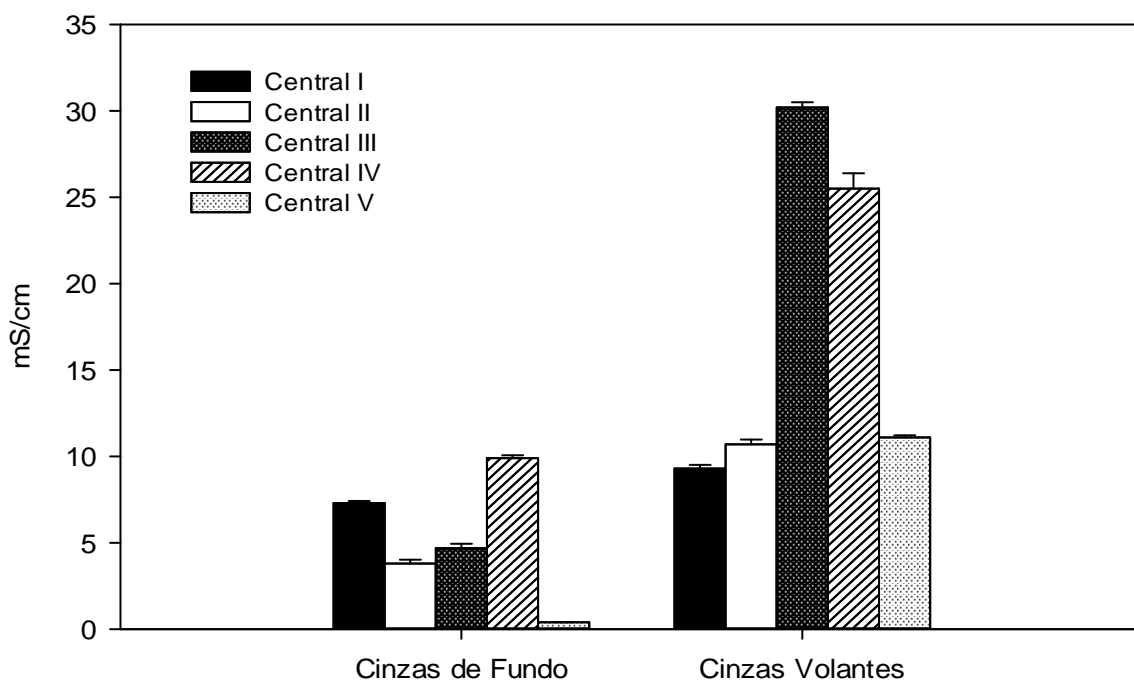


Figura 6.27 – Condutividade média anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

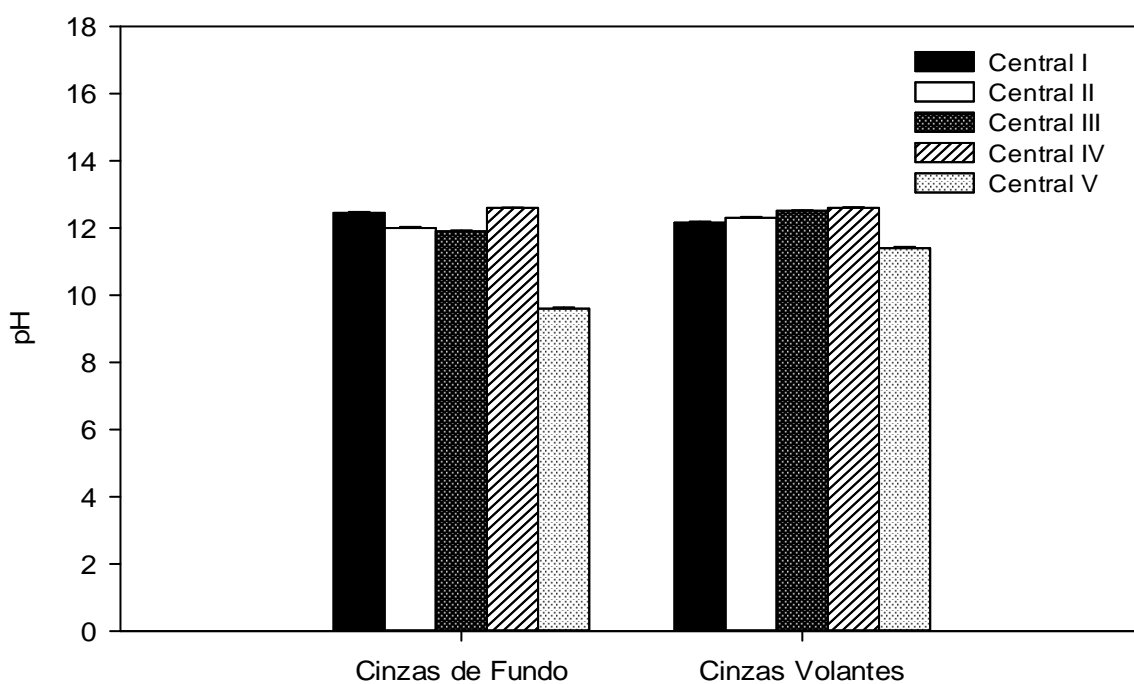


Figura 6.28 – pH médio anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

As cinzas volantes concentram, explicitamente, valores de condutividades e pH iguais ou ligeiramente acima comparativamente às cinzas de fundo em todas as centrais. As centrais IV e III foram as que exibiram maior condutividade média no grupo das volantes, com 28 mS/cm, do que as restantes centrais com valor médio 3 vezes inferior, tal como seria de prever atendendo à composição enriquecida em S, Ca, Cl e K das cinzas volantes internas (sub-capítulo 6.3). Relativamente ao pH das cinzas volantes, estas exibiram valor médio de 12,4 para todas as centrais com a excepção da central de grelha, cujo pH médio foi inferior em 1 unidade, ou seja, 8% abaixo comparativamente ao valor médio do grupo de centrais LFB I-II-III-IV. Os resultados obtidos para o pH das cinzas volantes estão de acordo com os valores medidos em outros estudos [113, 122, 125, 130, 133, 135, 138, 140-143]. A condutividade eléctrica dos eluatos das cinzas volantes é bastante superior ao das respectivas cinzas de fundo, reflectindo a elevada força iónica dos metais alcalinos em sais dissolvidos sob a forma de óxidos e hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos [125, 135, 138].

As cinzas de fundo possuem menor condutividade e pH do que as correspondentes cinzas volantes, como seria de esperar, atendendo às suas características mineralógicas (sub-capítulo 6.4), propriedades lixiviantes (sub-capítulo 6.5), granulometria (sub-capítulo 6.1) e composição elementar (sub-capítulo 6.3). A central de grelha foi a que exibiu menor pH e condutividade muito baixa, sobretudo nas escórias que sofreram uma pré-lixiviação aquando da sua descarga directa da grelha para o banho-de-água. Por outro lado, as cinzas volantes das centrais que queimam biomassa interna (III e IV) são as que possuem maior potencial de calagem de solos, embora contribuam para o aumento do risco de salinidade associado aos altos valores de condutividade.

O valor neutralizante ácido das cinzas de fundo e volantes das cinco centrais termoeléctricas foi determinado para amostras compostas, resultantes da mistura em proporções equivalentes das amostragens periódicas realizadas durante as campanhas de amostragem em cada central. Os resultados encontram-se representados graficamente na Figura 6.29 para ambos os tipos de cinzas das cinco centrais, expressos em % massa bs de equivalentes em CaCO_3 . Os desvios-padrão e os CVP foram inferiores ou iguais a 0,3% bs CaCO_3 e 2% respectivamente, para todas as amostras, simbolizando a precisão dos resultados obtidos. A análise estatística comparativa entre os valores médios deste parâmetro, entre as cinzas das respectivas centrais, encontra-se discriminada no Anexo C.5-6.29.

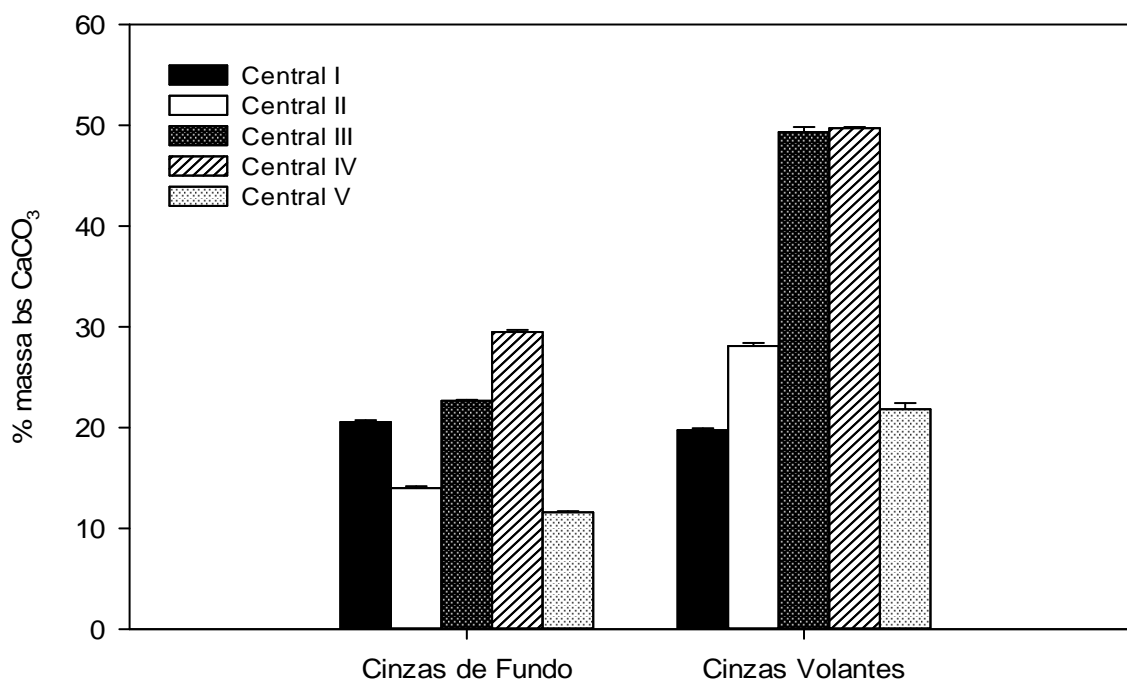


Figura 6.29 – Poder neutralizante médio das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelectricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

De acordo com a análise "TUKEY", os poderes neutralizantes das cinzas de fundo não são semelhantes entre si, mesmo em grupos emparelhados. Nas cinzas volantes, as únicas amostras que exibiram valores médios semelhantes foram as centrais III e IV, com cerca de 50% bs CaCO₃. Nas cinzas de fundo observou-se uma evolução decrescente no valor médio deste parâmetro para as centrais em IV > III > I > II > V, enquanto nas volantes constatou-se uma evolução em IV \approx III > II > V > I. De um modo geral, as cinzas de fundo e volantes que apresentaram maior poder neutralizante eram provenientes das centrais que queimam biomassa interna, em média com 27 e 50% bs CaCO₃ respectivamente, estando de acordo com os resultados observados para o pH destas cinzas (Fig. 6.28). Assim, 100 kg bs de cinzas volantes das centrais III e IV, com valor neutralizante de 50% bs CaCO₃, equivale a usar 50 kg de CaCO₃ puro.

A central de grelha foi a que exibiu valores neutralizantes médios mais baixos, onde as cinzas volantes possuíam 20% bs CaCO₃, enquanto as respectivas escórias registaram aproximadamente metade desse valor. As escórias com granulometria $d < 2$ mm possuem valor neutralizante médio de 13% bs CaCO₃, ou seja, uma diferença de 8% relativamente às escórias com granulometria $d < 4,75$ mm. A granulometria influencia negativamente o poder neutralizante, tal como vários autores [122, 125, 135, 143] têm vindo a denunciar e, por essa

razão, a norma portuguesa de calagem de solos [190] define e limita com precisão a distribuição granulométrica dos correctivos.

A central I foi a única que mostrou valores médios semelhantes entre as respectivas cinzas de fundo e volantes, em cerca de 20% bs CaCO_3 . Por outro lado, a central II registou o dobro do poder neutralizante médio das volantes comparativamente às suas cinzas de fundo com apenas 14% bs CaCO_3 . De um modo geral, as cinzas volantes possuem o dobro do poder neutralizante das cinzas de fundo para todas as centrais, exceptuando a central I que possui valores médios semelhantes para ambas as cinzas. Assim, podemos afirmar que as cinzas volantes possuem maior capacidade de neutralização ácida (ou de calagem) do solo.

Os resultados da Figura 6.29 mostraram comportamento semelhante ao da condutividade (Fig. 6.27) do que com o do pH (Fig. 6.28), o que demonstra que o poder neutralizante está dependente necessariamente da quantidade e tipo de iões dissolvidos (alcalinos - bases), embora os meios e os princípios sejam diferentes, uma vez que as cinzas foram digeridas em banho ácido de $\text{pH} < 1$ e a quente para dissolução de minerais com pouca ou nenhuma solubilidade, nomeadamente os silicatos (feldspatos de K e Na, micas, aluminossilicatos, materiais amorfos, etc) e carbonatos (calcite e dolomite) (sub-capítulo 6.4). Assim, a decomposição destes minerais permitiu libertar para a solução/extracto catiões alcalinos e alcalino-terrosos associados a formas com reduzida ou nenhuma solubilidade. O poder neutralizante das cinzas volantes e de fundo obtido neste trabalho encontra-se dentro da gama observada em outros estudos [122, 125, 135, 143], embora nas cinzas de fundo o valor neutralizante corresponda ao valor mais baixo da gama observada na literatura. Estes valores são tipicamente menos de metade relativamente aos materiais comerciais de calagem, como a cal, dolomite ou calcite [122, 125, 135, 143].

As diferenças obtidas entre as cinzas é explicada à luz de um parâmetro frequentemente utilizado em agronomia, a soma das bases (de troca ou totais). Este indicador corresponde à soma das bases fortes (SB) $\text{K}+\text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg}$, em que quanto menor a SB relativamente ao teor de Si nas cinzas (conforme se tinha concluído no sub-capítulo 6.3, em que as cinzas de fundo e volantes possuíam teores elevados de Si comparativamente aos metais alcalinos, sobretudo nas cinzas de fundo), menor é o poder neutralizante [122, 125, 135, 143], tal como acontece com as cinzas de fundo, embora seja necessário ter em conta as fases cristalinas e amorfas que constituem as cinzas, conforme se discute doravante.

As cinzas possuem elevadas taxas de lixiviação, por ordem decrescente, associadas a fases mineralógicas fortemente solúveis em nitratos > cloretos (silvite e halite) > sulfatos (arcanite, singenite, etringite e gesso) > óxidos (cal, MgO , etc), hidróxidos (portlandite, KOH , NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, etc), seguindo-se os de solubilidade mais reduzida em carbonatos (calcite e dolomite) > fosfatos (fosforites), e os de solubilidade extremamente baixa, tais como os fosfatos (apatite) > silicatos (aluminossilicatos, silicatos de Ca e feldspatos alcalinos de K e

Na) e material amorfo [77, 113, 120, 130, 132, 133, 141, 142], conforme se tinha concluído no sub-capítulo 6.5.

A capacidade da cinza em neutralizar um solo ácido está dependente da quantidade e do nível de solubilidade das bases alcalinas $K+Na+Ca+Mg$ associadas a carbonatos, óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos, fosfatos, nitratos, silicatos e material amorfo, afectando directamente as propriedades das cinzas no que concerne à condutividade, pH e valor neutralizante ácido [76, 113, 120, 122, 125, 131-133, 135, 143]. Nesta medida, as cinzas volantes apresentam maior potencial de calagem e fertilização de solos, sobretudo as volantes internas que contêm menor teor de inertes provenientes das biomassas, isto é, menor quantidade de solo (quartzo, micas e outros silicatos), conforme se concluiu nos sub-capítulos 5.3 e 6.3.

De acordo com a caracterização dos eluatos das cinzas de fundo e volantes de LFB e grelha analisados em outros estudos [113, 120, 122, 125, 128-133, 135, 138, 140-143], o pH fortemente alcalino, igual ou superior a 12 observado neste trabalho, está relacionado com a produção hidrolisada de solúveis de Ca, Mg, K e Na na forma de óxidos, hidróxidos e, em menor extensão, de carbonatos e bicarbonatos, sendo que os extractos são frequentemente dominados por bases fortes de KOH e NaOH, seguindo-se por $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$.

Outros factores que influenciam as características alcalinas das cinzas foram identificados [120, 125, 129-131, 133, 135, 141, 142], nomeadamente a elevada temperatura de combustão e a duração das operações de gestão de cinzas. Conforme se constatou no sub-capítulo 6.2, a elevada temperatura de combustão, superior a 550 °C, provoca a volatilização de carbonatos e compostos alcalinos associados ao Cl e S, prevalecendo nas cinzas os óxidos, silicatos e materiais amorfos acima de 750 °C. A recolha, transporte, armazenamento e aplicação de cinzas no solo por períodos de tempo prolongados provoca o aparecimento de novas fases minerais, tais como carbonatos (transformação de hidróxidos solúveis em carbonatos menos solúveis) e silicatos hidratados. Em ambos os casos, o pH das cinzas diminui devido à perda de substâncias alcalinas e ao aparecimento e/ou incremento de fases minerais insolúveis nas cinzas. Este conjunto de fenómenos permite compreender a diferença entre os resultados obtidos para a condutividade e pH dos eluatos das cinzas com e sem estabilização prévia.

Se compararmos as Figuras 6.27 e 6.28, para a condutividade e pH das cinzas originais respectivamente, com as Figuras 6.25 e 6.26 do sub-capítulo 6.5 para os mesmos parâmetros analisados nas cinzas endurecidas durante 2 anos, verifica-se que o comportamento é semelhante. Porém, estas últimas apresentam reduções de condutividade e pH até 10% relativamente às cinzas originais sem estabilização. Por esta razão, alguns trabalhos [113, 120, 128-133, 141, 142] observaram que os lixiviados das cinzas estabilizadas exibem, também, alguns precipitados de etringite, portlandite, calcite, gesso e silicatos de Ca

hidratado a pH extremamente alcalino, tal como aconteceu com as cinzas (especialmente as volantes) em que o processo de endurecimento se encontrava ainda a decorrer após 2 anos.

O poder neutralizante é amplamente utilizado na agricultura para a estimativa das necessidades de calagem dos solos. Ao contrário da cinza, os correctivos de solo mais comuns, como os calcários calcítico e dolomítico, apenas são constituídos por carbonatos de Ca e Mg [122, 125, 135, 143]. O valor neutralizante trata-se de um parâmetro imprescindível na determinação das doses óptimas de cinza a aplicar na correcção de pH dos solos ácidos por via de testes de incubação [143, 157-159, 193], mas também na determinação das cargas a utilizar na calagem de solos através de regulamentos que tabelam as cargas com base no valor neutralizante do correctivo, textura, pH e teor de matéria orgânica do solo [153, 194]. Além de que, a inclusão do seu valor nos rótulos das embalagens dos materiais de calagem é obrigatória, designado por VN (valor neutralizante) expresso em % massa de equivalentes em CaCO_3 , para poderem ser comercializados a operadores agrícolas e florestais [122, 125, 135, 143, 180, 181, 184, 185, 190]. As cinzas de fundo e volantes das cinco centrais possuem poder neutralizante em mais de metade abaixo do valor dos calcários comerciais usados tipicamente na calagem de solos, incluindo a cal "tudical" (140% bs CaCO_3) utilizada nos ensaios de incubação e campo, sendo um aspecto limitante na comercialização destas cinzas, conforme é discutido nos sub-capítulos 7.1 e 7.2.

Em sùmula, um solo com necessidades de calagem de 1 ton bs CaCO_3 /ha para atingir um pH de 6,5, equivaleria a aplicar cargas de 7, 4 e 2 ton bs/ha de cinza com valor neutralizante médio de 15, 25 e 50% bs CaCO_3 , respectivamente. Contudo, este parâmetro agronómico não pode ser utilizado desta forma isolada, sem ter em conta a realização de testes de incubação em solo com diferentes doses de cinza, permitindo determinar com maior precisão o efeito neutralizante da cinza conjugado com outros factores externos e ambientais, como a decomposição da matéria orgânica e a respiração dos microorganismos, nitrificação, condições edafoclimáticas da região, tipo de solo e suas características, fenómenos de alagamento, contaminação do solo, entre outros. A condutividade das cinzas é igualmente utilizada para aferir sobre o risco de salinidade dos solos. Estes aspectos encontram-se desenvolvidos em detalhe no sub-capítulo 7.2.

Reciclagem das cinzas no solo



**efeito na calagem, fertilização e crescimento de
eucaliptos**

7.1 Regulamentação na gestão das cinzas: análise de conformidade

Ao nível da gestão das cinzas existem alguns regulamentos nacionais e europeus que estabelecem um conjunto de critérios bem definidos em relação a aspectos como a distribuição granulométrica (A), pH das cinzas (B), concentração mínima de nutrientes essenciais (C), teor de matéria orgânica (D), concentração máxima de metais pesados (E) e os valores-limite máximos de metais e outros parâmetros nos lixiviados (F) das cinzas. Os tópicos A, B e C debruçam-se sobre os diplomas relacionados com a comercialização de materiais de calagem e fertilizantes nos mercados agrícolas, numa perspectiva da reciclagem das cinzas no solo. Os tópicos B, D e E relacionam-se com as medidas de protecção ambiental na aplicação de cinzas no solo, estabelecidas por regulamentos de outros países europeus, enquanto o tópico E inclui igualmente a referência ao diploma legal utilizado em Portugal na colocação de lamas em solos agrícolas. Em relação ao tópico F, este discute a conformidade das características dos lixiviados das cinzas para deposição em aterro, bem como identifica a classificação da cinza enquanto resíduo sólido para admissão em aterro.

Na generalidade, as cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas estudadas não cumprem alguns dos requisitos legais estabelecidos nos regulamentos normativos, sobre a reciclagem de cinzas no solo como material de calagem e/ou fertilizante ou como resíduo para deposição em aterro, em Portugal e em outros países europeus. O elevado teor de inertes exógenos presentes na biomassa (sub-capítulo 5.3), juntamente com a co-combustão de outros materiais (lamas) conduz a um aumento significativo no teor de Si e metais pesados nas cinzas (sub-capítulo 6.3), inviabilizando a aplicação no solo. Contudo, as propriedades físico-químicas das cinzas podem ser melhoradas recorrendo a vários métodos de pré-tratamento por estabilização e densificação, descritos em cada um dos tópicos discutidos.

Apesar de algumas limitações descritas nos tópicos A, C, D, E e F, um conjunto de autores [70, 78, 113, 119, 125, 133, 135, 136, 144-146, 148, 172-174] documentaram o potencial das cinzas na substituição dos tradicionais fertilizantes químicos utilizados na agricultura e silvicultura reduzindo, assim, os impactes ambientais associados e os custos envolvidos no preço das matérias químicas que tem vindo a aumentar em mais de 200% desde 2007.

A. Granulometria e massa volúmica das cinzas para comercialização como produto de calagem e fertilizante

A densidade aparente do arenossolo da área de campo em estudo, com $1,4 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 4.9 do sub-capítulo 4.1.2.2), encontra-se na gama típica para solos cultivados de textura grosseira, $1,2 - 1,6 \text{ g/cm}^3$, os quais possuem densidades inferiores em relação aos solos argilosos, por isso apresentam menor porosidade e, conseqüentemente, menor compressibilidade [180, 181, 185, 188]. As cinzas volantes das cinco termoeléctricas possuem massa volúmica a granel que corresponde a menos de metade da gama referida

anteriormente, entre 0,5 a 0,8 g/cm³, conforme se constatou no sub-capítulo 6.1. As cinzas de fundo encontram-se dentro da gama, ou seja, apresentam massa volúmica a granel com granulometria tal e qual ou abaixo de 2 mm entre 1,3 e 1,7 g/cm³, com excepção para a escória de grelha (CF_V) que possui 0,8 g/cm³. Por conseguinte, as cinzas de fundo de LFB (centrais I, II, III e IV) permitem melhorar a textura do solo (maior arejamento e com densidade próxima ao do solo sem tratamento com cinzas) e a sua capacidade de campo, em virtude da maior absorção de humidade pelas cinzas (sub-capítulo 6.2). Assim, quanto maior a porosidade e a área superficial específica do solo, maior o impacto na dissolução/disponibilização de nutrientes para a solução do solo em períodos de precipitação ou irrigação [70, 78, 113, 133, 144, 145, 147, 148, 172-74].

Neste contexto, as cinzas volantes poderão conduzir a impactos negativos sobre a textura e perfil do arenossolo, no que diz respeito à colmatação do solo por acumulação das partículas finas de cinzas nos espaços intersticiais do solo e à compactação, reduzindo a sua porosidade, respiração e actividade biológica. Além disso, a aplicação destas cinzas no solo aumenta a probabilidade de dispersão de partículas no ar, inclusive durante as operações de transporte, armazenamento e processamento, aumentando o risco para a saúde pública (resultante do maior índice de matéria particulada fina dispersa no ar) e incrementando o risco associado à erosão e perda de nutrientes do solo [78, 113, 125, 128, 130, 135, 136, 138, 141-144, 148, 172-174]. Conforme é discutido no tópico E, as partículas finas de cinza são enriquecidas em maior quantidade de metais pesados e micropoluentes orgânicos [113, 125-127, 130-136, 144-146, 148, 172-174]. Uma possível resolução deste problema consiste na densificação e aumento do tamanho das partículas das cinzas volantes, através do auto-endurecimento, granulação, pelletização ou mistura com outros materiais [113, 125, 128, 130, 135, 138, 141, 142, 144-148, 156, 161, 163, 171-174]. Por este motivo as cinzas volantes são frequentemente utilizadas na formação de camadas impermeabilizantes compactas no encerramento de aterros, minas e pedreiras, com ou sem mistura de lamas do tratamento de efluentes líquidos [135, 147].

A prevenção dos riscos enunciados anteriormente está prevista na legislação nacional e europeia, no que refere à comercialização de correctivos alcalinizantes para solos. A norma em vigor em Portugal para a comercialização de materiais de calagem e fertilizantes do solo é a NP 1048 [190], a qual estabelece um critério rigoroso para a granulometria dos materiais de calagem: o correctivo alcalinizante deve passar na sua totalidade num crivo de 2 mm e pelo menos 60% do material deve passar num crivo de 0,71 mm. De acordo com os resultados expressos no sub-capítulo 6.1, as cinzas volantes cumprem o primeiro requisito legal, isto é, as cinco cinzas volantes passam na totalidade num crivo de 2 mm, podendo haver necessidade de remoção dos inqueimados orgânicos presentes nas cinzas volantes da central V de grelha, que se acumulam preferencialmente entre 0,5 a 2,8 mm. Relativamente ao

segundo critério, as cinzas volantes passam numa gama de 97 a 100% num crivo de 0,71 mm, embora na cinza volante de grelha (CV_V) a percentagem seja de 86%, cumprindo igualmente este requisito.

Em relação às cinzas de fundo, ambos os critérios estabelecidos pela referida norma não são cumpridos, em resultado da maior presença de partículas grosseiras, daí a necessidade de um pré-tratamento por crivagem para remoção de saibro, cascalho e pedras de granulometria igual ou superior a 2 mm, uma vez que não possuem valor acrescentado para o ambiente e economia da valorização das cinzas no solo. Ressalva-se que a remoção destas partículas grosseiras promove uma menor massa volúmica a granel das cinzas de fundo, o qual se pode traduzir numa alteração negativa na textura e perfil do solo, conforme foi discutido anteriormente. Alguns países europeus, como a Áustria, recomenda a utilização desta fracção grosseira das cinzas de fundo na incorporação em argamassas e outras aplicações industriais, ou em caso último, na deposição em aterro [117, 118, 123, 125, 135].

Deste modo, as cinzas volantes cumprem os requisitos granulométricos para a sua comercialização e utilização como produto de calagem no solo, ao contrário das cinzas de fundo. Contudo, salienta-se o facto de que as fracções finas das cinzas volantes possuem maior quantidade de metais pesados (tópico E) e micropoluentes orgânicos (tópico D). Por outro lado, estas cinzas possuem quantidades superiores de macro e micronutrientes necessários ao desenvolvimento das culturas florestais e agrícolas. Atendendo às percentagens bastante superiores a 60% exigidas para a malha de 0,71 mm, existe uma margem absoluta de 20 a 40% para a densificação e aumento de tamanho das partículas finas de diâmetro abaixo de 0,71 mm. Assim sendo, o pré-tratamento destas cinzas por densificação físico-química, envolvendo a hidratação e carbonatação, são alternativas passíveis de solucionar este problema, uma vez que permite um melhor espalhamento das cinzas no solo, evitando a contaminação de áreas adjacentes e recursos ambientais por acção do vento e chuva [130, 133, 141, 142, 145, 146, 156, 172-174]; evita o choque inicial provocado pelo aumento drástico do pH sobre o solo, plantas e microorganismos [78, 113, 128-130, 133, 141-148, 156, 172-174]; aumenta a capacidade de retenção (redução da mobilidade) dos metais pesados e micropoluentes orgânicos, contribuindo ao mesmo tempo para o aumento da mineralização da matéria orgânica do solo e/ou da lama (no caso de haver mistura de cinzas com lamas), disponibilizando nutrientes como N, P, Ca, Mg, K, Fe, Mn, etc ao solo e plantas por um maior período de tempo [78, 130, 133, 146-148, 161, 171-174].

A norma portuguesa [190] estabelece, também, os requisitos granulométricos para a comercialização de adubos minerais PK e NPK e de adubos organominerais NPK, de acordo com a discussão apresentada no tópico C. Assim, as cinzas como produto fertilizante devem passar, de pelo menos, 90% a malha de abertura de 0,063 mm para os adubos minerais, enquanto os organominerais devem passar, de pelo menos, 90% num crivo de 5 mm e até

10% abaixo de 1 mm. Em relação aos critérios granulométricos exigidos para a classificação como adubo mineral, ambos os tipos de cinzas não se encontram em conformidade. As cinzas de fundo possuem percentagens inferiores a 1% e as volantes até 45% para $d < 0,063$ mm (sub-capítulo 6.1). Relativamente aos adubos organominerais NPK (cinzas misturadas/incorporadas em lamas ou composto), ambos os tipos de cinzas cumprem o requisito da malha de 5 mm, com a excepção para CF_V que possui apenas percentagem acumulativa inferior de 60%. No outro critério relativo à malha de 1 mm, ambos os tipos de cinzas não se encontram em conformidade, em resultado das cinzas de fundo possuírem percentagens acumulativas de 63 a 79%, a CF_II de 92% e a CF_V de 18% para $d < 1$ mm, isto é, as cinzas de fundo possuem grandes quantidade de partículas finas com percentagens acumulativas até 9 vezes superiores às permitidas pela norma; as cinzas volantes das cinco centrais possuem valores na gama de 90 a 100% para $d < 1$ mm, ou seja, quase a totalidade das cinzas volantes são constituídas por partículas finas de diâmetro até 1 mm. Conclui-se assim que, as cinzas de fundo e volantes não cumprem os requisitos normativos referente à distribuição granulométrica na comercialização como produto fertilizante.

A classificação das cinzas como adubo mineral é impossível, atendendo ao exigente critério que estabelece que as cinzas deveriam ser constituídas no mínimo por 90% de partículas finas com diâmetro abaixo de 0,063 mm. Por outro lado, as cinzas de fundo ou volantes misturadas com lamas ou composto podem ser densificadas e granuladas para aumento de tamanho, reduzindo drasticamente a quantidade de partículas finas com $d < 1$ mm. Desta forma, as cinzas tratadas e estabilizadas previamente podem cumprir o requisito da distribuição granulométrica dos adubos organominerais. Contudo, a norma estabelece outros critérios complementares à granulometria dos materiais de calagem e fertilizantes. No tópico C é analisada a verificação da conformidade dos requisitos normativos complementares, referentes à comercialização das cinzas como produto de calagem e fertilizante, de acordo com os critérios estabelecidos para os valores-limite mínimos para o conteúdo em alguns nutrientes.

B. pH das cinzas na calagem dos solos

Os países Escandinavios e do Báltico estabeleceram critérios adicionais, como o pH dos correctivos, para a permissão da calagem dos solos com cinzas, para além dos limites impostos para o conteúdo em metais pesados, granulometria e nutrientes [70, 78, 144, 146, 153, 174]. Como tal, quando o pH das cinzas é igual ou superior a 13, estas não devem ser utilizadas na reciclagem para o solo [153], devido à rápida dissolução dos sais alcalinos contidos nas cinzas que podem provocar “queima” da vegetação e culturas. Embora o pH das cinzas das centrais I, II, III e IV seja relativamente elevado, entre 12 e 12,6 (sub-capítulo 6.6),

este encontra-se dentro do limite referido anteriormente, pelo que por este regulamento é possível a calagem do solo.

C. Nutrientes essenciais das cinzas para comercialização como produto de calagem e fertilizante

A valorização das cinzas no solo pode ser encarada em duas perspectivas, uma correlacionada com a reposição dos nutrientes e alcalinidade extraídas do solo aquando da remoção da biomassa para a energia. A outra relaciona-se com o melhoramento das propriedades dos solos ácidos para a produção de culturas florestais e agrícolas. A primeira é uma medida ambiental praticada, por exemplo, na Suécia [78, 136, 144-146, 153] e Dinamarca [153] para compensar a perda de P, K e Ca do solo. A outra consiste numa medida com o objectivo principal de aumentar a produtividade dos solos ácidos através da correcção do pH e introdução de nutrientes/bases alcalinas, tal como acontece na regulamentação existente na Finlândia [78, 122, 153]. Nestes países existem regulamentos que definem as concentrações mínimas em gramas de Ca, K, P, Mg e Zn nas cinzas a aplicar por quilograma de solo ácido a tratar (Tabela 3.3 do sub-capítulo 3.3.3), promovendo a sustentabilidade ambiental e económica (produtividade de culturas) destas regiões nórdicas.

Os requisitos legais para a comercialização das cinzas como produto de calagem e fertilizante para solos em Portugal estão definidos na norma portuguesa NP 1048 [190], a qual estabelece teores mínimos para determinados nutrientes e outros parâmetros químicos nos adubos sólidos - compostos binários (PK) e ternários (NPK) – e materiais de calagem, além dos critérios granulométricos das partículas apresentados no tópico anterior.

De acordo com a referida norma [190], existem algumas designações que se podem aplicar às cinzas enquanto produto fertilizante obtido por via termoquímica da biomassa, nomeadamente em adubos minerais sólidos NPK e PK obtidos por via química ou por mistura sem incorporação de matérias fertilizantes de origem animal e/ou vegetal, adubos organominerais NPK obtidos por mistura de produtos ou subprodutos de origem animal e/ou vegetal com adubos minerais, cujo teores mínimos de nutrientes devem ser de, em % massa bs:

- **Adubo mineral PK**: Cinzas sem N e sem mistura com lamas ou composto. Para cada um dos nutrientes - 2,2% P (5% P_2O_5), 4,2% K (5% K_2O) ou Total – 18% $P_2O_5 + K_2O$
- **Adubo mineral NPK**: Cinzas com mistura de suplemento azotado (N). Para cada um dos nutrientes – 3% N, 2,2% P (5% P_2O_5), 4,2% K (5% K_2O) ou Total – 20% N + $P_2O_5 + K_2O$
- **Adubo organomineral NPK**: Cinzas incorporadas/misturadas em lamas ou composto. Para cada um dos nutrientes – 1% N_{org} , 5% N_{tot} , 1,3% P (3% P_2O_5), 2,5% K (3% K_2O) ou Total – 15% N + $P_2O_5 + K_2O$. Teor de matéria orgânica de, pelo menos, 25%.

Em todos os tipos de adubos referidos na lista anterior é possível declarar no rótulo outros nutrientes, quando os teores são iguais ou superiores a 5,7% em Ca, 1,2% em Mg, 2,2% em Na e 2% em S. Se o teor de Cl for inferior a 2%, então no rótulo da embalagem do fertilizante pode-se incluir a designação “pobre em cloro”.

As cinzas de fundo não cumprem os requisitos em termos de teor mínimo de P e K (com a exceção para a escória de grelha que possui cerca de 3% bs de K) para os três tipos de adubos. Em relação aos restantes nutrientes, a concentração de Ca nas cinzas é superior ao limite mínimo da norma, enquanto o teor de Cl é 10 vezes inferior ao limite estabelecido, pelo que se pode designar as cinzas de fundo das cinco centrais por “pobre em cloro”. Em relação às cinzas volantes, estas não cumprem os requisitos em termos de teor mínimo de P (com a exceção para a CV_II que possui cerca de 2% bs de P), porém possuem concentrações de K superiores ao limite mínimo estabelecido para os três tipos de adubos. Nos restantes elementos, as cinzas volantes exibem teores de Ca, Mg, S e Cl acima das concentrações mínimas definidas na norma. A CV_III é a única que possui o dobro do teor de Na definido pela norma, enquanto as restantes cinzas volantes possuem concentrações de Na bastante inferiores. As concentrações destes elementos maioritários das cinzas encontram-se apresentados e discutidos no sub-capítulo 6.3.

As cinzas de fundo e volantes não contêm N nem matéria orgânica, pelo que a adição deste nutriente essencial às plantas é apenas fornecido por mistura com suplementos químicos azotados [160-165] ou por mistura/incorporação com lamas [130, 161, 171] ou composto [163]. As lamas celulósicas utilizadas nos ensaios de campo (Tabela 4.14 – sub-capítulo 4.1.2.5) incrementaram as concentrações em P, N e matéria orgânica em mistura com as cinzas, permitindo deste modo, cumprir os requisitos normativos para a comercialização das cinzas misturadas com lamas (adubo organomineral) ou N químico (adubo mineral) como fertilizante NPK.

Relativamente aos correctivos agrícolas alcalinizantes, tipicamente conhecidos por calcário, calcário magnesiano, cal apagada agrícola e cal apagada magnesiana, estes devem ter discriminado no rótulo da embalagem o poder neutralizante em CaCO_3 e o teor total de carbonatos de Ca e Mg. Assim, os materiais de calagem para serem comercializados no mercado devem possuir uma composição cuja a soma dos teores de CaCO_3 e MgCO_3 , bem como o seu poder neutralizante, tem de ser igual ou superior a 75%, expressos em CaCO_3 . O termo “calcário” é aplicado ao calcário calcítico, pelo que os calcários designam-se por magnesianos sempre que possuírem um teor de MgCO_3 igual ou superior a 10%. Embora exista uma revisão [181] desta norma que prevê um poder neutralizante mínimo de apenas 50%, e em que a designação dos calcários é acrescida por “magnesiano” quando o teor de Mg é entre 2 a 10% e “dolomítico” quando possui mais de 10% em Mg.

As cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas estudadas possuem poder neutralizante (sub-capítulo 6.6) e teor em Ca+Mg (sub-capítulo 6.3) inferiores aos estipulados pela norma portuguesa na comercialização das cinzas como produto de calagem. O teor de Mg é inferior a 2% para ambos os tipos de cinzas, pelo que não se pode designar as cinzas como correctivos alcalinizantes do tipo magnésiano. Basicamente são calcíticas, ricas em CaCO₃, embora haja necessidade em incrementar o teor de Ca para aumentar o poder neutralizante através, por exemplo, da mistura com lamas mistas utilizadas neste trabalho (Tabela 4.14 – sub-capítulo 4.1.2.5).

A reduzida quantidade de nutrientes existentes nas cinzas como o P e N, sobretudo nas de fundo, compromete a sua valorização como produto fertilizante agrícola ou florestal [78, 85, 118, 121-130, 134-145, 148, 172-174]. Vários estudos sobre a composição nutricional das cinzas já haviam denunciado que as cinzas volantes [78, 85, 118, 123, 125, 126, 135, 136, 139-142, 144] contêm maior quantidade de nutrientes essenciais ao crescimento das plantas, enquanto as cinzas de fundo possuem teores muito baixos ou insignificantes em comparação com as volantes, pelo que alguns autores [78, 85, 118, 123, 125, 126, 135, 137, 139-142, 144-146, 153] aconselham a mistura destas com as cinzas volantes para a reciclagem no solo, aumentando a concentração de nutrientes P, K, Ca, Mg, Na, Mn e S e reduzindo o teor de metais pesados e micropoluentes orgânicos das volantes pelo efeito de “diluição” provocado pela mistura. Um outro estudo [139] recomenda a mistura entre estes dois tipos de cinzas na proporção de 50:50 (% massa), alertando que esta medida é de curto prazo. Embora seja um importante contributo na prevenção da contaminação de recursos hídricos subterrâneos e da bioacumulação de metais pesados e tóxicos nas plantas, aquando da reciclagem das cinzas no solo [123, 125, 139].

D. Matéria inqueimada das cinzas na reciclagem para o solo

Cinzas com teores de inqueimados superiores a 5% bs não devem ser utilizadas na reciclagem no solo, de acordo com alguns regulamentos nesta área para a protecção do solo e ambiente [127, 153], devido à contaminação desta fracção de cinzas por produtos inqueimados (HAP, dioxinas, furanos e outros micropoluentes orgânicos com relevância ambiental). Assim, possíveis impactos negativos sobre o ambiente e saúde pública são prevenidos [78, 85, 132, 133, 144, 148, 172-174]. As únicas cinzas que são objecto desta preocupação correspondem às volantes da central de grelha, cujo teor de matéria orgânica inqueimada foi aproximadamente de 10% bs (sub-capítulo 6.2). Uma possível solução seria crivar estas cinzas, removendo a fracção inqueimada para uma granulometria igual ou superior a 0,5 mm (sub-capítulo 6.1), valorizando a fracção fina como fertilizante ou material de calagem no solo [121, 127, 131, 133, 136, 138].

Outra alternativa seria a valorização dos inqueimados das cinzas volantes através da recuperação desta fracção orgânica para a produção de carbono activado, ou para reutilização/recirculação como combustível nas fornalhas das termoeléctricas [113, 133, 147]. Esta última operação por valorização energética assume um valor acrescentado no sentido em que reduz a ineficiência da conversão termoquímica da biomassa em energia, além de eliminar os produtos inqueimados nefastos para o ambiente e saúde pública. Trata-se, portanto, de um pré-tratamento por incineração das cinzas volantes da grelha. Esta prática tem vindo a ser desenvolvida na central V durante os últimos 3 anos, para fomentar um sistema mais eficiente que permite a recirculação das fracções carbonizadas das cinzas volantes para a fornalha de grelha.

E. Metais pesados das cinzas na reciclagem para o solo

Os metais pesados Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, Th, Tl, U, V e Zn associados à matéria orgânica inqueimada (tópico D), Cl, Mn, N, S, formas solúveis e aos compostos voláteis CO, CO₂, CH₄, HCl, Cl₂, HF, NO_x, N₂O, NH₃, SO_x, H₂S, HAP, dioxinas, furanos, entre outros que constituem o gás de exaustão, são considerados de potencial risco para a saúde pública e ambiente aquando da valorização das cinzas no solo [78, 85, 113, 118, 120, 122, 123, 125, 128-130, 132, 133, 135, 136, 138-144]. As cinzas volantes concentram preferencialmente os metais pesados, conforme se constatou no sub-capítulo 6.3, podendo estas partículas finas contaminar o solo, recursos hídricos e/ou bioacumular-se nos tecidos vegetais e animais, comprometendo gravemente a sua valorização no solo [70, 78, 113, 123, 132, 133, 141-148, 156-159, 161-163, 166, 167, 172-174].

A composição das cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas em termos de metais pesados, Hg, As, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, V e Co (sub-capítulo 6.3), revelou que os valores-limite máximos estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 [154] (esta lei não abrange os metais As, V e Co) são cumpridos na totalidade, cujos limites encontram-se discriminados na Tabela 3.2 do sub-capítulo 3.3.3. Embora este regulamento se dirija à aplicação de lamas de estações de tratamento de efluentes líquidos em solo agrícola, as termoeléctricas portuguesas regem-se ainda por este diploma aquando da valorização das cinzas no solo, devido à falta de regulamentação em Portugal neste sector. Na legislação austríaca para a reciclagem de lamas no solo [139], as cinzas volantes das centrais I e V não respeitam as concentrações máximas para o As, cumprindo o estabelecido para os restantes metais pesados. A composição das cinzas de fundo respeita os limites máximos para todos os metais pesados considerados.

De acordo com a Tabela 3.2, que define os valores-limite para a aplicação de cinzas e lamas no solo em outros países europeus, verifica-se que os requisitos são cumpridos pelas cinzas volantes e de fundo das cinco centrais para o Hg, V e Co. Em relação aos restantes metais pesados, nem sempre a concentração de metais nas cinzas está em conformidade com

a legislação destes países considerados. Relativamente à legislação que se aplica exclusivamente às cinzas, conclui-se que na Áustria [118] as cinzas volantes da central I (CV_I) não cumprem as concentrações máximas para Cr e Pb, a CV_II não cumpre para Cu, Cr, Cd e Pb, a CV_IV ultrapassa os limites de Zn e Cr, e todas as cinzas volantes não cumprem o limite máximo para Cr (inclusive as cinzas de fundo), porém registam valores bastante abaixo da concentração máxima para o Ni. Na Dinamarca [153], todas as cinzas respeitam o limite máximo para o Cd, enquanto para o Cr as cinzas volantes não cumprem os requisitos, para o Ni não cumpre apenas a CV_V e para o Pb não cumprem as CV_I e CV_II. Na Suécia e Lituânia [136], as cinzas volantes e de fundo respeitam os valores-limite máximo para Cu, Zn, Ni, Pb e Cd, embora todas as cinzas volantes não cumpram o limite para o Cr e a CV_V ultrapassa o valor máximo para o As. Na Finlândia, as cinzas estudadas neste trabalho cumprem os requisitos da legislação específica [122] aplicada para as cinzas de combustão de biomassa.

De modo geral pode-se afirmar que as cinzas volantes das termoeléctricas portuguesas não respeitam os limites máximos estabelecidos para os metais pesados nas cinzas em vários países europeus, destacando-se os metais As, Cr e Pb como os mais preocupantes. Por outro lado, as cinzas de fundo das cinco centrais cumprem praticamente todos os requisitos legais estabelecidos para as cinzas e lamas. A legislação na Áustria aplicada para as cinzas [118] mostrou ser a mais restritiva, inviabilizando a utilização de todas as cinzas volantes portuguesas no solo. Por esta razão, as cinzas volantes em alguns países não são utilizadas na reciclagem no solo, por estarem enriquecidas significativamente em metais pesados e micropoluentes orgânicos [78, 85, 113, 118, 120, 122, 123, 125, 128-133, 135, 136, 138-144]. Assim, as cinzas de fundo poderão ser utilizadas na mistura com as cinzas volantes, caso não seja possível realizar a remoção das fracções finas das cinzas volantes por crivagem prévia, sendo que a mistura com outros materiais como RSU, compostos ou lamas poderá intensificar estes problemas [70, 78, 113, 123, 132, 133, 141-148, 156-159, 161-163, 166, 167, 172-174], cujos riscos de contaminação do solo, recursos e biota com estes metais aumenta com o tempo de exposição ao ar e às condições edafoclimáticas (precipitação e vento) da área tratada com cinzas [78, 125, 129, 130, 132, 133, 141, 142, 144, 146, 156].

Alguns países, como a Finlândia [78, 122] e Áustria [118, 139], permitem apenas a reciclagem de cinzas de fundo no solo, devido às características descritas anteriormente relativamente ao risco fitotóxico associado às cinzas volantes. Neste contexto, alguns autores [125, 135] aconselham valorizar a fracção mais grosseira das cinzas volantes que são recolhidas durante o fraccionamento no interior do precipitador electrostático, sendo que as mais grosseiras correspondem ao primeiro estágio, seguindo-se as mais finas no segundo estágio. Assim, a crivagem prévia das fracções mais finas das cinzas é uma outra forma de pré-tratamento antes da sua reciclagem no solo.

Alguns estudos [117, 118, 123, 125, 135] sugerem que as fracções mais finas e enriquecidas em metais pesados podem ser valorizadas em algumas aplicações industriais na área da cerâmica, argamassas e tratamento de áreas contaminadas por remoção de metais e corantes. Em último caso, o destino final poderá ser a deposição em aterro.

Uma alternativa para a remoção prévia dos metais pesados das cinzas consiste na lixiviação ácida ou extracção em condições neutras ou alcalinas das cinzas usando citrato de amónio e amoníaco em remediação electrodialítica [139, 140], prevenindo possíveis impactes negativos sobre o ambiente e saúde pública aquando da sua valorização material no solo. Estes trabalhos têm revelado taxas de remoção de metais pesados nas cinzas, como o Cd e o Cr, na ordem igual ou superior a 70%.

F. Classificação das cinzas para admissão em aterro conforme as propriedades dos lixiviados produzidos

Em Portugal, um dos destinos finais mais comum aplicado às cinzas de combustão de biomassa é a deposição em aterro [150], o qual acarreta riscos ambientais preocupantes ao nível dos lixiviados produzidos e a consequente contaminação de recursos hídricos superficiais, aquíferos, solo e biota [70, 78, 113, 128-130, 132, 133, 138, 144, 145, 147, 148, 160, 172-174].

A deposição de resíduos em aterro é regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 183/2009 [155], o qual define os valores-limite máximos de concentração em elementos nos lixiviados dos resíduos (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl, entre outros elementos não analisados nos lixiviados das cinzas endurecidas), consoante a classe de aterro e a origem do resíduo, conforme se pode visualizar na Tabela 3.1 do sub-capítulo 3.2.7. As cinzas estabilizadas foram lixiviadas de acordo com a norma prevista no referido diploma legal, isto é, à razão L/S de 10 L/kg durante 24 h em sistema *batch* (sub-capítulo 6.5). As cinzas de fundo e volantes ao fim de 2 anos de endurecimento natural no laboratório, sem contacto com as condições ambientais externas (vento, precipitação, solo, etc), mostraram não estarem completamente estabilizadas, ou seja, a hidratação e a carbonatação das cinzas continuavam a decorrer, conforme se concluiu no sub-capítulo 6.5.

Se verificar-mos a conformidade das características dos lixiviados das cinzas endurecidas (sub-capítulo 6.5) com os requisitos legais nacionais em matéria de deposição em aterros de resíduos inertes e não perigosos [155], as cinzas de fundo e volantes das cinco unidades termoeléctricas exibem concentrações lixiviadas em Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn bastante abaixo dos limites máximos. O elemento mais crítico foi o Cl, donde em todos os lixiviados de cinzas volantes foi bastante acima da concentração máxima permitida para os aterros de inertes, enquanto para as cinzas de fundo encontra-se bastante abaixo. Nos aterros de

resíduos não perigosos, todos os lixiviados das cinzas analisadas respeitam os valores-limite estabelecidos para todos os metais considerados.

Dentro do leque de metais analisados nos lixiviados das cinzas semi-endurecidas, as cinzas de fundo e volantes das cinco termoelétricas portuguesas mostraram cumprir os requisitos legais que garantem a sua admissibilidade em aterros de resíduos não perigosos, classificando, deste modo, as cinzas como resíduos sólidos não perigosos. Convém realçar que há necessidade de avaliar as características dos lixiviados para os restantes elementos não analisados (As, Ba, Hg, Mo, Sb, Se, F, SO_4^{2-} , fenol, COD e SDT). Além disso, recomenda-se igualmente a análise de lixiviados das cinzas sem estabilização prévia, ou seja, sem endurecimento natural ou outras formas de pré-tratamento, uma vez que esta altera as propriedades originais das cinzas, sobretudo ao nível da elevada reactividade e alcalinidade. Contudo, outros trabalhos [191-193, 219] de lixiviação de cinzas originais, produzidas em centrais a biomassa em Portugal, revelaram que os metais pesados analisados neste trabalho juntamente com o S, Mo, Sb, Se, As e Ba não se encontram disponíveis nos lixiviados, ou seja, são praticamente insolúveis, com a excepção do S embora este continue a respeitar a concentração máxima exigida pela lei.

Considerando as cinzas como endurecidas e granuladas sem mistura com lamas ou composto e tomando em conta aos critérios de “resíduos granulares não perigosos juntamente com resíduos perigosos estáveis não reactivos”, as cinzas de fundo e volantes estudadas neste trabalho cumprem os requisitos para os elementos analisados nos respectivos lixiviados, com a excepção para as cinzas volantes das centrais III, IV e V que não respeitam a concentração máxima para o Cl. O elevado pH das cinzas, superior a 11 (sub-capítulo 6.5), justifica a baixa solubilidade dos metais pesados em água, o que permite prever a sua reduzida mobilidade aquando da reciclagem das cinzas no solo. Contudo, o pH decresce com o tempo de exposição no solo, o qual provoca uma maior disponibilidade destes metais, aumentando o risco para o ambiente, recursos hídricos e biota [70, 78, 125, 129, 130, 132, 133, 135, 141, 142, 144, 147, 148, 156, 160-163, 166, 167, 172-174].

De acordo com a hierarquia de gestão de resíduos, as opções de valorização de cinzas no solo são prioritárias em comparação com a deposição em aterro, reduzindo os custos associados à gestão das cinzas por eliminação em aterro e à procura de novos espaços de acondicionamento, sendo uma via para respeitar os requisitos exigidos pela directiva europeia dos aterros [70, 122, 123, 125, 130, 132, 133, 135-137, 144-146, 148, 172-174]. Embora estes critérios analisados anteriormente se apliquem para deposição em aterro, os resultados obtidos com a lixiviação das cinzas semi-estabilizadas, em condições controladas, permitem prever o impacto que haveria nos lixiviados produzidos por acção da chuva e/ou rega aquando da reciclagem das cinzas no solo, sem contabilizar as reacções que envolvem a química do solo.

7.2 Efeito das cinzas na calagem e salinidade do solo

O estudo do efeito das cinzas na calagem e salinidade do solo tem por base a determinação do pH e condutividade do arenossolo háplico proveniente dos ensaios de incubação e de campo, após a reciclagem de diferentes cargas de cinzas no solo, comparando os resultados obtidos laboratorialmente e no campo respectivamente. Assim, neste sub-capítulo 7.2 pretende-se avaliar o efeito das cinzas volantes na calagem (pH) e salinidade (condutividade) do solo, por forma a obter a carga óptima de cinzas a utilizar com maior potencial fertilizante e alcalino. As características das cinzas volantes (sub-capítulos 6.3, 6.5 e 6.6) revelaram maiores poder neutralizante e teores em nutrientes essenciais ao solo e plantas. Por conseguinte, os ensaios de incubação debruçaram-se apenas na utilização destas cinzas na calagem do solo, conforme a prática usual em outros trabalhos de incubação [143, 157-159, 193].

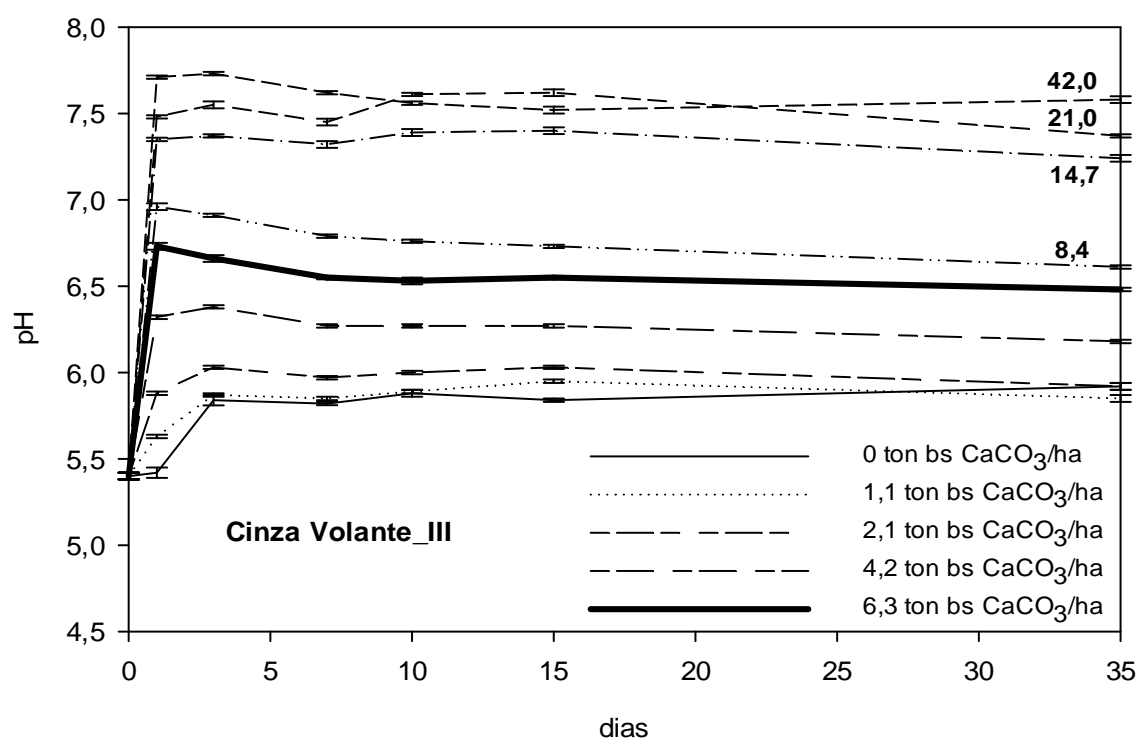
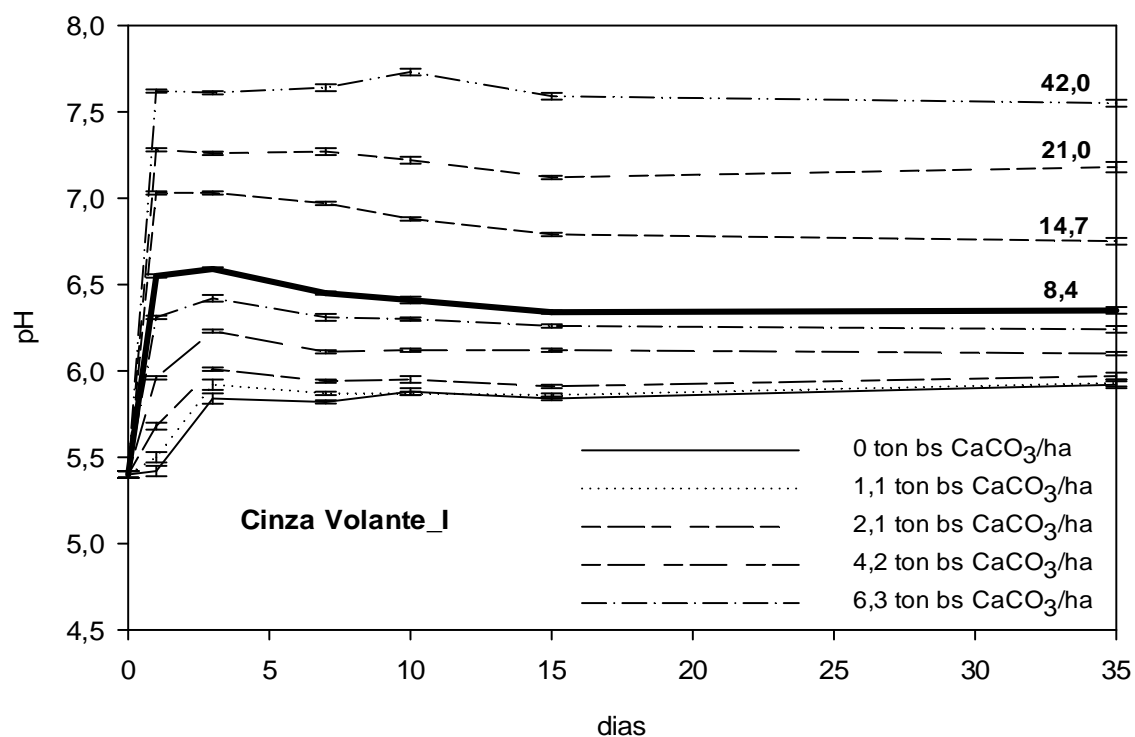
Os resultados obtidos nos ensaios de incubação permitem, também, identificar, compreender e correlacionar os fenómenos e comportamentos observados para o mesmo tipo de solo após a aplicação das cinzas no campo, havendo necessidade de corrigir a carga óptima obtida para aplicação no campo e de contabilizar outros factores ambientais adversos que influenciam igualmente os resultados observados no campo [143, 157-159, 180, 181, 185, 189, 191-193]. Assim, apresenta-se em primeiro lugar os resultados de incubação do arenossolo, bem como as cargas óptimas obtidas para pH aproximadamente de 6,5, seguindo-se a apresentação dos resultados de campo.

Os ensaios de incubação decorreram em condições aeróbias, sem crescimento vegetal e controlados em temperatura (18 °C) e humidade (65% da capacidade de campo do arenossolo) durante 35 dias de monitorização, tal como se encontra descrito no sub-capítulo 4.2.6. As amostras de solo, cerca de 1 kg bs, utilizadas nos ensaios de incubação e as colectadas no campo apresentam granulometria inferior a 2 mm, tendo sido aplicadas metodologias e técnicas de extracção, análise e medição iguais (sub-capítulo 4.2.7).

Os resultados de pH e condutividade eléctrica do solo monitorizados ao longo de 35 dias de incubação encontram-se representados graficamente nas Figuras 7.1 e 7.2 respectivamente, para as cinzas volantes das centrais I, III e V e para o material de referência na calagem agrícola e florestal – a cal calcítica CaO. O solo-controlo encontra-se representado na linha correspondente às 0 ton bs CaCO₃/ha. Todas as doses-teste partiram de um valor médio inicial de pH 5,4 e de condutividade de 0,12 mS/cm, correspondentes ao momento zero aquando do solo sem qualquer correctivo aplicado e sem rega.

Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 0,04 para o pH e a 0,06 mS/cm para a condutividade nos solos tratados com cinzas e CaO. O CVP foi inferior a 1% para todas as amostras e ambos os parâmetros, simbolizando a precisão dos resultados obtidos. A

análise estatística comparativa entre os valores médios destes parâmetros, para as amostras de solo correspondentes ao momento do final dos ensaios ao 35.º dia, encontra-se discriminada nos Anexos D.1-7.1 e D.1-7.2 para o pH e condutividade respectivamente.



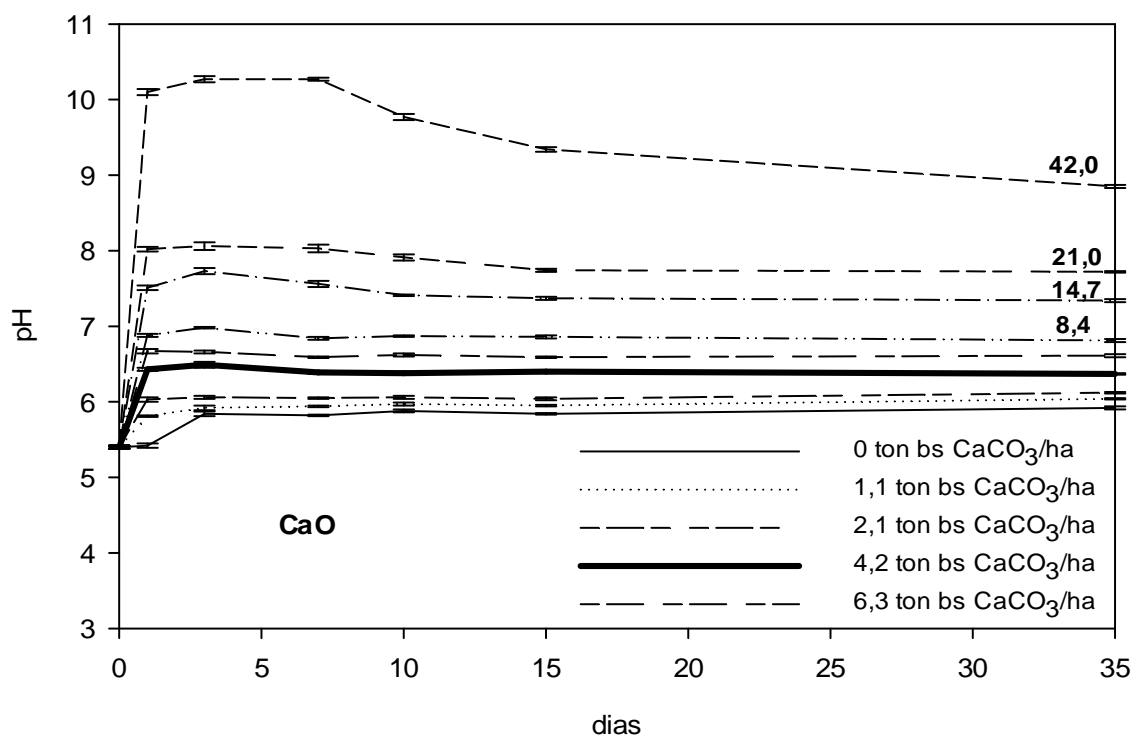
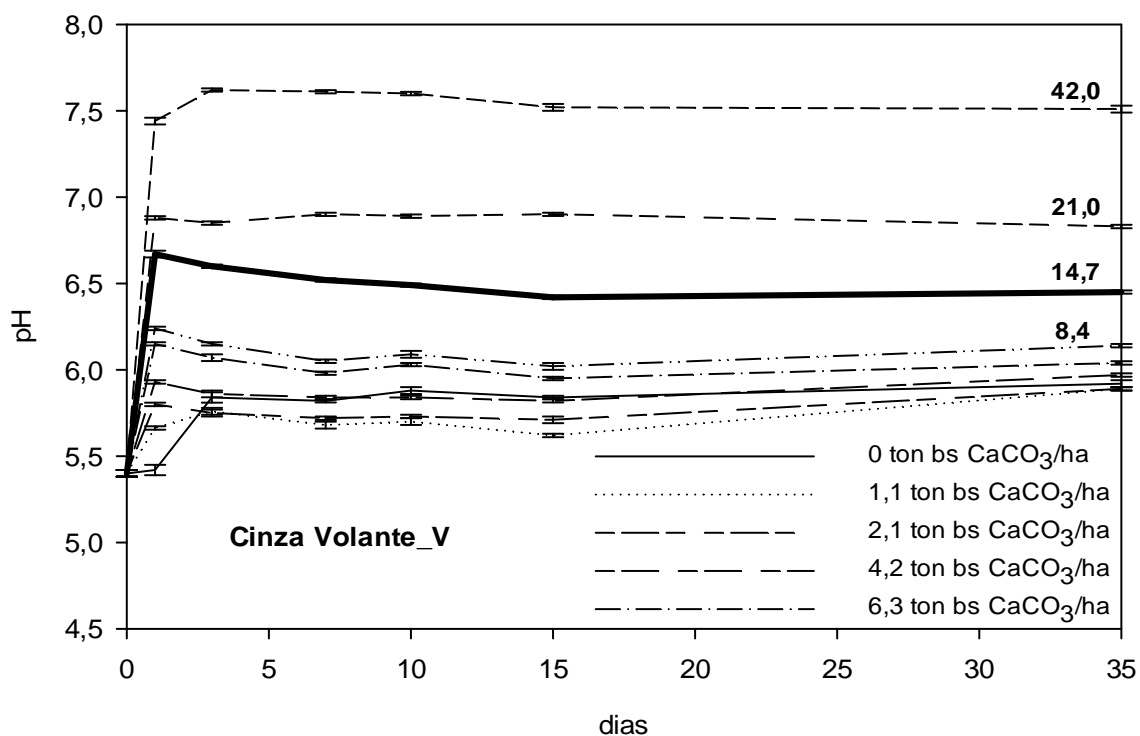


Figura 7.1 – Evolução do pH do solo incubado ao longo de 35 dias, para diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoelectricas I, III e V e de correctivo de referencia CaO.

No final dos ensaios de incubação, ao 35.º dia, as cargas de cinzas volantes (I, III e V) e de CaO aplicadas ao solo induziram uma variação no pH, de um modo geral, na seguinte ordem crescente de $0 \approx 1,1 \approx 2,1 < 4,2 < 6,3 < 8,4 < 14,7 < 21,0 < 42,0$ ton bs CaCO_3/ha , conforme outros trabalhos [143, 157-159, 193] registaram *a priori*.

De acordo com os resultados da análise estatística "TUKEY", as cargas de cinzas volantes e de CaO de 1,1 e 2,1 ton bs CaCO_3/ha provocaram mudanças de pH sensivelmente inferiores a 6 até ao 35.º dia, registando um valor médio de pH de 5,9 semelhante ao do solo-controlo, tal como outros trabalhos [143, 159, 193] com solos arenosos igualmente obtiveram.

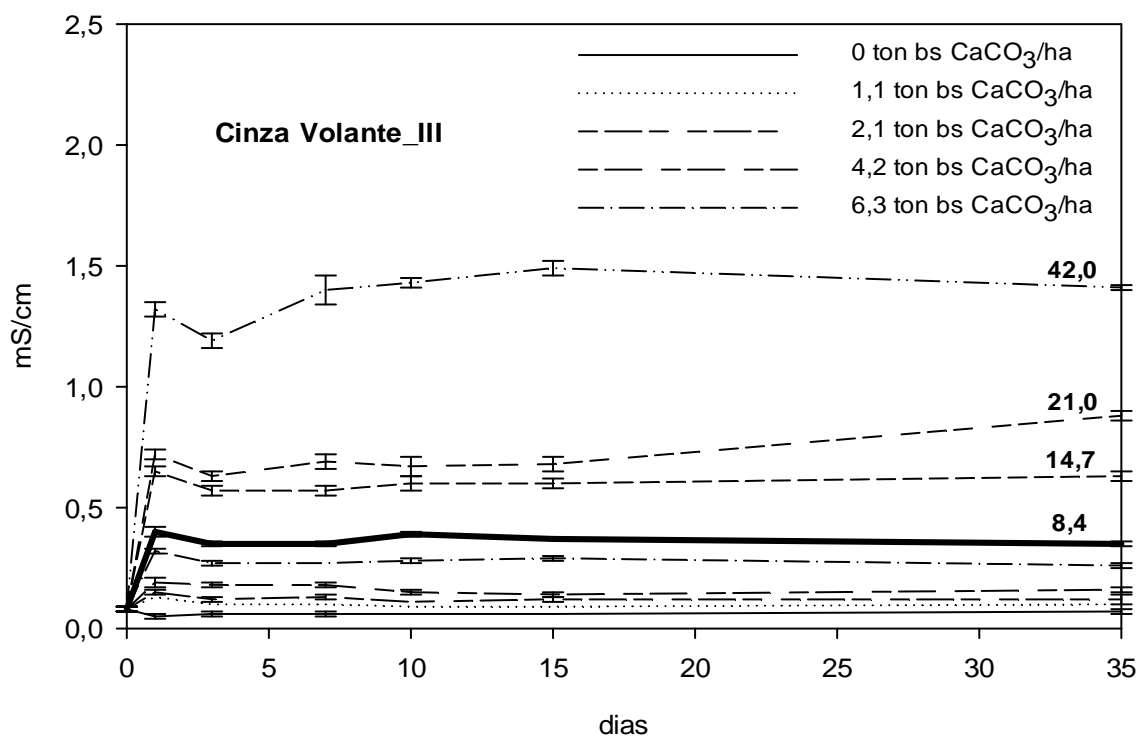
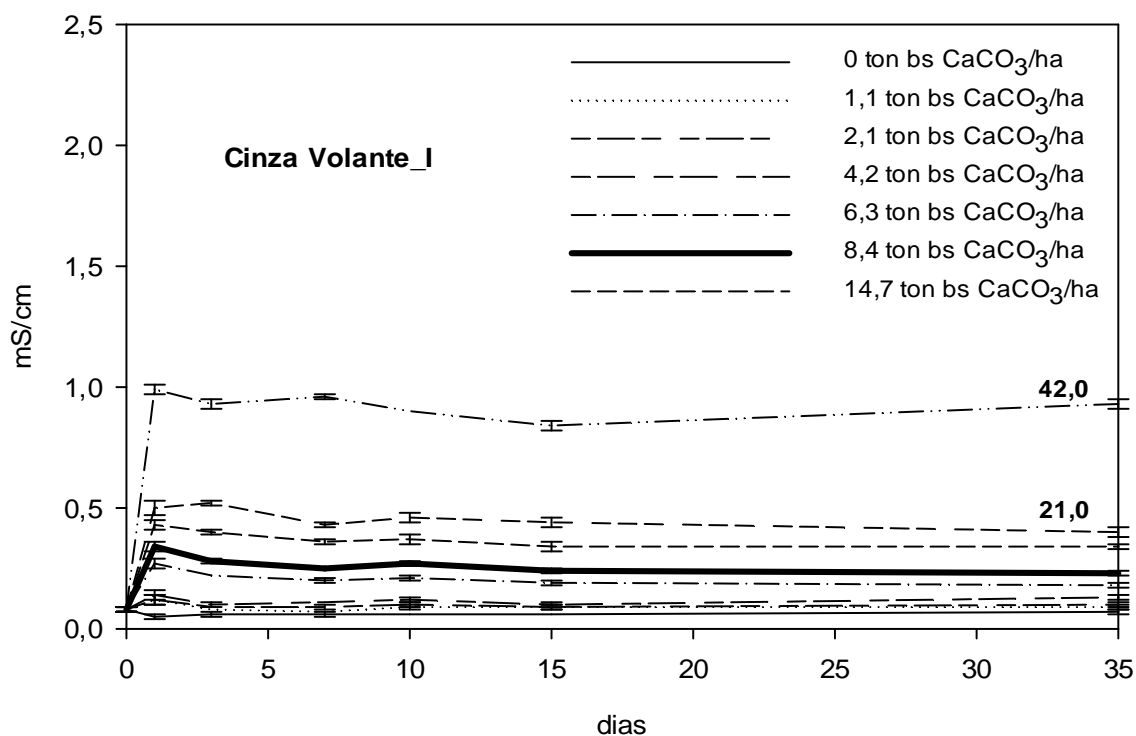
Na faixa de pH óptimo de 6 a 7, as cinzas volantes exibiram cargas ao 35.º dia de 4,2 a 14,7 ton bs CaCO_3/ha para a CV_I, de 4,2 a 8,4 ton bs CaCO_3/ha para a CV_III, de 4,2 a 21,0 ton bs CaCO_3/ha para a CV_V e de 4,2 a 8,4 ton bs CaCO_3/ha para a cal. As restantes cargas superiores às referidas gamas correspondem à faixa de pH alcalina compreendida entre 7 e 9.

A Tabela 7.1 resume as cargas óptimas obtidas na incubação e a sua conversão de toneladas equivalentes de CaCO_3 em toneladas tal e qual, determinadas a partir das Equações 4.29 e 4.30 do sub-capítulo 4.2.6 para os respectivos poderes neutralizantes dos correctivos estudados (sub-capítulo 6.6), a serem aplicadas por área de solo com características típicas de um arenossolo háplico. As condutividades obtidas para essas mesmas doses óptimas encontram-se devidamente discriminadas na Tabela 7.1.

Atendendo ao baixo poder neutralizante das cinzas volantes das centrais I e V, as quantidades destas cinzas a aplicar no solo são bastante superiores comparativamente aos correctivos com poder neutralizante de 50% bs CaCO_3 para a cinza volante da central III ou de 140% bs CaCO_3 para a cal. A diferença observada entre as cinzas volantes das centrais I e V reflecte o facto do valor neutralizante ser 11% superior na CV_V relativamente à CV_I com 19,7% bs CaCO_3 , conforme se concluiu no sub-capítulo 6.6.

Tabela 7.1 – Doses óptimas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de material de referência CaO a serem aplicadas por hectare de arenossolo háplico.

Material de calagem	Dose óptima em equivalentes de	Dose óptima a aplicar	Condutividade
	calcário calcítico puro [ton bs CaCO_3/ha]	no campo [ton bs/ha]	do solo [mS/cm]
CV_I	8,4	43	0,23
CV_III	6,3	13	0,26
CV_V	14,7	67	0,36
CaO	4,2	3	0,09



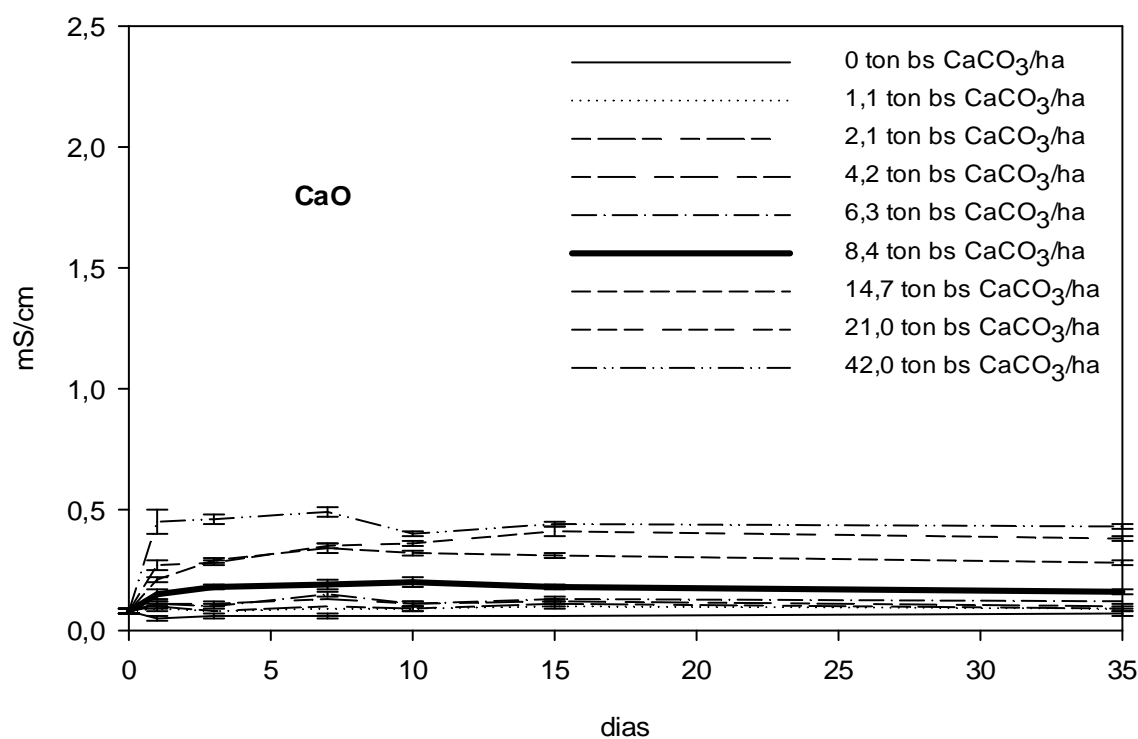
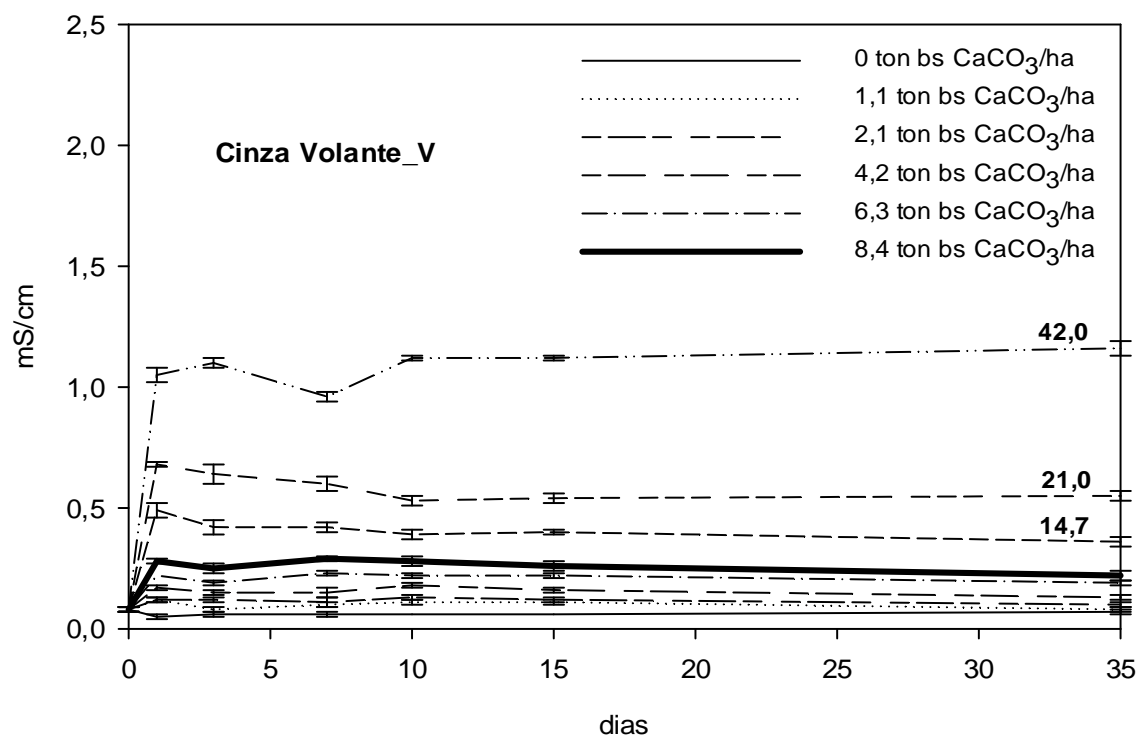


Figura 7.2 – Evolução da condutividade do solo incubado ao longo de 35 dias, para diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo de referência CaO.

No final dos ensaios de incubação, ao 35.º dia, as cargas de cinzas volantes (I e III) e de CaO aplicadas no solo induziram uma variação na condutividade, de um modo geral, na seguinte ordem crescente de $0 \approx 1,1 \approx 2,1 < 4,2 < 6,3 \ll 8,4 < 14,7 < 21,0 \ll 42,0$ ton bs CaCO₃/ha, sendo semelhante à observada para o pH de acordo com o teste "TUKEY". A cinza volante da central III foi a única que exibiu uma diferença de condutividade mais expressiva entre as diferentes cargas, não se observando uma semelhança de médias para as duas doses mais baixas, em resultado da maior quantidade de bases e sais solúveis que caracterizam estas cinzas, tal como se concluiu no sub-capítulo 6.6.

De acordo com os resultados da análise estatística "TUKEY", as cargas de cinzas volantes e de CaO de 1,1 e 2,1 ton bs CaCO₃/ha provocaram mudanças de condutividade sensivelmente inferiores ou iguais a 0,1 mS/cm ao 35.º dia, sendo semelhante ao do solo-controlo. Na faixa de pH óptimo de 6 a 7, as cinzas volantes exibiram condutividades ao 35.º dia de 0,13 a 0,34 mS/cm para a CV_I, de 0,16 a 0,35 mS/cm para a CV_III, de 0,13 a 0,55 mS/cm para a CV_V e de 0,1 a 0,16 mS/cm para a cal. As restantes condutividades superiores às referidas gamas correspondem à faixa de pH alcalina compreendida entre 7 e 9. As condutividades associadas às cargas óptimas aplicadas na calagem do arenossolo, para a obtenção de um pH óptimo e estável de 6,5, encontram-se representadas na Tabela 7.1.

As cargas óptimas de cinzas volantes determinadas nos ensaios de incubação (Tabela 7.1) foram bastante superiores a 1,5 ton/ha em solos do mesmo tipo utilizados em outros estudos [143, 159, 193]. Mesmo em solos mais ácidos com pH < 5, outros estudos de incubação [157, 158] obtiveram doses óptimas de cinzas volantes inferiores a 25 ton/ha. As elevadas cargas de cinzas obtidas na incubação do arenossolo relacionam-se, sobretudo, com as características de baixo poder neutralizante e alto teor em minerais silicatados e outras formas cristalinas e amorfas que retêm os cátions básicos das cinzas, reduzindo substancialmente a sua solubilidade, conforme se concluiu nos sub-capítulos 6.4, 6.5 e 6.6. Ou seja, quantidades consideráveis de areia do leito e de inertes da biomassa contribuem expressivamente para a redução das propriedades alcalinas das cinzas, daí a necessidade de aumentar significativamente as quantidades de cinzas a aplicar no solo.

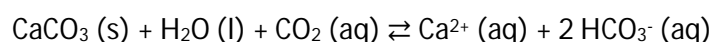
Na Figura 7.1 é possível observar dois comportamentos atípicos nos ensaios com a CV_III em comparação com os restantes, em que a partir do 7.º dia a carga de 21,0 ton bs CaCO₃/ha ultrapassa a linha de carga superior em 42,0 ton bs CaCO₃/ha e o controlo ultrapassa as cargas de 1,1 e 2,1 ton bs CaCO₃/ha a partir do 25.º dia. O primeiro deve-se a uma possível má mistura da CV_III no vaso com 21,0 ton bs CaCO₃/ha, isto é, o solo não se encontrava devidamente homogeneizado com a cinza, pelo que no final do ensaio o valor estabilizou-se abaixo da carga superior de 42,0 ton bs CaCO₃/ha, conforme seria de esperar. Relativamente ao segundo caso atípico, as cargas de 1,1 e 2,1 ton bs CaCO₃/ha de CV_III são muito baixas com poder neutralizante associado também baixo, pelo que estes solos apresentam

características próximas aos dos vasos-controlo em resultado do efeito de diluição provocado por 1 kg de solo para uma quantidade inferior ou igual a 1 g/kg solo de cinza.

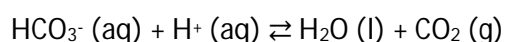
A análise das Figuras 7.1 e 7.2 permite identificar, de modo geral, dois momentos distintos no comportamento do solo incubado: i) aumento drástico do pH e condutividade até ao 1º dia, estabilizando ligeiramente até ao 3.º dia (em cargas superiores a 8,4 ton bs CaCO₃/ha, a estabilização pode ocorrer até ao 15º dia); ii) diminuição progressiva do pH até à sua estabilização ao longo do tempo, enquanto a condutividade mantém-se ou aumenta ligeiramente. Estes fenómenos foram igualmente identificados e discutidos em outros estudos de incubação [143, 157-159, 193].

O primeiro momento (i) deve-se às propriedades reactivas das cinzas volantes, em que partículas de maior área superficial específica (sub-capítulo 6.1), maior conteúdo em bases alcalinas (sub-capítulo 6.3) e alta taxa de solubilização de bases fortes associadas, sobretudo, de Ca e K (sub-capítulos 6.5 e 6.6), levaram a uma rápida dissolução das cinzas em bases associadas na forma de cloretos, sulfatos, óxidos, hidróxidos e carbonatos (sub-capítulo 6.4) que conduziram a um aumento brusco no pH e condutividade. Este conjunto de propriedades das cinzas volantes levaram a uma rápida neutralização ácida do solo e à subida mais acentuada de ambos os parâmetros num curto espaço de tempo, designado tipicamente por “choque inicial” de pH provocado pelo elevado pH das cinzas (pH superior a 12), sendo responsável pela “queima” de plantações jovens, matos e gramíneas [70, 78, 113, 133, 144, 145, 147, 148, 158-166, 172-174].

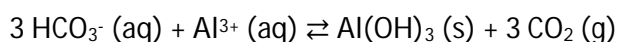
Ao aplicar-se as cinzas volantes em arenossolos moderadamente ácidos, os catiões alcalinos (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺) são solubilizados na forma de hidróxidos durante a irrigação. Contudo, a cinza é composta por uma grande variedade mineralógica, pelo que o pH do solo juntamente com a respiração do solo, causada pela actividade biológica, conduz à reacção entre os carbonatos de Ca e Mg das cinzas com a água e o CO₂ dissolvido na solução do solo, originando o ião hidrogenocarbonato, traduzida na seguinte equação química [70, 78, 140-148, 157-175, 180, 181, 185, 188, 189]:



O Ca²⁺ permuta com os iões H⁺ e Al³⁺ presentes no complexo de troca do solo e o ião hidrogenocarbonato reage com os protões, neutralizando-os e libertando o CO₂ para a atmosfera, segundo a seguinte equação química [180, 181, 185, 188, 189]:



O efeito acidificante do ião Al³⁺, bem como de outros catiões ácidos de Fe e Mn, é também neutralizado, precipitando-o de acordo com o seguinte processo químico [180, 181, 185, 188, 189]:



Este conjunto de processos químicos que ocorrem no arenossolo após a sua calagem com cinzas provoca a referida subida drástica do pH do solo, a qual irá provocar a ionização progressiva dos grupos responsáveis pelas cargas variáveis, libertando mais protões que são também neutralizados pelo ião hidrogenocarbonato [181].

O segundo momento (ii) observado nos vasos incubados resulta do esgotamento dos cátions básicos associados a formas minerais mais solúveis presentes nas cinzas (óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos e em parte de carbonatos). Assim, após a solubilização das bases presentes nas cinzas, ocorre a redução do pH do solo até à sua estabilização. Vários fenómenos explicam esta descida, tais como a acidificação provocada pela respiração biológica com produção de CO_2 , endurecimento das cinzas com hidratação e carbonatação, precipitação de carbonatos de Ca e Mg, mineralização da matéria orgânica do solo e formação de ácidos húmicos, deposição atmosférica de CO_2 e de outros gases ácidos de N, actividade da fauna e flora, alagamento (encharcamento) com respiração anaeróbia (produção de gases de enxofre, metano, entre outros gases ácidos), nitrificação, desnitrificação (biológica e química) e volatilização do amoníaco [180, 181, 185, 188]. Este conjunto de fenómenos encontra-se descrito em pormenor no tópico A.

Os resultados de pH e condutividade eléctrica, monitorizados ao longo de 120 dias no campo, encontram-se representados graficamente nas Figuras 7.3 e 7.4 respectivamente, para todas as parcelas de campo descritas no sub-capítulo 4.1.2.5. As simplificações introduzidas e a descrição de cada momento de amostragem do solo no início e ao fim de 7 e 120 dias, para cada umas das parcelas, encontram-se sumarizados no sub-capítulo 4.1.2.6. Ressalva-se que as parcelas C1, CC, CP, F1, F2, F3 e F4 foram monitorizadas durante 7 meses, atendendo à sua implementação em meados de Julho durante a época estival.

As constantes pH_0 e cond_0 representadas graficamente nas Figuras 7.3 e 7.4 respectivamente, correspondem ao valor médio inicial de pH 5,4 e condutividade de 0,12 mS/cm respectivamente. Estes valores-referência são coincidentes com o primeiro momento de amostragem da parcela-controlo C1, correspondendo à fase anterior da aplicação dos fertilizantes químicos na época quente inicial do Verão. Desta forma, a primeira amostragem desta parcela, juntamente com as parcelas fertilizadas quimicamente na fileira F, CP e CC, não equivale ao das restantes parcelas tratadas com cinzas em Setembro de 2012, correspondente ao início da época húmida conforme é explicado no sub-capítulo 4.1.2.6.

Os desvios-padrão médios foram inferiores ou iguais a 0,03 para o pH e a 0,03 mS/cm para a condutividade, em todas as parcelas de campo. O CVP foi inferior a 1% para o pH e inferior ou igual a 13% para a condutividade, simbolizando a precisão dos resultados obtidos. A análise estatística comparativa entre os valores médios destes parâmetros, para as

amostras de solo correspondentes ao 120.º dia, encontra-se discriminada no Anexo D.1-7.3 para o pH e condutividade conjuntamente.

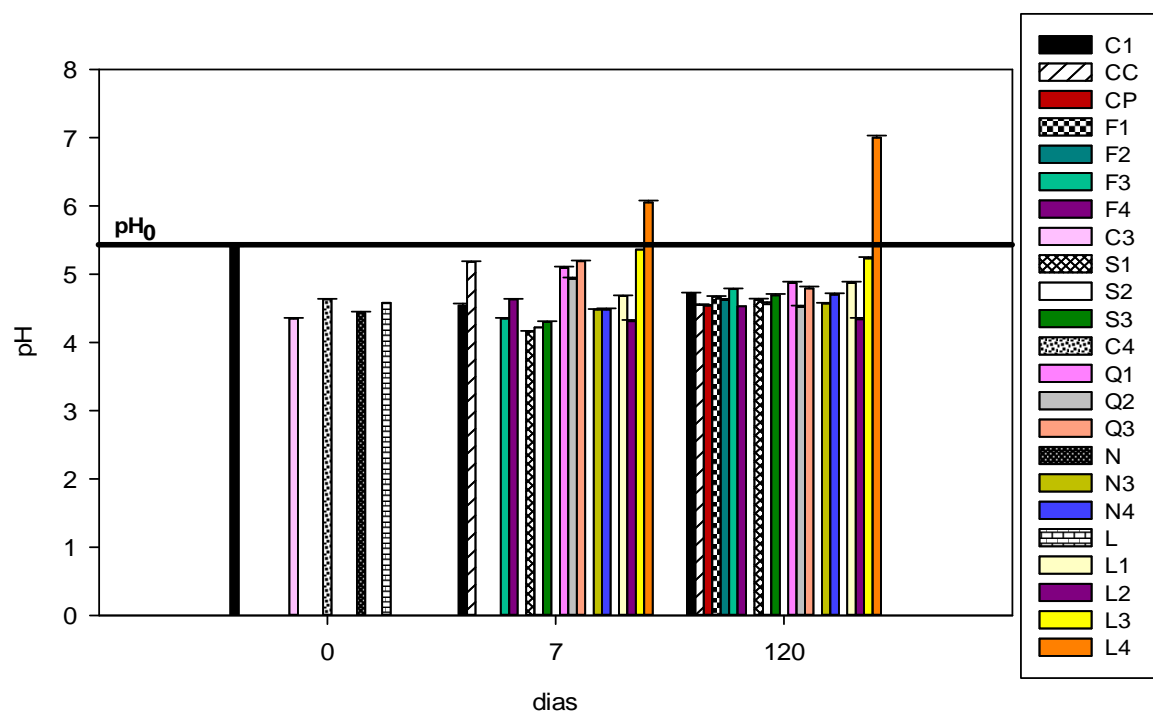


Figura 7.3 – Evolução do pH das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.

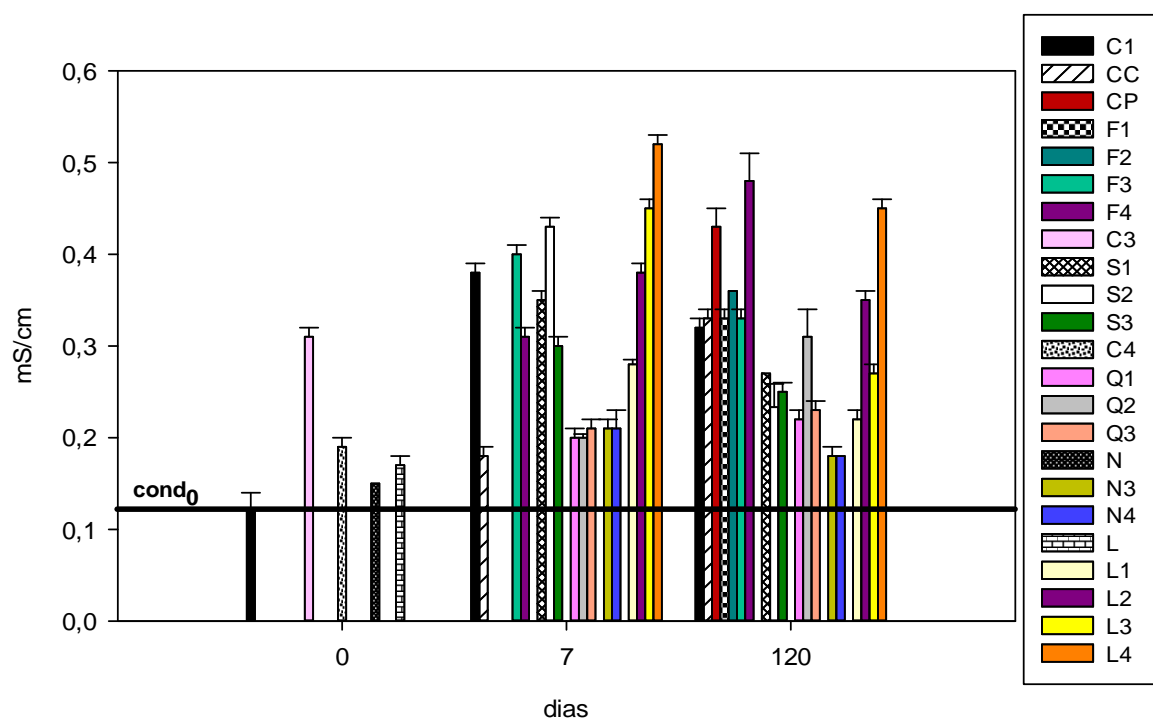


Figura 7.4 – Evolução da condutividade das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.

No momento da primeira amostragem (dia 0), as parcelas-controlo C3, C4, N e L exibiram valores de pH inferiores e condutividades em mais do dobro relativamente à parcela-controlo C1. Esta evidência resulta das chuvadas do mês de Setembro que ocorreram antes da aplicação das cinzas nas parcelas, o qual provocou o alagamento da área, atrasando em parte a colocação das cinzas. Este fenómeno é responsável pela diminuição brusca do pH e o aumento da condutividade pela precipitação dos catiões ácidos Al, Fe e Mn, como será discutido mais adiante no tópico A. Por esta razão, os resultados obtidos ao 7.º e 120.º dias demonstraram que o efeito das cinzas na calagem e salinidade do solo foi mascarado pela subida da cota piezométrica do lençol freático ao nível da cota de escoamento superficial livre, criando condições óptimas para a remonta de sais, anaerobiose e consequente acidificação do solo, potenciando a mobilização de metais pesados e catiões ácidos das cinzas [180, 181, 185, 188].

Ao fim de 1 semana, após a aplicação das cinzas, observa-se que as parcelas corrigidas com cal 0,76 ton/ha (CC), as parcelas tratadas com a dose quintupla de 7,5 ton/ha de cinza (Q1, Q2 e Q3) e as parcelas com grânulos de cinza estabilizada com lama (L3 e L4), apresentaram pH próximo ou igual a 5,4, correspondente ao pH antes da ocorrência do alagamento. Isto denuncia que estes materiais aplicados promoveram efectivamente a calagem do solo, embora tenha sido minimizada pelo alagamento. Destaca-se a parcela L4 tratada com a mistura de cinza volante da central IV com lama celulósica, na qual se observou um aumento de pH do solo até pH 6 e 7 aos 7.º e 120.º dias respectivamente. Esta evolução de pH, que vingou as condições ambientais e de clima da área de estudo, remete para a vantagem da utilização das cinzas estabilizadas por mistura com lamas (tópico B).

Na globalidade, a parcela-teste L4 foi a que induziu resultados mais satisfatórios dentro das adversidades naturais ocorridas, concluindo-se que a mistura de lama com cinza volante de maior poder neutralizante (proveniente da queima da biomassa interna, mais enriquecida em metais alcalinos – sub-capítulo 6.6) conduz a uma maior resistência na disponibilidade dos nutrientes e metais alcalinos, conforme outros estudos [78, 130, 144, 147, 148, 161, 163, 171-174] haviam denunciado previamente. Por outras palavras, a lama celulósica provoca uma libertação lenta do efeito fertilizante e de calagem ao longo do tempo, evitando a “queima” das plantas inicialmente pelo brusco aumento de pH ou a perda acentuada de nutrientes pela rápida lixiviação das cinzas. Este resultado corrobora os resultados de incubação e de lixiviação das cinzas (sub-capítulo 6.5), em que a cinza necessita de estabilização prévia antes da sua aplicação no campo.

De acordo com os resultados do teste “TUKEY” ao 120.º dia, o pH das parcelas-teste variou na gama de 4,4 a 4,9, sendo que as parcelas L1, Q1, Q3 e F3 aproximam-se do limite superior da gama, enquanto o pH do solo das restantes parcelas é semelhante ao das parcelas-controlo e, portanto, mais próximo do limite inferior da gama. Por outras palavras, a

aplicação das cinzas no solo ocorreu após os primeiros momentos de pluviosidade e o consequente alagamento, os quais foram responsáveis pelo abaixamento do pH e o aumento da condutividade/salinidade comparativamente aos valores da época seca preconizados na parcela C1. Neste intervalo de pH apenas excluem-se as parcelas-teste L3 e L4. Estas últimas apresentaram valores médios de pH de 5,2 e 7,0 respectivamente, o que uma vez mais vem confirmar que as cinzas não devem ser aplicadas tal e qual sem densificação e/ou mistura prévia [78, 130, 144, 147, 148, 161, 163, 171-174]. Além disso, as cinzas volantes apresentam maior potencial de calagem do que as cinzas de fundo, como seria de esperar atendendo ao facto das cinzas de fundo possuírem menos de metade do poder neutralizante das volantes, conforme se havia concluído no sub-capítulo 6.6.

A condutividade variou na gama de 0,2 a 0,4 mS/cm ao 120.º dia, onde as parcelas-controlo (N, L, C4), juntamente com N3 e N4, representam o limite inferior da gama, enquanto as parcelas fertilizadas quimicamente (F1, F2 e F3) representam o limite superior. As parcelas CP, L4 e F4 apresentaram condutividades que ultrapassam a gama até 0,5 mS/cm. De modo geral, as parcelas de campo ao fim de 7 e 120 dias apresentaram condutividades superiores em mais do dobro comparativamente às parcelas-controlo no dia 0, sendo este efeito induzido pelos sais solúveis de cloreto, sulfato e carbonato presentes nas cinzas e pela acidificação do solo provocada pelo endurecimento natural das cinzas e ao conjunto de fenómenos associados ao alagamento da área de campo [78, 123, 129, 132, 133, 143, 144, 147, 148, 157-159, 161-163, 166, 167, 172-174]. No tópico F é analisado em pormenor o risco de salinidade do solo nas parcelas de campo.

O pH da parcela L4 aumentou de 6,1 para 7 entre o 7.º e o 120.º dias, acompanhado por uma ligeira diminuição da condutividade de 0,52 para 0,45 mS/cm respectivamente. Esta redução de condutividade em 13% relativamente ao valor do 7.º dia foi bastante menor comparativamente à parcela L3 e restantes, o que denuncia o poder estabilizador que a lama confere à cinza volante (L4), porém a cinza de fundo misturada com lama (L3) perdeu significativamente as bases e nutrientes por lixiviação ao fim de 1 semana, devido ao baixo teor de metais alcalinos (sub-capítulo 6.3) e maior presença de fases cristalinas pouco solúveis constituídas essencialmente por quartzo e materiais silicatados (sub-capítulo 6.4). De modo geral, e analisando apenas o efeito da cinza (outros fenómenos ambientais que influenciaram a condutividade estão descritos nos tópicos A e F), verifica-se que houve uma diminuição da condutividade entre o 7.º e 120.º dias, provocada pela rápida lixiviação dos sais solúveis e bases hidrolisadas durante a primeira semana após a aplicação das cinzas e a ocorrência de precipitação, à semelhança do que se concluiu anteriormente nos ensaios de incubação.

No campo, a exposição das cinzas aos fenómenos naturais do solo (lixiviação, respiração, etc) e clima por longos períodos de tempo intensifica, em maior medida, o endurecimento

(carbonatação) das cinzas, provocando a diminuição do pH e aumento da condutividade/salinidade do solo [70, 78, 125, 129, 130, 132, 133, 135, 141, 142, 144, 147, 148, 156, 160-163, 166, 167, 172-174].

A análise das Figuras 7.3 e 7.4 permite identificar dois comportamentos distintos, de modo geral e à semelhança do que foi observado nos ensaios de incubação (Figuras 7.1 e 7.2): i) aumento do pH e condutividade até ao 7.º dia; ii) diminuição ou manutenção do pH e condutividade até ao 120.º dia. Exclui-se nestas observações o caso da parcela L4, que foi discutida anteriormente. Os fenómenos que explicam ambos os comportamentos, para o pH e condutividade nas parcelas de campo, são semelhantes aos que foram identificados anteriormente nos ensaios de incubação, com o acréscimo da influência variável do clima e ambiente sobre as características do solo, sobretudo a ocorrência de alagamento que é discutida no tópico A. Assim, os resultados de campo evidenciaram seis conclusões principais:

A. A aplicação de sulfato de amónio e o alagamento provocaram a acidificação prolongada da área de estudo, mascarando o efeito das cinzas no solo.

Um conjunto de fenómenos foram responsáveis pela acidificação do solo, nomeadamente com a fertilização do suplemento azotado de sulfato de amónio nas parcelas da fileira N, e após os primeiros momentos de precipitação na área de campo em Setembro de 2012 que conduziram ao surgimento do alagamento. Outros fenómenos naturais como a decomposição biológica e a respiração, endurecimento natural das cinzas, deposição atmosférica de elementos acidificantes, detritos do biota e da actividade biológica, entre outros, contribuíram igualmente para a acidificação das parcelas de campo, tendo já sido referidos anteriormente. Contudo, o alagamento é o fenómeno natural que mais intensificou a acidificação da área de estudo, prolongando-a por um maior espaço de tempo.

O alagamento ou encharcamento, conforme é visível na Figura 7.5, ocorre em consequência das características específicas daquela área, onde a cota piezométrica do lençol freático é próxima à superfície livre. Nestas condições, o solo é facilmente alagado em períodos de precipitação, mesmo que não seja muito intensa, devido também à elevada capacidade drenante característica (menor capacidade de campo) dos arenossolos. Os resultados da humidade do solo, monitorizados ao longo de 120 dias no campo, permitem mostrar e quantificar a quantidade de água que o arenossolo absorveu durante a época de alagamento. Os dados encontram-se representados graficamente na Figura 7.6, donde a constante hum_0 corresponde ao valor médio inicial de humidade em 2% btq. Os desvios-padrão médios foram inferiores a 0,1% btq e o CVP inferior a 1% para todas as parcelas de campo.

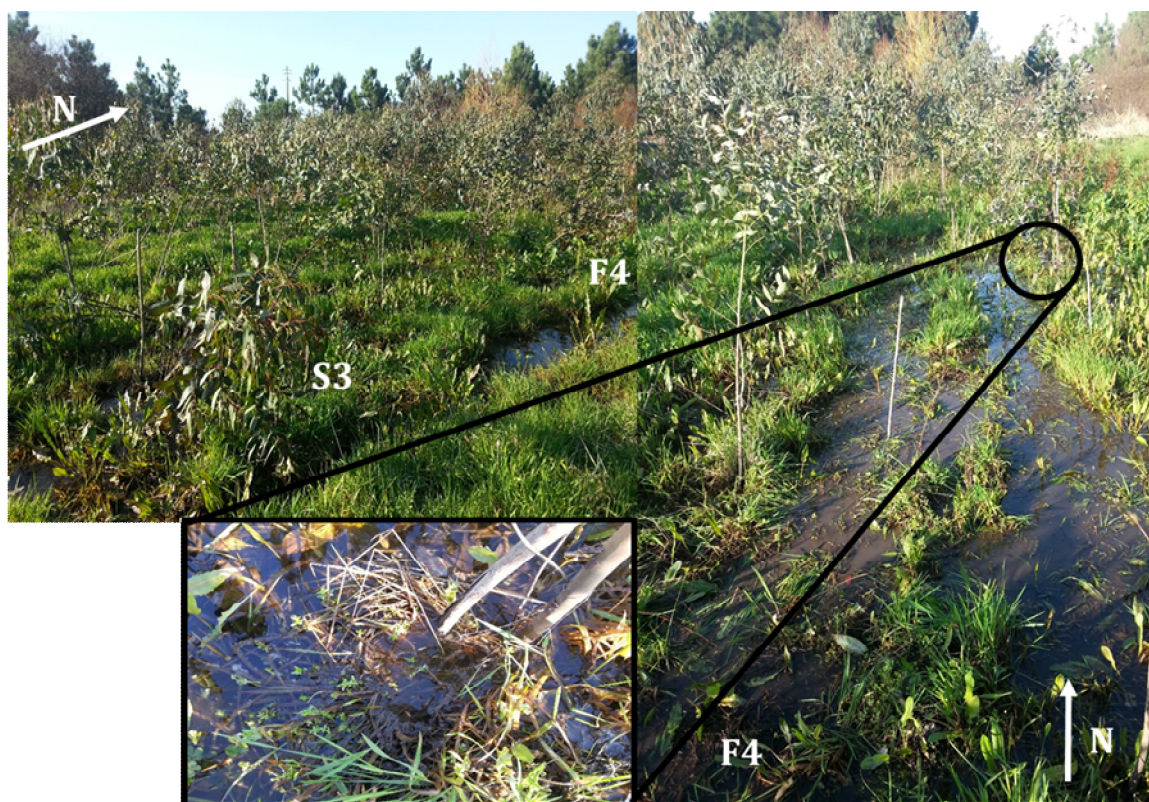


Figura 7.5 – Imagem do alagamento do solo no decurso dos ensaios de campo.

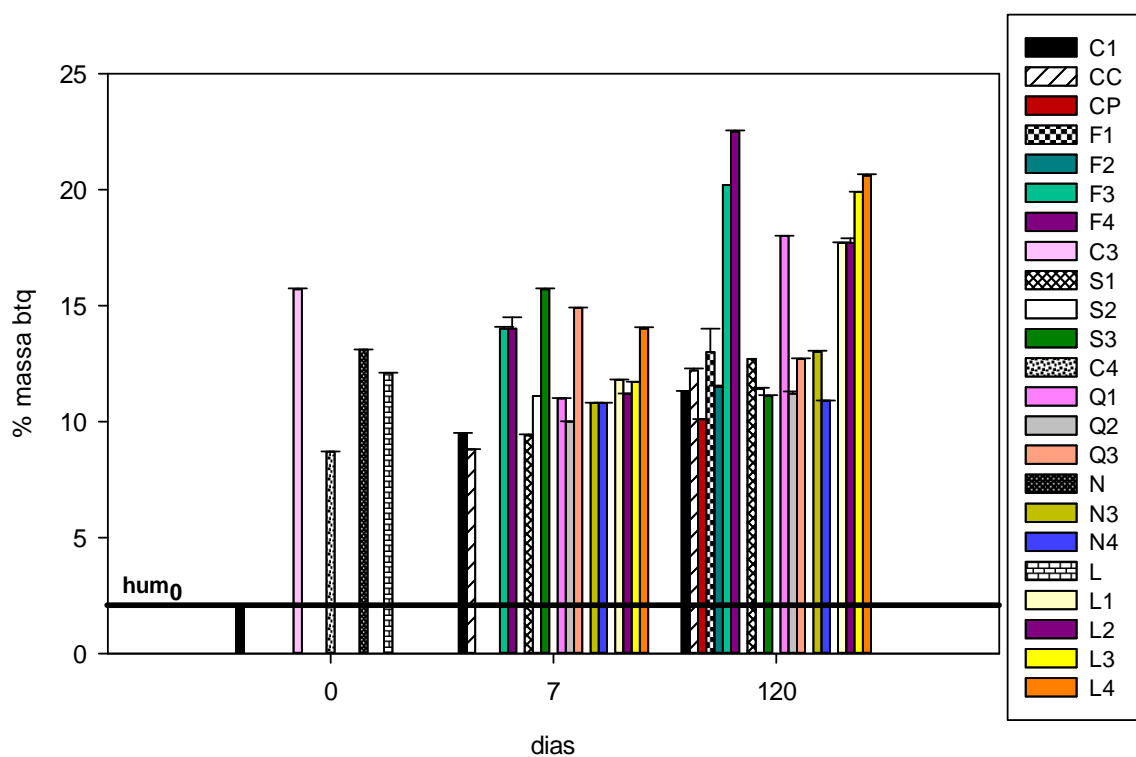
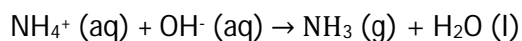


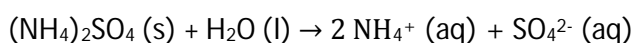
Figura 7.6 – Evolução da humidade das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.

De acordo com a Figura 7.6, o teor de humidade do solo atingiu cerca de 15% btq ao fim de 1 semana e 21% btq ao fim de 4 meses, o que se traduz num aumento até 10 vezes superior à humidade do solo antes da ocorrência das primeiras chuvas, representada na parcela C1. Num curto espaço de tempo, a humidade do solo aumentou drasticamente, sobretudo nas parcelas F3 e F4 e na fileira L, enquanto nas restantes parcelas a humidade situou-se entre os 10 e 15% btq. No primeiro caso justifica-se pela menor cota da camada arável (junto à vala de escoamento), enquanto no último caso a mistura das cinzas com lamas aumentou a capacidade de absorção e de preservação da humidade do solo. Embora as cinzas aumentem a capacidade de campo do solo [70, 78, 113, 133, 144, 145, 147, 148, 172-174], as cargas aplicadas nas parcelas foram insuficientes para obter uma diferença substancial relativamente às parcelas-controlo, conforme é discutido no tópico C.

Em relação à fileira N e às características do sulfato de amónio, a perda de azoto por volatilização na forma de NH_3 (amoníaco – tóxico para as raízes e organismos do solo) é maior em solos alcalinos do que em neutros ou ácidos, porque o equilíbrio entre o NH_3 e o NH_4^+ é mais favorável ao primeiro. Por esta razão optou-se por incorporar o adubo na camada superficial do solo, para evitar potenciais perdas de azoto por volatilização aquando da posterior alcalinização do solo com cinza (fornecedor de OH^-), sendo favorecida igualmente por temperaturas elevadas no solo e ambiente, de acordo com a seguinte equação [180, 181, 185, 188]:

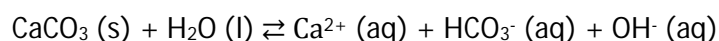
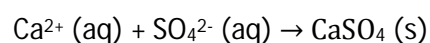


No sub-capítulo 4.1.2.5 foi discutida a dose excessiva de sulfato de amónio aplicada junto ao pé da planta, 25 g/planta (Tabela 4.13 – sub-capítulo 4.1.2.5), o qual também contribuiu fortemente para a salinização, acidificação e elevação do potencial osmótico da solução do solo, causando a plasmólise das células vegetais. O sulfato de amónio é um adubo caracterizado por propriedades muito acidificantes e com elevada capacidade de solubilização [180, 181, 185, 188, 189], o qual em solos com elevada drenagem como os arenossolos, o sal dissolve-se facilmente em:



Como os solos arenosos são pobres em colóides, isto é, baixo poder tampão, a capacidade de adsorção do ião amónio é muito baixa, o que permite a rápida lixiviação do sal e a consequente acidificação do solo e o aumento drástico da salinização, conforme sugerido pelas duas equações químicas anteriores. Em situações de ausência de alagamento ou de lixiviação intensa, o ião amónio pode ser absorvido pelas plantas ou ser nitrificado, aumentando a concentração de protões na solução do solo. Contudo, as plantas absorvem em maior quantidade o azoto do que o enxofre, pelo que o balanço positivo de protões na

rizosfera acidifica-a [180, 181, 185, 188]. Uma parte do ião sulfato é precipitado com o cálcio proveniente do solo e cinza, conduzindo à dissolução do carbonato de cálcio presente na cinza e o conseqüente aumento do pH do solo. Assim, o ião sulfato, proveniente do sulfato de amónio, reage com o catião cálcio (potenciado pela aplicação das cinzas) presente na solução do solo. Assim, o equilíbrio químico altera-se, havendo formação do ião hidrogenocarbonato com uma subida do pH, conforme as seguintes equações [181]:



Por outro lado, o aumento de pH é revertido pelo equilíbrio estabelecido entre o ião amónio e o amoníaco gasoso já documentado anteriormente. Este fenómeno, juntamente com a nitrificação e a redução anaeróbia de compostos (baixa taxa de decomposição da matéria orgânica do solo) provocada pelo alagamento, induziu no balanço global da carga iónica do solo uma descida significativa do pH, bem como uma maior mobilização de protões H^+ e uma acentuada redução anaeróbia dos catiões ácidos de Al, Fe e Mn, embora as perdas de azoto por volatilização do amoníaco sejam inferiores aquando se aplica sulfato de amónio em vez de outros fertilizantes como a ureia. Os minerais de argila do tipo 2:1 (Si/Al) e a concentração de K no solo influenciam a fixação do ião amónio utilizável pelas plantas, bem como do ião nitrato [181, 185]. Quanto maior o teor de K no solo, menor será a capacidade do solo em fixar o azoto, em virtude da ocorrência do antagonismo iónico entre ambos os elementos. A aplicação da cinza poderá potenciar este antagonismo, uma vez que estes materiais são ricos em Ca e K. Como tal, a fixação do ião amónio no solo é fundamental para impedir perdas significativas do ião nitrato (proveniente da nitrificação do ião amónio) por lixiviação ou alagamento, o qual reduz a biodisponibilidade de ambos os iões para a nutrição das plantas.

B. A estabilização das cinzas por incorporação em lamas mostrou ser o melhor método para resistir às adversidades ambientais na área de estudo.

A cinza é constituída (sub-capítulos 6.3, 6.4 e 6.5) por metais sob a forma de cloretos, sulfatos, óxidos e hidróxidos (mais reactivos e solúveis em água, sendo a ordem decrescente de solubilidade em $\text{Cl} > \text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Fe}$) e, também, por carbonatos (reacção mais lenta e pouco solúvel). Estas características, juntamente com a elevada superfície específica das partículas de cinza, são responsáveis pela rápida reacção de solubilização da cinza no solo, conduzindo ao rápido aumento do pH e salinidade do solo até 3 dias após a aplicação da cinza no solo. Deste modo, a estabilização prévia da cinza por mistura com lamas assume ser um tratamento vantajoso, na medida em que permite mitigar as conseqüências nefastas referidas ao longo deste sub-capítulo.

A incorporação das cinzas volantes em lamas celulósicas (parcela L4) demonstrou ser resistente ao fenómeno edafoclimático natural de alagamento (tópico A), melhorando as características do solo e prolongando no tempo a biodisponibilidade de nutrientes como N, P, Ca, Mg e K ao solo e plantas, tal como outros estudos [78, 130, 133, 146-148, 161, 171-174] documentaram previamente. As vantagens associadas à utilização das cinzas misturadas com lamas na reciclagem no solo estão mencionadas no tópico A do sub-capítulo 7.1.

O gráfico da Figura 7.6 evidencia a capacidade de retenção de água do solo nas parcelas L3 e L4, contribuindo para o aumento da sua capacidade de campo em mais de 20% relativamente às parcelas tratadas apenas com cinzas (L1 e L2). Através das Figuras 7.3 e 7.4 observou-se que as lamas com cinzas volantes da parcela L4 conseguiram vingar a lixiviação intensa e prolongada, causada pelo alagamento na área de estudo, permitindo o aumento gradual do pH e uma redução do risco de salinidade com o tempo. Este efeito prolongado no tempo deve-se à redução substancial da taxa de solubilização dos metais alcalinos e alcalino-terrosos após a aplicação do material no solo, contribuindo para uma gradual mineralização da matéria orgânica e uma disponibilidade mais duradoura de nutrientes para o solo (sub-capítulo 7.3) e plantas (sub-capítulo 7.4). Após um longo tempo de dissolução da composição elementar das cinzas (com lamas) no campo, a decomposição biológica, os processos de respiração e o ciclo de azoto irão promover um efeito inverso, ou seja, uma redução gradual do pH e um maior risco de fitotoxicidade provocada pela libertação de metais pesados para o solo [130, 133, 141, 142, 145, 146, 156, 172-174].

Na Figura 7.7 é possível observar o estado de conservação e o diâmetro (em cm) dos grânulos de lamas com CV_IV, após 4 meses de aplicação no solo da parcela L4. A granulometria dos grânulos aquando da aplicação no solo era de $d < 6$ mm. Porém, as partículas finas de solo agregaram-se aos grânulos e as raízes das plantas, fungos e microorganismos colonizaram-os, alterando o aspecto, diâmetro e massa volúmica dos grânulos.

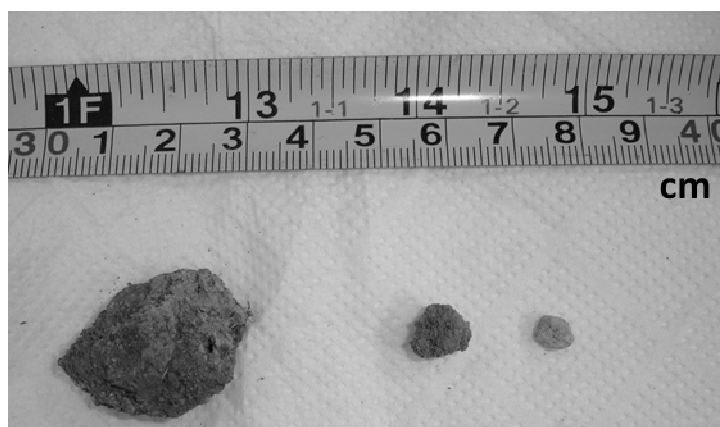


Figura 7.7 – Grânulos de lamas celulósicas com cinza volante incorporada, após 120 dias de aplicação na parcela de campo L4.

As cinzas de fundo misturadas com lamas celulósicas mostraram ser menos eficiente na calagem da parcela L3 comparativamente à parcela L4 tratada, em resultado do menor poder neutralizante e menor quantidade de nutrientes e bases que caracterizam este tipo de cinzas (sub-capítulo 6.3). Assim, as lamas celulósicas possuem uma qualidade que assegura o cumprimento de requisitos legais para aplicação no solo (sub-capítulo 7.1) e permitem compensar substancialmente a falta de azoto e de matéria orgânica das cinzas [130, 161, 171], funcionando ao mesmo tempo como um excelente correctivo orgânico, de calagem e fertilização do solo, minimizando a rápida lixiviação e mineralização que os arenossolos tipicamente experimentam ciclicamente. Em solos arenosos pobres em matéria orgânica, a estrutura, textura e as propriedades drenantes podem ser melhoradas recorrendo à aplicação das lamas com cinzas, desempenhando também o papel de correctivo condicionador [78, 144, 147, 161, 171-174, 181].

C. As cargas de cinzas aplicadas no solo não foram suficientes para vingar as condições edafoclimáticas da área de estudo.

Na agricultura e silvicultura portuguesa, e numa perspectiva de produtividade intensiva, os ensaios laboratoriais com diferentes doses de correctivos alcalinos não devem elevar o pH do solo acima de 6,5 a 7. Depois de determinada a carga óptima por ensaios de incubação devidamente controlados, esta tem que ser corrigida quando aplicada no campo, uma vez que a dose determinada em laboratório é frequentemente inferior à do campo. Assim, o factor de correcção poderá ser até 3, dependendo das características do solo e do seu uso [180].

A partir da conversão em área, através da Equação 4.30, foi possível verificar se a gama de doses-teste definidas previamente englobavam as cargas de cinzas aplicadas nos ensaios de campo, 1,5 e 7,5 ton/ha, correspondendo a 0,36 e 1,79 g cinza bs/kg solo bs₄₀ respectivamente. Atendendo às cargas óptimas obtidas pela incubação das cinzas volantes (Tabela 7.1), constata-se que as cargas aplicadas no campo foram bastante baixas, isto é, inferiores a 2,1 ton bs CaCO₃/ha (0,50 g CaCO₃/kg solo bs₄₀) para qualquer uma das três cinzas volantes estudadas na incubação. Estes resultados vieram demonstrar que as doses recomendadas, citadas no sub-capítulo 4.1.2.5, não correspondem às necessidades do campo, uma vez que o poder neutralizante das cinzas é muitíssimo baixo (sub-capítulo 6.6), inferior a 50% bs CaCO₃, para além do efeito da baixa solubilização das bases alcalinas com o envelhecimento no ambiente (sub-capítulo 6.5). Nas cinzas de fundo a necessidade de calagem aumenta para mais do dobro em relação às cinzas volantes, em resultado da redução para mais de metade do poder neutralizante em relação às volantes.

As cargas óptimas de cinzas volantes expressas na Tabela 7.1 evidenciam que a necessidade de calagem do arenossolo háplico português é muitíssimo maior em relação às cargas de cinzas volantes sugeridas em outros trabalhos referidos nos sub-capítulos 3.5 e

4.1.2.5. As teses de mestrado portuguesas [191, 192], que determinaram as doses óptimas por incubação de cinzas com a mesma origem de uma das cinco termoeléctricas estudadas, obtiveram cargas óptimas até 1 ton bs/ha. Outra dissertação [193] com cinza volante proveniente da combustão de bagaço de cana-de-açúcar obteve o mesmo resultado. Esta carga, embora seja próxima à dose simples aplicada no campo, é bastante inferior às cargas óptimas descritas na Tabela 7.1. Esta diferença deve-se na utilização de solos ácidos e moderadamente ácidos ricos em argilas nos ensaios de incubação das referidas dissertações, além de que as cinzas utilizadas foram as volantes de características próximas às CV externas utilizadas neste trabalho. Outros factores explicam igualmente estes resultados, tais como a utilização de tabelas de calagem internacionais para a determinação da carga óptima em ton/ha (aplicadas apenas para cal ou calcário), o erro crasso de não ser avaliado o poder neutralizante antecipadamente, a utilização de cinzas originais ("frescas") com curto espaço de tempo de endurecimento natural (prática que não é executada nas indústrias, normalmente as cinzas são armazenadas durante algum tempo até serem valorizadas), o não controlo das variáveis atmosféricas (temperatura e humidade relativa), ausência de controlo da rega (capacidade de campo desprezada), o tempo de incubação foi demasiado curto (inferior a 1-2 semanas) e as doses-teste não foram corrigidas para o valor neutralizante do respectivo correctivo.

O procedimento europeu normalizado [194] para a determinação da necessidade de calagem com base no pH, poder neutralizante do correctivo e nos teores de matéria orgânica e argila do solo revelou-se igualmente insuficiente, onde a carga de cinza máxima seria de 6 ton bs/ha para um poder neutralizante de 20%. Este valor comparado com os resultados obtidos neste trabalho mostra que a referida norma não se adapta aos correctivos com características das cinzas, ou seja, apenas pode ser utilizada para correctivos alcalinizantes comerciais à base de CaO ou CaCO₃, cujas propriedades diferem substancialmente em relação às cinzas. Os livros de referência em calagem e fertilização utilizados em Portugal [181, 185, 188] estabeleceram tabelas e fórmulas que permitem a determinação da quantidade de calcário necessária para corrigir a acidez de um solo até pH (H₂O) de 6,5, partindo da análise do solo em termos do teor em matéria orgânica, classe de textura e valor de pH (H₂O). Outro manual [184] propõe a determinação da necessidade de cal a aplicar no campo através de uma fórmula corrigida para três variáveis: poder neutralizante do material (considerando mínimo de 20%), espessura da camada de solo a corrigir (30 cm) e a quantidade de correctivo recomendada nos boletins de análise (1 ton/ha). No caso do arenossolo de Vilamar, a carga de calcário necessária seria de 6,5 ton/ha para ambos os métodos [184, 185], o qual não difere significativamente da recomendação pela norma europeia [194]. Realça-se o facto de que estes valores consideram a cinza apenas como material de calagem, rico em carbonato de cálcio, cujo valor é determinado pelo seu poder neutralizante. Daí a necessidade

em determinar, antes da aplicação no solo, o poder neutralizante das cinzas e de se realizar testes de incubação com o solo, uma vez que as normas internacionais não se aplicam para este tipo de materiais de calagem, tal como outros trabalhos haviam sugerido previamente [122, 125, 135, 143, 157-159, 192-194].

Outros estudos e regulamentos vigentes em outros países europeus [78, 143-148, 153, 157-175], em solos com pH semelhante ou ligeiramente inferior ao do arenossolo de Vilamar, utilizaram como carga óptima de cinza volante na gama de 2 a 10 ton/ha, o qual se encontra bastante abaixo da gama de cargas determinadas para as cinzas volantes da Tabela 7.1. Esta diferença explica-se pelas características das cinzas volantes produzidas nas termoeléctricas portuguesas, que são constituídas em mais de metade por Si e formas minerais associadas que se caracterizam por serem insolúveis e estáveis (sub-capítulo 6.4), retendo grande parte da fracção alcalina das cinzas (Ca, K e Mg). Assim, a elevada quantidade de inertes da biomassa e a co-combustão com lamas e outros materiais conduzem ao enriquecimento de metais pesados nas cinzas e uma redução significativa da seu potencial de calagem, quando comparadas com as cinzas produzidas em outros países [8, 78, 85, 86, 113, 117-119, 121-144, 157-159, 192-194], inviabilizando a sua aplicação no solo.

As cargas óptimas de cinzas a aplicar no solo podem assumir uma perspectiva de produtividade (ensaios de incubação) ou de equilíbrio ambiental. Até agora analisou-se apenas numa perspectiva de produção intensiva de culturas florestais ou agrícolas. Ao nível da recuperação ambiental de áreas com extracção de biomassa florestal é necessário o conhecimento do balanço nutricional do solo, com base na quantidade extraída de biomassa. A partir desta informação é possível determinar com maior precisão as cargas óptimas de cinza a aplicar no campo para reposição dos nutrientes e alcalinidade extraídas do solo [145]. Contudo, as características do solo e as condições edafoclimáticas são bastante variáveis [70, 78, 140-148, 157-175], pelo que se torna difícil determinar a dose óptima de cinza a aplicar no solo, quer seja por ambos os métodos citados.

Com base nos resultados dos ensaios de incubação (Tabela 7.1), as cargas de cinzas volantes aplicadas no campo deveriam ser corrigidas para um factor que varia entre 1,7 e 9, considerando como mínimo a CV_III e o máximo a CV_V para uma dose aplicada no campo de 7,5 ton/ha. A metodologia de incubação do solo com cinzas determina as doses óptimas por defeito, uma vez que não é um método apropriado para a quantificação do efeito de calagem no solo, particularmente de materiais com elevado teor de matéria orgânica como as lamas celulósicas. Por isso, este método é limitativo por não considerar, por exemplo, a mineralização biológica da matéria orgânica, o crescimento e decomposição vegetal, a actividade da fauna, microrganismos e fungos [180, 185, 189, 223], alterando significativamente o pH do solo e mascarando o efeito de calagem da cinza.

D. As cargas óptimas de cinzas volantes a aplicar no solo não cumprem a regulamentação nacional e europeia.

As cargas óptimas a aplicar no campo, de acordo com a Tabela 7.1, são cerca de 22 vezes superiores às cargas máximas definidas legalmente na Dinamarca [153] com 5 ton/ha para solos agrícolas e 7,5 ton/ha para solos florestais, no Reino Unido [173] com 10 ton/ha, na Suécia [145-147, 153] com 3 ton/ha para solos florestais e na Áustria [153] com 2 ton/ha para solos agrícolas. Actualmente, a regulamentação nos países Nórdicos tem vindo a ser revista para limitar a carga máxima com base no teor em Cd presente nas cinzas, definindo em g Cd/ha e por rotação da cultura [78, 144-146, 153].

Em detrimento do tópico B do sub-capítulo 7.1, a dose máxima de cinza a aplicar em solos florestais com rotações de 10 anos deve seguir o critério da reactividade medido pela condutividade eléctrica das cinzas [153], de acordo com os critérios estabelecidos na Tabela 3.5 do sub-capítulo 3.3.3. A condutividade das cinzas de fundo e volantes das cinco termoeléctricas foi mais de metade abaixo do limite de 28 mS/cm (sub-capítulo 6.6), pelo que a dose máxima de cinza a aplicar no solo é de 3 ton/ha, conforme o regulamento citado. Assim, as cargas óptimas a aplicar no campo (Tabela 7.1) não cumprem o limite de carga imposto no regulamento para a calagem de solos com cinzas nos países Escandinávios e do Báltico. No entanto, as condutividades das cinzas volantes das centrais III e IV (internas) encontram-se muito próximas ao limite legal de condutividade, podendo haver necessidade em reduzir para metade a dose máxima permitida pelo regulamento.

Como em Portugal ainda não existe legislação específica que regule a reciclagem de cinzas no solo, as indústrias neste sector adoptaram os critérios da utilização agrícola de lamas de depuração no solo, regulamentado pelo Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro [154]. Este regulamento estabelece os valores-limite de concentração relativos aos metais pesados nas lamas destinadas à aplicação em solos agrícolas, bem como as cargas máximas anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados. Assim, considerando o limite mais restrito entre os metais para o Cd (0,15 kg Cd/ha-ano), a carga óptima de CV_V (externa) a aplicar no campo equivale a 0,36 kg Cd/ha-ano (sub-capítulo 6.3), enquanto a carga de CV_III equivale a 0,07 kg Cd/ha-ano, ou seja, a carga de CV_V excede a dose máxima de Cd permitida para aplicação anual no solo. Na Tabela 7.2 encontram-se discriminadas as cargas máximas de Hg, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e Cd nas doses óptimas de cinzas volantes (Tabela 7.1) aplicadas anualmente no arenossolo. As cargas sombreadas a cinzento representam valores em excesso relativamente ao limite máximo definido no DL n.º 276/2009.

Tabela 7.2 – Doses de metais pesados das cinzas volantes aplicadas no arenossolo, em kg/ha, anualmente.

Cinza	Carga ton/ha	Hg	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd
CV_I	43	0,02	2,8	9,4	1,2	4,7	2,5	0,23
CV_III	13	0,01	0,9	2,8	0,4	1,4	0,8	0,07
CV_V	67	0,02	4,4	14,7	3,1	19,2	4,0	0,36
DL n.º 276/2009	n.a.	0,10	12,0	30,0	3,0	4,5	15,0	0,15

n.a. = não aplicável

As cinzas volantes cumprem os requisitos máximos para as cargas de Hg, Cu, Zn e Pb aplicadas no solo anualmente. Em relação ao Ni, Cr e Cd, a carga de CV_V excede o limite máximo estabelecido na legislação, e a carga óptima de CV_I excede para o Cr e Cd. Apenas a cinza volante da central III cumpre na íntegra todas as cargas máximas dos metais pesados regulamentados, em resultado da dose óptima determinada (13 ton/ha) ser bastante inferior relativamente às restantes cinzas volantes. Uma possível solução para minimizar este efeito negativo das cinzas volantes CV_I e CV_V seria em aplicar as cargas de modo desfasado no tempo. Por exemplo, colocar metade da carga durante um ano, e o restante no ano seguinte, conforme é discutido no tópico E seguinte.

E. A escolha da época e do método de aplicação das cinzas no solo não foi a mais adequada.

Neste trabalho, as cinzas volantes mostraram ser as mais promissoras na viabilização da reciclagem de cinzas no solo, uma vez que a quantidade de Si é cerca de metade da observada nas respectivas cinzas de fundo (sub-capítulo 6.3), além de que o poder neutralizante aumenta para o dobro e o potencial de calagem é bastante superior relativamente às cinzas de fundo. Por esta razão, a maioria dos estudos e projectos de investigação nesta área utilizam, para o efeito, as cinzas volantes e muito raramente as de fundo, embora as primeiras contenham maior quantidade de metais pesados e micropoluentes orgânicos tóxicos [70, 78, 122, 123, 125, 129, 133, 135, 143-148, 157-159, 161-163, 166, 167, 171-175].

Algumas precauções devem ser tomadas no processo de correcção da acidez dos solos com cargas consideravelmente elevadas, nomeadamente: em solos arenosos e pobres em matéria orgânica deve-se aplicar o correctivo (cinza) em pequenas doses sucessivas e não todo de uma só vez, pois previne desequilíbrios nutritivos que podem ocorrer; em solos de textura mais ou menos grosseira e com drenagem excessiva, a cinza deve ser aplicada juntamente com outros materiais orgânicos, como o estrume ou lamas, de modo a evitar o

abaixamento dos níveis de matéria orgânica no solo, devido à sua rápida mineralização e lixiviação [78, 144, 146, 153, 172-174, 180, 181, 184, 185, 188, 189].

A incorporação do correctivo-cinza na camada arável do solo foi uniforme e em profundidade até 15 cm, evitando sobre-calagem ou sub-calagem em algumas zonas do terreno. As quantidades de cinza aplicadas nas parcelas de campo, até 7,5 ton/ha, não necessitaram de fraccionamento temporal na sua aplicação (pode ser aplicada de uma só vez num único ano), atendendo que o manual de calagem e fertilização de culturas em Portugal [184] recomenda operações de distribuição temporal da calagem para quantidades superiores a 8 ton/ha. Como as doses óptimas de cinza determinadas nos ensaios de incubação (Tabela 7.1) são substancialmente superiores a esse limite, então há necessidade de desfazar a aplicação destas cargas no tempo. De acordo com o manual [184] e a Equação 4.1 (sub-capítulo 4.1.2.5), em que D_{ton} corresponde à carga óptima a aplicar no campo, cargas superiores a 15 ton/ha devem ser aplicadas durante 3 anos consecutivos segundo o método:

- 1.º Ano:** 8 ton/ha para cada tipo de cinza (CV_I, CV_III e CV_V)
- 2.º Ano $(D_{ton} - 8)/2$:** 17,5 ton CV_I/ha; 2,5 ton CV_III; 29,5 ton CV_V/ha
- 3.º Ano $(D_{ton} - 8)/2$:** 17,5 ton CV_I/ha; 2,5 ton CV_III; 29,5 ton CV_V/ha

A soma das cargas aplicadas para cada tipo de cinza durante os 3 anos é igual à carga total óptima a aplicar no solo. Embora as cargas de cinzas aplicadas nas parcelas de campo tenham respeitado esta regra sem necessidade de aplicar o método de fraccionamento, outros manuais [181, 185, 189] recomendam o desfasamento da carga de correctivos a aplicar no campo durante o 1.º ano quando o solo é arenoso, drenante e pobre em matéria orgânica e argilas. Como o arenossolo háptico insere-se nesta categoria de solos (sub-capítulo 4.1.2.2), a dose simples de cinza (1,5 ton/ha) não necessita de fraccionamento, mas a dose quántupla deveria ter sido aplicada em dois ou três momentos desfasados ao longo do ano, por forma a reduzir o impacto da elevada lixiviação e drenagem do solo. Assim, o efeito observado nos gráficos das Figuras 7.3 e 7.6, provocado pela acção da água da chuva e alagamento, era minimizado, evitando a perda rápida de nutrientes e de alcalinidade (bases) das cinzas durante a primeira semana de aplicação das cinzas nas parcelas de campo.

A época do ano escolhida para aplicação das cinzas não foi a melhor opção, uma vez que para culturas de eucalipto a fertilização e calagem deveriam ocorrer em finais de Fevereiro ou durante Março, aproveitando o facto das chuvas intensas e o alagamento do solo terem-se reduzido significativamente, mantendo o solo ligeiramente abaixo da capacidade de campo [181, 185, 189]. Desta forma, a aplicação das cinzas seria mais eficaz para a fertilização e calagem do solo e o crescimento das plantas. As razões pelas quais as parcelas de campo foram tratadas no início da época húmida estão enumeradas no sub-capítulo 4.1.2.5.

F. O risco de salinidade do solo é baixo após aplicação das cinzas.

Na avaliação do risco de salinidade dos solos com a aplicação de materiais de calagem e fertilização, a condutividade eléctrica em extractos aquosos é vulgarmente utilizada na avaliação deste parâmetro [78, 144, 146, 153, 172-174, 180, 181, 184, 185, 188, 189], encontrando-se devidamente identificado em tabelas agronómicas aplicadas em Portugal [184]. Este parâmetro é igualmente utilizado em legislação de outros países para aferir sobre a sua reactividade e a carga máxima que se pode aplicar no solo, encontrando-se devidamente tabelada em gamas de condutividade com respectiva classificação [153, 174].

Nos ensaios de incubação, a condutividade aumentou significativamente comparativamente ao controlo que foi abaixo de 0,2 mS/cm (Figura 7.2), o que vem denunciar que as cinzas volantes aumentam o risco de salinidade dos solos. De acordo com o manual de fertilização de culturas em solos portugueses [184], as condutividades eléctricas dos solos com cargas óptimas aplicadas são todas inferiores a 0,40 mS/cm, ao que corresponde à classificação do solo quanto ao risco de salinidade como “solo sem efeitos salinos e sem problemas para as culturas”.

As cargas em excesso associadas aos valores de pH na gama igual ou superior a 7 exibem valores entre 0,4 e 1,4 mS/cm, excepto para a cal, cuja carga máxima corresponde a uma condutividade de 0,43 mS/cm, apesar do pH atingindo de 8,9 ter sido o mais alto registado entre os correctivos estudados. Assim, as cargas em excesso não devem ser aplicadas no solo, uma vez que o risco de salinidade modifica-se para “solo pouco salino, mas culturas sensíveis aos sais podem ser afectadas” (para valor limite da classe em 1,60 mS/cm) [184].

Na análise da Figura 7.4 verifica-se que as parcelas tratadas com fertilizantes NPK e cinzas (F3 e F4), com superfosfato (CP) e com mistura de lamas e cinzas (L3 e L4) apresentaram condutividades na gama entre 0,40 e 0,55 mS/cm, ou seja, insere-se na gama de classificação de 0,41 a 0,80 mS/cm correspondente ao risco de salinidade do arenossolo como “solo muito pouco salino e culturas muito sensíveis aos sais podem ser afectadas” [184]. Ao fim de 120 dias, as únicas parcelas que permaneceram com valores acima de 0,40 mS/cm são a CP, F4 e L4. A salinidade da parcela F4 foi influenciada grandemente pelo alagamento naquela zona específica juntamente com a cinza volante interna III (Figura 7.5), na parcela CP pelo efeito conjunto do superfosfato e da proximidade à vala de escoamento de água e, por fim, na parcela L4 evidencia-se as características das lamas que prolongam o efeito salino e a disponibilização de metais da CV_IV (cinzas volantes internas com maior potencial de calagem e fertilização, mais ricas em sais) com o tempo. A salinidade das restantes parcelas de campo aumentou igualmente, mas para níveis pouco preocupantes, inferior a 0,40 mS/cm, embora seja evidente pela Figura 7.4 que o risco de salinidade aumentou para mais do dobro relativamente às parcelas-controlo aquando da aplicação das cinzas no solo, principalmente nas parcelas que foram tratadas com cinzas volantes internas.

Contudo, o fenómeno de alagamento contribuiu igualmente para aumentar o risco de salinidade do solo, acabando por mascarar/diluir em parte o efeito das cinzas.

A parcela S2 exibiu ao fim de 1 semana, após a aplicação de CF_I, um aumento significativo da condutividade até 0,45 mS/cm, o qual pode estar associado à influência da lixiviação proveniente das parcelas contíguas (F3 e S3) e/ou pelo efeito do alagamento ter sido mais intenso nesta zona do terreno.

Existe outra forma de avaliar o risco de salinidade através da determinação da percentagem de Na⁺ de troca (razão entre a concentração de troca de Na e a soma de bases de troca). Conforme as concentrações de troca de Na e o respectivo valor da soma de bases de troca Ca+Mg+K+Na (sub-capítulo 7.3), a percentagem de sódio de troca é mais de metade abaixo do limite de 15% para solos com pH inferior a 8,5 e condutividade abaixo de 4 mS/cm. Por estes critérios definidos num manual de produtividade de solos [181], o solo não apresenta qualquer risco de salinidade com a reciclagem de cinzas no campo.

A acumulação de sais na solução do solo (salinidade) aumenta nas condições de alagamento (baixa drenagem do solo) e na utilização de adubos e cinzas ricas em minerais que precipitam na forma de óxidos, cloretos, sulfatos e carbonatos (sub-capítulo 6.4), ocorrendo igualmente uma maior disponibilidade de cátions ácidos Fe, Al e Mn. Como o lençol freático encontra-se à superfície nestes períodos de chuva, a remonta dos sais ocorre por capilaridade de zonas mais profundas do solo, criando uma crosta fina de sais à superfície [181]. A utilização de adubos e cinzas, juntamente com o efeito do alagamento, provoca um abaixamento do potencial osmótico do solo. Quando este é inferior ao potencial osmótico das plantas, a plasmólise causada pela restrição de água e a incapacidade de absorção de nutrientes pelas raízes inibe o crescimento das culturas [185, 172-174].

7.3 Efeito das cinzas na capacidade de troca e na biodisponibilidade de nutrientes no solo

A valorização de cinzas no solo é uma mais-valia na reciclagem de nutrientes para as plantas contribuindo, assim, para a sustentabilidade das políticas públicas definidas no sector da biomassa para a energia. Os nutrientes e a capacidade tampão ácida são removidos do solo quando a biomassa é extraída da floresta pelos operadores florestais. Neste contexto, a reciclagem de cinzas no solo permite reintroduzir os nutrientes exportados, essenciais ao desenvolvimento e fitossanidade das plantas [70, 78, 113, 122, 123, 125, 130, 133, 135, 136, 138-148, 151, 157-175, 191-193].

A capacidade de troca catiónica e a concentração de nutrientes disponíveis para as plantas são parâmetros fundamentais para o estudo das necessidades de fertilização dos solos, garantindo o adequado desenvolvimento das culturas florestais e agrícolas [70, 78, 143-148, 157-167, 172-174, 180, 181, 184, 185, 188, 189, 191-193]. Assim, o presente sub-capítulo apresenta os resultados obtidos na avaliação do efeito das cinzas na capacidade de troca catiónica e na biodisponibilidade de nutrientes no arenossolo, proveniente dos ensaios de incubação e de campo.

A capacidade de troca catiónica efectiva (CTC_e) e a concentração de nutrientes biodisponíveis, P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn e Al, foram medidos nos solos correspondentes ao controlo e às doses, expressas em % bs de equivalentes em $CaCO_3$, óptimas (pH 6,5) e em excesso (pH 7 a 9) no final dos ensaios de incubação (35.º dia), conforme descrito no sub-capítulo 4.2.6. O método aplicado para a determinação da CTC_e consistiu na extracção dos catiões do solo pela solução de tricloreto de hexaminacobalto, a pH do solo (sub-capítulo 4.2.7.3). Na Figura 7.8 encontram-se representadas graficamente as concentrações dos catiões de troca Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} para o controlo e solos tratados com doses óptimas e em excesso de CV_I, CV_III, CV_V e de cal de referência "tudical", cujos teores estão expressos nas unidades de $cmol^+/kg$ bs. A capacidade de troca catiónica efectiva dos arenossolos incubados, expressa em $cmol^+/kg$ bs, encontra-se representada na Figura 7.9, sendo este parâmetro resultante da soma dos catiões alcalinos e alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) com o alumínio trocável (Al^{3+}).

Os desvios-padrão médios para todos os catiões trocáveis medidos foram inferiores ou iguais a $0,06$ $cmol^+/kg$ bs, excepto para o Ca e CTC_e que registaram valores inferiores ou iguais a $0,30$ $cmol^+/kg$ bs. Estes dados indicam a precisão dos resultados obtidos para todas as amostras de solo controlo ou tratadas com cinzas volantes e cal. A variabilidade CVP foi inferior a 7% para todos os metais e amostras analisadas, bem como para a CTC_e , o que demonstra uma ligeira variabilidade resultante da aplicação de doses de cinzas que reflectiram significativas variações de pH no solo.

Os resultados dos testes estatísticos, de comparação de médias e variância aplicados às amostras de solo, encontram-se documentados nos Anexos D.2-7.8 para os catiões trocáveis e D.2-7.9 para a CTC_e . De acordo com os testes "ANOVA" e "TUKEY", a concentração dos catiões trocáveis variou na seguinte ordem de abundância decrescente em $Ca \gg Mg > K \gg Na > Al \gg Mn > Fe$ para todos solos tratados com cinzas e cal. Em relação à capacidade de troca catiónica efectiva, esta variou para as diferentes doses aplicadas no solo, por ordem crescente, em controlo \ll doses óptimas (CV_I_8,4, CV_III_6,3, CV_V_14,7, CaO_4,2 e CaO_14,7) \ll doses em excesso (CV_I_42,0, CV_III_42,0, CV_V_42,0 e Cal_42,0).

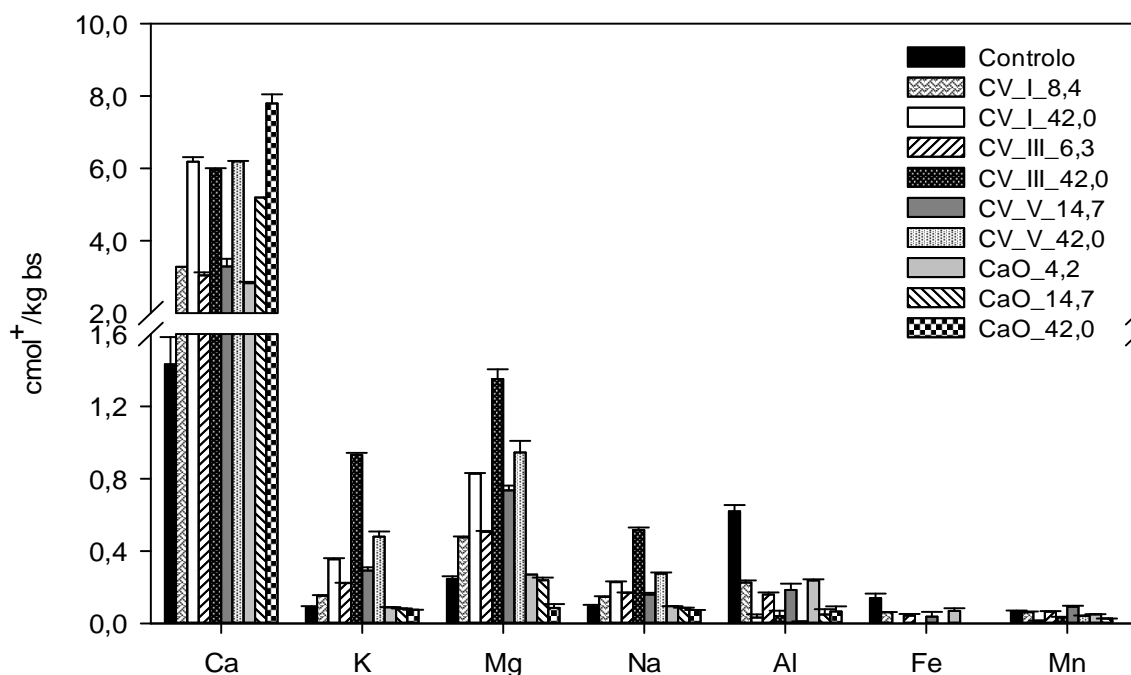


Figura 7.8 – Concentração dos cátions de troca no solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.

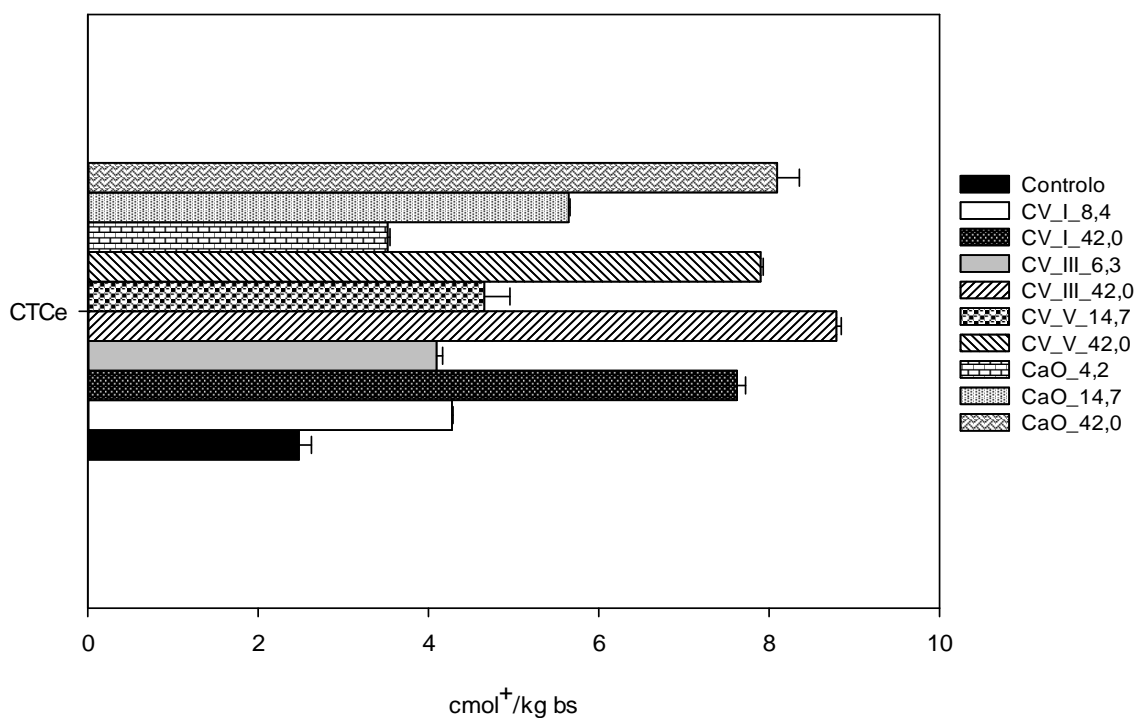


Figura 7.9 – Capacidade de troca catiónica efectiva (CTCe) do solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.

Outros estudos obtiveram a mesma relação [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 162, 167, 172-174, 191-193], embora com a diferença de terem registado maior concentração em K trocável com doses mais baixas que as óptimas utilizadas neste trabalho, além de terem utilizado cinzas compostas por maior quantidade de metais alcalinos e um pH do solo mais ácido. A composição das cinzas volantes, provenientes das termoeléctricas portuguesas, caracteriza-se por menor quantidade de nutrientes e catiões alcalinos comparativamente às cinzas dos referidos estudos, uma vez que as cinzas volantes, sobretudo as externas, possuem percentagens de quartzo em mais de metade na sua composição.

As concentrações de Zn^{2+} e Cu^{2+} foram abaixo do limite de detecção por espectroscopia de absorção-emissão atómica em todas as amostras de solo, incluindo o solo-controlo, pelo que foram excluídas de representação gráfica na Figura 7.8. Embora o solo-controlo não tenha registado concentrações significativas de Zn e Cu, a aplicação de cinzas volantes poderia aumentar a concentração destes no solo, em resultado destas possuírem teores de metais pesados significativos e, por exemplo, superiores às de fundo (sub-capítulo 6.3). O elevado pH do solo, igual ou superior a 6,5, induzido pela calagem das cinzas volantes provocou a imobilização dos metais pesados e micronutrientes, conforme já foi explicado no sub-capítulo 6.5. Outros trabalhos [143, 161, 157, 191-193] nesta área constataram o mesmo aspecto.

Os resultados da Figura 7.8 evidenciam que a troca catiónica do solo é dominada pelo cálcio, conforme outros trabalhos [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 162, 167, 172-174, 191-193] haviam igualmente denunciado com a reciclagem de cinzas volantes no solo. De modo geral, as bases de troca, sobretudo o Ca, são dominantes relativamente aos catiões ácidos Al, Fe e Mn e dos metais pesados Zn e Cu, o qual evidencia o forte poder alcalinizante das cinzas volantes, em especial das internas (CV_III), na retenção dos metais pesados no solo.

Na Tabela 7.3 encontra-se discriminado o grau de saturação dos catiões de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} e da soma das bases SB ($Ca+Mg+K+Na$) no complexo de troca do solo, tratado com doses óptimas de cinzas volantes e cal. As concentrações sombreadas representam os valores em defeito ou em excesso relativamente às gamas médias adequadas, definidas em tabelas agronómicas do manual de fertilização de culturas em Portugal [184].

De acordo com as tabelas agronómicas [184], o grau de saturação adequado nos solos situa-se na gama de 60 a 80% para o Ca, de 10 a 20% para o Mg e de 1 a 5% para o K, enquanto para a soma das bases é de 41 a 60%.

Tabela 7.3 – Grau de saturação das bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e Al^{3+} no complexo de troca catiónica do arenossolo corrigido com doses óptimas de CaO e cinzas volantes das centrais I, III e V.

Material	Carga óptima	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}	SB
	ton/ha	Grau de Saturação [% bs]					
Controlo	0	58	10	3	4	25	75
CV_I	43	77	11	4	3	5	95
CV_III	13	74	13	5	4	4	96
CV_V	67	71	16	6	3	4	96
CaO	3	80	8	3	2	7	93

A aplicação das cinzas volantes no solo provocou um aumento no grau de saturação das bases e uma redução bastante significativa da saturação em Al, diminuindo o perigo de toxicidade para as plantas resultante da elevada concentração de Al no solo não tratado, permitindo ao mesmo tempo aumentar a quantidade de nutrientes e a calagem do solo, conforme outros estudos [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 162, 167, 172-174, 191-193] igualmente observaram. Contudo, o grau de saturação das bases na capacidade de troca catiónica do solo é extremamente elevado para todas as cinzas e cal, devido ao arenossolo estudado ser moderadamente ácido, tendo sofrido também no passado calagem e fertilização. Por conseguinte, a aplicação das cinzas aumentou a saturação em SB, em termos absolutos, em cerca de 20%, sendo este valor bastante superior ao obtido em outros trabalhos [143, 162, 192, 193] que estudaram o efeito de cinzas volantes com cargas até 20 ton/ha em solos arenosos.

Excluindo o parâmetro do grau de saturação em SB, as doses óptimas de CV_I e CV_III foram as que não registaram qualquer objecção. Por outro lado, a correcção do solo com cal provocou um défice de Mg, devido ao antagonismo iónico entre este e o Ca. Por essa razão, a relação Ca/Mg que fornece um equilíbrio nutricional adequado para as plantas define-se numa razão entre 2,6 a 4,0 [184]. O solo-controlo revelou um ligeiro grau de saturação em Ca abaixo da gama ideal, uma vez que se trata de um solo de pH moderadamente ácido (sub-capítulo 7.2) e com concentrações de Al^{3+} de troca bastante altas. A reciclagem da cinza CV_V no solo induziu um ligeiro aumento no grau de saturação de K trocável acima do valor máximo recomendado, podendo causar algum fenómeno de antagonismo iónico com o Mg e Na. No entanto salienta-se a redução de 5 vezes da saturação em Al^{3+} nos solos corrigidos com cinza relativamente ao solo-controlo, reduzindo a ecotoxicidade dos catiões ácidos e metais pesados no solo em resultado do aumento de pH (calagem) [180, 181, 184, 185, 188].

O grau de saturação em soma das bases (SB) foi muito alto para qualquer solo incubado com cinzas e cal, incluindo o próprio solo sem qualquer tipo de correcção, de acordo com a classificação de solos do manual português de fertilização [184]. Este aspecto é fundamental para compreender a possível deficiência nutricional em relação ao Mg, K, e em menor extensão ao Na, e aos micronutrientes (metais pesados, incluindo os catiões ácidos Fe, Al e Mn) para determinados tipos de culturas, embora nas florestais o Ca, K e P sejam primordiais nos estágios iniciais do desenvolvimento das plantas [185, 188, 189]. Alguns estudos [143, 157, 158, 161, 167, 191-193] obtiveram percentagens absolutas de saturação em bases em cerca de 10 a 20% abaixo dos valores obtidos neste trabalho para as cargas óptimas de cinzas volantes, devido ao pH do solo e às cargas de cinzas utilizadas serem mais baixas comparativamente às utilizadas nestes ensaios de incubação, embora possuam maior teor de nutrientes do que as CV estudadas nos ensaios de incubação.

Relativamente ao Ca trocável, o solo tratado com doses em excesso de cinzas volantes e cal exibiu concentrações 4 vezes superiores ao do solo-controlo, destacando-se o solo com CaO_42,0. Enquanto as doses óptimas aumentaram o teor de Ca no solo em mais do dobro em relação ao solo-controlo, que apresentava 1,4 cmol⁺ Ca/kg bs. Atendendo ao elevado grau de saturação de Ca no complexo de troca do solo (Tab. 7.3), as razões de Ca/Mg nos solos tratados com doses óptimas de cinzas volantes e cal foram excessivas para as CV_I, CV_III e cal com 7, 6 e 10 respectivamente. A CV_V foi a única cinza que forneceu uma relação Ca/Mg equilibrada, mas coincidente com o valor máximo recomendado, ou seja, uma razão de 4. Assim, estas razões de Ca/Mg podem provocar deficiência em Mg e K nas plantas a médio e longo prazo [161, 184, 189], embora o próprio solo sem tratamento com cinzas revelou uma razão já por si elevada em 6. Como tal, a aplicação das cinzas volantes no solo provocou um ligeiro aumento no desequilíbrio natural entre o Ca e Mg. Alguns estudos [143, 157, 158, 161, 167, 191-193] obtiveram percentagens absolutas de saturação em Ca de cerca de 20 a 40% abaixo dos valores obtidos neste trabalho para as cargas óptimas de cinzas volantes, devido ao baixo pH do solo e às cargas de cinzas utilizadas serem mais baixas comparativamente às de incubação, embora possuam maior teor de nutrientes do que as CV estudadas nos ensaios de incubação.

A concentração de Mg²⁺ de troca aumentou aproximadamente para o dobro nos solos com doses óptimas de cinzas aplicadas, em comparação com o solo sem tratamento (0,25 cmol⁺ Mg/kg bs), enquanto para as doses em excesso de cinzas volantes a concentração aumentou para o triplo, registando teores 5 vezes superiores ao do solo-controlo nos vasos tratados com CV_III_42,0. Contudo, as concentrações de Mg trocável são baixas [184], devido ao antagonismo iónico provocado pelo catião dominante Ca [143, 157, 158, 161, 167, 181, 184, 185, 188, 189, 191-193]. Em outros estudos de incubação com cinzas volantes [143, 157, 158, 161, 162, 167, 191-193], a deficiência em Mg no solo é frequentemente denunciada,

apesar de terem utilizado um solo mais ácido e com doses de CV aplicadas mais baixas do que as doses óptimas usadas neste trabalho.

O teor de K^+ permutável aumentou em mais do dobro para as doses óptimas e em mais de 4 vezes nas doses em excesso (mais expressivamente na CV interna da central III), relativamente ao solo sem correcção com $0,09 \text{ cmol}^+ \text{ K/kg bs}$, registando um valor 10 vezes superior no solo tratado com CV_III_42,0 em relação ao solo-controlo. Estes resultados reflectem a composição da cinza volante que é enriquecida em metais alcalinos relativamente às cinzas de fundo, conforme se constatou no sub-capítulo 6.3. Contudo, as concentrações de K obtidas com as doses óptimas de CV são inferiores às de outros trabalhos [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 162, 167, 172-174, 191-193] que utilizaram doses de cinzas volantes mais baixas e pH do solo mais ácido, o qual está relacionado com o facto das cinzas volantes estudadas neste trabalho serem mais pobres em nutrientes e mais ricas em Si comparativamente às cinzas volantes utilizadas nesses estudos.

As concentrações de Na^+ de troca aumentaram em cerca de 2 a 3 vezes mais no solo quando corrigido com doses óptimas e em excesso de cinzas volantes (mais expressivamente na CV_III), comparativamente ao solo-controlo com $0,10 \text{ cmol}^+ \text{ Na/kg bs}$, embora não haja risco de salinidade do solo, conforme discutido anteriormente no sub-capítulo 7.2. Em outros trabalhos [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 162, 167, 172-174, 191-193] com cinzas volantes aplicadas no solo e com doses mais baixas em relação às doses óptimas utilizadas neste trabalho, o teor de Na nunca foi objecto de preocupação, em virtude da sua baixa concentração na composição das cinzas e solo, pelo que não oferece qualquer risco de salinização do solo.

A correcção de acidez do solo com as três doses de cal (CaO) não induziram nenhuma alteração ao nível da concentração das bases de troca K^+ e Na^+ , registando valores semelhantes aos do solo sem tratamento. Por outro lado, os teores de Ca trocável aumentaram no solo crescentemente para as três doses aplicadas, enquanto para o Mg trocável se observou o oposto, ou seja, uma diminuição significativa para valores inferiores ou iguais à concentração no solo-controlo. Em relação à aplicação de CaO_42,0, esta provocou um défice de Mg trocável em mais de metade relativamente ao solo não corrigido. Estes resultados, como seriam de prever [180, 181, 184, 185, 188], advêm da composição química do tipo de correctivo alcalinizante utilizado nos ensaios de incubação, uma vez que a cal "tudical" não contém K, Na e Mg na sua matriz, sendo dominada unicamente pelo Ca em resultado de ser classificada como uma cal calcítica e não como dolomítica. Como tal, a aplicação de baixas ou altas doses de cal cria desequilíbrios na nutrição do solo e plantas, devido ao antagonismo iónico provocado pelo Ca e pela rápida subida do pH para valores entre 7 e 9, responsáveis pela fixação dos metais pesados e catiões ácidos Al, Fe e Mn que são igualmente micronutrientes das plantas [143, 157, 158, 161, 167, 181, 184, 185, 188, 189,

191-193]. Como tal, as cinzas volantes acarretam a vantagem acrescida de permitir a calagem do solo eficientemente, ao mesmo tempo que contribui para o fornecimento de nutrientes essenciais ao desenvolvimento das culturas, em virtude da sua composição em metais alcalinos (Ca, Mg, K, Na), P e micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu), sobretudo na CV_III, ser em maior proporção comparativamente às cinzas de fundo (sub-capítulo 6.3).

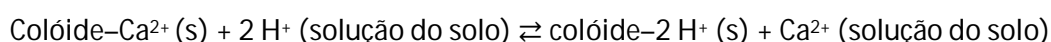
A elevada alcalinidade das cinzas volantes (sub-capítulos 6.3 e 6.6), observada pelo aumento da soma das bases Ca+Mg+K+Na no solo, provocou um aumento do pH do solo de 5,4 para 6,5 nas doses óptimas e até 7,6 nas doses em excesso (sub-capítulo 7.2). A calagem desempenhada pelas cinzas no arenossolo, sobretudo das cinzas volantes internas, provocou um comportamento inverso para os metais ácidos e pesados do solo, nomeadamente em Fe, Mn e Al, os quais reduziram a sua concentração de troca para valores inferiores ou iguais ao do solo-controlo. De acordo com alguns manuais agronómicos portugueses [180, 181, 185, 188], as concentrações trocáveis de Fe e Al encontram-se ligeiramente acima dos valores típicos para solo arenosos, pobres em matéria orgânica e em argilas. O solo incubado, sem qualquer tipo de correcção ou fertilização, exhibe valores de 0,14 cmol⁺ Fe/kg bs, 0,07 cmol⁺ Mn/kg bs e 0,62 cmol⁺ Al/kg bs, sendo apenas o valor de Mn semelhante ao de outros solos classificados como arenossolos. Estes valores para os catiões ácidos de Fe e Al (e Mn) estão associados ao alagamento, à mineralização da matéria orgânica e dos detritos do solo, à redução causada pela respiração anaeróbia e nitrificação, à carbonatação induzida pela incorporação de CO₂, à baixa capacidade de campo do solo, entre outros fenómenos que são comuns acontecer na região em que o solo foi amostrado, tendo já sido abordados no sub-capítulo 7.2. Assim, o solo apresenta um pH moderadamente ácido de 5,4 na época seca, enquanto na época das chuvas ou de rega intensiva o pH do solo desce para valores até 4,0, adquirindo propriedades de solo ácido.

A CTC_e é um parâmetro que permite avaliar o comportamento do solo, ao nível da capacidade deste em influenciar a quantidade de nutrientes disponíveis para as plantas na solução do solo e na sua retenção nos colóides do solo. Neste contexto, a capacidade de troca catiónica efectiva (CTC_e) é um indicador da qualidade do solo, fornecendo informações importantes sobre o comportamento de um determinado tipo de solo na adsorção e permuta de catiões a determinado pH. Uma parte significativa destes catiões/nutrientes que existem na composição das cinzas (sub-capítulo 6.3), quando são aplicados no solo, são adsorvidos no complexo de troca composto por um conjunto de colóides orgânicos e minerais, reduzindo ao mesmo tempo as perdas por lixiviação [78, 144, 180, 181, 184, 185, 188, 189].

A CTC_e aumentou, relativamente à do solo-controlo, para todos os solos corrigidos com as doses óptimas e em excesso de cinzas, em especial das volantes internas da central III, e cal. Os resultados da Figura 7.9 demonstraram que a capacidade de troca catiónica efectiva do solo foi superior em mais do dobro nas amostras de solo incubado com cinzas e cal na dose

ótima e em mais do triplo nas doses em excesso, relativamente à CTC_e do solo-controlo (2,5 cmol⁺/kg bs), conforme outros trabalhos [143, 157, 158, 161, 167, 191-193] obtiveram a mesma relação. Porém, os valores de CTC_e (Fig. 7.9) encontram-se todos abaixo de 10 cmol⁺/kg bs para qualquer dose aplicada de cinza e cal, o que corresponde a uma capacidade de troca catiónica baixa, de acordo com o manual [184], apesar do grau de saturação em SB ser bastante alto, o que irá conduzir a desequilíbrios na nutrição do solo e plantas. Estes resultados evidenciam o forte poder neutralizante das bases de troca fornecidas com a aplicação das cinzas volantes no solo, em virtude do seu elevado teor nestes metais alcalinos (sub-capítulo 6.3), ao pH extratadamente alcalino e, conseqüentemente, ao maior poder neutralizante ácido (sub-capítulo 6.6). Desta forma, as cinzas volantes mostraram ser promissoras na calagem e fertilização do solo, diminuindo o risco de fitotoxicidade por bioacumulação de metais pesados a curto prazo.

A capacidade de troca catiónica efectiva, CTC_e, que mede a totalidade de catiões que um solo adsorve e permuta com a solução do solo, está dependente das características do solo em teor de matéria orgânica, pH, textura e quantidade e tipo de argilas. As culturas absorvem os nutrientes presentes na solução do solo em equilíbrio com o complexo de troca, ocorrendo a permuta com os catiões adsorvidos nos colóides, juntamente com as raízes que lançam simultaneamente protões na rizosfera, tornando os nutrientes disponíveis para as raízes das plantas, conforme a seguinte equação exemplifica para o caso do catião/nutriente dominante de Ca²⁺ [180, 181, 184, 185, 188]:



Este equilíbrio, que acontece de igual forma para os restantes catiões trocáveis substituindo o Ca²⁺ pelo respectivo ião na equação acima apresentada, cria um efeito tampão no solo, opondo-se às variações de pH induzidas por baixas cargas de cinzas aplicadas. A correcção do solo com cinzas e cal provoca um aumento do pH do solo para neutro ou alcalino, resultando numa proporção maior de cargas negativas variáveis e, conseqüentemente, maior a CTC_e. Ao contrário do que acontece quando o pH do solo é ácido ou moderadamente ácido, onde prevalece as cargas negativas permanentes dos minerais de argila. Assim, os solos arenosos tipicamente apresentam valores baixos de CTC_e comparativamente ao dos solos de textura fina ou mediana ou ricos em matéria orgânica [180, 181, 184, 185, 188], na ordem obtida ao do solo-controlo com 2,5 cmol⁺/kg bs, conforme outros trabalhos [143, 162, 181, 185, 192, 193] igualmente obtiveram para solos arenosos. Após a análise detalhada do comportamento do arenossolo nos ensaios de incubação com doses óptimas e em excesso de cinzas volantes e cal, ao nível dos catiões trocáveis, a avaliação da biodisponibilidade destes nutrientes para absorção radicular, e conseqüentemente para o desenvolvimento das culturas florestais ou agrícolas, decorreu

também nos ensaios de incubação e de campo. Os resultados dos ensaios de incubação servem para definir *a priori* o comportamento do arenossolo para as cargas óptimas e em excesso, por forma a compreender melhor os fenómenos que podem influenciar os resultados de campo obtidos, além da influência das condições ambientais e climáticas adversas na área de estudo.

Os nutrientes biodisponíveis são macro (P, Ca, Mg e K) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu) que se encontram na solução do solo, disponíveis para a absorção radicular das plantas. O processo de solubilização dos nutrientes decorre diferencialmente nos solos e por mecanismos complexos de absorção radicular, que é variável entre espécies vegetais [180, 195, 212]. Através da aplicação do método de extracção de "Mehlich 3", a determinação dos elementos extraíveis de P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu do solo ocorreu numa gama de pH semelhante à existente na vizinhança do sistema radicular das plantas, nomeadamente a pH entre 2 e 3.

As amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação, tratadas com doses óptimas e em excesso de cinzas volantes, e de campo, das parcelas tratadas com fertilizantes e cinzas após 120 dias da calagem e fertilização, foram caracterizadas nas concentrações dos nutrientes biodisponíveis, cujos resultados expressos em mg/kg bs estão representados graficamente nas Figuras 7.10 e 7.11 respectivamente. A nomenclatura utilizada na identificação das parcelas de campo encontra-se descrita no sub-capítulo 4.1.2.5, bem como os respectivos tratamentos aplicados ao solo. As simplificações introduzidas e a descrição de cada momento de amostragem do solo ao início e ao fim de 120 dias, para cada uma das parcelas, encontra-se sumarizado no sub-capítulo 4.1.2.6. Ressalva-se que as parcelas C1, CC, CP, F1, F2, F3 e F4 foram monitorizadas durante 7 meses, atendendo à sua implementação em meados de Julho durante a época estival.

Os desvios-padrão médios para os nutrientes biodisponíveis medidos nos solos de incubação e de campo foram inferiores ou iguais a 15 mg/kg bs para o P, 19 mg/kg bs para o Ca, 3 mg/kg bs para o Mg, 2 mg/kg bs para o K, 4 mg/kg bs para o Na, 11 mg/kg bs para o Fe, 1,5 mg/kg bs para o Mn e a 1 mg/kg bs para o Cu e Zn. A variabilidade CVP foi inferior ou igual a 9,7% para o P e Mn, 20% para o Zn, enquanto para os restantes nutrientes de Ca, Mg, K, Na, Fe e Cu, o CVP foi inferior ou igual a 5,9% para todas as amostras de solo provenientes dos ensaios de incubação e campo. Estes dados indicam a precisão dos resultados obtidos para todas as amostras de solo analisadas, observando-se uma maior variabilidade dos resultados para o Zn devido à sua baixa concentração comparativamente aos restantes metais. Não houve aplicação dos testes estatísticos ao tratamento dos dados das Figuras 7.10 e 7.11, devido ao número de réplicas realizadas por amostra de solo ser igual a 2, pelo que não é aconselhável a análise comparativa de médias e variâncias, de acordo com os critérios definidos na metodologia estatística (sub-capítulo 4.3).

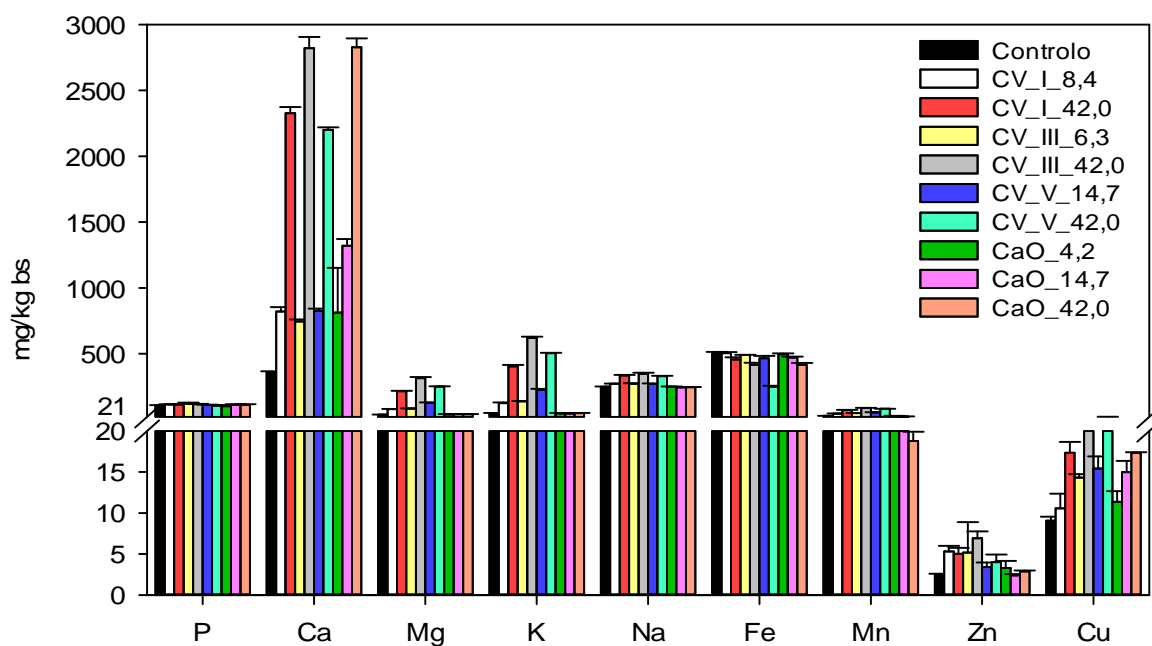


Figura 7.10 – Concentração dos nutrientes biodisponíveis no solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.

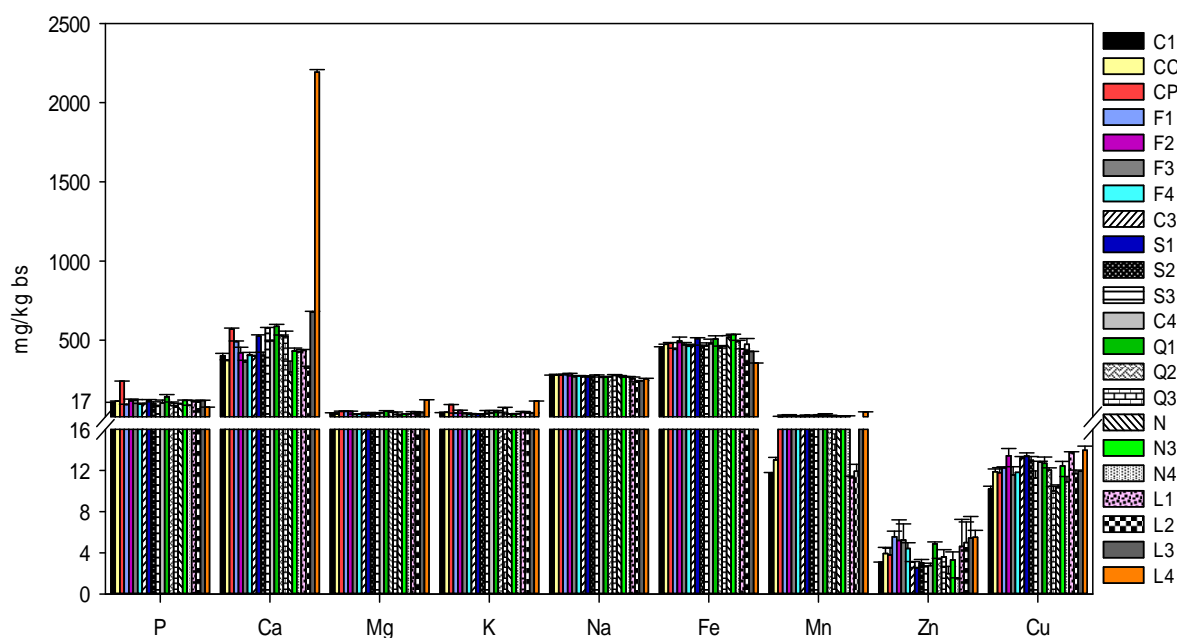


Figura 7.11 – Concentração dos nutrientes biodisponíveis nas diferentes parcelas de campo ao fim de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.

A concentração dos nutrientes biodisponíveis variou da seguinte forma decrescente em $\text{Ca} \gg \text{Fe} > \text{Na} \gg \text{P} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Mn} \gg \text{Cu} > \text{Zn}$, quer seja nos ensaios de incubação (Fig. 7.10) ou de campo (Fig. 7.11). Esta tendência resulta duma maior disponibilidade de nutrientes provenientes da adição de cinzas no solo, sobretudo nas volantes, com ênfase no Ca, K, Mg e em menor extensão no macronutriente P e nos micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu, conforme outros trabalhos [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193] igualmente obtiveram com cargas de cinzas volantes inferiores até 20 ton/ha, mas com uma composição mais enriquecida nestes nutrientes e num solo mais ácido de pH até 4. Esta relação de abundância entre nutrientes biodisponíveis foi igualmente obtida em trabalhos com solos arenosos [143, 162, 166, 192, 193], com [161, 192] ou sem [143, 157, 158, 162, 166, 167, 191-193] mistura de lamas e cinzas volantes, e com cinzas volantes endurecidas ao longo de 2 anos e granuladas [159]. Alguns estudos nacionais [143, 191-193] que utilizaram cinzas volantes em solos com pH entre 4 a 6 obtiveram a mesma relação, embora em proporções menores para todos os elementos em resultado das baixas cargas utilizadas nesses estudos.

As diferenças de resultados registadas entre este trabalho e outros realizados anteriormente [78, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174] residem, principalmente, na composição das cinzas provenientes das termoeléctricas portuguesas, as quais se caracterizam por menor quantidade de catiões alcalinos comparativamente às dos referidos estudos, uma vez que as cinzas volantes, sobretudo as externas, possuem percentagens de quartzo em mais de metade da sua composição (sub-capítulo 6.3). Acrescenta-se ainda que, estes estudos alertaram previamente para o efeito da alcalinidade das cinzas na retenção e complexação dos metais pesados nos colóides do solo em ensaios de extracção com água, ácidos fracos ou acetato de amónio, reduzindo a sua biodisponibilidade para as plantas e evitando a sua perda por lixiviação. Contudo, as amostras de solo de Vilamar foram digeridas em meio extremamente ácido de pH 2,5, semelhante ao existente na zona envolvente das raízes das plantas, para quantificação dos nutrientes biodisponíveis. Como tal, a interpretação dos resultados deve ter em conta este aspecto diferenciador entre os resultados deste trabalho e dos restantes estudos, como consequência da aplicação de metodologias de extracção e análise diferentes.

Tal como se verificou anteriormente ao nível dos catiões trocáveis, o Ca é o nutriente dominante e mais disponível para as plantas, devido ao contributo das cinzas e da cal na reciclagem deste nutriente alcalino no solo, conforme outros estudos [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193] igualmente obtiveram. Em termos gerais, a concentração de Ca disponível aumentou nas situações em que houve aplicação no solo de cargas óptimas de cinzas volantes, aumentando para mais do dobro aquando da utilização de cargas em excesso, relativamente ao solo-controlo. Nos ensaios de campo verificou-se a

mesma tendência, tendo sido registado um aumento, relativamente às parcelas-controlo, do teor de Ca disponível nas parcelas fertilizadas (CC, CP, F1 e F2) e tratadas com cargas de cinzas de 1,5 ton/ha (S1, S3 e L1), 7,5 ton/ha (Q1, Q2 e Q3), 1,5 ton/ha + suplemento azotado (N3 e N4) e com 3 ton/ha (1,5 ton/ha de lamas + 1,5 ton/ha cinzas) na L3 e L4. Destacam-se as parcelas L3 e L4, em que a aplicação de lamas misturadas com cinzas permitiu uma maior disponibilidade de Ca e um aumento gradual do pH (sub-capítulo 7.2) ao longo do tempo, tal como foi observado em outros trabalhos com lamas e CV [78, 144, 148, 161, 172-174, 192], com ênfase nas cinzas volantes internas misturadas com lamas (L4) que obteve uma concentração de Ca de cerca de 5 vezes superior relativamente às restantes parcelas do campo. O aumento significativo de Ca na parcela CP está associado à fertilização com superfosfato de cálcio 18%, que contém P e Ca na sua composição. Uma vez mais o potencial das cinzas volantes internas (CV_III e CV_IV) na calagem e fertilização do solo é bastante superior comparativamente ao das cinzas volantes externas (CV_I, CV_II e CV_V) e as cinzas de fundo das cinco centrais, tal como outros estudos [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193] alertaram previamente.

Em relação aos metais alcalinos K, Mg e Na, a adição de doses óptimas de cinzas induziu um ligeiro aumento das concentrações biodisponíveis relativamente ao do solo-controlo, aumentando significativamente para as doses de cinzas em excesso. Por outro lado, com as doses óptima e em excesso de cal obtiveram-se teores aproximadamente coincidentes com o do solo-controlo. Nos ensaios de campo a tendência mantém-se, observando-se um aumento não significativo dos teores destes três nutrientes nas parcelas tratadas com fertilizantes NPK e cinzas de fundo e volantes. Porém, a parcela L4 é novamente realçada dentro do panorama geral das parcelas tratadas, o qual evidencia que as cinzas volantes internas estabilizadas com lamas contribuem para uma maior retenção e biodisponibilidade gradual destes metais alcalinos (Ca, K e Mg) por um período de tempo superior, reduzindo as perdas por lixiviação [78, 144, 148, 161, 172-174, 192].

O índice de saturação em minerais de cálcio (portlandite, calcite e etringite) das cinzas, especialmente nas volantes, diminui com o abaixamento do pH do solo, devido à dissolução destas fases minerais. A calcite é o mineral que limita a solubilidade da cinza entre o pH de 7 a 12, sendo que para valores de pH da solução dos poros das cinzas inferiores a 7, todos os minerais de cálcio são dissolvidos [141].

Relativamente ao Na, a concentração observada nas parcelas tratadas com 3 ton/ha de lamas + cinzas (CF_IV e CV_IV) registou uma ligeira diminuição em resultado do aumento de pH prolongado no tempo nestes solos (sub-capítulo 7.2), o que conduziu a uma maior perda de Na por lixiviação como consequência do seu menor teor nas cinzas comparativamente ao Ca, K e Mg. Deste modo conclui-se que, através da comparação dos resultados obtidos entre os ensaios de incubação e de campo, a quantidade de nutrientes K, Mg e Na é influenciada

negativamente pela dominância do Ca, ou seja, o antagonismo iónico provocado por este metal induz uma menor biodisponibilidade e troca catiónica (Fig. 8) no K, Mg e Na, conforme vários manuais [180, 181, 184, 185, 188, 189] e estudos [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193] nesta área haviam denunciado previamente.

A relação Ca/Mg é igual ou superior a 10 nas parcelas de campo, pelo que o solo é classificado como “muito desfavorável para a nutrição da cultura em Mg”, de acordo com as tabelas agronómicas [184]. Em solos arenosos, a aplicação de gesso ou de cinzas pode conduzir a deficiência de Mg, em que o Ca substitui o Mg no complexo de troca, sendo lixiviado juntamente com o Na, pelo que se torna necessário aplicar uma dose de cinza que contenha um teor de Mg adequado para satisfazer as necessidades das plantas ou, então, aplicar as cinzas estabilizadas por incorporação em lamas celulósicas. Assim, as cargas de cinzas a aplicar no solo devem ser inferiores ou iguais às doses óptimas obtidas nos ensaios de incubação, e devem ser aplicadas de modo desfasado ao longo das épocas e anos (sub-capítulo 7.2) por forma a evitar desequilíbrios nutritivos nas culturas, conforme vários trabalhos prévios [78, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174] haviam recomendado.

De acordo com o manual de fertilização de culturas em Portugal [184], o solo tratado com doses óptimas de cinzas e a parcela L4 possuem teor de K biodisponível classificado como “alto”, situando-se na gama de 101 a 200 mg K₂O/kg bs. As restantes parcelas de campo tratadas com cinzas e fertilizantes químicos, excluindo a CP, exibiram teores neste macronutriente como “adequado”, numa gama entre 51 a 100 mg K₂O/kg bs. Os solos com doses em excesso, provenientes dos ensaios de incubação, e a CP apresentaram concentração de K assimilável classificada como “muito alta”, numa gama superior a 200 mg K₂O/kg bs. Por conseguinte, os solos classificados com teores de K biodisponível de “alto” ou “muito alto” irão provocar grandes consumos de K pelas culturas, havendo absorção deste nutriente em quantidades superiores às necessidades das plantas e, como tal, ocorre o fenómeno designado por “consumo de luxo”. Este consumo privilegiado e abundante em K pelas culturas é traduzido num desequilíbrio nutricional relativamente ao Mg e restantes metais alcalinos [180, 181, 184, 185, 188, 189], pelo que se aconselha a recomendação citada anteriormente no caso da relação Ca/Mg.

O P é um dos nutrientes essenciais mais crítico ao nível da sua biodisponibilidade no solo e nas cinzas, atendendo à sua forma mineral pouco solúvel para gamas de pH extremamente alcalino ou ácido [180, 181, 184, 185, 188, 189]. De um modo geral, o teor de P disponível para as plantas aumentou ligeiramente, abaixo de 10%, para as doses óptimas de cinzas volantes e cal, enquanto para as doses em excesso de cinzas e cal e a dose óptima de cal ocorreu o oposto, uma diminuição para teores de P assimilável aproximadamente coincidentes ao do solo-controlo. Nos ensaios de campo obteve-se a mesma relação, donde as parcelas com cargas simples (fileiras S e N) e quintuplas (fileira Q) de cinzas de fundo e

volantes, com ou sem suplemento azotado, e as parcelas tratadas com fertilizantes químicos (CC e fileira F) registaram um teor de P biodisponível aproximadamente igual ao valor registado nas respectivas parcelas-controlo, tal como outros estudos [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193] alertaram previamente. Este fenómeno está associado em parte à diminuição do pH na área de estudo, induzido pelo alagamento que complexa e precipita o P (sub-capítulo 7.2), ao mesmo tempo que disponibiliza o P associado às formas insolúveis de apatite existente nas cinzas (sub-capítulos 6.4 e 6.5), sendo em parte consumido pelas plantas e/ou perdido por lixiviação [180, 181, 185]. Outro fenómeno que é preciso ter em conta neste equilíbrio é a perda por lixiviação de uma fracção importante de P durante a primeira semana após a reciclagem das cinzas no solo, em que houve um maior aumento de pH do solo (o P torna-se mais disponível e solúvel para a solução do solo) [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193].

As parcelas que se destacam em relação às outras são novamente a CP e L4 por motivos antagónicos, donde no solo tratado com lamas e cinzas volantes internas (L4) observou-se uma diminuição do P assimilável devido ao aumento gradual e prolongado do pH nesta parcela (conforme se concluiu no sub-capítulo 7.2), provocando uma maior perda de P por lixiviação, conforme se observou em outros estudos [78, 144, 148, 161, 172-174, 192] anteriores. Por outro lado, na parcela CP verificou-se um aumento significativo da concentração disponível de P em resultado da fertilização com superfosfato de cálcio em 100 g por planta, por esta razão as concentrações dos nutrientes de P e Ca nesta parcela de campo foram superiores em relação ao da parcela-controlo (C1), em cerca de 40% para o Ca e em mais do dobro para o P biodisponível.

A manutenção ou ligeiro aumento, não significativo, dos teores de P biodisponível no solo após a reciclagem das cinzas volantes no solo, com ou sem estabilização por endurecimento ou mistura com lamas, foram observados em vários estudos [78, 143, 144, 148, 157, 158, 162, 166, 167, 172-174, 191-193], donde se obteve a mesma tendência para a concentração de S biodisponível. Alguns trabalhos [159, 161] verificaram a mesma tendência para o P, S e, também, para o B, apesar deste último nutriente não ser limitante nos solos do Litoral Português [180, 181, 185]. Por exemplo, o teor de B biodisponível mantém-se constante em solos ácidos com cargas até 10 ton/ha de cinzas volantes, com ou sem mistura de lamas [161]. Este conjunto de observações foi registado para solos mais ácidos ao utilizado neste trabalho, pelo que a quantidade destes nutrientes deveria ser maior, atendendo que para pH ligeiramente ácido a disponibilidade aumenta para o P. Por outras palavras, mesmo nestas condições ambientais e características do solo, a biodisponibilidade do P é baixa, devido à sua forma insolúvel de apatites que compõem as cinzas.

A concentração de P é “muito alta” neste solo analisado, situando-se na classe de fertilidade superior a 200 mg P₂O₅/kg bs [184]. Apesar deste resultado, isto não significa que

o P esteja disponível para as plantas, pelo contrário, em solos ácidos este tende a adsorver-se a complexos de troca ou a precipitar. Além disso, o P do solo é sobretudo mineral, atendendo ao baixo teor em matéria orgânica do solo, por isso mesmo, o fósforo encontra-se neste solo na forma de apatites de fosfatos de cálcio, ferro e alumínio. Em solos com antiga actividade agrícola, como é o caso deste solo de Vilamar, os materiais de calagem (calcites e dolomites) e o cálcio proveniente da meteorização e dos esqueletos marinhos conduzem, em parte, à insolubilização do P [180, 181, 185]. Este conjunto de fenómenos explicam a baixa disponibilidade do P, mesmo quando o solo é corrigido com cinzas.

A calagem do solo incubado com doses de cinzas volantes e cal, principalmente as em excesso, provocou uma ligeira redução na concentração do micronutriente Fe biodisponível, comparativamente à do solo-controlo, tal como seria de prever atendendo ao efeito da alcalinidade das cinzas na imobilização deste metal [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 172-174, 191-193]. Na área de campo verificou-se uma ligeira redução, inferior a 27%, do teor de Fe nas parcelas que registaram maior valor de pH ao fim de 4 meses (sub-capítulo 7.2), nomeadamente em L3 e L4. Assim, o aumento de pH do solo estimulado pela aplicação de cinzas e cal nos ensaios de incubação, bem como pela aplicação de cinzas estabilizadas por incorporação em lamas, conduziu a uma maior redução no Fe biodisponível por precipitação e adsorção no solo mas, também, devido ao antagonismo iónico existente entre este metal e os metais pesados Zn, Cu e Mn [180, 181, 184, 185, 188, 189], comprovado pela tendência de subida dos teores destes três últimos elementos nos vasos e parcelas que registaram uma evolução decrescente na concentração de Fe. Nas restantes parcelas de campo, fertilizadas com NPK e cinzas de fundo e volantes, observou-se um teor de Fe biodisponível igual ou ligeiramente inferior relativamente ao das respectivas parcelas-controlo.

Em detrimento dos resultados de pH apresentados no sub-capítulo 7.2, a manutenção ou a redução não significativa da biodisponibilidade de Fe no solo foi registada para as mesmas parcelas em que o alagamento e acidificação do solo foram mais intensos, contribuindo igualmente o efeito fixador no Fe pela alcalinidade das cinzas, acabando por mascarar o contributo da composição das cinzas em Fe no solo [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 172-174, 191-193]. Nestes casos, a manutenção ou redução de Fe nas fileiras F, S, Q e N e parcelas CC, CP, L1 e L2, comparativamente ao das respectivas parcelas-controlo, foram acompanhadas respectivamente por tendências evolutivas de manutenção ou subida da concentração de Mn, Cu e Zn dentro dessas mesmas parcelas, destancando-se o antagonismo iónico característico entre estes metais [180, 181, 184, 185, 188, 189].

De acordo com o manual português de fertilização de culturas [184], a concentração de Fe biodisponível no solo, observada em todos os vasos de incubação e parcelas de campo tratados com cal, fertilizantes, cinzas e lamas, é classificada como “muito alta”, atendendo a

que se encontra na gama superior a 80 mg/kg bs, o qual pode causar toxicidade nas culturas florestais ou agrícolas.

Relativamente ao micronutriente Mn registou-se um ligeiro aumento da concentração biodisponível para os solos com doses óptimas de cinzas volantes, seguindo-se as doses em excesso nos ensaios de incubação, relativamente ao solo-controlo. Este fenómeno justifica-se pelo antagonismo iónico existente entre o Mn e o Fe [180, 181, 184, 185, 188, 189], em que a calagem e fertilização do solo com cinzas volantes, igualmente enriquecidas neste metal (sub-capítulo 6.3), contribuiriam para uma relação inversa entre ambos os metais, acabando por mascarar o efeito da calagem na precipitação e adsorção do Mn no solo [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 172-174, 191-193]. Nas doses óptimas e em excesso de cal aplicadas no arenossolo incubado observou-se o inverso, isto é, o teor de Mn assimilável reduziu-se ligeiramente em relação à concentração obtida no solo-controlo, fruto da sua composição ser isenta em Mn e Fe e devido ao antagonismo iónico dominado pelo Ca, sendo o Mn adsorvido à superfície dos carbonatos [180, 181, 184, 185, 188, 189]. Nos ensaios de campo observou-se o efeito do alagamento e da redução do pH, para valores entre 4 e 5 relativamente ao valor inicial antes da época da chuva - parcela C1 (sub-capítulo 7.2), na concentração de Mn que aumentou significativamente em mais do dobro, relativamente à parcela-controlo C1, e em todas as parcelas controlo (C3, C4 e N) e tratadas com cal, cinzas, lamas (L3 e L4) e fertilizantes químicos. Nestas parcelas a disponibilidade natural do Mn aumentou, sendo este comportamento explicado em função da acidificação do solo [78, 144, 148, 172-174] e do contributo da composição da própria cinza (sub-capítulo 6.3).

Na fileira L registou-se um comportamento diferente relativamente às restantes parcelas do campo, onde nas áreas L1 e L2 observaram-se teores de Mn semelhantes ao da parcela-controlo C1, devido ao maior poder neutralizante das cinzas da central IV, relativamente aos das restantes CV (sub-capítulo 6.6), na retenção por adsorção e precipitação do Mn no solo [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 172-174, 191-193], à composição enriquecida das cinzas neste metal que se situa ao nível do grupo dos elementos maioritários (sub-capítulo 6.3) e ao facto do alagamento não ter sido tão intenso nesta zona do terreno (sub-capítulo 7.2). Por outro lado, na parcela L4 tratada com lamas e cinzas volantes internas da central IV verificou-se um aumento de Mn biodisponível em mais do dobro relativamente às restantes parcelas tratadas com cinzas e fertilizantes, embora nesta parcela se tenha registado o maior valor de pH em torno de 7 (sub-capítulo 7.2). Este fenómeno pode estar associado ao contributo da composição das lamas (frequente acontecer aquando da reciclagem de lamas no solo [78, 144, 148, 161, 172-174, 192]) e das cinzas volantes internas, acompanhado pelo fenómeno natural anteriormente descrito do antagonismo iónico entre o Mn e Fe (na parcela L4 observou-se que uma tendência de redução do Fe correspondeu a um aumento do Mn, relativamente ao controlo, sendo a concentração de Fe superior relativamente ao Mn).

A concentração de Mn biodisponível no solo, observada em todas as parcelas de campo tratadas com cal, fertilizantes, cinzas e lamas, é classificada como “adequada” [184], atendendo a que se encontra na gama de 16 a 45 mg/kg bs, pelo que não há risco acrescido de fitotoxicidade para culturas florestais ou agrícolas. Contudo, nos vasos de incubação em que o solo foi tratado com doses ótimas e em excesso de cinzas volantes, a concentração de Mn biodisponível situa-se na gama de 46 a 100 mg/kg bs, passando a ser considerada “alta” [184] e, como tal, o risco de toxicidade para as plantas aumenta.

Ao nível do Zn biodisponível observou-se um aumento até cerca do dobro nos vasos incubados com doses ótimas e em excesso de cinzas volantes relativamente ao solo-controlo, em resultado da composição destas cinzas em Zn, sobretudo na volante interna III (sub-capítulo 6.3). A calagem do solo com cal não revelou alterações significativas na concentração de Zn relativamente ao do solo-controlo, o qual seria de prever atendendo à sua composição isente neste metal. Nos ensaios de campo, o teor de Zn disponível para as plantas aumentou até cerca do dobro nas parcelas CC, CP, Q1 e das fileiras F e L, enquanto nas restantes parcelas tratadas com cinzas a concentração do micronutriente foi sensivelmente semelhante ao das respectivas parcelas-controlo.

O aumento observado nas parcelas fertilizadas quimicamente está associado à maior disponibilidade do Zn, induzido naturalmente pelo fenómeno de alagamento com conseqüente acidificação do solo (sub-capítulo 7.2). Nestas parcelas, bem como nos solos incubados com cinzas volantes (e cal), a calagem que tipicamente provoca uma maior retenção de Zn no solo [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 172-174, 191-193] foi mascarada pelo efeito dominante do antagonismo iónico entre este metal e o Fe observável ao nível da diferença absoluta entre a concentração destes metais (incluindo o P) e as tendências evolutivas opostas dos mesmos nas respectivas parcelas e vasos [180, 181, 184, 185, 188, 189], além da composição das próprias cinzas. Em relação ao solo corrigido com cal nos ensaios de incubação, o fenómeno que prevaleceu foi o antagonismo iónico entre o Zn e o catião dominante Ca [180, 181, 184, 185, 188, 189], para além do Fe. Contudo, as diferenças de concentração de Zn biodisponível entre as parcelas de campo e entre os vasos de incubação foram baixas, atendendo à baixa quantidade deste micronutriente no solo.

Na fileira L, sobretudo nas parcelas com lamas misturadas com cinzas, ocorreu igualmente um aumento significativo de Zn e Cu, devido à composição das cinzas e lamas serem enriquecidas nestes metais (sub-capítulos 4.1.2.5 e 6.3), ao efeito neutralizante e fertilizante que foi prolongado pela estabilização das cinzas (maior disponibilidade de metais pesados para o solo ao longo do tempo [78, 144, 148, 161, 172-174, 192]) e à menor intensidade do alagamento observado nesta zona do terreno, que contribuiu para a dominância do antagonismo iónico entre estes metais (Zn e Cu) e o Fe, observável ao nível da diferença absoluta entre a concentração destes metais (incluindo o P) e as tendências

evolutivas opostas dos mesmos nas respectivas parcelas [180, 181, 184, 185, 188, 189]. Outros trabalhos [78, 144, 148, 161, 172-174, 192] alertaram previamente para o possível incremento da concentração de metais pesados aquando da reciclagem de cinzas volantes com lamas nos solos.

Nas restantes parcelas das fileiras S, Q e N tratadas com ambas as cargas de cinzas, o aumento esperado nos teores de Zn e Cu assimiláveis, associado à acidificação pelo alagamento da área, foi minimizado possivelmente pela rápida estabilização da cinza no solo (hidratação com conseqüente carbonatação por incorporação de CO₂ da respiração e atmosfera) que disponibilizou maior quantidade de Zn e Cu e, conseqüentemente, maior perdas por lixiviação [78, 144, 148, 159, 172-174]. O antagonismo entre estes metais (Zn e Cu) e o Fe ocorrido nestas parcelas contribuiu igualmente para o respectivo fenómeno, conforme foi discutido anteriormente, além da composição das próprias cinzas nestes metais (sub-capítulo 6.3).

Conforme o manual português de fertilização de culturas [184], a concentração de Zn biodisponível no solo, observada em todos os vasos de incubação e parcelas de campo tratados com cal, fertilizantes, cinzas e lamas, é classificada como “alta”, atendendo a que se encontra na gama de 3,8 a 10 mg/kg bs, o qual pode causar toxicidade nas culturas florestais ou agrícolas.

O Cu biodisponível para as plantas aumentou até cerca do dobro no solo com cargas óptimas, seguidas das em excesso, quer seja para as cinzas volantes ou a cal. Este resultado advém da própria composição das cinzas em metais pesados e do efeito dominante do antagonismo iónico entre este metal e o Fe [180, 181, 184, 185, 188, 189], o qual foi observável ao nível da diferença absoluta entre a concentração destes metais e as tendências evolutivas opostas dos mesmos nas respectivas parcelas, à semelhança do que aconteceu para o Zn, acabando por mascarar o efeito da calagem do solo na retenção de Cu nos colóides do solo [78, 143, 144, 148, 157, 158, 161, 172-174, 191-193].

Relativamente à cal poderá ter ocorrido alguma contaminação com Cu no material original, o qual deveria ser isento neste metal pesado tal como se verificou para o Zn. Porém, o antagonismo iónico entre este catião e o Fe e Zn [180, 181, 184, 185, 188, 189] favoreceu o aumento do teor de Cu nos vasos incubados com cal. As parcelas de campo fertilizadas quimicamente registaram um ligeiro aumento no teor de Cu biodisponível, devido ao alagamento e acidificação que o solo experimentou. Por oposição, as parcelas tratadas com cargas simples e quántuplas de cinzas de fundo e volantes (fileiras S, Q e N) não experimentaram grandes variações na concentração de Cu biodisponível, à semelhança do que aconteceu para o Zn.

A concentração de Cu biodisponível no solo, observada em todos os vasos de incubação com doses óptimas e nas parcelas de campo tratados com cal, fertilizantes, cinzas e lamas, é

classificada como “alta” [184], atendendo a que se encontra na gama de 7,1 a 15 mg/kg bs, o qual pode causar toxicidade nas culturas florestais ou agrícolas. Contudo, nos vasos de incubação em que o solo foi tratado com doses em excesso de cinzas volantes e cal, a concentração de Cu biodisponível situa-se na gama superior a 15 mg/kg bs, passando a ser considerada “muito alta” [184] e, como tal, o risco de toxicidade para as plantas é bastante real.

De acordo com os manuais de calagem e fertilização [181, 185, 188], quando a calagem do solo com cinzas induz uma redução dos teores de Fe ou quando o alagamento prolonga-se por longos períodos de tempo (decomposição anaeróbia), o potencial redox do solo baixa até que o ião sulfato passe a funcionar como receptor de electrões. Como tal, a redução do ião sulfato, acompanhada pela formação de ácido sulfídrico, provoca uma menor disponibilidade dos metais pesados, Fe, Zn e Cu, associada à formação de sulfuretos insolúveis de FeS, ZnS e CuS. Outros elementos vestigiais como o Cd e Cr são igualmente precipitados. Este fenómeno cria uma situação vantajosa para as plantas, na medida em que a formação destes sais insolúveis protege as culturas dos elevados teores de ácido sulfídrico e de metais pesados, diminuindo o risco de toxicidade para as raízes. Contudo, e atendendo à classificação dos teores destes metais pesados no solo atribuída anteriormente, este efeito é minimizado devido à baixa concentração de S nas cinzas e no solo.

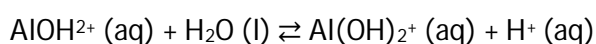
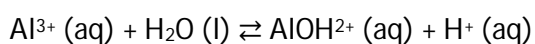
A utilização de lamas misturadas com cinzas volantes mostrou ser vantajosa neste tipo de solos, tendo em conta que o teor de matéria orgânica dos arenossolos é muito baixa (Tab. 4.9 do sub-capítulo 4.1.2.2). Ao aumentar-se a quantidade de matéria orgânica do solo com a aplicação das lamas, esta é mineralizada e humificada, libertando o P, metais pesados e outros nutrientes em formas minerais dissolvidas. Uma parte bastante significativa desta matéria orgânica irá quelatizar, formando complexos muito estáveis de Fe, Mn e Al, tornando-os, deste modo, menos disponíveis para adsorver e/ou precipitar o P. Em contrapartida, a taxa de respiração irá aumentar o teor de CO₂ no solo que, conjugado com o alagamento, irá solubilizar o carbonato de cálcio devido à formação de bicarbonatos, Ca(HCO₃)₂ [185, 188]. Este fenómeno provoca uma maior perda por lixiviação do Ca e restantes bases, diminuindo consequentemente o pH do solo conforme se verificou no sub-capítulo 7.2.

Concentrações significativas de Fe, Al e Mn são características de solos em que ocorre anualmente o alagamento, ao mesmo tempo que as baixas concentrações de Zn e Cu são características dos solos arenosos onde o fenómeno de lixiviação é mais intenso [180, 181, 184, 185, 188, 189]. Estes aspectos são característicos do arenossolo da área de estudo, conforme se constatou nas Figuras 7.10 e 7.11. Assim, a elevada concentração de catiões ácidos de Fe, Mn e Al está associada ao alagamento, decomposição da matéria orgânica e dos detritos do solo, à redução causada pela respiração anaeróbia e nitrificação, à carbonatação induzida pela incorporação de CO₂, à baixa capacidade de campo do solo, entre outros

fenómenos que são comuns acontecer anualmente na região estudada, tendo já sido discutidos anteriormente no sub-capítulo 7.2. Assim, na época seca o solo apresenta um pH moderadamente ácido de 5,4, enquanto na época das chuvas ou rega intensiva o pH do solo desce para valores até pH de 4,0, adquirindo propriedades de solo ácido.

O efeito do alagamento do solo, juntamente com a baixa capacidade de campo do solo e as altas taxas de drenagem, provoca a perda de cátions de Ca e Mg por lixiviação, pelo que o Al é o segundo elemento dominante com 25% na CTC_e do solo-controlo. Este fenómeno é apenas atenuado aquando da reciclagem das cinzas no solo, o que evidencia uma vantagem acrescida na calagem e reposição dos nutrientes alcalinos no solo [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193]. Devido ao alagamento, o pH do solo desceu para níveis ácidos, o qual provoca a permuta dos nutrientes cátions adsorvidos no complexo de troca do solo com os iões Al³⁺ em solução, sendo estes últimos adsorvidos em maior intensidade. Nesta situação, a solução do solo enriquece em iões Al³⁺ e H⁺ em resultado da decomposição, sobretudo anaeróbia, o que provoca um maior risco de perda dos macronutrientes alcalinos e alcalino-terrosos por lixiviação. Por esta razão, os solos corrigidos para pH 6,5, ou superior, com cinzas ou cal permite reduzir significativamente este fenómeno [78, 143, 144, 148, 157-159, 161, 162, 166, 167, 172-174, 191-193].

Como se concluiu anteriormente, o complexo de troca do solo era dominado 25% pelo Al, tamponizando o pH ácido durante o alagamento. As cargas simples e quádruplas de cinzas aplicadas no campo (conclusão do sub-capítulo 7.2), com o intuito de neutralizar os protões presentes na solução do solo, não foram suficientes para vingar as reacções directas representadas nas equações seguintes, responsáveis pela reposição dos protões na solução do solo, de modo que o pH ácido do solo pouco variasse (efeito tampão característico em solos ácidos e/ou alagados) [180, 181, 185]:



Se as cargas óptimas determinadas nos ensaios de incubação tivessem sido aplicadas no campo, as reacções de calagem entre os iões carbonato e hidrogenocarbonato na solução do solo iriam prevalecer, conseguindo vingar o efeito tampão descrito anteriormente, aumentando conseqüentemente o pH para valores neutros ou alcalinos. As reacções que envolvem este processo encontram-se representadas no sub-capítulo 7.2. Porém, a oxidação da matéria orgânica e a respiração anaeróbia ocorridas durante o alagamento provocam a libertação de CO₂ que irá baixar o pH da solução do solo e aumentar a disponibilidade de Fe, Al, Mn e dos restantes metais pesados (Zn e Cu), os quais podem tornarem-se tóxicos para as

plantas. O aumento da concentração destes catiões ácidos leva à passagem da soma das bases do complexo de troca para a solução do solo por permuta catiónica. Assim, o Fe na forma férrica (Fe^{3+}) tende a passar à forma ferrosa (Fe^{2+}), o que induz uma maior disponibilidade do P, e conseqüente risco de perda por lixiviação, associada à dissolução do fosfato de ferro (III), FePO_4 , como resultado da diminuição da adsorção/precipitação do P no solo [180, 181, 185].

A partir dos resultados obtidos no presente sub-capítulo, relativamente ao efeito das cinzas de fundo e volantes das cinco centrais na capacidade de troca catiónica e biodisponibilidade de nutrientes no arenossolo, foi possível enumerar alguns aspectos mais relevantes:

- A.** As cinzas volantes internas disponibilizaram uma maior quantidade de bases nutritivas de Ca, Mg, K e Na, e aumentaram a capacidade de troca catiónica efectiva do solo, comparativamente às cinzas volantes externas e às cinzas de fundo, reduzindo o efeito ecotóxico de Al e Fe no solo.
- B.** A calagem e a fertilização do solo com doses de incubação e de campo provocaram uma carência nutricional em Mg no solo, devido ao antagonismo iónico induzido pela concentração dominante de Ca. É necessário aplicar uma dose de cinza que contenha um teor de Mg adequado às necessidades nutricionais das plantas ou, então, aplicar cinzas estabilizadas por incorporação em lamas celulósicas.
- C.** A biodisponibilidade de P é muito baixa, após a reciclagem das cinzas de fundo e volantes no solo, a qual se justifica pela forma mineral insolúvel de apatites que compõem as cinzas para gamas de pH extremamente alcalino ou ácido no solo.
- D.** Existe o risco de ocorrência de fitotoxicidade para as culturas associado às altas concentrações de micronutrientes de Fe, Mn, Zn e Cu no solo, embora a reciclagem de cinzas no solo, com ou sem mistura de lamas, reduza ligeira e insuficientemente a biodisponibilidade do Fe.
- E.** As cargas de cinzas a aplicar no solo devem ser inferiores ou iguais às doses óptimas obtidas na incubação e devem ser aplicadas de modo desfasado ao longo das épocas e anos, por forma a evitar desequilíbrios nutricionais nas plantas.
- F.** A estabilização das cinzas volantes, por mistura com lamas celulósicas, permite disponibilizar macronutrientes de Ca, Mg e K e micronutrientes de Mn, Zn e Cu no solo a longo prazo, reduzindo ao mesmo tempo a biodisponibilidade de P e Fe a curto prazo. Este método de estabilização das cinzas contribuiu para reduzir o efeito lixiviante da rega e chuva sobre a composição nutricional das cinzas e lamas, permitindo vingar as condições edafoclimáticas da área de estudo.

7.4 Efeito das cinzas no crescimento, produtividade e nutrição dos eucaliptos

A reciclagem de cinzas em solos influencia o estado de nutrição das culturas florestais, que é avaliado ao nível das folhas, podendo ou não induzir alterações significativas no crescimento e produtividade da biomassa [78, 144-146, 148, 158-166, 172-174, 193], uma vez que estas variáveis estão dependentes de vários factores, tais como: condições edafoclimáticas da região; idade da cultura; espécie vegetal; características do solo; tipo e composição das cinzas; estabilização das cinzas; adição de suplementos NPK, correctivos ou condicionadores orgânicos (lamas) [70, 78, 113, 117, 118, 122, 123, 125, 133, 135, 136, 138-148, 157-175, 180, 181, 185, 188, 189, 191-193].

As variáveis físicas dendrométricas, como o diâmetro basal, DAP (diâmetro à altura do peito) e a altura do tronco, permitem quantificar o crescimento dos espécimes florestais, bem como a produtividade de biomassa numa determinada área através de equações alométricas. Por esta razão, a massa de biomassa produzida numa determinada área e período temporal encontra-se intrinsecamente dependente das variáveis de crescimento [186].

As parcelas de campo foram tratadas com diferentes materiais de calagem e fertilização em doses e composição diferentes. Em cada parcela foram plantados 21 eucaliptos clonais de um tipo de estirpe nunca estudada antes, com o intuito de avaliar o efeito dos diversos tratamentos, aplicados no arenossolo háplico, sobre o crescimento, produtividade e nutrição dos espécimes. A definição das variáveis de crescimento e produtividade encontram-se discriminadas no sub-capítulo 4.2.5.2. Por conseguinte, as Figuras 7.12 e 7.13 apresentam as diferenças de crescimento e produtividade entre os espécimes representativos de cada parcela de campo ao fim de 2 anos, após o tratamento do solo com cinzas.

As variáveis dendrométricas consideradas para o efeito foram a altura, DAP e diâmetro basal, expressas em cm. A altura representada na Figura 7.12 corresponde ao valor da mediana obtida com a realização do teste “Shapiro-Wilk”, conforme é explicado no sub-capítulo 4.3. A cada altura mediana corresponde um CVP (%) representado também na Figura 7.12, enquanto os diâmetros e as massas (produtividade) foram medidos unicamente no espécime representativo de cada parcela, conforme a análise estabelecida na Tabela 4.30 do sub-capítulo 4.3. O procedimento e a justificação da selecção destas variáveis e dos testes estatísticos, que diferem dos que têm vindo a ser aplicados até ao momento ao longo deste trabalho, encontram-se documentados no sub-capítulo 4.3.

Os testes de normalidade “Shapiro-Wilk”, aplicados para a determinação do espécime mediano representativo, encontram-se representados graficamente no Anexo D.3-7.12. De acordo com os resultados dos testes estatísticos, as populações de eucalipto em cada parcela

de campo apresentaram distribuição normal, após a eliminação dos espécimes *outliers*, cujo o número foi inferior ou igual a 3.

Na Figura 7.13 encontra-se representada graficamente a produtividade do espécime de eucalipto representativo de cada parcela de campo. A medição da massa total de biomassa produzida, exprimida em kg bs, foi subdividida em tronco, ramos e folhas.

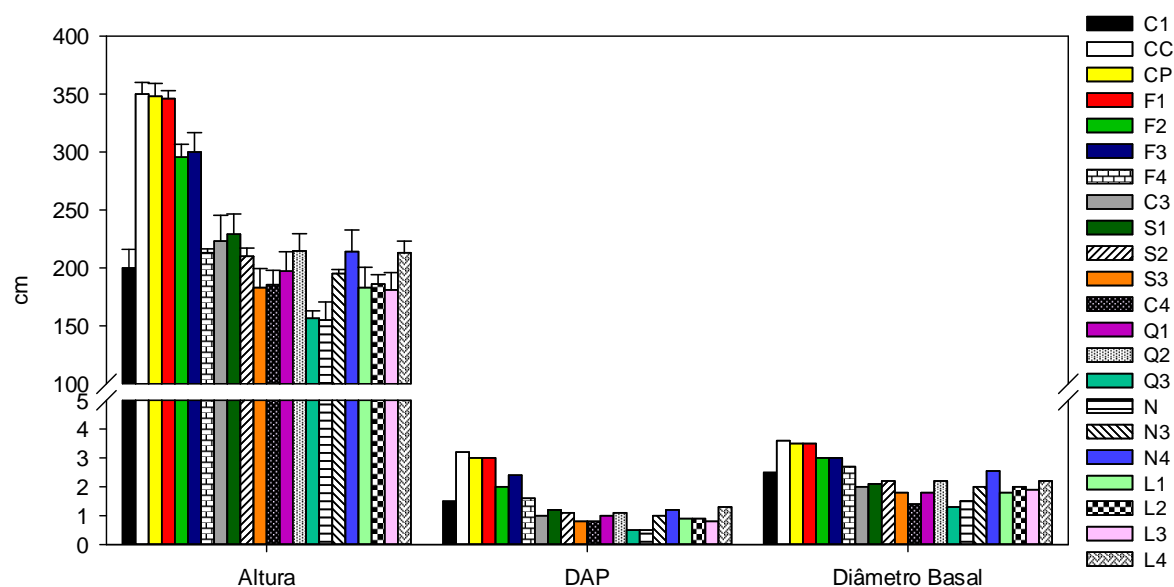


Figura 7.12 – Altura, DAP e diâmetro basal dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.

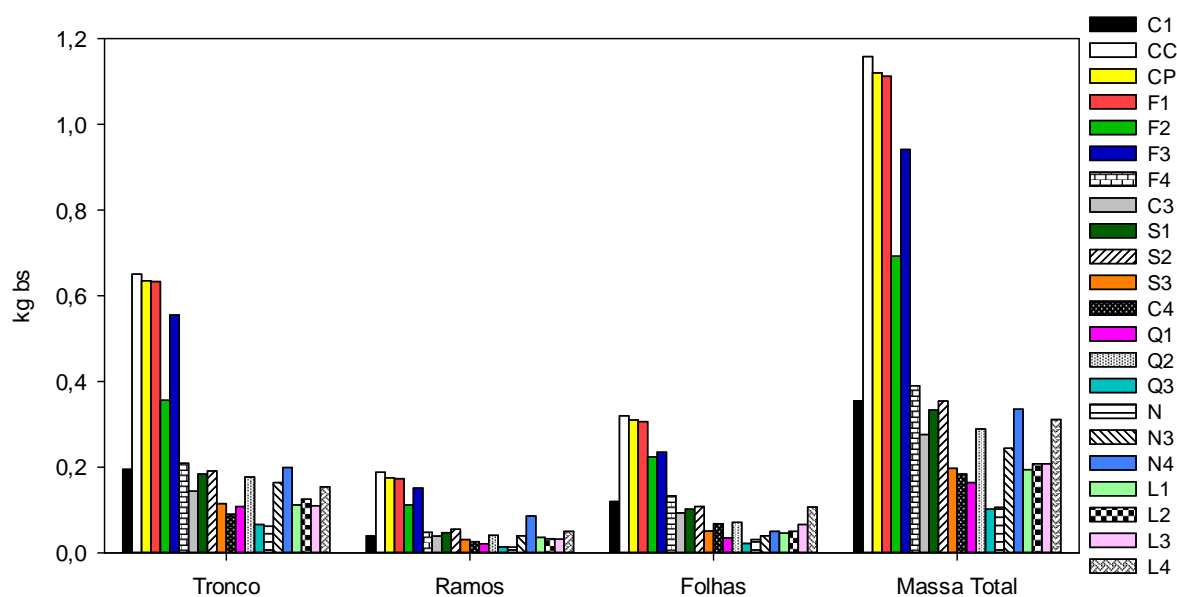


Figura 7.13 – Produtividade em tronco, ramos e folhas dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.

Os resultados expressos nas Figuras 7.12 e 7.13 evidenciam que as parcelas fertilizadas quimicamente (CC, CP, F1, F2 e F3) apresentam maior crescimento (em altura, DAP e diâmetro basal) e produtividade (em massa do tronco, ramos, folhas e total) comparativamente às parcelas tratadas com cinzas, apesar do abaixamento de pH associado ao alagamento e às baixas doses de cinzas aplicadas no campo, tal como se constatou no sub-capítulo 7.2. Em termos gerais, registou-se a seguinte ordem decrescente no crescimento e produtividade dos eucaliptos, por parcela, em CC > CP, F1 > F3 > F2 >> F4 > C1, S1, S2, N4 > C3, Q2, L4 > N3 > S3, C4, Q1, L1, L2, L3 >> Q3, N.

Os espécimes das parcelas fertilizadas quimicamente foram os que apresentaram maior crescimento em altura e diâmetro, atendendo a que correspondem às parcelas plantadas e fertilizadas com 3 meses de antecedência relativamente às parcelas tratadas com cinzas. A diferença em altura destes eucaliptos para com os restantes, que sofreram calagem e fertilização com cinzas, é de cerca de 1,5 a 2,0 m em termos absolutos ao fim de 2 anos de crescimento. Em relação à produção de biomassa (tronco+ramos+folhas), a mesma relação foi observada com uma diferença absoluta de 0,8 a 1,0 kg bs. Ao fim de 2 anos, o grupo de parcelas fertilizadas quimicamente apresentaram o dobro dos diâmetros (DAP e diâmetro basal) comparativamente às parcelas tratadas com diferentes cargas de cinzas, com ou sem mistura de lamas mistas ou suplemento azotado.

Embora o espaço de tempo da plantação e tratamento entre ambos os tipos de parcelas não seja desprezável, os respectivos meses de diferença coincidiram com a época estival, que se caracteriza pela descida drástica da cota do lençol freático. Como o arenossolo é extremamente pobre em matéria orgânica (< 3% bs), com textura grosseira areno-franca (69% constituído por areia grossa) e composto maioritariamente por quartzo (82%), este aquece rapidamente na camada superficial onde se concentram maioritariamente as raízes dos eucaliptos. Nestas condições, a decomposição é muito baixa e a quantidade de água utilizável pelas plantas também, o que anula praticamente a biodisponibilidade de nutrientes essenciais de N, P e S, bem como dos fertilizantes NPK, cal e superfosfato [181, 184, 185, 189]. Por esta razão, nesta época do ano foi frequente o emurchecimento das folhas e a estagnação do crescimento e produtividade dos eucaliptos. Assim, a diferença de idade entre os eucaliptos fertilizados quimicamente e os tratados com cinza é significativa, a qual é possível constatar através do nível de desenvolvimento dos espécimes da parcela F4, plantada ao mesmo tempo que a parcela C1, mas tratada apenas com 1,5 ton/ha de CV_III ao mesmo tempo que as restantes parcelas das fileiras S, Q, N e L. Por esta comparação, é possível observar que o desenvolvimento dos espécimes na F4 é superior aos das quatro fileiras tratadas com cinzas no mesmo período de tempo. Isto demonstra que, o facto de se ter iniciado a plantação e tratamento das duas fileiras fertilizadas quimicamente

antecipadamente, isto levou a que os resultados de crescimento em F4 fossem superiores aos dos restantes espécimes plantados tardiamente.

O sistema radicular dos eucaliptos é do tipo axial, isto é, uma raiz central bem definida e desenvolvida em profundidade até aos 50 cm, cujas ramificações concentravam-se praticamente à superfície, o qual é característico das plantas em solos drenantes (arenosos), húmidos e com fertilização de cobertura [189]. Na Figura 4.20 do sub-capítulo 4.2.5.3 é possível observar a raiz de um espécime amostrado. A partir deste conjunto de observações prévias, enumeram-se de seguida os principais aspectos relativos ao crescimento e produtividade dos eucaliptos, distinguindo os resultados em dois grupos: um referente às parcelas fertilizadas quimicamente e outro que engloba as fileiras tratadas com duas cargas (simples e quádrupla) de cinzas de fundo e volantes (fileiras S com 1,5 ton cinza/ha e Q com 7,5 ton cinza/ha), com ou sem suplemento azotado (fileira N com 1,5 ton cinza/ha + 5 g N/eucalipto) e lamas (fileira L com 1,5 ton cinza/ha + 1,5 ton lama/ha). Deste modo, a análise de resultados tem em conta as diferenças de idade dos espécimes e as diferenças de tratamento das parcelas entre ambos os grupos.

Dentro do grupo constituído pelas duas fileiras (C1, CC, CP, F1, F2, F3 e F4) corrigidas e fertilizadas a Norte da área de campo é possível concluir que:

- O crescimento (Fig. 7.12) dos espécimes destas duas fileiras situa-se entre 3,0 a 3,5 m em altura, 2,0 a 3,2 cm em DAP e 3,0 a 3,6 cm em diâmetro basal. O limite superior das gamas corresponde às características dos eucaliptos das parcelas, por ordem decrescente de tamanhos, em CC > CP, F1, enquanto o limite inferior situa-se nas parcelas, por ordem decrescente, em F4 > C1. A situação intermédia entre ambos os limites é composta pelos espécimes das parcelas F2 e F3. Assim, os eucaliptos apresentaram maior índice de crescimento nas parcelas fertilizadas com P (CP - superfosfato 18 com ou sem NPK), Ca (CC - cal) e doses simples de cinzas volantes internas com NPK (F3) do que nas parcelas tratadas apenas com cinzas volantes internas (F4).
- A produtividade (Fig. 7.13) dos espécimes destas duas fileiras situa-se entre 0,2 a 0,7 kg bs em massa do tronco, 0,04 a 0,19 kg bs em massa de ramos, 0,1 a 0,3 kg bs em massa de folhagem e 0,4 a 1,2 kg bs em massa total. O limite superior das gamas corresponde às características dos eucaliptos das parcelas, por ordem decrescente de massa, em CC > CP, F1 > F3, enquanto o limite inferior situa-se nas parcelas, por ordem decrescente, em F4 > C1. A situação intermédia entre ambos os limites é composta pelos espécimes da parcela F2. Assim, a relação de produtividade de biomassa entre as parcelas é semelhante à observada ao nível do crescimento. Porém, os eucaliptos da parcela F3 (NPK + CV_III) destacam-se em relação às

parcelas F2 (apenas com NPK) e F4 (apenas com CV_III), o que significa que a utilização das cinzas volantes internas juntamente com NPK fornece a melhor opção de fertilização e calagem dos solos ácidos no aumento de produtividade da cultura florestal.

- As elevadas doses de nutrientes essenciais de P e Ca conduziram a um crescimento mais acelerado dos eucaliptos em CC, CP e F1. O efeito de calagem na CC, com 0,76 ton/ha de cal (500 kg/ha de Ca), aumentou a biodisponibilidade de nutrientes (P, K, N, Ca e Mg) que estavam retidos no solo ácido, através do aumento de pH e da introdução de maior quantidade de Ca biodisponível para os eucaliptos. O mesmo efeito se observou na produtividade da parcela F3 que foi superior em 36% relativamente à F2, o que mostra que a calagem com o Ca das cinzas volantes internas (entre outros elementos em menor proporção, como K e P) juntamente com o fertilizante NPK fornece um melhor rendimento da cultura (Fig. 7.13), devido à adição suplementar de P pelo adubo atendendo que a cinza possui o P na forma não biodisponível de apatite (sub-capítulo 7.3). Porém, a abundância de Ca no solo irá reflectir-se numa redução da biodisponibilidade de Mg (sub-capítulo 7.3). As elevadas doses de P, de 8 g P/planta em CP e de 11 g P/planta em F1, conduziram a rendimentos superiores de biomassa comparativamente às restantes parcelas F2 (6 g P/planta) e F3 (6 g P/planta + CV_III) tratadas com menores cargas de P. Estes resultados demonstram que os nutrientes P e Ca são primordiais no desenvolvimento dos espécimes nos primeiros 2 anos de crescimento, comparativamente aos restantes macronutrientes.
- A aplicação em fundo de fertilizantes ternários NPK 11:22:9 com cobertura de 1,5 ton/ha de cinza volante interna da central III, na parcela F3, reproduziu um maior crescimento e produtividade dos eucaliptos comparativamente aos da parcela F4, tratados com a mesma dose de CV_III mas sem o suplemento NPK, registando uma diferença absoluta de 87 cm em altura e de 0,54 kg bs em biomassa total. Por sua vez, os eucaliptos da parcela F4 apresentaram maior desenvolvimento do que os da parcela-controlo C1, registando uma diferença absoluta entre os espécimes das duas parcelas em 13 cm de altura, 0,2 cm de DAP e 0,03 kg bs em biomassa total. Estes resultados evidenciam que a dose simples de cinza (F4) não foi suficiente para o aumento da biodisponibilidade de P e Ca, ao contrário do que se observou nas parcelas fertilizadas com maiores cargas de P (CP, F1, F2 e F3) e Ca (CC), apesar de se tratar do tipo de cinza volante com maior efeito de calagem e fertilização (sub-capítulos 7.2 e 7.3), isto é, do grupo das internas. Contudo, as doses simples de cinzas

volantes internas reproduziram um ligeiro aumento do crescimento e produtividade da cultura em relação ao solo que não foi fertilizado ou corrigido na sua acidez (C1).

Dentro do grupo constituído pelas fileiras S (C3, S1, S2 e S3), Q (C4, Q1, Q2 e Q3), N (N, N3 e N4) e L (L1, L2, L3 e L4), corrigidas e fertilizadas a Sul da área de campo, é possível concluir que:

- O crescimento (Fig. 7.12) dos espécimes das fileiras S, Q, N e L situa-se entre 1,6 a 2,3 m em altura, 0,5 a 1,3 cm em DAP e 1,3 a 2,6 cm em diâmetro basal. O limite superior das gamas corresponde às características dos eucaliptos das parcelas, por ordem decrescente de tamanhos, em S1 > C3 > N4, Q2, L4 > S2, enquanto o limite inferior engloba as parcelas Q3 e N. A situação intermédia entre ambos os limites é composta pelos espécimes das parcelas, por ordem decrescente, em Q1, N3 > S3, C4, L1, L2, L3. Assim, os eucaliptos apresentaram maior índice de crescimento nas parcelas tratadas com doses simples e quintuplas de cinzas de fundo e volantes externas de grelha, com ou sem suplemento azotado, doses simples de cinzas volantes internas, com ou sem mistura de lamas, e dose simples de cinzas volantes externas de LFB com suplemento azotado do que nas parcelas tratadas com doses simples e quintuplas de cinzas volantes externas de LFB, sem suplemento azotado, e cinzas de fundo internas misturadas ou não com lamas mistas.
- A produtividade (Fig. 7.13) dos espécimes destas duas fileiras situa-se entre 0,06 a 0,20 kg bs em massa do tronco, 0,01 a 0,09 kg bs em massa de ramos, 0,02 a 0,11 kg bs em massa de folhagem e 0,1 a 0,4 kg bs em massa total. O limite superior das gamas corresponde às características dos eucaliptos das parcelas, por ordem decrescente de massa, em S2 > S1, N4 > L4 > Q2 > C3 > N3, enquanto o limite inferior engloba as parcelas Q3 e N. A situação intermédia entre ambos os limites é composta pelos espécimes das parcelas, por ordem decrescente, em L2, L3 > S3, L1 > C4 > Q1. Assim, a relação de produtividade de biomassa entre as parcelas é semelhante à observada ao nível do crescimento. Porém, os eucaliptos das parcelas N4 (CV_I + N) e L4 (CV_IV + lamas) destacam-se em relação aos restantes, o que significa que a utilização de doses simples de cinzas volantes externas ou internas juntamente com suplemento azotado ou lamas mistas, respectivamente, fornece a melhor opção de fertilização e calagem dos solos ácidos no aumento de produtividade da biomassa.
- As doses simples de 1,5 ton cinza/ha (S1 e S2) conduziram a um desenvolvimento dos eucaliptos ligeiramente superior relativamente aos que foram fertilizados com dose quintupla (Q1 e Q2). Alguns fenómenos naturais que ocorreram no campo podem explicar esta diferença atípica, designadamente a lixiviação de nutrientes NPK

provenientes das parcelas contíguas da fileira F, fertilizadas quimicamente, para as parcelas da fileira S durante os períodos de chuva e de alagamento que eram frequentes ocorrer nesta zona do terreno.

- As parcelas S3 e Q3, tratadas com CV_I, apresentaram crescimento e produtividade mais baixas comparativamente às parcelas-controlo e às restantes parcelas das respectivas fileiras S e Q. Este fenómeno justifica-se, em grande medida, pela ocorrência de alagamento em maior permanência nestas parcelas contíguas à vala de escoamento de água superficial, o qual é visível nitidamente na Figura 7.5 do sub-capítulo 7.2. Por outro lado, as parcelas tratadas com cinzas de fundo externas (S2 e Q2) possuem eucaliptos com maior índice de desenvolvimento do que as parcelas tratadas com cinzas volantes externas (S3 e Q3), e menor relativamente às parcelas corrigidas com volantes externas de grelha das parcelas S1 e Q2. Estas últimas cinzas caracterizam-se por maior poder neutralizante (sub-capítulo 6.6) e maior conteúdo em nutrientes (sub-capítulo 6.3) do que as cinzas de fundo externas. As parcelas tratadas com cinzas de fundo externas podem ter sido influenciadas pela lixiviação de nutrientes das parcelas contíguas, que foram tratadas com volantes externas.
- Na fileira N tratada com sulfato de amónio previamente à aplicação das doses simples de cinzas, constatou-se que os espécimes em N4 exibiram maior crescimento e produtividade do que na parcela N3 que, por sua vez, ambas parcelas apresentaram eucaliptos com desenvolvimento inferior ao observado na parcela-controlo N. Um dos aspectos que pode ter influenciado este resultado é o alagamento que ocorre em maior intensidade nas parcelas N3 e, sobretudo, N4, acabando por criar saturação hídrica e uma maior abundância e lixiviação dos nutrientes fornecidos pelas cinzas e o suplemento. Contudo, destaca-se o efeito mais benéfico na cultura tratada com cinza volante externa (CV_I) do que a respectiva cinza de fundo externa (CF_I). Acrescenta-se ainda que, o crescimento e a quantidade de biomassa (folhas, ramos e tronco) produzida nas parcelas N3 e N4 situam-se ao nível da parcela L4 que levou cinza volante interna misturada com lama. Este aspecto denuncia que a adição de N, fornecida pelo suplemento químico e pela mineralização da lama, é benéfica para o crescimento e produtividade dos eucaliptos, uma vez que as cinzas não contêm azoto na sua composição (sub-capítulo 6.3).
- Na fileira L, o espécime da parcela L4 destacou-se das restantes, ou seja, a dose simples de cinza volante interna misturada com 1,5 ton/ha de lama, perfazendo o total de 3 ton/ha de material aplicado na parcela, induziu um maior crescimento e produção de biomassa. Além disso, a mistura de lama com cinza de fundo CF_IV (L3) reproduziu resultados iguais aos das parcelas L1 e L2 tratados com doses simples de

CV e CF da central IV, respectivamente, e inferiores ao da mistura de lama com cinza volante interna (L4), registando diferenças de 35 cm em altura e de 0,11 kg bs de biomassa total em relação às parcelas L1, L2 e L3. Estes resultados estão em consonância com os resultados obtidos nos sub-capítulos 7.2 e 7.3 para o pH e nutrientes biodisponíveis relativos a esta fileira, respectivamente. Como tal, a cinza volante interna possui maior poder neutralizante (sub-capítulo 6.6) e maior quantidade de nutrientes na sua composição (sub-capítulo 6.3), pelo que a sua mistura com lama celulósica irá permitir uma maior disponibilidade de nutrientes para as plantas durante um período de tempo superior (sub-capítulo 7.3), minimizando as perdas por lixiviação resultantes do brusco aumento de pH e da sua rápida dissolução no solo (sub-capítulo 7.2). Assim, o efeito de calagem a longo prazo fornecido pela cinza volante interna conjugado, conseqüentemente, com a gradual biodisponibilidade de nutrientes para o solo e plantas é a melhor opção de estabilização das cinzas por incorporação em lamas e o melhor método para a reciclagem de cinzas no solo, colmatando o facto das cinzas não possuírem N, nem P biodisponível ou matéria orgânica na sua composição.

- De um modo geral, as cinzas volantes internas (F3, F4, L1, L4) produziram resultados significativos no crescimento e produtividade dos eucaliptos do que as cinzas volantes externas (S3 e Q3). Por outro lado, as cinzas de fundo externas (S2, Q2, N3) e internas (L2 e L3) contribuíram para um ligeiro aumento no crescimento e produtividade dos eucaliptos. Este conjunto de observações justifica-se pelos resultados obtidos na análise físico-química das cinzas ao longo do Capítulo 6 e dos sub-capítulos 7.2 e 7.3, em que as cinzas volantes externas e as cinzas de fundo possuem poder neutralizante e nutrientes em menor quantidade e em menor biodisponibilidade. De qualquer modo, as parcelas tratadas com cinzas de fundo e volantes, externas ou internas, traduziram-se em maior crescimento e produtividade dos seus eucaliptos em relação às parcelas-controlo, embora tenha sido menor relativamente aos das parcelas fertilizadas com NPK, P e cal.

Com o intuito de avaliar a influência dos vários tratamentos aplicados ao solo sobre a estrutura das pontas dos eucaliptos, ao nível do número de ramos vivos, diâmetro da base dos ramos e o respectivo comprimento, a Figura 7.14 exhibe os resultados obtidos para estas variáveis dendrométricas medidas no espécime representativo (mediano) de cada parcela de campo. O diâmetro da base e o comprimento dos ramos, ambos medidos em cm, encontram-se representados com o respectivo desvio-padrão associado, conforme a análise estabelecida na Tabela 4.30 do sub-capítulo 4.3.

Como se pode constatar através da Figura 7.14, a estrutura das pontas dos eucaliptos reflecte o crescimento e a produtividade apresentados nas Figuras 7.12 e 7.13, respectivamente. Em termos gerais, estes resultados demonstram que os tratamentos aplicados nas parcelas induziram diferenças na estrutura das pontas dos espécimes, embora os resultados em diâmetro e comprimento não sejam muito expressivos quando comparados com os mesmos parâmetros medidos ao nível do eucalipto inteiro ao longo do tronco.

Em termos gerais registou-se a seguinte ordem decrescente na estrutura das pontas dos eucaliptos, por parcela, em CC > CP > F1 > F2 >> S1 > C3 > N4 > F3, Q2, L4 > F4 > C1, S2, S3, N3 > C4, L2, L3 > Q1 >> N, L1 > Q3. Esta relação obtida no desenvolvimento das pontas dos eucaliptos é semelhante, de modo geral, com a que foi referida anteriormente para o crescimento e produtividade dos espécimes desde a base ao ápice do tronco.

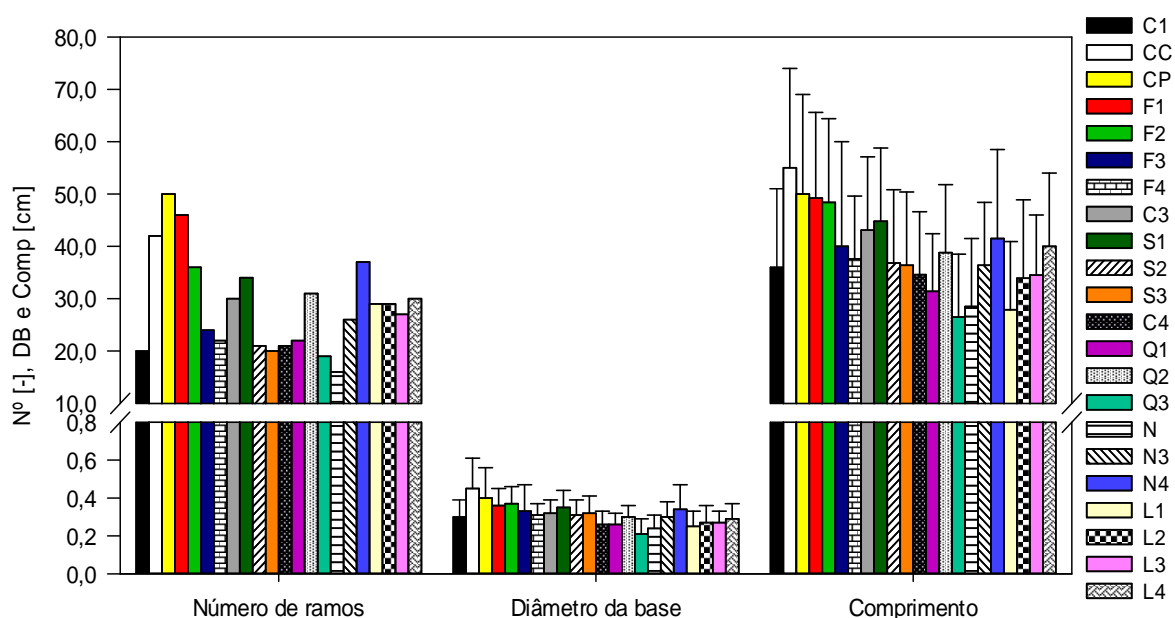


Figura 7.14 – Estrutura das pontas, em número, diâmetro da base e comprimento, dos espécimes de eucalipto representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.

A estrutura (Fig. 7.14) das pontas dos eucaliptos não variou substancialmente ao nível do diâmetro da base dos ramos, quando comparado com as outras variáveis dendrométricas medidas ao longo do tronco (Fig. 7.12). De um modo geral, o diâmetro da base dos ramos variou entre 0,2 e 0,5 cm, enquanto o comprimento dos ramos variou entre 27 e 55 cm e o seu número entre 16 a 50. O limite superior das gamas corresponde às características dos eucaliptos das parcelas, por ordem decrescente de tamanhos, em CC > CP > F1 > F2 > S1 > C3 > N4, enquanto o limite inferior situa-se nas parcelas, por ordem decrescente, em Q1 > N, L1 > Q3. A situação intermédia entre ambos os limites é composta pelos espécimes das parcelas, em ordem decrescente, em F3, Q2, L4 > F4 > C1, S2, S3, N3 > C4, L2, L3. Assim, os eucaliptos

apresentaram pontas com maior índice de desenvolvimento nas parcelas corrigidas e/ou fertilizadas com cal, superfosfato 18, NPK, doses simples de cinzas volantes com suplemento azotado, doses simples de cinzas volantes internas com NPK ou lamas do que nas parcelas tratadas com doses simples ou quintuplas de cinzas de fundo (externas e internas) e volantes externas sem suplemento azotado. Por conseguinte, as pontas constituídas por maior número, diâmetro da base e comprimento de ramos, reflectem a maior produtividade na folhagem e ramagem (Fig. 7.13) dos eucaliptos.

Vários estudos [78, 144-146, 148, 158-166, 172-174, 193] nesta área têm vindo a documentar que a reciclagem de cinzas volantes, até 40 ton/ha anuais com ou sem mistura de lamas ou NPK, em solos ácidos ou moderadamente ácidos pode ou não induzir alterações significativas no crescimento e produtividade da biomassa de culturas florestais até 60 anos de idade. A maioria descreve que os povoamentos florestais, ou culturas de crescimento rápido, respondem melhor à calagem e fertilização das cinzas volantes em solos onde a capacidade tampão ácida e os metais alcalinos são factores limitantes, tais como no arenossolo de Vilamar.

Em plantações jovens de eucalipto com 70 dias [158] ou 2 anos [161] de idade, estabelecidas em solos ácidos, apenas houve registo de aumentos significativos no crescimento e produtividade da biomassa aquando da utilização de cinzas volantes misturadas com lamas celulósicas (1:1), com cargas de 24 e 10 ton CV/ha nas respectivas culturas, do que só a aplicação isolada de cinza volante ou NPK. Estes resultados estão em consonância com os que foram observados neste trabalho.

Em outras culturas florestais, como de pinheiro até 50 anos de idade [160, 164, 166] e salgueiro clonal com 10 anos [162], estabelecidas em solos arenosos revelaram resultados semelhantes aos obtidos neste sub-capítulo, após 3 anos da reciclagem das cinzas no solo. Com cargas de 3 [164], 6 [160], 10 [166] e 20 [162] ton/ha de cinzas volantes aplicadas, com ou sem suplemento azotado, não houve registo de alterações significativas no crescimento e produtividade da biomassa, apenas nos casos em que houve a fertilização prévia do solo com suplemento azotado e a reciclagem de cinzas posteriormente.

Os vários estudos citados [158, 160-162, 164, 166], entre outros [78, 144-146, 148, 172-174, 193], concluem que a aplicação de cinzas no solo de modo isolado, sem adição de um suplemento azotado ou lama, não induz efeitos significativos no crescimento e produtividade das culturas florestais, sobretudo nas culturas de idade média ou superior, conforme neste trabalho igualmente se concluiu. Por outro lado, as culturas mais jovens respondem melhor à reciclagem de cinzas no solo num espaço de tempo de curto a médio prazo, tal como se observou neste trabalho. Os mesmos estudos [78, 144-146, 148, 158-166, 172-174, 193] verificaram, também, o efeito das cinzas no estado nutricional da folhagem dos espécimes, o

qual revelou que nem sempre as plantas respondem de forma expressiva na nutrição de alguns macro e micronutrientes das cinzas, devido à sua baixa biodisponibilidade.

As amostras de folhas provenientes dos espécimes representativos (medianos) de cada parcela de campo foram analisadas ao nível do seu estado nutricional em P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu, conforme se encontra descrito no sub-capítulo 4.2.5.3. As concentrações dos nutrientes foliares, expressos em % massa bs, encontram-se representadas graficamente na Figura 7.15, após o tratamento do solo com cinzas e outros materiais de calagem e fertilizantes ao fim de 2 anos de crescimento dos eucaliptos.

Os desvios-padrão médios para os nutrientes foliares medidos em todos os espécimes foram inferiores ou iguais a 0,08% bs para o P, 0,60% bs para o Ca, 0,15% bs para o Mg, 0,41% bs para o K, 0,22% bs para o Na, 0,01% bs para o Fe, 0,13% bs para o Mn e a 0,002% bs para o Zn. A variabilidade CVP foi inferior ou igual, em todas as amostras, a 7% para o P, K, Na, Fe, Mn e Zn e a 2,5% para o Ca e Mg. Estes dados indicam a precisão dos resultados obtidos para todas as amostras foliares analisadas. A concentração de Cu, determinada por espectroscopia de absorção-emissão atómica, foi abaixo do limite de detecção para todas as amostras de folhagem, pelo que foi excluída de representação gráfica na Figura 7.15.

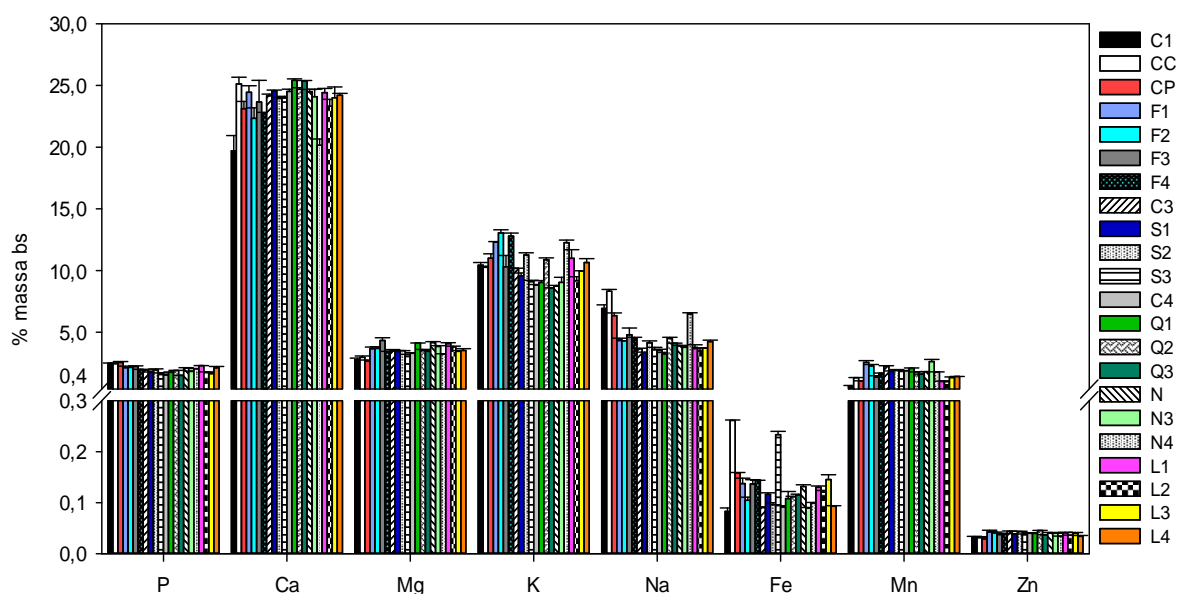


Figura 7.15 – Nutrientes foliares dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.

Não houve aplicação dos testes estatísticos ao tratamento dos dados da Figura 7.15, devido ao número de réplicas realizadas por amostra ser igual a 2, pelo que não é aconselhável a análise comparativa de médias e variâncias, de acordo com os critérios definidos na metodologia estatística (sub-capítulo 4.3). Contudo, é possível traçar um perfil

de variação da concentração média de nutrientes na folhagem dos espécimes representativos de todas as parcelas, na seguinte ordem decrescente em Ca (24% bs) >> K (10% bs) >> Na (4% bs) > Mg (3,5% bs) > P (2% bs) > Mn (1,5% bs) >> Fe (0,1% bs) > Zn (0,04% bs) >> (Cu). De modo geral, os eucaliptos que apresentaram maior grau de crescimento, produtividade e ramagem das pontas (Figuras 7.12, 7.13 e 7.14) foram os que concentraram nas folhas, em maior grandeza, os macronutrientes Ca, K, Na, Mg e P, sendo coincidentes com as parcelas tratadas com fertilizantes químicos, cal, doses simples de cinzas volantes externas com suplemento azotado, doses simples de cinzas volantes internas com ou sem mistura de lamas celulósicas ou NPK e doses simples e quádruplas de cinzas de fundo externas com ou suplemento azotado do que nas restantes parcelas de controlo ou tratadas com doses simples de cinzas de fundo internas e volantes externas sem suplemento azotado.

O Ca é o nutriente dominante nas folhas dos eucaliptos, juntamente com o K, sendo bastante comum em culturas de eucalipto, em virtude destas necessitarem de maior quantidade de Ca e K nos estágios iniciais de crescimento, normalmente nos primeiros 2 anos de vida [158, 161, 189]. O Ca registou um ligeiro aumento de concentração nos espécimes tratados com dose quádrupla (fileira Q) em relação à dose simples (fileira S) de cinzas, o que evidencia que cargas superiores induzem maior disponibilidade de nutrientes alcalinos de Ca, Mg e K que compõem as cinzas. Apesar do maior crescimento e produtividade da biomassa na parcela N4, observou-se um decréscimo do teor de Ca nos eucaliptos tratados com doses simples de cinzas externas e suplemento azotado (N3 e N4) relativamente à respectiva parcela-controlo (N), o qual está associado à acidificação e salinização provocada pelo sulfato de amónio. Como tal, a perda do Ca por lixiviação induziu um aumento de Mg nas folhas pelo antagonismo iónico no solo. É perceptível a relação inversa entre as concentrações foliares de Ca e Mg, o qual é explicado pelo efeito antagónico no solo entre estes metais que conduz à carência de Mg na nutrição do solo e plantas (sub-capítulo 7.3).

A concentração de K reflecte o grau de crescimento dos eucaliptos, sendo um nutriente essencial das plantas nos estágios iniciais de desenvolvimento [158-162, 164, 165, 181, 185, 189]. Por esta razão, as parcelas tratadas com NPK, cinzas volantes externas com suplemento azotado (N4), cinzas volantes internas com ou sem mistura de lamas foram as que exibiram espécimes com maior teor de K nas folhas. Atipicamente [78, 144-146, 148, 158-162, 164, 165, 172-174, 189] nas parcelas tratadas com cinzas de fundo (S2 e Q2), o teor de K nos tecidos jovens dos eucaliptos foi superior relativamente ao das parcelas controlo e tratadas com volantes externas (S1, S3, Q1 e Q3). Esta diferença deve-se ao maior grau de desenvolvimento dos espécimes nestas parcelas, o qual poderá estar relacionado com a lixiviação de nutrientes provenientes das parcelas vizinhas que foram fertilizadas com NPK e volantes, além de que nas parcelas S3 e Q3 houve um alagamento mais acentuado e, como tal,

os valores de macronutrientes disponíveis são muitíssimos menores em relação aos das parcelas S2 e Q2.

O Na é o terceiro nutriente em maior abundância nas folhas dos eucaliptos, estando associado muito provavelmente ao efeito de proximidade da área de estudo à costa marítima [76, 77, 181, 185].

Apesar da baixa disponibilidade do P no solo após a aplicação de cinzas com ou sem mistura de lamas no solo (sub-capítulo 7.3), as parcelas tratadas com cinzas volantes internas com (L4) ou sem (L1) mistura de lamas apresentaram eucaliptos com maior concentração de P nas folhas do que nas parcelas tratadas com cinzas de fundo internas, com (L3) ou sem (L2) mistura de lamas. Este aspecto mostra que o maior crescimento e produtividade da biomassa nas parcelas L1 e L4 está relacionado a uma maior concentração de nutrientes nos tecidos jovens dos espécimes. Por outro lado, estes resultados demonstram que a redução da biodisponibilidade do P nestas parcelas, devido ao elevado poder neutralizante e alcalinidade das cinzas volantes internas, ocorre apenas a curto prazo (4 a 6 meses) após a colocação das cinzas e lamas no solo, conforme se tinha concluído no sub-capítulo 7.3. Assim, até 2 anos após o tratamento destas parcelas com volantes internas, com ou sem mistura de lamas, o P poderá ter-se tornado mais biodisponível no solo para as plantas em resultado do abaixamento de pH induzido pela carbonatação das cinzas [78, 144-148, 161, 172-174, 193]. Porém, quando as cinzas atingirem o grau de maturação pela estabilização ao longo do tempo, estas provocarão novamente a precipitação do P, uma vez que este metal (e os alcalinos) torna-se indisponível para as plantas nas gamas de pH do solo classificadas como ácidas [181, 189].

Apesar da baixa disponibilidade de P para as plantas após a reciclagem das cinzas no solo (sub-capítulo 7.3), as folhas dos eucaliptos não exibiram sintomas de carência neste nutriente [189] (Fig. 7.16). Uma possível explicação para este facto está relacionada com a redução da actividade ácida e alcalina das enzimas fosfatase no solo, estimulada pela aplicação das cinzas. Em solos como o arenossolo da área de estudo, que sofreu actividade agrícola durante vários anos, a quantidade de P introduzida pela cinza ou fertilizantes comerciais é maioritariamente inorgânica (não biodisponível), o que provoca uma redução da actividade enzimática das fosfatases. Por outro lado, as enzimas associadas ao ciclo do azoto (ureases e proteases) aumentam a sua actividade no solo em resultado do aumento da actividade microbiana, estimulada pela mineralização da matéria orgânica do solo (e lamas) após a aplicação da cinza [168], apesar das cinzas serem desprovidas de N na sua constituição [85, 125, 133, 135, 136, 143].

As quantidades aplicadas por hectare em Portugal, tipicamente, situam-se na gama de 50 a 100 kg para o N, de 75 a 125 kg para o P_2O_5 e de 100 a 150 kg para o K_2O , sendo o Ca aplicado à superfície da camada arável por calagem com cal ou cinzas [185]. O tipo de

adubagem frequentemente utilizada na produção de culturas florestais é a ternária em NPK [181, 185, 189], à semelhança do que aconteceu nas parcelas F1, F2 e F3. Contudo, as doses de NPK aplicadas nos ensaios de campo situam-se perto do limite inferior das gamas citadas, o que não permite obter respostas mais diferenciadas na nutrição das plantas.

Em relação aos micronutrientes foliares, observa-se uma tendência geral de aumento da concentração de Fe e Zn em todas as parcelas tratadas com doses simples ou quintuplas de cinzas de fundo e volantes, com ou sem suplementos nutricionais de NPK e N, em resultado da ocorrência do alagamento na área de campo, juntamente com as baixas cargas de cinzas aplicadas nas parcelas, o que induziu a uma maior bioacumulação destes metais pela acidificação do solo. Contudo, a parcela L4 foi a única que exibiu uma menor quantidade bioacumulada, significativa de Fe e, em menor proporção, de Zn comparativamente às parcelas-controlo e às restantes parcelas da fileira L, com doses simples de cinzas de fundo com (L3) ou sem (L2) lamas e volantes internas (L1). Este resultado denuncia o efeito estabilizador das lamas celulósicas na redução do efeito ecotóxico destes metais nas plantas, em virtude do aumento de pH observado nesta parcela de terreno até 4 a 6 meses após a sua reciclagem no solo (sub-capítulo 7.2), o que provocou uma menor biodisponibilidade de Fe no solo (sub-capítulo 7.3).

Nas parcelas CC e S3 observaram-se concentrações muito altas de Fe comparativamente às restantes parcelas de campo. Estes valores atípicos podem ser explicados pela ocorrência de contaminação com algum resíduo de solo, que não foi devidamente removido durante a lavagem das folhas. No caso da CC, a calagem com cal deveria ter imobilizado os metais pesados devido ao aumento de pH do solo, tal como se constatou na redução dos teores de Mn e Zn (e Cu) no solo desta parcela (sub-capítulo 7.3). Na parcela S3, o teor de Fe foliar deveria ter sido inferior ao dos espécimes de F4 e Q3, que experimentaram igualmente alagamento em maior intensidade.

Em relação ao micronutriente Mn, todas as parcelas que foram tratadas com doses simples ou quintuplas de cinzas de fundo e volantes, com ou sem suplemento de lamas ou N ou NPK, apresentaram maior bioacumulação deste metal, apresentando concentrações ligeiramente semelhantes às das parcelas fertilizadas com NPK ou corrigidas com cal. Este resultado denuncia o contributo da composição das cinzas para o aumento de Mn nos tecidos jovens dos eucaliptos, em resultado da conjugação de uma série de fenómenos, tais como: a acidificação do solo pelo alagamento (sub-capítulo 7.2), o rápido endurecimento natural das cinzas, sobretudo externas, ao longo do tempo de exposição no campo (sub-capítulo 7.3) e às necessidades nutricionais em Mn serem superiores nos eucaliptos com maior índice de crescimento e produtividade, devido à função que este elemento assume na fotossíntese [181, 189].

Em culturas de eucalipto [158, 161, 189] até 2 anos de idade, a reciclagem de cinzas volantes no solo durante a plantação, com ou sem lamas ou NPK, induziu a aumentos significativos de Ca e K, aumentos pouco significativos em N, P, Mg e a manutenção ou ligeiro aumento em S, B, Cu, Fe, Mn e Zn nas folhas. Estas conclusões são semelhantes às obtidas neste trabalho, embora os referidos estudos tenham utilizado cargas superiores, até 24 ton/ha, em solos mais ácidos.

A aplicação de cinzas volantes até 6 ton/ha, com ou sem suplemento azotado, em povoamentos de pinheiro com 40 a 50 anos de idade traduziu-se em aumentos de concentrações foliares de metais pesados (Al, Fe, Zn, Cu e Cd) ao fim de 3 anos [160], aumentos de P, K, S, Mn e B ao fim de 5 anos [160], aumentos de Ca e N com decréscimo em K, Mg e P no primeiro ano [164]. O comportamento verificado no primeiro ano assemelha-se ao obtido nos eucaliptos analisados neste trabalho, justificado pelo antagonismo iónico no solo provocado pelo excesso de Ca proveniente da cinza.

Geralmente, o crescimento vegetal em solos tratados com materiais calcíticos e neutralizantes como as cinzas é afectado, pelo menos, a curto prazo pela deficiência em P, Mn, Fe, Zn, Cu e B nos solos portugueses [181, 185]. Neste contexto, esta limitação pode ser minimizada pela estabilização prévia das cinzas por mistura com lamas ou endurecimento. O B não é nutriente limitativo nos solos do Litoral Português [181, 185], além de que a composição da cinza é pobre neste nutriente.

Vários factores afectam o crescimento, produtividade e fitossanidade dos eucaliptos, além dos que já foram referidos até ao momento. Alguns dos quais foram identificados ao longo da monitorização dos ensaios de campo, durante os 2 anos de crescimento da cultura florestal. As condições edafoclimáticas e as características do solo, bem como a sua história em relação a práticas de calagem e fertilização, mobilização do terreno e ocorrência de fenómenos extremos (alagamento, erosão, seca, etc) [78, 144-146, 148, 158-166, 172-174, 181, 185] são exemplos que podem influenciar negativamente os resultados obtidos neste trabalho.

A maioria de outros trabalhos [78, 144, 148, 158-166, 172-174, 193] descreve que os povoamentos florestais, ou culturas de crescimento rápido, respondem melhor à calagem e fertilização com cinzas volantes em solos onde a capacidade tampão ácida e a capacidade de troca catiónica (quantidade de catiões alcalinos) são factores limitantes, ou seja, solos ácidos a muito ácidos. Neste trabalho também ficou patente essa conclusão, atendendo às características do arenossolo que transita de moderadamente ácido para ácido, alterando completamente o efeito da cinza no solo e plantas.

Conforme ficou patente anteriormente, o desenvolvimento dos eucaliptos é bastante influenciado pelo clima característico da região e a textura do solo. O arenossolo de Vilamar é muito pobre em matéria orgânica ($\leq 5\%$), juntamente com uma baixa capacidade de campo, o

que se traduz num solo com elevada drenagem interna associada à menor quantidade de agregados (teor em argila muito baixo < 10%) e à maior percentagem em areias (88%). Este fenómeno resulta numa menor retenção de nutrientes no solo devido à eluviação, por este motivo as concentrações de Mn, K, Zn, Cu são baixas. A baixa percentagem de argilas, onde predominam os minerais secundários, determina uma menor quantidade de materiais filossilicatados, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (apesar do solo ser ácido), menor poder tampão no pH e menor poder de retenção hídrica. Por esta razão, a água utilizável pelos eucaliptos será muito menor comparativamente aos solos finos. A elevada concentração de Fe está associada ao ferro ferroso resultante da decomposição anaeróbia em períodos de alagamento, enquanto em períodos secos a decomposição é muito baixa. Estes metais acumulam-se por períodos longos em casos como o de Vilamar, em que o lençol freático está próximo à superfície. Uma menor actividade microbológica determina uma menor disponibilidade de iões como o nitrato, fosfato e sulfato. Este fenómeno pode levar a formações temporárias características dos solos hidromórficos, designados por gleissolos [180, 181, 185].

Os períodos de alagamento e de frio rigoroso durante a época invernal, bem como do outro extremo de rápido aquecimento do solo e secura na época estival, contribuem para a redução do crescimento e produtividade da jovem cultura de eucalipto. Atendendo à textura grosseira e pobre em matéria orgânica do solo (sub-capítulo 4.1.2.2), à baixa capacidade tampão e de troca catiónica (sub-capítulo 7.3) e às propriedades drenantes do arenossolo, a rápida biodisponibilização de nutrientes (“consumo de luxo”) e o encharcamento das parcelas na época invernal podem conduzir ao emurchecimento das folhas das pontas dos eucaliptos por asfixia. Por outras palavras, o excesso de água junto das raízes provoca carência de oxigénio e, conseqüentemente, o emurchecimento dos ápices e o atrofiamento do crescimento radicular, além de que as folhas passam a exhibir tonalidades roxas e/ou avermelhadas associadas às baixas temperaturas do ambiente e aos fenómenos como geada ou granizo [189]. As folhas dos eucaliptos manifestaram estes sintomas ao longo dos 2 anos, os quais são bem visíveis na Figura 7.16.

Na época estival também ocorreu o emurchecimento das folhas das pontas dos eucaliptos por osmose, causada pelo excesso de sais (no caso das parcelas fertilizadas com adubos químicos de NPK, N e, em menor extensão, com cinzas e/ou lamas) e o clima seco e quente que aumentaram a evapotranspiração [189].

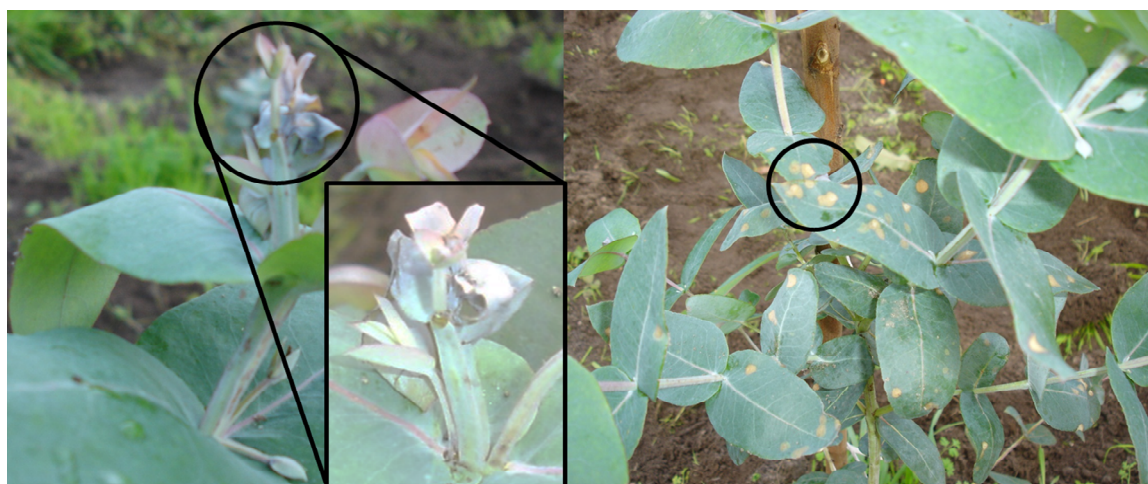


Figura 7.16 – Folhas e ápices de pontas de eucaliptos com patologia de *Mycosphaerella Leaf Disease* identificada nas parcelas de campo.

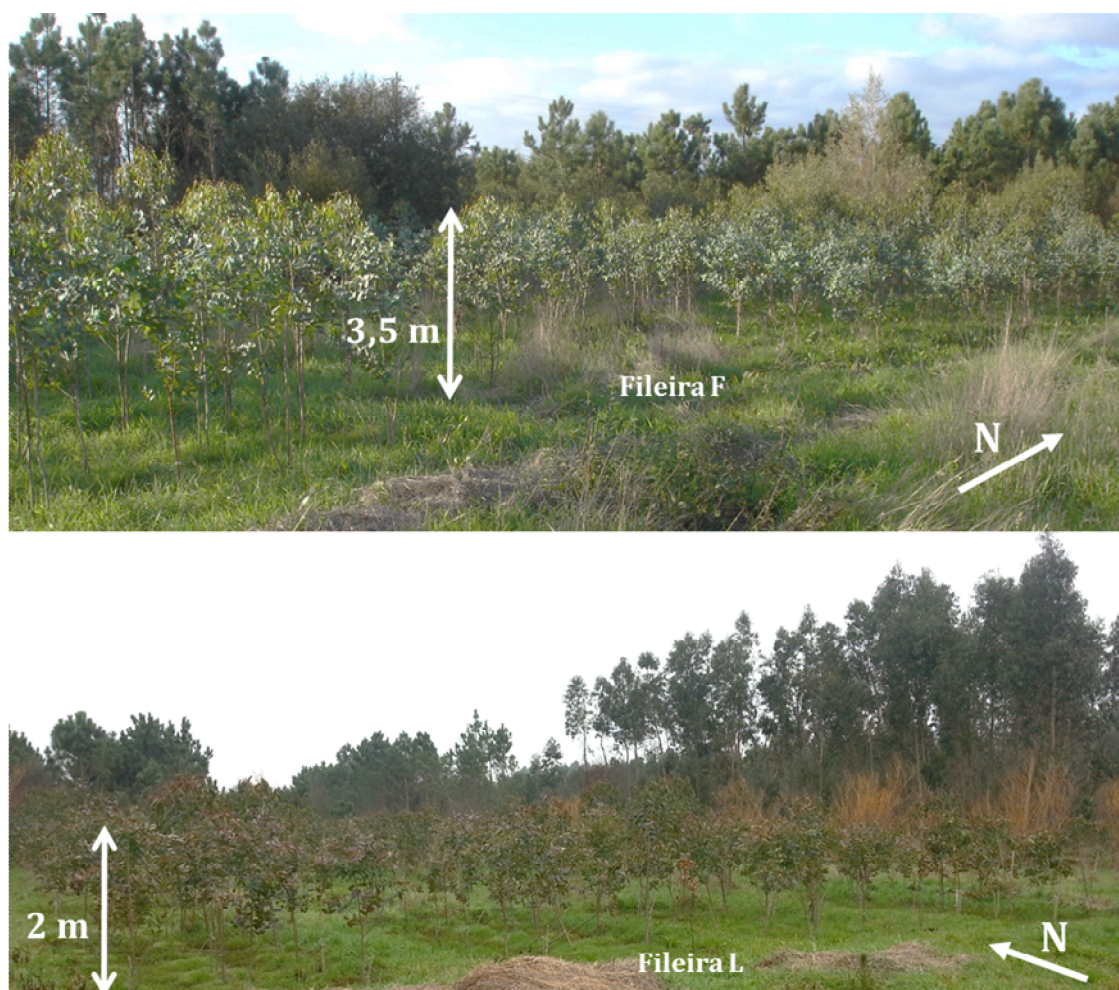


Figura 7.17 – Imagem da área de campo ao fim de 2 anos de crescimento dos eucaliptos.

A nutrição, crescimento, estrutura e produtividade dos eucaliptos são influenciados grandemente pelas condições fitossanitárias, que têm tendência a manifestar-se nos primeiros anos de vida dos espécimes [189], acabando por influenciar negativamente o crescimento, produtividade e estrutura das pontas dos eucaliptos. Tal como foi descrito no sub-capítulo 4.1.2.4, as folhas dos eucaliptos manifestaram uma patologia designada por “doença das manchas das folhas de eucalipto”, provocada por um complexo de espécies de *Mycosphaerella* [189]. Esta doença ocorreu quando os eucaliptos atingiram alturas iguais ou superiores a 1 m. Os sintomas associados a esta doença manifestam-se na forma de manchas (mais ou menos circulares com 1 cm de diâmetro) espalhadas nas superfícies das folhas em toda a estrutura das pontas, culminando na secura e morte prematura das folhas em resultado da redução da taxa fotossintética, conforme é visível na Figura 7.16.

A “*Mycosphaerella* Leaf Disease” foi responsável pelo aumento da taxa de mortalidade dos eucaliptos em todas as parcelas de campo durante os 2 anos de crescimento, devido à desfolha e à destruição dos ápices dos ramos e troncos. Como consequência directa, as taxas de crescimento (Fig. 7.12) e de produtividade (Fig. 7.13) dos eucaliptos decresceram, bem como o desenvolvimento da estrutura das pontas (Fig. 7.14) pela redução do número de ramos vivos.

Na Figura 7.17 é possível observar fotografias da área do campo em duas perspectivas, uma englobando as fileiras a Sul (direcção Norte: L → N → Q) e outra a Norte (direcção Norte: S → F → C1). O denso coberto vegetal composto por gramíneas e outras herbáceas é observado em todas as parcelas de campo. Trata-se de um bioindicador do efeito dos tratamentos aplicados sobre o solo, onde as cinzas provocaram a correcção da acidez do solo e o aumento na biodisponibilidade de nutrientes que se reflectiram num coberto vegetal denso. Este coberto é essencial para a protecção do solo, sobretudo dos arenossolos, evitando a magnitude do alagamento, além de melhorarem a textura e estrutura do solo pelo o aumento da matéria orgânica e da sua mineralização. Adicionalmente, esta vegetação arbustiva contribui para uma maior porosidade e capacidade de infiltração e retenção hídrica, mantendo a temperatura do solo que protege as espécies de variações bruscas de temperatura e humidade pelo clima [181, 185, 189]. Outros estudos [159, 166] nesta área sobre a influência das cinzas volantes no coberto vegetal de povoamentos florestais de pinheiro e eucalipto concluíram o mesmo que neste trabalho, ou seja, a reciclagem de cinzas no solo contribuiu para o crescimento e maior densidade do coberto em matos (biomassa arbustiva) e gramíneas.

Apesar do teor de N não ter sido analisado no solo e nas folhas dos eucaliptos neste trabalho, as cinzas não contêm N na sua constituição devido à sua total volatilização durante a combustão da biomassa. Alguns trabalhos [125, 133, 135, 136, 143] identificaram teores de N inferiores a 0,2% bs nas cinzas volantes de LFB ou grelha, não havendo registo na

composição das respectivas cinzas de fundo. Contudo, as cinzas podem ser compensadas com N através de suplementos azotados ou por mistura com lamas celulósicas (e composto [163]), tal como aconteceu nas parcelas F3, N3, N4, L3 e L4.

A aplicação de cinzas no solo induz a um aumento na mineralização do N na camada arável. Porém, uma subida acentuada do pH do solo para valores extremamente alcalinos, causada pelas cinzas, é responsável pelas perdas de N por volatilização em NH_3 e por lixiviação de uma parte do NH_4^+ [70, 78, 144, 148, 160-165, 167, 172-174]. Por outro lado, este aumento de pH do solo permite, também, a oxidação do NH_4^+ em nitratos assimiláveis pelas plantas. O mesmo acontece quando as cinzas são aplicadas no solo juntamente com um suplemento químico azotado [160-162, 164, 165]. Este fenómeno é explicado, em parte, pela nitrificação autotrófica ser bastante sensível às mudanças bruscas de pH, pelo que a determinação do rácio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ no solo é de extrema importância para o crescimento e produtividade dos eucaliptos, sobretudo a nível foliar. Assim, a disponibilidade de N nos primeiros anos da plantação surge da actividade microbológica (bactérias nitrificantes autotróficas), associada às raízes dos eucaliptos e restante vegetação que compete com estes, produzindo mais enzimas que biodisponibilizam o N na forma de nitratos e/ou de amónia solúvel.

A outra parte que explica o referido fenómeno consiste na actuação das bactérias desnitrificantes heterotróficas, que geralmente actuam após 90 dias da aplicação da cinza misturada com lama no solo, ou seja, no período de estabilização da cinza e de maturação gradual da lama. Nestas condições de intensificação da decomposição orgânica e mineralização do substracto do solo, o N é libertado para atmosfera na forma gasosa de NH_3 . Além disso, a mistura da lama com a cinza promove a actividade de microorganismos aeróbios, pelo que a respiração (CO_2) irá causar um decréscimo no pH do solo, estimulando ao mesmo tempo o aceleração do endurecimento natural da cinza e a libertação de metais pesados e outros micropoluentes orgânicos para o solo. Por sua vez, criam ambientes redutores (anaeróbios) que promovem a intensificação da volatilização do N, com a consequente inibição da nitrificação e da produção enzimática [160, 163].

Um estudo português [171] realizou a incubação de lamas mistas misturadas com cal para avaliar o comportamento da razão C/N de um arenossolo, semelhante ao da área de estudo. Os autores constataram que o aumento de pH do solo (> 7) reduziu o teor de N amoniacal das lamas por lixiviação e volatilização, aumentando ao mesmo tempo a mineralização do carbono e do N orgânico das lamas mistas. Um outro estudo [160] concluiu que a utilização de cinzas volantes endurecidas e granuladas, juntamente com suplemento azotado, diminui o risco de volatilização do N do solo. Em sùmula, quando as cinzas são misturadas com lamas celulósicas (ou composto), o N orgânico das lamas é mineralizado mais rapidamente, aumentando a biodisponibilidade do N e a razão C/N para o solo e plantas, pelo

que vários autores [78, 144-148, 163, 171-174, 189, 193] recomendam a aplicação da cinza juntamente com condicionadores orgânicos.

Ao nível da nutrição foliar das plantas, o teor de N total permanece praticamente constante ou aumenta ligeiramente, em outros casos diminui devido ao crescimento e desenvolvimento das pontas dos espécimes que conduz a uma maior distribuição do N pela biomassa das plantas [172].

A partir dos resultados obtidos no presente sub-capítulo, relativamente ao efeito das cinzas de fundo e volantes das cinco centrais no crescimento, produtividade e nutrição dos eucaliptos com 2 anos de idade, foi possível identificar alguns aspectos mais relevantes. Os resultados mostraram que a cultura de eucalipto clonal necessitou de nutrientes suplementares aquando da reciclagem de cinzas no solo, principalmente ao nível do P e Ca, seguindo-se o N e K. As lamas e os suplementos químicos de P e N são suficientes para solucionar este défice nutricional no solo, causado pela ausência (N) ou baixa disponibilidade (P) destes nutrientes nas cinzas. Outra alternativa seria aumentar as cargas de cinzas aplicadas, aumentando consequentemente as doses de Ca e K introduzidas no solo, uma vez que as cargas utilizadas no campo (até 7,5 ton/ha) foram muito baixas. Aconselha-se a utilização de cinzas volantes internas por apresentarem melhores propriedades alcalinas e nutricionais, bem como da sua mistura com lamas celulósicas da indústria da pasta e papel. As lamas garantem a biodisponibilidade de nutrientes com o tempo, de modo gradual e sustentado, reduzindo o efeito nefasto das cinzas volantes sobre o aumento drástico de pH no solo e a perda de macronutrientes por lixiviação. Esta estabilização das cinzas contribui, também, para a mineralização das lamas na fertilização azotada e o aumento da matéria orgânica no solo, acabando por desempenhar o papel de condicionador orgânico que melhora a estrutura e perfil do solo.

Atendendo à baixa biodisponibilidade de P nas cinzas, estas devem ser estabilizadas/endurecidas previamente à colocação no solo. Em alternativa, aconselha-se a utilização de cinzas volantes misturadas com lamas mistas no solo, depois das lamas terem atingido a sua maturação.

7.5 Linhas orientadoras para a reciclagem de cinzas no solo

As linhas orientadoras para a reciclagem de cinzas no solo surgem como resultado final de todo o trabalho desenvolvido ao longo do projecto de investigação e do programa doutoral, bem como da experiência adquirida através da cooperação com as indústrias. O conjunto de boas práticas propostas neste sub-capítulo estão assentes no trabalho de campo e laboratorial desenvolvido ao longo destes últimos 4 anos.

Uma série de observações, experiências e resultados experimentais estão incluídos na construção de três tabelas orientadoras (Tabelas 7.4, 7.5 e 7.6), utilizadas frequentemente como uma ferramenta útil na tomada de decisão para empresas e proprietários florestais ou agrícolas que pretendem realizar a calagem e fertilização do solo para culturas energéticas, florestais, agrícolas ou silvícolas.

O trabalho desenvolvido em cooperação com uma empresa da área da pasta e papel ao longo do projecto permitiu identificar, observar e partilhar um conjunto de informações decorrentes do trabalho de campo com os técnicos de nutrição de solos e culturas, bem como da equipa de investigadores da própria empresa. A sinergia edificada serviu de base para a metodologia de campo e para a interpretação dos resultados experimentais que reflectem, desta forma, as propostas apresentadas.

As Tabelas de Decisão/Orientação 7.4, 7.5 e 7.6 resultam de toda esta partilha de experiências e de conhecimentos, que foram imprescindíveis para o reconhecimento dos resultados obtidos e da sua utilidade prática para o tecido produtivo Português. A prova disso é o interesse já manifestado pela Direcção-Geral da Agricultura em reconhecer a problemática da gestão de cinzas e do seu potencial neste sector de actividade, pela mensagem transmitida por um dos responsáveis avaliadores da “Cooperação Europeia em Ciência e Tecnologia” na utilidade deste trabalho e na continuidade do projecto numa fase mais avançada com aplicações em investigação a uma maior escala e numa perspectiva de desenvolvimento de novos produtos na região Sul da Europa, cujas características de solo e ambiente são completamente díspares em comparação aos países Escandinavios e do Centro da Europa com longa tradição nesta área da ciência e engenharia.

Com base nestas premissas e lógica de ideias, as linhas orientadoras propostas procuram colmatar uma lacuna no enquadramento legal e regulamentar em Portugal, promovendo políticas públicas assentes na prevenção e segurança dos solos, culturas e ambiente. O objectivo é permitir que os operadores e proprietários florestais e/ou agrícolas possam reciclar as cinzas de combustão de biomassa, provenientes das instalações termoeléctricas portuguesas, no solo sem causar danos na plantação, solo, recursos hídricos e nas comunidades de microorganismos e fungos, através de um planeamento ambiental sustentável e económico. Deste modo, os resultados e experiências depositadas neste sub-

capítulo, como em todo o trabalho desenvolvido até então, serão um importante contributo para:

- ✓ Sustentabilidade da cadeia de valor da biomassa para a energia, assegurando a reposição de nutrientes e alcalinidade dos solos, aquando da extracção da biomassa para a combustão nas termoeléctricas, através da reciclagem das cinzas produzidas.

- ✓ Introdução e aumento do conhecimento relativo à variabilidade das características das cinzas de fundo e volantes produzidas em termoeléctricas portuguesas, bem como do seu potencial na valorização para a calagem e fertilização dos solos.

- ✓ Melhoramento de práticas agrícolas e silvícolas no que respeita à reciclagem de cinzas no solo para calagem e fertilização de culturas.

- ✓ Criação e acompanhamento de políticas públicas na área da valorização de cinzas em Portugal, assentes na auscultação dos *stakeholders* envolvidos e sempre com o objectivo principal de proteger o ambiente e a saúde pública.

- ✓ Redução dos custos de gestão das cinzas produzidas nas unidades termoeléctricas dedicadas e de co-geração em Portugal, permitindo a introdução de boas práticas e de medidas economicistas que aliviem os encargos administrativos e financeiros resultantes dos custos onerosos associados à logística (armazenamento, transporte e processamento) e deposição das cinzas em aterro.

- ✓ Prevenção e redução dos quantitativos de resíduos que são eliminados por via da deposição em aterro, respeitando as orientações e restrições regulamentares da UE e nacionais nesta matéria em que as operações de valorização material são prioritárias em detrimento da opção aterro.

- ✓ Promoção de novas linhas de investimento, emprego e de estímulo à competitividade, criando novos nichos de mercado e a circulação de novos produtos de calagem e fertilização à base de cinzas, promovendo a coesão social e económica neste sector de actividade.

Na proposta das linhas orientadoras assumiram-se alguns pressupostos que limitam a sua aplicabilidade, nomeadamente em diferentes tipos de solos e cinzas que apresentam características físico-químicas que diferem do arenossolo e das cinzas de fundo e volantes das cinco centrais termoeléctricas estudadas neste projecto. Outras tipologias de solo devem ser estudadas previamente, antes da reciclagem de cinzas nesses solos, de forma a avaliar antecipadamente as cargas necessárias e a minimização dos impactes ambientais e na saúde pública. Assim, as linhas orientadoras gerais apresentadas surgem neste sentido. Contudo, os tópicos propostos nas Tabelas 7.4, 7.5 e 7.6 são de orientação geral, havendo sempre a necessidade de se adaptar às cinzas que se pretendem utilizar no tratamento de um

determinado solo. Neste contexto, alguns pressupostos, associados ao trabalho desenvolvido nesta tese, foram pré-estabelecidos na materialização das linhas orientadoras preconizadas nas Tabelas de Decisão/Orientação, nomeadamente em:

➤ **Natureza das cinzas:** cinzas provenientes da combustão de biomassa residual, a qual subdivide-se em externa, mistura de resíduos de madeira do processamento de pinheiro-bravo e eucalipto (ramos, cepos, bicadas, casca, folhas, etc) e interna, resultante da mistura de casca de eucalipto com resíduos agrícolas e silvícolas.

➤ **Tipo de cinza:** cinzas de fundo (recolhidas directamente da descarga da grelha ou leite fluidizado) e volantes (recolhidas nos sobreaquecedores, economizadores e tecnologias de tratamento do efluente gasoso, como filtro de mangas e/ou precipitadores electrostáticos).

➤ **Tipo de solo:** solos florestais ou agrícolas do tipo arenoso, classificados como arenossolos.

➤ **Tipo de cultura:** culturas energéticas, florestais ou agrícolas, cuja optimização da produção ocorre para pH do solo até 6,5.

Com base neste conjunto de variáveis definidas previamente, desenharam-se três tabelas que representam as linhas orientadoras antes (Tab. 7.4), durante (Tab. 7.5) e depois (Tab. 7.6) da reciclagem de cinzas no solo. Estas Tabelas de Decisão/Orientação incluem as linhas gerais que devem ser tomadas em consideração para atingir uma decisão operacional adequada, em relação aos objectivos planeados e aos meios disponíveis. Assim, este conjunto de linhas e decisões resultam num planeamento de apoio ao desenvolvimento e cumprimento de requisitos legais e ambientais.

Os sub-capítulos da metodologia e dos resultados, que explicam respectivamente o procedimento em detalhe para cada uma das linhas orientadoras, estão discriminados em cada tabela na secção "subc."

Tabela 7.4 – Linhas orientadoras antes da reciclagem de cinzas no solo.

Aspecto	Descrição	Subc.
Âmbito da aplicação da cinza no solo	Definir se a valorização das cinzas no solo é com o objectivo principal de correcção da acidez (calagem) ou de fertilização.	4.1.2.5
Caracterização do solo	Caracterizar o solo para a calagem: textura, capacidade de campo, teor de matéria orgânica, pH e condutividade. Para a fertilização: iguais aos parâmetros da calagem, mais a capacidade de troca catiónica e os nutrientes biodisponíveis.	4.1.2.2 4.1.2.6 4.2.7
Condições edafoclimáticas da região	Conhecer previamente as condições edafoclimáticas da região, de forma a evitar a rápida dissolução das cinzas no solo, a sua dispersão e perda por fenómenos naturais como o alagamento do solo ou o vento.	4.1.2.1 4.1.2.2 7.2
Calagem do solo	Se a prioridade é a calagem do solo, então aconselha-se a utilização de cinzas de fundo (mais pobres em nutrientes, metais pesados e poder neutralizante) para pequenas cargas correctivas do pH do solo. Solos e culturas que necessitem de maior quantidade de cargas correctivas, aconselha-se a utilização de cinzas volantes por possuírem o dobro do poder neutralizante das cinzas de fundo.	6.6 7.2
Carga de cinza a aplicar na calagem do solo	Determinar a carga óptima de cinza a aplicar no solo com base no valor de pH adequado para uma determinada cultura. Geralmente, considera-se o pH de 6,5 por permitir a máxima biodisponibilidade de nutrientes.	4.2.6 7.2
Fertilização do solo	Fertilizar o solo com cinzas volantes, por serem mais enriquecidas em P, K, Ca, Mg, S, Mn, Fe, Zn e Cu do que as cinzas de fundo. Aconselha-se a utilização de cinzas volantes de origem interna, por possuírem maior quantidade destes nutrientes, em especial de P, Ca e K.	4.1.2.5 6.3 7.3 7.4

Tabela 7.4 – Linhas orientadoras antes da reciclagem de cinzas no solo. (continuação)

Aspecto	Descrição	Subc.
Carga de cinza a aplicar na fertilização do solo	Determinar a carga óptima de cinza a aplicar no solo com base na composição química da cinza e na quantidade adequada de nutrientes N, P, K e Ca para uma determinada cultura. Utilizar cargas baixas de cinzas para reduzir o efeito de calagem no solo, caso não seja possível estabilizar as cinzas por incorporação em lamas celulósicas ou por endurecimento natural.	4.1.2.5 6.3 7.3 7.4
Suplementos nutricionais às cinzas	Aplicar adubos comerciais NP ou cinzas estabilizadas em lamas maturadas, junto do pé da planta e antes de ser utilizada a cinza na calagem ou fertilização do solo, prevenindo a redução da biodisponibilidade dos nutrientes provocada pela elevada alcalinidade das cinzas. As culturas florestais são favorecidas por suplementos de N e P, devido à ausência de N e à baixa disponibilidade de P nas cinzas.	4.1.2.5 7.3 7.4
Estabilização prévia da cinza	Estabilizar previamente a cinza por endurecimento, através da humificação e consequente granulação. Preferir misturar a cinza com lamas de tratamento de efluentes líquidos, prolongando a biodisponibilidade dos nutrientes e do pH no solo, sendo a solução aconselhada para solos pobres em matéria orgânica e/ou com baixa capacidade de campo.	6.5 7.2 7.3
Protecção da cultura	Implementar caldeiras de segurança com raio de 20 cm em redor das mudas, caso o solo tenha de ser tratado aquando da plantação, por forma a evitar a “queima” alcalina das plantas provocada pelo choque inicial da rápida subida do pH do solo após a aplicação das cinzas. Implementar zonas de segurança, sem cinza, superior a 2 m em redor da área do terreno tratado com cinza, de modo a evitar contaminação de áreas adjacentes.	4.1.2.4
Salinidade do solo	Não existe risco de salinidade do solo, se a carga de cinza for inferior ou igual à carga óptima utilizada na calagem do solo.	7.2
Cumprimento dos requisitos legais	Verificar se a granulometria, composição e lixiviados das cinzas, bem como as cargas, cumprem os requisitos exigidos na norma NP 1048, Decretos-Lei n.º 279/2009 e 183/2009, respectivamente.	7.1

Tabela 7.5 – Linhas orientadoras durante a reciclagem de cinzas no solo.

Aspecto	Descrição	Subc.
Aplicação da cinza com suplementos nutricionais	Evitar a aplicação dos adubos azotados (sulfato de amónio ou ureia) perto do pé da planta e juntamente com a cinza, devido à perda de N por volatilização. Aplicar sempre os suplementos azotados em, pelo menos, 1 mês antes da aplicação da cinza. A aplicação dos adubos fosfatados deve ser realizada junto ao pé da planta por incorporação no solo. Os suplementos devem ser aplicados na época antecedente às primeiras chuvas intensas ou alagamento. Geralmente, os suplementos de P e N são fundamentais nos primeiros 3 anos da cultura, além do Ca e K fornecidos pela cinza.	4.1.2.5
Incorporação da cinza no solo	Aplicar uniformemente a cinza na área fora da caldeira de segurança das plantas, o mais junto possível ao solo para evitar a dispersão de cinzas no ar. Incorporar a cinza por revolvimento/gradagem do solo até 15 cm de profundidade, reduzindo substancialmente perdas de cinza pela chuva, vento, escoamentos superficiais hídricos, entre outros.	4.1.2.5
Compasso de tempo na aplicação da carga de cinza no solo	Desfazar as cargas de cinza a aplicar no terreno, quando esta é superior a 8 ton/ha. No primeiro ano aplicar a carga até 8 ton/ha, enquanto nos 2.º e 3.º anos deve-se aplicar a carga restante de acordo com o cálculo de $(\text{Carga óptima} - 8)/2$. Aconselha-se a aplicação desfasada da carga de cinza em, pelo menos, duas épocas durante o ano para cargas superiores a 2 ton/ha: em Setembro, antes da época da chuva, e em Março, antes da época estival.	7.2

Tabela 7.5 – Linhas orientadoras durante a reciclagem de cinzas no solo. (continuação)

Aspecto	Descrição	Subc.
Rega da área tratada	Regar moderada e uniformemente a área, em maior quantidade junto ao pé da planta e em menor quantidade sobre a aplicação da cinza, de modo a evitar a sua rápida dissolução. Prevenir a formação de alagamento ou charcos no terreno, por forma a evitar a acidificação do solo e a minimização do efeito da cinza.	7.2
Protecção do ambiente	Não aplicar a cinza dentro da zona de segurança do terreno, nem em áreas adjacentes a valas de escoamento de água ou a rios ou ribeiras, zonas privadas, áreas florestais naturais, zonas de leito de cheia, solos encharcados, paisagens protegidas, zonas agrícolas e reservas naturais.	4.1.2.4 4.1.2.5

Tabela 7.6 – Linhas orientadoras após a reciclagem de cinzas no solo.

Aspecto	Descrição	Subc.
Monitorização da cultura	Monitorizar o crescimento da cultura (altura, DAP e diâmetro basal) e avaliar o estado de fitossanidade dos espécimes.	4.1.2.7 4.2.5 7.4
Verificação das necessidades de calagem e/ou de fertilização do solo	Verificar a necessidade de uma nova calagem e/ou fertilização do solo.	Tabela 7.4

Conclusões

8

O extenso trabalho de investigação realizado contribuiu para mostrar o panorama geral relativo à variabilidade das características físico-química das biomassas residuais e das respectivas cinzas de combustão produzidas em cinco centrais termoeléctricas em Portugal, permitindo identificar aspectos prementes na gestão dos resíduos e propor algumas medidas no sentido de minimizar os seus impactos sobre o ambiente, tecnologias e economia da conversão termoquímica da biomassa em energia. A sustentabilidade deste sector de actividade é muito mais frágil em Portugal do que em outros países Europeus com longa tradição na gestão de cinzas, atendendo aos aspectos limitantes relacionados com características das cinzas produzidas em Portugal, que interferem negativamente na sua valorização, sobretudo, na calagem e fertilização dos solos. Assim, a investigação desenvolvida fornece um contributo importante na identificação e apresentação de medidas que reduzem esses aspectos críticos nos sectores industriais envolvidos neste projecto.

A caracterização das biomassas consumidas ao longo de um ano nas centrais permitiu categoriza-las, segundo a natureza do combustível, em biomassas externas (BE) de três centrais dedicadas, compostas maioritariamente por mistura de biomassa residual de pinheiro-bravo, eucalipto e matos, e internas (BI) de duas centrais de co-geração, compostas essencialmente por casca desfibrada, ramos e cepos de eucalipto destrocados.

Os aspectos preocupantes identificados nas biomassas relacionam-se com os teores de humidade e inertes, com 40% btq e 9% bs para a BE e 51% btq e 2% bs para a BI respectivamente, que variaram significativamente ao longo de um ano. Além disso, o teor de finos (12% bs) é 30% superior relativamente ao teor de inertes para a BE, enquanto na BI o teor de finos (7% bs) é cerca 3,5 vezes superior ao teor de inertes. Estas diferenças, juntamente com o teor de cinza das biomassas de 5 a 8% bs, irão incrementar os valores de matéria inorgânica total até 20% bs na BE e 10% bs na BI, resultantes da mistura e/ou fixação dos inertes nas superfícies rugosas dos ramos, cepos, raízes, casca e finos, dependendo fortemente da humidade de origem extrínseca. Estes elevados teores de humidade, inertes, cinza e finos simbolizam a baixa qualidade das biomassas utilizadas nas termoeléctricas Portuguesas, fruto das práticas incorrectas executadas nas operações de extracção, corte, transporte, armazenamento, processamento e tratamento das biomassas.

As biomassas estudadas possuem poder calorífico inferior, a pressão constante, entre 16,1 (BI) e 17,6 (BE) MJ/kg bs. Estes valores nominais reduzem-se para metade quando atingem teores de humidade na gama de 30 a 45% btq, para teores de matéria inorgânica até 30%. Por outras palavras, o teor de inorgânicos assume um papel dominante até 45% btq de humidade, enquanto teores de humidade superiores a 45% btq passam a ser dominantes na redução do poder calorífico em ambos os tipos de biomassas. Como consequência, a qualidade da biomassa abastecida nas centrais termoeléctricas Portuguesas é de baixa

qualidade, em que cerca de 70% btq da massa total das biomassas é constituída por água e inertes.

As biomassas externas necessitam de uma redução do teor de inertes, provenientes das operações florestais externas às centrais, enquanto as biomassas internas necessitam principalmente da redução do teor de humidade. Os inertes e a humidade das biomassas são responsáveis pela redução da performance, eficiência e condições operatórias nas fornalhas de combustão. Neste contexto, uma possível solução será em reduzir o caudal de água utilizada no controlo de humidade da BI nos meses estivais. Técnicas como a crivagem, secagem, tipo de corte e melhoramento das práticas de recolha, armazenamento e processamento da biomassa podem ser alternativas a montante do abastecimento das centrais dedicadas e de co-geração, no sentido de melhorar a qualidade da biomassa e, em última instância, das cinzas de fundo e volantes produzidas. Acrescenta-se ainda que, a perda de calor latente pelo gás de exaustão não é aproveitada tipicamente nas instalações termoeléctricas dedicadas em Portugal, o que intensifica ainda mais a insustentabilidade do sector.

Os inertes das biomassas são compostos em 54% bs por areia grossa (0,2 a 2 mm), 9% bs por saibro e cascalho (2 a 20 mm) e 5% bs por pedras e blocos ($d > 20$ mm) do solo, distinguindo-se as biomassas pela maior quantidade de partículas grosseiras na BE com saibro, cascalho, pedras e blocos e finas na BI por argilas, limo e areia fina ($d \leq 0,2$ mm). Por conseguinte, ocorrerá uma maior quantidade da fracção grosseira dos inertes nas cinzas de fundo (CF) produzidas em LFB ou grelha. Por outro lado, as cinzas volantes (CV) irão concentrar maior quantidade de material fino, compostas por cinzas de biomassa e fracção fina dos inertes. Estas características em inertes das biomassas permitem justificar que a quantidade de CF represente 40 a 50% da massa total de cinzas produzidas (CF+CV), quer seja em centrais que operem a biomassa externa ou interna. Nesta lógica, a quantidade de cinzas produzidas na combustão de biomassa irá aumentar se não for reduzido o teor de inertes da biomassa, conduzindo a alterações significativas nas propriedades físico-químicas das cinzas e acabando igualmente por comprometer a sua valorização no solo.

As centrais termoeléctricas Portuguesas terão que lidar a curto prazo com o aumento de custos associados à gestão ambiental de quantidades crescentes de cinzas, com encargos na ordem dos 100 mil €/ano (por central) com a deposição em aterro, e aos impactes sobre o ambiente e saúde pública. Assim, a valorização das cinzas volantes com vista à sua reciclagem no solo é uma oportunidade emergente no sector da biomassa para a energia.

As propriedades das cinzas produzidas em quatro LFB, duas operam com BE e outras duas com BI, e numa grelha, que opera com BE, exibiram uma variabilidade significativa entre centrais e entre CF e CV durante a campanha anual de amostragem. Tipicamente, as CF exibem distribuição granulométrica mais grosseira (associada ao efeito dos inertes das

biomassas), na gama de 0,1 a 40 mm, onde as partículas de escória de grelha possuem 88% bs abaixo de 40 mm e as de LFB com 65 a 90% bs abaixo de 1 mm. Por outro lado, as CV exibem granulometria mais fina, inferior a 0,71 mm, onde nos LFB se verifica 90% bs com $d < 0,25$ mm, enquanto na grelha 15% bs possuem tamanhos entre 0,5 a 2,8 mm, correspondentes aos inqueimados. A massa volúmica a granel das CV é muito baixa, situando-se na gama de 0,5 a 0,8 g bs/cm³, comparativamente à das CF de LFB com 1,4 a 1,7 g bs/cm³ e de grelha com 0,8 g bs/cm³. Este conjunto de características das cinzas, as quais estão também dependentes da mistura de diferentes fluxos de cinzas recolhidas em diferentes locais ao longo das instalações, são responsáveis pela a sua elevada reactividade, especialmente nas CV, conduzindo a maior e rápida disponibilidade de nutrientes no solo e ao sequestro de carbono.

As CV de grelha possuem teores de matéria inqueimada de 10% bs, enquanto as CV de LFB e as CF exibem menos de 2,5% bs. Atendendo ao elevado teor de inqueimados da CV de grelha, esta não deve ser reciclada no solo de acordo com alguns regulamentos internacionais na área da protecção do solo e ambiente, uma vez que aumenta o risco de contaminação do solo e biota com maior quantidade de metais pesados e de micropoluentes orgânicos, dioxinas, furanos e HAP. Uma possível solução seria crivar estas cinzas, removendo a fracção inqueimada para uma granulometria igual ou superior a 0,5 mm, valorizando a fracção fina como fertilizante ou material de calagem do solo. Outra alternativa seria a valorização dos inqueimados das CV na produção de carbono activado ou na reutilização/recirculação como combustível nas fornalhas das termoeléctricas.

Em termos do potencial fertilizante das cinzas, as CV de LFB e grelha acumulam, em média, o dobro da concentração de nutrientes de P, Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe relativamente às respectivas CF. Cerca de 50% bs da composição das CV é constituída por Si+Al+Ca+K+Fe+Mg e, em menor extensão, por 6,2% bs de P+Na+Ti+Mn+Cl+S. Por outro lado, a composição das CF é constituída em 50% bs por Si+Ca e 6% bs por Al+K+Fe+Mg, enquanto que as concentrações de Na, Cl, S, Cl, P e Mn não ultrapassam os 0,4% bs para cada metal. Em termos de metais pesados, as CF e CV apresentaram a mesma ordem decrescente de abundância em Zn > Cr >> Cu > Pb > Ni > Cd > Mo >> Hg. À semelhança da composição maioritária, as CV são enriquecidas em todos os metais pesados, principalmente em Zn, Cr, Cu e Pb. Estas características das CV revelam maior aptidão para a calagem e fertilização dos solos por possuírem maior conteúdo em metais alcalinos Ca+K+Mg+Na, macronutrientes de P e S e micronutrientes de Mn, Fe, Zn e Cu, em virtude da sua composição em Si ser metade dos 40% bs que caracterizam as CF. As CV internas mostraram maior potencial fertilizante e de calagem em resultado de possuírem mais do dobro de Ca e K e cerca de metade de Si do que as CV externas, porém existe o risco de contaminação dos solos com cargas excessivas de metais pesados e micropoluentes orgânicos que afectam o ambiente (solo, recursos hídricos superficiais e subterrâneos), biota e saúde pública.

O quartzo é o composto maioritário na composição das CF e CV, embora as CF possuem maior quantidade de material silicatado devido à utilização de areia do leito e aos inertes da biomassa. As CV possuem maior quantidade de carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfatos, cloretos e fosfatos em relação às CF, em resultado da menor concentração em Si e maior teor em metais alcalinos (Ca, K, Mg e Na), Cl e S. Deste modo, as fases cristalinas que compõem a mineralogia das cinzas são caracterizadas, em ordem decrescente de abundância e crescente de solubilidade, por i) Si-Al-Fe-Na-Ti na forma de silicatos, óxidos, hidróxidos, ii) Ca-Mg-Mn em carbonatos, óxidos, hidróxidos, silicatos e alguns sulfatos, iii) K-P-S-Cl em fosfatos, sulfatos, cloretos e alguns silicatos e carbonatos. O grupo de minerais i) é maioritário nas CF, enquanto os grupos ii e iii) são dominantes nas CV, especialmente nas internas. Neste sentido, as CF poderão assumir outras opções de valorização mais adequadas, como a incorporação em argamassas e outros materiais ou, então, na mistura com CV de elevado teor em metais pesados com o objectivo de valorização no solo.

Não é possível comercializar as cinzas como adubo mineral, atendendo aos critérios exigidos pela norma Portuguesa NP 1048 para os fertilizantes e materiais de calagem do solo. As cinzas não contêm N nem matéria orgânica, pelo que a adição deste nutriente essencial às plantas é apenas fornecido por mistura com suplementos químicos azotados ou por mistura com lamas. Além disso, as CV possuem poder neutralizante, teores em Ca, Mg e P e granulometria inferiores aos estipulados pela norma portuguesa, cumprindo apenas o teor mínimo de K. Como tal, as lamas celulósicas misturadas com CV, utilizadas nos ensaios de campo, incrementam as concentrações de P, Ca, Mg, N, o poder neutralizante e o teor de matéria orgânica, permitindo deste modo, densificar, granular e estabilizar a cinza para cumprir os requisitos normativos para a comercialização como adubo organomineral ou material de calagem para solos.

Considerando a valorização das cinzas no solo, as CV das termoeléctricas Portuguesas não respeitam os limites máximos estabelecidos para os metais pesados de cinzas em vários países Europeus, destacando-se os metais As, Cr e Pb, porém cumprem os limites máximos de Hg, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb pelo Decreto-Lei n.º 276/2009. Embora este regulamento nacional se dirija à aplicação de lamas de estações de tratamento de efluentes líquidos em solos agrícolas, as termoeléctricas Portuguesas guiam-se ainda por este diploma, devido à falta de regulamentação específica para as cinzas de combustão de biomassa em Portugal. Por outro lado, as CF das cinco centrais cumprem praticamente todos os requisitos legais nacionais e Europeus estabelecidos para as cinzas e lamas.

Ensaio de lixiviação de cinzas endurecidas naturalmente ao longo de 2 anos evidenciaram que o pH (descida de 1 unidade para 11,5-12), condutividade e a concentração de alguns metais nos lixiviados produzidos diminuíram, em resultado da hidratação, hidroxilação e carbonatação das cinzas por exposição ao ar atmosférico, sendo este efeito

mais pronunciado nas CV com reduções de massa de 60 a 90% em Cl, 20% em K, 15% em Ca e 15% em Na. Outros metais como Mg, Mn, Al, Fe, P, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni e Pb não sofreram significativamente o efeito da lixiviação. Estas condições reproduzem o efeito de períodos prolongados de recolha, transporte e armazenamento das cinzas que alteram as suas características iniciais, tal como ocorre aquando da reciclagem das cinzas no solo e que, na ausência de qualquer estabilização prévia das cinzas, pode causar a “queima” das plantas e a perda dos nutrientes do solo por lixiviação dentro de uma semana após a chuva ou rega. Estes dois fenómenos estão associados ao elevado pH das cinzas não estabilizadas, entre 12 e 13, que justifica a baixa solubilidade dos metais pesados nos lixiviados e solo, reduzindo a sua mobilidade aquando da valorização das cinzas no solo. Contudo, o pH decresce com o tempo de exposição no solo, o qual provoca uma maior disponibilidade destes metais, aumentando o risco de contaminação do solo, recursos hídricos e biota. Por esta razão, os regulamentos de outros países Europeus não aconselham a colocação de cinzas no solo, quando o pH das cinzas é igual ou superior a 13.

Segundo a hierarquia de gestão de resíduos, as opções de valorização de cinzas no solo são prioritárias em comparação com a deposição em aterro, contudo, em Portugal o destino final das cinzas mais comum continua a ser a eliminação por aterro. De acordo com o Decreto-Lei n.º 183/2009 que regulamenta a deposição de resíduos em aterro, o qual define os valores-limite máximos de concentração em metais pesados nos lixiviados dos resíduos, os lixiviados das CV e CF semi-endurecidas cumprem os requisitos de admissibilidade em aterros de resíduos não perigosos, classificando deste modo, as cinzas como resíduos sólidos não perigosos. Por outro lado, os lixiviados das CV não cumprem o limite máximo para o Cl em aterros de resíduos inertes, embora os lixiviados das CF cumprem todos os parâmetros.

As CV internas foram as que exibiram maior potencial na calagem e fertilização do solo, apresentando o dobro do poder neutralizante (50% bs CaCO_3) em relação às CF e CV externas, em resultado da sua composição enriquecida em metais alcalinos. Através da incubação de um arenossolo háplico com CV, ao longo de 35 dias e em atmosfera controlada de temperatura e humidade, as cargas óptimas (que elevaram o pH do solo para 6,5) de CV determinadas situaram-se na gama de 13 (CV interna) a 67 (CV externa) ton/ha, sem risco de salinidade do solo, aumentando para mais do dobro a capacidade de troca catiónica do solo dominada em 74% pelo Ca. Estas cargas de CV externas não cumprem o Decreto-Lei n.º 276/2009 que regula as cargas de metais pesados de lamas aplicadas anualmente no solo, nomeadamente em relação ao Ni, Cr e Cd, embora a CV interna cumpra na íntegra todos os limites máximos, em resultado da dose óptima determinada ser bastante inferior em relação à das CV externas. Uma possível solução para minimizar este efeito negativo das altas cargas de CV externas seria em aplicar as cargas de modo desfasado ao longo das épocas e anos,

evitando ao mesmo tempo desequilíbrios nutricionais nas culturas. Por exemplo, colocar 1/3 da carga durante 3 anos consecutivos com dois ou três momentos desfasados por ano.

As cargas óptimas a aplicar no campo são cerca 22 vezes superiores às cargas máximas definidas legalmente na Dinamarca, Suécia, Áustria, Reino Unido para solos agrícolas e solos florestais, cujos limites rondam os 3 a 10 ton/ha. Esta diferença explica-se pelas características das cinzas produzidas nas termoeléctricas Portuguesas, que são constituídas em cerca de metade por Si e formas minerais associadas que se caracterizam por serem pouco solúveis e bastante estáveis, retendo grande parte da fracção alcalina das cinzas (Ca, K e Mg) e o P. Assim, a elevada quantidade de inertes da biomassa e a co-combustão com lamas e outros materiais conduzem ao enriquecimento de metais pesados nas cinzas e uma redução significativa da seu potencial de calagem, quando comparadas com as cinzas produzidas em outros países, inviabilizando a sua aplicação no solo.

As cargas de cinzas até 7,5 ton/ha aplicadas numa área arenosa de 1000 m² de cultura de eucalipto clonal não foram suficientes para vingar as condições edafoclimáticas da área de estudo (alagamento), uma vez que as cargas de CV aplicadas no campo deveriam ser corrigidas para um factor que varia entre 1,7 e 9,0. Contudo, a estabilização de 1,5 ton/ha de CV interna, por mistura com 1,5 ton/ha de lamas celulósicas mistas, mostrou ser o melhor método para resistir às adversidades ambientais na área de estudo.

A mistura de lamas com CV interna conseguiu superar a lixiviação intensa e prolongada, causada pelo alagamento na área de estudo, permitindo o aumento gradual do pH até 7, a redução do risco de salinidade com o tempo e um maior crescimento e produtividade da biomassa. Este efeito prolongado no tempo deve-se à redução substancial da taxa de solubilização dos metais alcalinos e alcalino-terrosos após a aplicação do material no solo, contribuindo para uma gradual mineralização da matéria orgânica e uma disponibilidade mais duradoura de macronutrientes de Ca, Mg e K e micronutrientes de Mn, Zn e Cu das cinzas no solo a longo prazo, reduzindo ao mesmo tempo a biodisponibilidade de P e Fe a curto prazo. É expectável que, após vários anos de dissolução da composição elementar das cinzas (com lamas) no campo, a decomposição biológica e os processos de respiração e do ciclo de azoto irão promover um efeito inverso, ou seja, uma redução gradual do pH e um maior risco de fitotoxicidade provocada pela libertação de metais pesados para o solo.

A calagem e a fertilização do solo com cinzas provocaram uma carência nutricional em Mg no solo, devido ao antagonismo iónico induzido pela dominância do Ca. É necessário aplicar uma dose de cinza que contenha um teor de Mg adequado às necessidades nutricionais das plantas ou, então, aplicar cinzas estabilizadas por incorporação em lamas celulósicas. De modo geral, as CV internas disponibilizaram uma maior quantidade de bases nutritivas de Ca, Mg, K e Na e aumentaram a capacidade de troca catiónica efectiva do solo,

comparativamente às CV externas e às respectivas CF, reduzindo o efeito ecotóxico do Al e Fe no solo.

Após 4 meses da incorporação das cinzas no solo, a biodisponibilidade de P é muito baixa, a qual se poderá justificar pela forma mineral insolúvel de apatites que compõem as cinzas para gamas de pH extremamente alcalino ou ácido no solo. Os resultados de campo denunciaram igualmente o risco de ocorrência de fitotoxicidade para os eucaliptos, associado às altas concentrações de micronutrientes de Fe, Mn, Zn e Cu no solo, embora a reciclagem de cinzas no solo, com ou sem mistura de lamas, reduza ligeira e insuficientemente a biodisponibilidade do Fe.

A utilização das cinzas no solo não revelou perigo de fitotoxicidade por bioacumulação de metais pesados numa cultura de eucalipto durante 2 anos. Após a aplicação de cargas de cinzas volantes até 7,5 ton/ha, com ou sem lamas e suplemento azotado, a nutrição, crescimento e produtividade da biomassa responderam ao aumento de $Ca \gg K > Mg > Mn \gg Zn, Cu$ no solo.

Os resultados na nutrição, produtividade e crescimento da cultura de eucaliptos ao fim de 2 anos mostraram que as necessidades suplementares de nutrientes, aquando da reciclagem de cinzas no solo, situaram-se ao nível do P e Ca, seguindo-se o N e K. As lamas e os suplementos químicos de P e N são suficientes para solucionar este défice nutricional no solo, causado pela ausência (N) ou baixa disponibilidade (P) destes nutrientes nas cinzas. Outra alternativa seria aumentar as cargas de cinzas aplicadas, aumentando consequentemente as doses de Ca e K introduzidas no solo, uma vez que as cargas utilizadas no campo (até 7,5 ton/ha) foram muito baixas. Aconselha-se a utilização de CV internas por apresentarem melhores propriedades alcalinas e nutricionais, bem como da sua mistura com lamas celulósicas da indústria da pasta e papel. As lamas garantem a biodisponibilidade de nutrientes com o tempo, de modo gradual e sustentado, reduzindo o efeito nefasto das CV sobre o aumento drástico de pH no solo e a perda de macronutrientes alcalinos por lixiviação. Esta estabilização das cinzas contribui, também, para a mineralização da lamas na fertilização azotada e aumento da matéria orgânica no solo, acabando por desempenhar o papel de condicionador orgânico que melhora a estrutura e perfil do solo, aumentando a capacidade de campo do solo em mais de 20%.

O trabalho de investigação desenvolvido, os resultados e as suas conclusões sobre as características das cinzas, a determinação de cargas óptimas de calagem e os seus efeitos sobre o solo e uma cultura de eucalipto clonal de 2 anos de idade, contribuiram para a definição de um série de linhas orientadoras para a reciclagem de cinzas no solo, num cenário de sustentabilidade ambiental na reposição de nutrientes e alcalinidade extraídas do ecossistema florestal aquando da extracção da biomassa florestal residual para a energia em Portugal. Este conjunto de resultados e de recomendações surgem no contexto da

necessidade de gerir ambientalmente quantidades crescentes de cinzas provenientes das instalações Portuguesas de combustão de biomassa, donde não existe regulamentação para a sua valorização material no solo.

Algumas limitações encontradas e propostas de trabalho futuro foram identificadas ao longo da investigação e da revisão bibliográfica realizadas, por forma a colmatar as lacunas de conhecimento sobre o efeito das cinzas de combustão de biomassa sobre o solo, ambiente e saúde pública, nomeadamente nos seguintes aspectos:

i) Caracterizar as cinzas de fundo e volantes em termos de micropoluentes orgânicos, como HAP, dioxinas e furanos, bem como avaliar o seu efeito ecotóxico no solo, plantas e comunidades microbianas.

ii) Avaliar o efeito das cinzas e da sua estabilização sobre a disponibilidade de azoto para o solo e culturas florestais ou agrícolas, bem como da mistura das cinzas com lamas e outros tipos de condicionadores orgânicos.

iii) Aprofundar a investigação dos efeitos das cinzas volantes sobre outros tipos de solos com características mais ácidas e pobres nutricionalmente, uma vez que a cinza aplicada isoladamente é mais benéfica e com resultados mais satisfatórios quando a capacidade de troca catiónica e a capacidade tampão ácida são factores limitantes.

iv) Implementar estudos de monitorização contínua e de longo prazo, superior a 10 anos, sobre o efeito da reciclagem de diferentes cargas de cinzas aplicadas no solo de modo fraccionado até 3 anos consecutivos, no efeito na calagem e nutrição do solo, bem como na toxicidade, crescimento e produtividade de plantas e comunidades microbianas do solo.

v) Análise técnico-económica para diferentes cenários de valorização de cinzas no solo.

Referências bibliográficas

1. Velho, J.L., *Petróleo e Energias Renováveis. Portugal na Encruzilhada*. 2014, Lisboa: Sítio do Livro.
2. CE, *Resolução 86/C relativa a novos objectivos comunitários de política energética para 1995 e à convergência das políticas dos Estados-Membros*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 1986. **C 241/1**.
3. CE, *Decisão 93/500/CEE relativa à promoção das energias renováveis na Comunidade (programa Altener)*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 1993. **L 235/41**.
4. EC, *Developing the exploitation of renewable energy sources in the Community*. Official Journal of the European Communities, 1988. **L 160**.
5. CEC, *An energy policy for the European Union*. White Paper, 1995. **COM(95) 682 final**.
6. CRTDE, *Resolution on a Community action plan for renewable energy sources*. 1996, Committee Research Technological Development Energy: Brussels.
7. CCE, *Energia para o futuro: fontes renováveis de energia*. Livro Verde para uma Estratégia Comum, 1996. **COM(96) 576 final**.
8. SNEA, *Wood fuels basic information pack*. 2002, Sweden: Swedish National Energy Administration.
9. CE, *Energia para o futuro: fontes de energia renováveis*. Livro Branco para uma Estratégia e um Plano de Acção Comunitários, 1997. **COM(97) 599 final**.
10. CE, *Decisão 2002/358/CE do Conselho relativa à aprovação, em nome da Comunidade Europeia, do Protocolo de Quioto da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as alterações climáticas e ao cumprimento conjunto dos respectivos compromissos*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2002. **L 130/1**.
11. APA, *Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases 1990-2012*. 2014, Agência Portuguesa do Ambiente: Amadora.
12. CEC, *The energy dimension of climate change*. Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, 1997. **COM(97) 196 final**.
13. PE and CE, *Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à promoção da electricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da electricidade*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2001. **L 283/33**.

14. PE and CE, *Directiva 2001/80/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2001. **L 309/1**.
15. PE and CE, *Directiva 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2003. **L 123/42**.
16. MEI, *Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março*. Diário da República, 2006. **I Série-A, N.º 57**.
17. MEI, *Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março*. Diário da República, 2006. **I Série-A, N.º 58**.
18. MEID, *Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro*. Diário da República, 2010. **1ª Série, N.º 207**.
19. PE and CE, *Directiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2009. **L 140/16**.
20. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 1/2008, de 4 de Janeiro*. Diário da República, 2008. **1ª série, N.º 3**.
21. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2003, de 28 de Abril*. Diário da República, 2003. **I Série-B, N.º 98**.
22. APA. *Mitigação das Alterações Climáticas*. 2015 [cited 01-04-2015]; Agência Portuguesa Ambiente.
23. PE, *Pacote clima-energia: "três vintes" até 2020*. Direcção da Comunicação Social do Parlamento Europeu, 2008.
24. AEA, *Questões ambientais chave para a Europa*, in *Sinais da AEA*. 2009, Agência Europeia do Ambiente: Copenhaga.
25. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 171/2004*. Diário da República, 2004. **I Série-B, N.º 280**.
26. CCE, *Plano de Acção Biomassa*. Comunicação da Comissão das Comunidades Europeias, 2005. **COM (2005) 628 final**.
27. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005, de 24 de Outubro*. Diário da República, 2005. **I Série-B, N.º 204**.
28. ECS. *CEN/TS 335 - biofuels*. European Committee Standardization.

29. MEI, *Energias Renováveis em Portugal*. 2007, Ministério da Economia e Inovação: Lisboa.
30. MADRP, *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas*. 2005, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas: Lisboa.
31. Enes, P., F.D. Valle, and B.M. Martínez, *Promoção do uso da biomassa florestal para fins energéticos no sudoeste da Europa (2004-2007)*. 2007, Projecto Enersilva.
32. RP, *Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis ao abrigo da Directiva 2009/28/CE*. 2010.
33. Trabalho, M.A.E., *Decreto-Lei n.º 33-A/2005, de 16 de Fevereiro*. Diário da República, 2005. **I Série-A, N.º 33**.
34. MEI, *Decreto-Lei n.º 225/2007, de 31 de Maio*. Diário da República, 2007. **1ª Série, N.º 105**.
35. MEID, *Decreto-Lei n.º 5/2011, de 10 de Janeiro*. Diário da República, 2011. **1ª série, N.º 6**.
36. MEID, *Decreto-Lei n.º 179/2012, de 3 de Agosto*. Diário da República, 2012. **1ª série, N.º 150**.
37. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 114/2006, de 15 de Setembro*. Diário da República, 2006. **1ª Série, N.º 179**.
38. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 6-B/2015, de 4 de Fevereiro*. Diário da República, 2015. **1ª Série, N.º 24**.
39. CCE, *Plano de Acção para a Eficiência Energética: Concretizar o Potencial*. 2006. **COM(2006) 545 final**.
40. CE, *Plano de Eficiência Energética de 2011*. 2011. **COM(2011) 109 final**.
41. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 80/2008, de 20 de Maio*. Diário da República, 2008. **1ª Série, N.º 97**.
42. PE and CE, *Directiva 2006/32/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à eficiência na utilização final de energia e aos serviços energéticos*. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2006. **L 114/64**.
43. MEI, *Decreto-Lei n.º 319/2009, de 3 de Novembro*. Diário da República, 2009. **1ª Série, N.º 213**.
44. PE and CE, *Directiva 2012/27/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à eficiência energética* Jornal Oficial da União Europeia, 2012. **L 315/1**.

45. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013, de 10 de Abril*. Diário da República, 2013. **1ª série, N.º 70**.
46. Ministros, P.C., *Resolução do Conselho de Ministros n.º 29/2010, de 15 de Abril*. Diário da República, 2010. **1ª série, N.º 73**.
47. CE, *Um quadro político para o clima e a energia no período de 2020 a 2030*. 2014. **COM(2014) 15 final**.
48. EC, *Energy Efficiency and its contribution to energy security and the 2030 Framework for climate and energy policy*. 2014. **COM(2014) 520 final**.
49. CE, *Roteiro de transição para uma economia hipocarbónica competitiva em 2050*. 2011. **COM(2011) 112 final**
50. CE, *Uma estratégia-quadro para uma União da Energia resiliente dotada de uma política em matéria de alterações climáticas virada para o futuro*. 2015. **COM(2015) 80 final**.
51. Europeia, C., *Estratégia europeia de segurança energética*. 2014. **COM(2014) 330 final**.
52. CE, *Roteiro para a Energia 2050*. 2011. **COM(2011) 885 final**.
53. DGEG, *Renováveis: estatísticas rápidas Janeiro 2015*. 2015, Direcção-Geral de Energia e Geologia: Lisboa.
54. DGEG, *Renováveis: estatísticas rápidas N.º 106*. 2013, Direcção-Geral de Energia e Geologia: Lisboa.
55. DGEG, *Balanço Energético sintético de 2013*. 2013, Direcção-Geral de Energia e Geologia: Lisboa.
56. DGEG, *Estatísticas e Preços da Energia*, in *Direcção-Geral de Energia e Geologia*. 2015, <http://www.dgeg.pt>: Lisboa.
57. EUROSTAT, *Energy, transport and environmental indicators*. 2014, European Union: Belgium.
58. EUROSTAT, *EU energy in figures*. 2014, European Union: Belgium.
59. EUROSTAT, *Energy statistics data*. 2015, <http://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data>: Belgium.
60. APREN, *25 anos de electricidade renovável em Portugal*. 2013, Lisboa: Associação Portuguesa de Energias Renováveis.
61. APREN, *Impacto macroeconómico do setor da electricidade de origem renovável em Portugal*. 2014, Associação Portuguesa de Energias Renováveis: Lisboa.

62. APA, *Avaliação do cumprimento do Protocolo de Quioto*. 2012, Agência Portuguesa do Ambiente: Amadora.
63. APREN, *Anuário 2013*. 2013, Associação Portuguesa de Energias Renováveis: Lisboa.
64. CELPA, *Boletim Estatístico 2013: indústria papeleira portuguesa*. 2013, Associação da indústria papeleira: Lisboa.
65. CONFAGRI, *Aproveitamento de biomassa agrícola em Portugal – Situação de referência*. 2010, Confederação Nacional das Cooperativas Agrícolas e do Crédito Agrícola de Portugal: Lisboa.
66. AR, *Relatório e Parecer do Grupo de Trabalho da Biomassa*. 2013, Comissão da Agricultura e Mar: Lisboa.
67. INEGI, *e2p - energias endógenas de Portugal*, in *Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial*. 2015, <http://e2p.inegi.up.pt/#Tec2>: Porto.
68. DNFF, *Culturas Energéticas Florestais - primeira abordagem do levantamento da situação actual*. 2010, Direcção Nacional das Fileiras Florestais: Lisboa.
69. EEA, *How much bioenergy can Europe produce without harming the environment?* 2006, European Environment Agency: Copenhagen.
70. Stupak, I., et al., *Sustainable utilisation of forest biomass for energy—Possibilities and problems: Policy, legislation, certification, and recommendations and guidelines in the Nordic, Baltic, and other European countries*. *Biomass and Bioenergy*, 2007. **31**(10): p. 666-684.
71. Khan, A.A., et al., *Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies*. *Fuel Processing Technology*, 2009. **90**(1): p. 21-50.
72. Heinimö, J. and M. Junginger, *Production and trading of biomass for energy – An overview of the global status*. *Biomass and Bioenergy*, 2009. **33**(9): p. 1310-1320.
73. Smeets, E.M.W., et al., *A bottom-up assessment and review of global bio-energy potentials to 2050*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007. **33**(1): p. 56-106.
74. IEA, *Potential contribution of bioenergy to the World's future energy demand*. 2007, International Energy Agency Bioenergy: Oxfordshire.
75. Demirbas, M.F., M. Balat, and H. Balat, *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*. *Energy Conversion and Management*, 2009. **50**(7): p. 1746-1760.

76. Vassilev, S.V., et al., *An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass*. Fuel, 2012. **94**(0): p. 1-33.
77. Vassilev, S.V., et al., *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel, 2010. **89**(5): p. 913-933.
78. Roser, D., et al., *Sustainable Use of Forest Biomass for Energy*, ed. Springer. 2008, Dordrecht, The Netherlands: Springer.
79. Jenkins, B.M., et al., *Combustion properties of biomass*. Fuel Processing Technology, 1998. **54**(1-3): p. 17-46.
80. Telmo, C., J. Lousada, and N. Moreira, *Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood*. Bioresource Technology, 2010. **101**(11): p. 3808-3815.
81. Parikh, J., S.A. Channiwala, and G.K. Ghosal, *A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels*. Fuel, 2005. **84**(5): p. 487-494.
82. Yang, H., et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
83. Guidi, W., C. Tozzini, and E. Bonari, *Estimation of chemical traits in poplar short-rotation coppice at stand level*. Biomass and Bioenergy, 2009. **33**(12): p. 1703-1709.
84. ECS, *CEN/TS 14961: Solid Biofuels - Fuel specifications and classes*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
85. Loo, S.V. and J. Koppejan, *Handbook of biomass combustion and co-firing*. 2003, The Netherlands: Twente University Press.
86. Neves, D., *Avaliação da conversão termoquímica de biomassa em leito fluidizado*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento*. 2013, Universidade de Aveiro: Aveiro.
87. Obernberger, I. and G. Thek, *Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour*. Biomass and Bioenergy, 2004. **27**(6): p. 653-669.
88. L. Núñez-Regueira, J., et al., *Energetic evaluation of biomass originating from forest waste by bomb calorimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. **66**: p. 281-292.
89. Núñez-Regueira, L., et al., *Determination of calorific values of forest waste biomass by static bomb calorimetry*. Thermochimica Acta, 2001. **371**(1-2): p. 23-31.

-
90. Núñez-Regueira, L., et al., *Calorimetry as a tool to design campaigns to prevent and fight forest fires originating from shrub species*. *Thermochimica Acta*, 2002. **394**(1–2): p. 279-289.
 91. Núñez-Regueira, L., J. Proupín-Castiñeiras, and J.A. Rodríguez-Añón, *Energy evaluation of forest residues originated from shrub species in Galicia*. *Bioresource Technology*, 2004. **91**(2): p. 215-221.
 92. Núñez-Regueira, L., J.A.R. Añón, and J.P. Castiñeiras, *Calorific values and flammability of forest species in Galicia. Coastal and hillside zones*. *Bioresource Technology*, 1996. **57**(3): p. 283-289.
 93. Demirbaş, A., *Relationships between lignin contents and heating values of biomass*. *Energy Conversion and Management*, 2001. **42**(2): p. 183-188.
 94. Demirbaş, A., *Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples*. *Energy Conversion and Management*, 2003. **44**(9): p. 1481-1486.
 95. Lv, D., et al., *Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification*. *Fuel Processing Technology*, 2010. **91**(8): p. 903-909.
 96. Gani, A. and I. Naruse, *Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass*. *Renewable Energy*, 2007. **32**(4): p. 649-661.
 97. García, R., et al., *Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data*. *Fuel*, 2014. **117, Part B**: p. 1130-1138.
 98. García, R., et al., *Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data*. *Fuel*, 2014. **117, Part B**: p. 1139-1147.
 99. Gominho, J., et al., *Chemical and fuel properties of stumps biomass from Eucalyptus globulus plantations*. *Industrial Crops and Products*, 2012. **39**: p. 12-16.
 100. Jové, P., M. Àngels Olivella, and L. Cano, *Study of the variability in chemical composition of bark layers of Quercus suber L. from different production areas*. *BioResources* 2011. **6**(2): p. 1806-1815.
 101. Miranda, I., et al., *Fractioning and chemical characterization of barks of Betula pendula and Eucalyptus globulus*. *Industrial Crops and Products*, 2013. **41**: p. 299-305.
 102. Lemenih, M. and T. Bekele, *Effect of age on calorific value and some mechanical properties of three Eucalyptus species grown in Ethiopia*. *Biomass and Bioenergy*, 2004. **27**(3): p. 223-232.

103. Senelwa, K. and R.E.H. Sims, *Fuel characteristics of short rotation forest biomass*. Biomass and Bioenergy, 1999. **17**(2): p. 127-140.
104. Deer, W.A., R.A. Howe, and J. Zussman, *Minerais constituintes das rochas - uma introdução*. 4ª Edição ed. 2010, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
105. Jenkins, B.M., J.D. Mannapperuma, and R.R. Bakker, *Biomass leachate treatment by reverse osmosis*. Fuel Processing Technology, 2003. **81**(3): p. 223-246.
106. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technology, 2002. **83**(1): p. 37-46.
107. Wall, A., *Effect of removal of logging residue on nutrient leaching and nutrient pools in the soil after clearcutting in a Norway spruce stand*. Forest Ecology and Management, 2008. **256**(6): p. 1372-1383.
108. Tamminen, P., et al., *Effects of logging residue harvest in thinnings on amounts of soil carbon and nutrients in Scots pine and Norway spruce stands*. Forest Ecology and Management, 2012. **263**: p. 31-38.
109. Nurmi, J., *The storage of logging residue for fuel*. Biomass and Bioenergy, 1999. **17**(1): p. 41-47.
110. Casal, M.D., et al., *Influence of storage time on the quality and combustion behaviour of pine woodchips*. Energy, 2010. **35**(7): p. 3066-3071.
111. DGRF, *Inventário Florestal Nacional de 2005-2006*. 2007, Direcção-Geral dos Recursos Florestais: Lisboa.
112. Silva, D.F.R., *Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento*. 2009, Universidade de Aveiro: Aveiro.
113. Vassilev, S.V., C.G. Vassileva, and V.S. Vassilev, *Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview*. Fuel, 2015. **158**: p. 330-350.
114. Lattimore, B., et al., *Environmental factors in woodfuel production: Opportunities, risks, and criteria and indicators for sustainable practices*. Biomass and Bioenergy, 2009. **33**(10): p. 1321-1342.
115. INETI, A., *Fórum Energias Renováveis em Portugal – Relatório Síntese*. 2001, ADENE/INETI: Lisboa.

-
116. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource Technology, 2002. **83**(1): p. 47-54.
 117. Obernberger, I., T. Brunner, and G. Bärnthaler, *Chemical properties of solid biofuels—significance and impact*. Biomass and Bioenergy, 2006. **30**(11): p. 973-982.
 118. Obernberger, I., et al., *Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions*. Biomass and Bioenergy, 1997. **12**(3): p. 211-224.
 119. Tan, Z. and A. Lagerkvist, *Phosphorus recovery from the biomass ash: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(8): p. 3588-3602.
 120. Vassilev, S.V., et al., *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase—mineral and chemical composition and classification*. Fuel, 2013. **105**: p. 40-76.
 121. Girón, R.P., et al., *Properties of fly ash from forest biomass combustion*. Fuel, 2013. **114**: p. 71-77.
 122. Nurmesniemi, H., et al., *Comparison of the forest fertilizer properties of ash fractions from two power plants of pulp and paper mills incinerating biomass-based fuels*. Fuel Processing Technology, 2012. **104**: p. 1-6.
 123. Ingerslev, M., et al., *Element budgets of forest biomass combustion and ash fertilisation - A Danish case-study*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(7): p. 2697-2704.
 124. Vamvuka, D., D. Zografos, and G. Alevizos, *Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds*. Bioresource Technology, 2008. **99**(9): p. 3534-3544.
 125. Dahl, O., et al., *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, 2009. **90**(7-8): p. 871-878.
 126. Fernández Llorente, M.J., et al., *Combustion in bubbling fluidised bed with bed material of limestone to reduce the biomass ash agglomeration and sintering*. Fuel, 2006. **85**(14-15): p. 2081-2092.
 127. Zhao, M., et al., *Characterization of Residual Carbon in Fly Ashes from Power Plants Firing Biomass*. Energy & Fuels, 2013. **27**(2): p. 898-907.
 128. Stiernström, S., et al., *Influence of leaching conditions for ecotoxicological classification of ash*. Waste Management, 2014. **34**(2): p. 421-429.
 129. Gori, M., et al., *Effect of short-term natural weathering on MSWI and wood waste bottom ash leaching behaviour*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **189**(1-2): p. 435-443.

130. Mellbo, P., et al., *Leaching of wood ash products aimed for spreading in forest floors – Influence of method and L/S ratio*. Waste Management, 2008. **28**(11): p. 2235-2244.
131. Vassilev, S.V., D. Baxter, and C.G. Vassileva, *An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter*. Fuel, 2013. **112**: p. 391-449.
132. Vassilev, S.V., C.G. Vassileva, and D. Baxter, *Trace element concentrations and associations in some biomass ashes*. Fuel, 2014. **129**: p. 292-313.
133. Vassilev, S.V., et al., *An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges*. Fuel, 2013. **105**: p. 19-39.
134. Latva-Somppi, J., et al., *The ash formation during co-combustion of wood and sludge in industrial fluidized bed boilers*. Fuel Processing Technology, 1998. **54**(1–3): p. 79-94.
135. Dahl, O., et al., *Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246 MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(11): p. 1634-1639.
136. Lanzerstorfer, C., *Chemical composition and physical properties of filter fly ashes from eight grate-fired biomass combustion plants*. Journal of Environmental Sciences, 2015. **30**: p. 191-197.
137. Modolo, R.C.E., et al., *Treatment and use of bottom bed waste in biomass fluidized bed combustors*. Fuel Processing Technology, 2014. **125**: p. 170-181.
138. Coelho, A.M.S.L., *Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento*. 2010, Universidade de Aveiro: Aveiro. p. 180.
139. Narodoslowsky, M. and I. Obernberger, *From waste to raw material--the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals*. Journal of Hazardous Materials, 1996. **50**(2-3): p. 157-168.
140. Hansen, H.K., et al., *Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash*. Chemosphere, 2001. **45**(1): p. 123-128.
141. Steenari, B.M., L.G. Karlsson, and O. Lindqvist, *Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration*. Biomass and Bioenergy, 1999. **16**(2): p. 119-136.
142. Steenari, B.M. and O. Lindqvist, *Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil*. Biomass and Bioenergy, 1997. **13**(1-2): p. 39-50.

143. Cabral, F., et al., *Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials*. Bioresource Technology, 2008. **99**(17): p. 8294-8298.
144. Insam, H. and B.A. Knapp, *Recycling of biomass ashes*. 2011, Innsbruck, Austria: Springer.
145. Emilsson, S., *International handbook from extraction of forest fuels to ash recycling*. 2006: Swedish Forest Agency. 42.
146. SFA, *Regular recycling of wood ash to prevent waste production*, in *LIFE03 ENV/S/000589*. 2004, Swedish Forest Agency: Karlstad, Sweden.
147. Ribbing, C., *Environmentally friendly use of non-coal ashes in Sweden*. Waste Management, 2007. **27**(10): p. 1428-1435.
148. Demeyer, A., J.C. Voundi Nkana, and M.G. Verloo, *Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview*. Bioresource Technology, 2001. **77**(3): p. 287-295.
149. Ministros, C., *Decreto-Lei n.º 82-D/2014, de 31 de Dezembro*. Diário da República, 2014. **1.ª Série, N.º 252**.
150. Heleno, L., L. Tarelho, and D.R. Silva, *Comparação quantitativa e qualitativa das cinzas de fundo e cinzas volantes geradas por uma caldeira de combustão de leito fluidizado*, in *1st International Congress on Water, Waste and Energy Management*. 2012: Salamanca, Spain.
151. Toller, S., et al., *Environmental assessment of incinerator residue utilisation*. Waste Management, 2009. **29**(7): p. 2071-2077.
152. MAOTDR, *Portaria n.º 187/2007, de 12 de Fevereiro*. Diário da República, 2007. **1.ª Série, N.º 30**.
153. Haglund, N., *Guideline for classification of ash from solid biofuels and peat utilised for recycling and fertilizing in forestry and agriculture*, in *NT Technical Report TR 613*. 2008, NORDTEST: Norway.
154. MAOTDR, *Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de Outubro*. Diário da República, 2009. **Série I, N.º 192**.
155. MAOTDR, *Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto*. Diário da República, 2009. **1.ª Série, N.º 153**.

156. Mahmoudkhani, M., T. Richards, and H. Theliander, *Sustainable Use of Biofuel by Recycling Ash to Forests: Treatment of Biofuel Ash*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(11): p. 4118-4123.
157. Nkana, J.C.V., A. Demeyer, and M.G. Verloo, *Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study*. Bioresource Technology, 2002. **85**(3): p. 323-325.
158. Rodrigues da Silva, F., et al., *Cinza de biomassa florestal: alterações nos atributos de solos ácidos do planalto catarinense e em plantas de eucalipto*. Scientia Agraria, 2009. **10**(6): p. 475-482.
159. Matsi, T. and V.Z. Keramidas, *Fly ash application on two acid soils and its effect on soil salinity, pH, B, P and on ryegrass growth and composition*. Environmental Pollution, 1999. **104**(1): p. 107-112.
160. Jacobson, S. *Forest application of granulated wood ash on mineral soils in Sweden*. in *The Forest Alternative - Principles and Practice of Residuals Use*. 1997.
161. Guerrini, I.A., et al. *Application of wood ash and pulp and paper sludge to Eucalyptus grandis in three brazilian soils*. in *The Forest Alternative - Principles and Practice of Residuals Use*. 1997.
162. Park, B.B., et al., *Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation*. Biomass and Bioenergy, 2005. **28**(4): p. 355-365.
163. Odlare, M. and M. Pell, *Effect of wood fly ash and compost on nitrification and denitrification in agricultural soil*. Applied Energy, 2009. **86**(1): p. 74-80.
164. Ozolinčius, R., et al., *Effects of wood ash and nitrogen fertilization on Scots pine crown biomass*. Biomass and Bioenergy, 2007. **31**(10): p. 700-709.
165. Ozolinčius, R., R. Buožytė, and I. Varnagirytė-Kabašinskienė, *Wood ash and nitrogen influence on ground vegetation cover and chemical composition*. Biomass and Bioenergy, 2007. **31**(10): p. 710-716.
166. Mandre, M., H. Pärn, and K. Ots, *Short-term effects of wood ash on the soil and the lignin concentration and growth of Pinus sylvestris L*. Forest Ecology and Management, 2006. **223**(1-3): p. 349-357.
167. Arvidsson, H. and H. Lundkvist, *Effects of crushed wood ash on soil chemistry in young Norway spruce stands*. Forest Ecology and Management, 2003. **176**(1-3): p. 121-132.
168. Zimmermann, S. and B. Frey, *Soil respiration and microbial properties in an acid forest soil: effects of wood ash*. Soil Biology and Biochemistry, 2002. **34**(11): p. 1727-1737.

-
169. Mahmood, S., et al., *Ectomycorrhizal colonisation of roots and ash granules in a spruce forest treated with granulated wood ash*. Forest Ecology and Management, 2002. **160**(1–3): p. 65-74.
170. Moilanen, M., et al., *Does wood ash application increase heavy metal accumulation in forest berries and mushrooms?* Forest Ecology and Management, 2006. **226**(1-3): p. 153-160.
171. Bancessi, A., et al., *Efeito da digestão anaeróbia e da estabilização com cal na mineralização do carbono e do azoto de lamas de ETAR*. Revista de Ciências Agrárias, 2011. **XXXIV**(2): p. 132-140.
172. Huotari, N., et al., *Recycling of ash – For the good of the environment?* Forest Ecology and Management, 2015. **348**: p. 226-240.
173. Pitman, R.M., *Wood ash use in forestry - a review of the environmental impacts*. Forestry, 2006. **79**(5): p. 563-588.
174. Riding, M.J., et al., *Harmonising conflicts between science, regulation, perception and environmental impact: The case of soil conditioners from bioenergy*. Environment International, 2015. **75**: p. 52-67.
175. Pereira, C., et al., *Ecotoxicological evaluation of ashes from biomass combustion in soil organisms*, in *Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe 23rd Annual Meeting*. 2013: Glasgow.
176. MOTA, *Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março*. Diário da República, 2004. **I Série-B, N.º 53**.
177. ECS, *CEN/TS 14778-1: Solid biofuels - Sampling - Part 1: Methods for sampling*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
178. ECS, *CEN/TS 14779: Solid biofuels - Sampling - Methods for preparing sampling plans and sampling certificates*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
179. FAO, *World reference base for soil resources 2006*, Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome.
180. Costa, J.B., *Caracterização e constituição do solo*. Vol. 7^a Edição. 2004, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
181. Varennes, A., *Produtividade dos solos e ambiente*. 2003, Lisboa: Escolar Editora.
182. FAO, *Guidelines for soil description*. 2006, Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome.

183. Póvoas, I. and M.F. Barral, *Métodos de análise de solos*. 1992, Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical.
184. LQARS, *Manual de fertilização das culturas*. 2006, Lisboa: Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva.
185. Santos, J.Q., *Fertilização - fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. 4ª Edição ed. Coleção EuroAgro. 2012, Lisboa: Publicações Europa-América.
186. Alves, A.M., J.S. Pereira, and A.V. Correia, *Silvicultura - a gestão dos ecossistemas florestais*. 2012, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
187. LPN, *Pinhais e eucaliptais - a floresta cultivada*. Árvores e Florestas de Portugal. 2007, Lisboa: Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento.
188. Santos, J.Q., *Fertilização & Ambiente - reciclagem agro-florestal de resíduos e efluentes*. Coleção EuroAgro. 2001, Lisboa: Publicações Europa-América.
189. IPEF, *Nutrição e Fertilização Florestal*. 2000, São Paulo: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais.
190. IPQ, *NP 1048: matérias fertilizantes*. 1990, Instituto Português da Qualidade: Lisboa.
191. Oliveira, H., *Estudo da aplicação de cinza de biomassa sobre o perfil de um solo*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento*. 2012, Universidade de Aveiro: Aveiro.
192. Ribeiro, J., *Aplicação de Cinza de Biomassa no Solo: Estudo do Perfil e Lixiviado*, in *Departamento de Ambiente e Ordenamento*. 2013, Universidade de Aveiro: Aveiro.
193. Pita, P., *Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa*. 2009, Instituto Superior de Agronomia: Lisboa.
194. ECS, *CEN/TS 15084: Liming materials - Guide to the determination of the lime requirement*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
195. Carter, M.R. and E.G. Gregorich, *Soil sampling and methods of analysis*. 2nd Edition ed. 2008: Canadian Society of Soil Science.
196. ECS, *EN 15103: Solid biofuels - Determination of bulk density*. 2009, European Committee for Standardization: Brussels.
197. ECS, *CEN/TS 14780: Solid biofuels - Methods for sample preparation*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
198. ECS, *CEN/TS 14774-3: Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method. Part 3: Moisture in general analysis sample*. 2004, European Committee for Standardization: Brussels.

199. ECS, *CEN/TS 14774-1: Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method. Part 1: Total moisture - reference method*. 2004, European Committee for Standardization: Brussels.
200. ECS, *CEN/TS 14774-2: Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method. Part 2: Total moisture - Simplified method*. 2004, European Committee for Standardization: Brussels.
201. ECS, *CEN/TS 14775: Solid biofuels - Method for the determination of ash content*. 2004, European Committee for Standardization: Brussels.
202. ECS, *CEN/TS 15148: Solid biofuels - Methods for the determination of the content of volatile matter*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
203. ECS, *CEN/TS 15104: Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
204. ECS, *CEN/TS 15289: Solid biofuels - Determination of total content of sulphur and chlorine*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
205. ECS, *CEN/TS 15149-1: Solid biofuels - Methods for the determination of particle size distribution. Part 1: Oscilating screen method using sieve apertures of 3,15 mm and above*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
206. ECS, *CEN/TS 15149-2: Solid biofuels - Methods for the determination of particle size distribution. Part 2: Vibrating screen method using sieve apertures of 3,15 mm and below*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
207. DDS, *CAL2K-ECO Handbook*. 2008, South Africa: Digital Data Systems.
208. ECS, *CEN/TS 14918: Solid biofuels - Method for the determination of calorific value*. 2005, European Committee for Standardization: Brussels.
209. IOS, *ISO 11465: Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method*. 1993, International Organization for Standardization: Genève.
210. DGEO, *Espectrometria de fluorescência de Raios X (FRX)*, ed. D.d. Geociências. 2010, Aveiro: Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.
211. IPQ, *NP EN 933-1: Ensaios das propriedades geométricas dos agregados. Parte 1: Análise granulométrica. Método de peneiração*. 2000, Instituto Português da Qualidade: Lisboa.

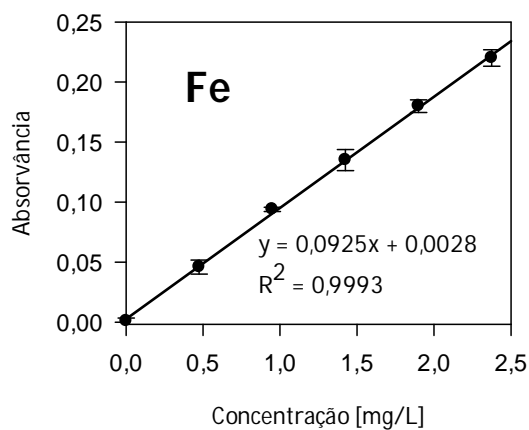
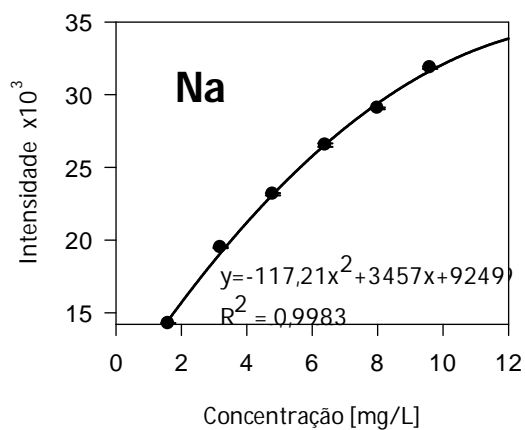
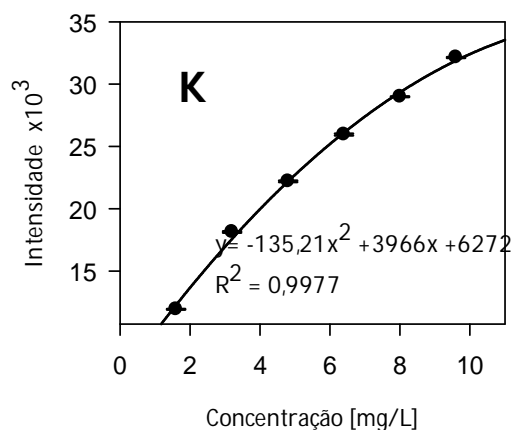
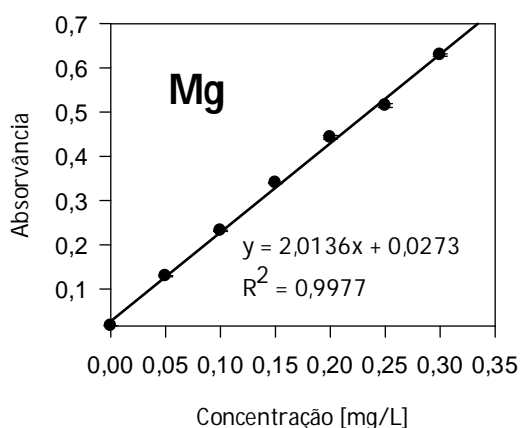
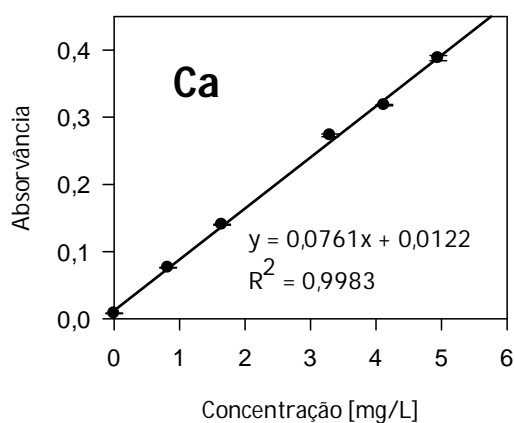
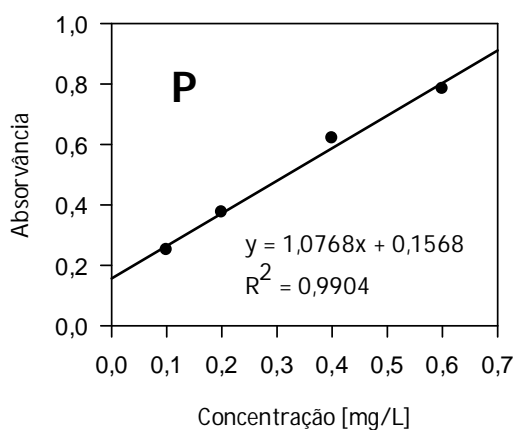
212. Póvoas, I. and M.F. Barral, *Métodos de análise de solos*. Série de Ciências Agrárias. Vol. 10. 1992, Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical.
213. ECS, *EN 1097-7: Tests for mechanical and physical properties of aggregates. Part 7: Determination of the particle density of filler - Pyknometer method*. 2008, European Committee for Standardization: Brussels.
214. IPQ, *NP EN 1097-6: Ensaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água*. 2003, Instituto Português da Qualidade: Lisboa.
215. ECS, *EN 12945: Liming materials - Determination of neutralizing value - Titrimetric methods*. 2008, European Committee for Standardization: Brussels.
216. ECS, *EN 12457-2: Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm*. 2002, European Committee for Standardization: Brussels.
217. ECS, *CEN ISO/TS 21268-2: Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials. Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 L/kg dry matter*. 2009, European Committee for Standardization: Brussels.
218. APHA, AWWA, and WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 1995, EUA.
219. ECS, *CEN/TS 15958: Fertilizers - Extraction of water soluble phosphorus*. 2009, European Committee for Standardization: Brussels.
220. Company, P.E., *Chloride ion electrodes instruction manual*: Phoenix Electrode Company.
221. ECS, *CEN/TS 15290: Solid biofuels - Determination of major elements*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
222. ECS, *CEN/TS 15297: Solid biofuels - Determination of minor elements*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
223. ECS, *EN 14984: Liming materials - Determination of product effect on soil pH - Soil incubation method*. 2006, European Committee for Standardization: Brussels.
224. IOS, *ISO 11464: Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*. 2006, International Organization for Standardization: Genève.
225. IOS, *ISO 10390: Soil quality - Determination of pH*. 2005, International Organization for Standardization: Genève.

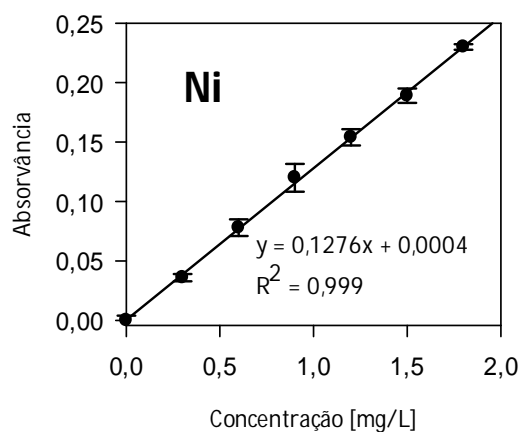
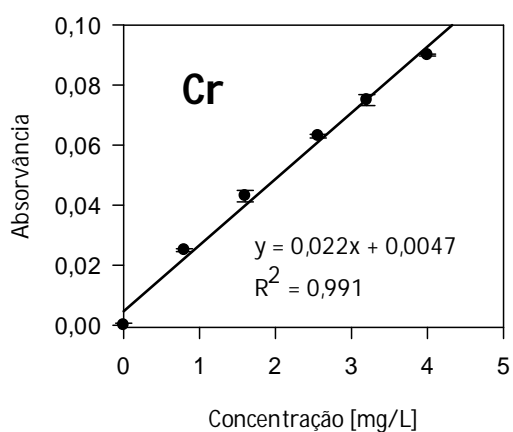
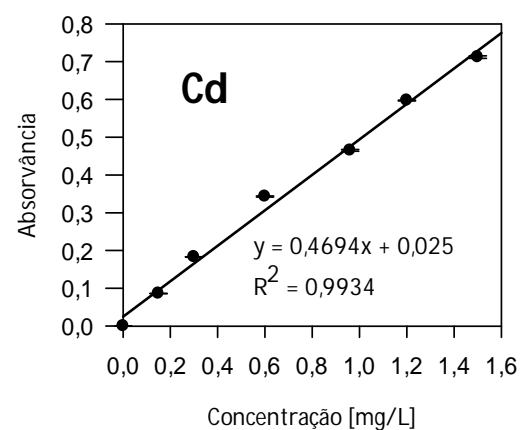
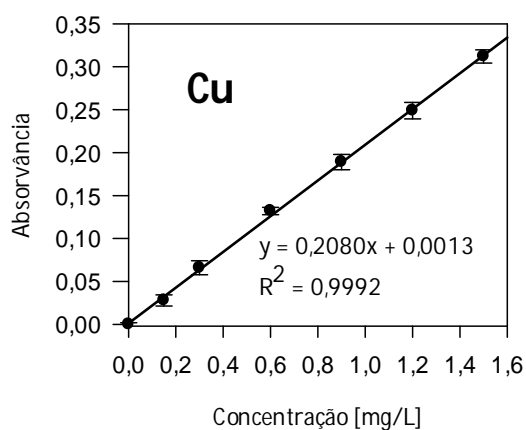
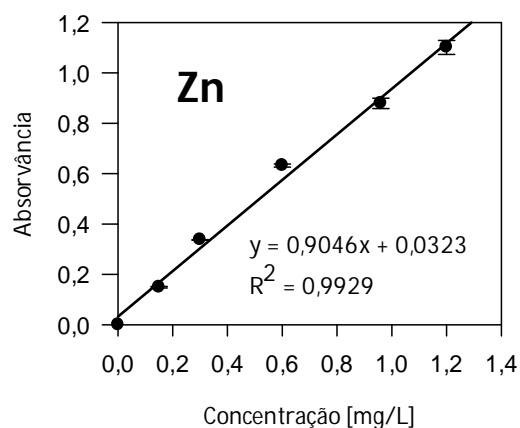
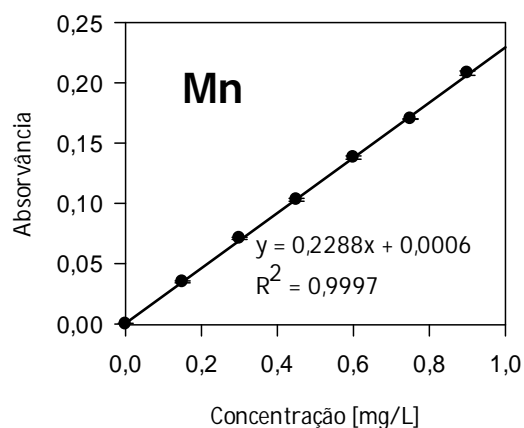
226. IOS, *ISO 11265: Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity*. 1994, International Organization for Standardization: Genève.
227. IOS, *ISO 23470: Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexammincobalt trichloride solution*. 2007, International Organization for Standardization: Genève.
228. Marôco, J., *Análise Estatística com o SPSS Statistics*. 5ª Edição ed. 2011, Pero Pinheiro: ReportNumber.
229. Tarelho, L., et al. *Characteristics of biomass used as fuel and ashes produced in two thermal power plants with BFBC*. in *World Bioenergy 2014 - Conference & Exhibition on Biomass for Energy*. 2014. Jonkoping, Sweden.
230. Silva, D., L. Tarelho, and J.F. Silva. *The chemical composition of bottom and fly ashes from a Portuguese power plant over a year*. in *1st International Congress on Bioenergy*. 2013. Portalegre, Portugal.

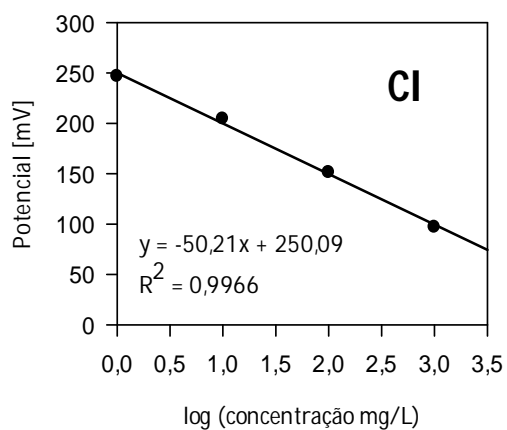
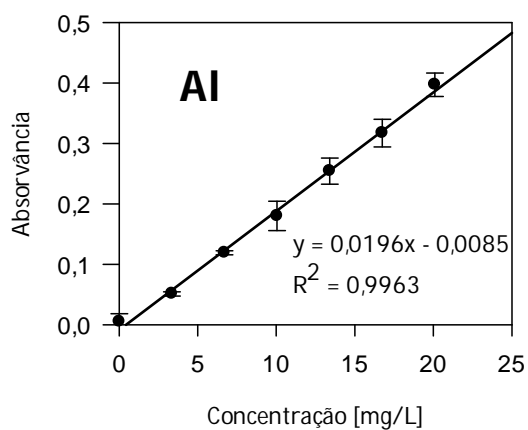
Anexos

A. Calibração e controlo da qualidade analítica

A.1 Determinação dos elementos solúveis dos lixiviados das cinzas

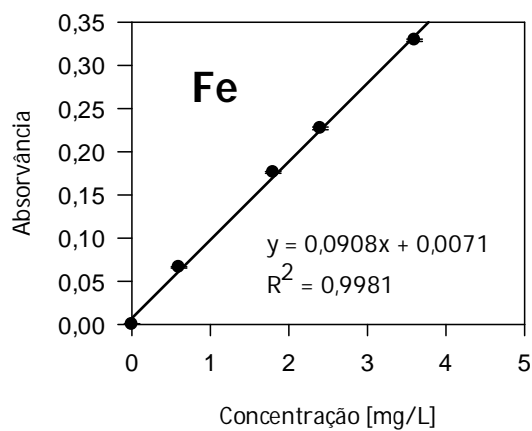
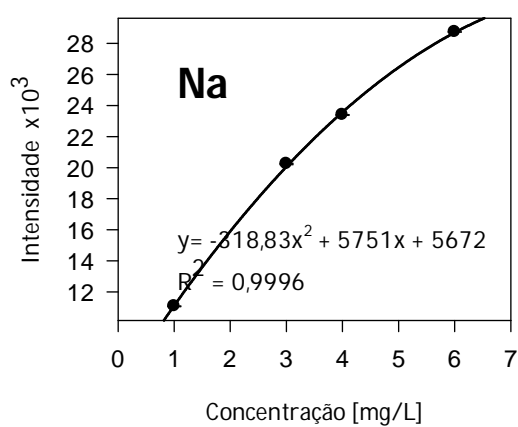
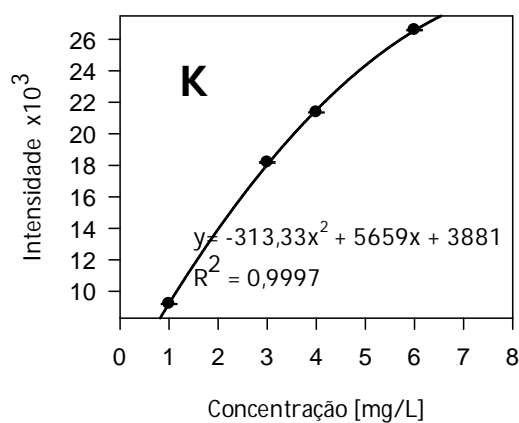
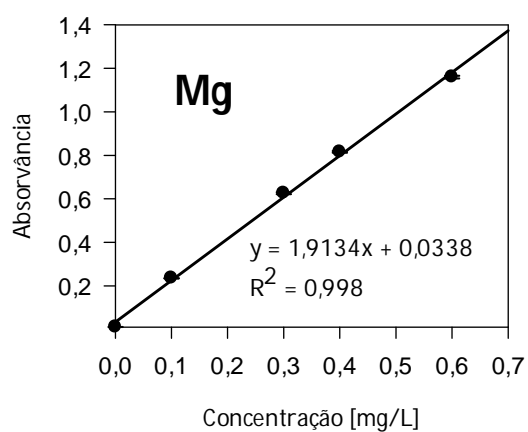
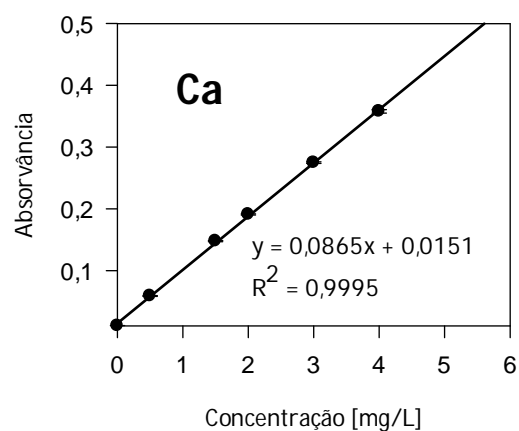
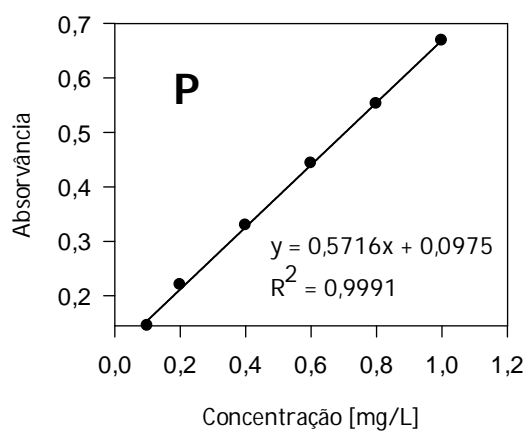


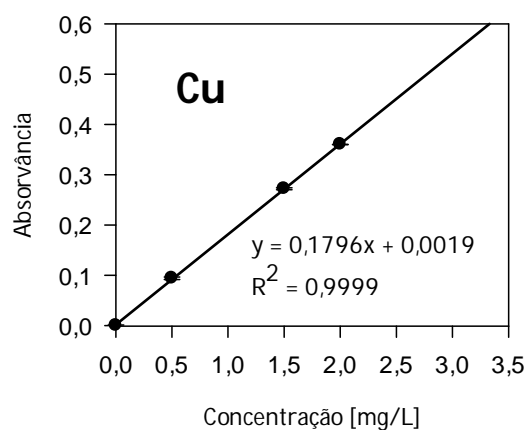
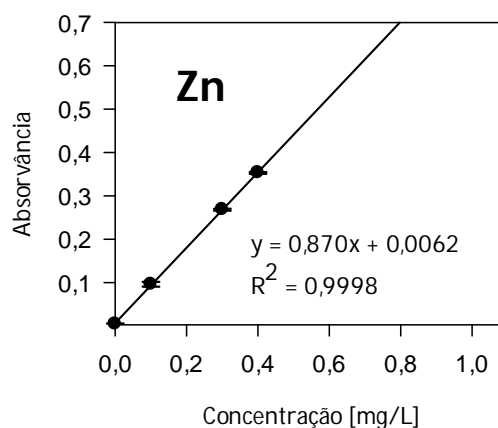
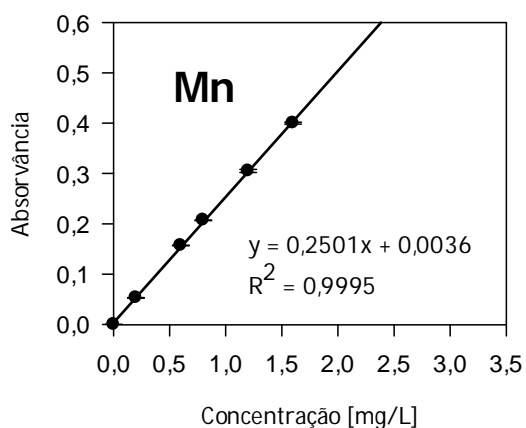




Elemento	Concentração média no branco [mg/L]	Desvio-padrão [mg/L]
Ca	0,02	0,04
Mg	0,00	0,00
K	0,22	0,00
Na	0,17	0,10
Fe	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00
Al	0,00	0,00
Cl	0,21	0,29
P	0,00	0,00

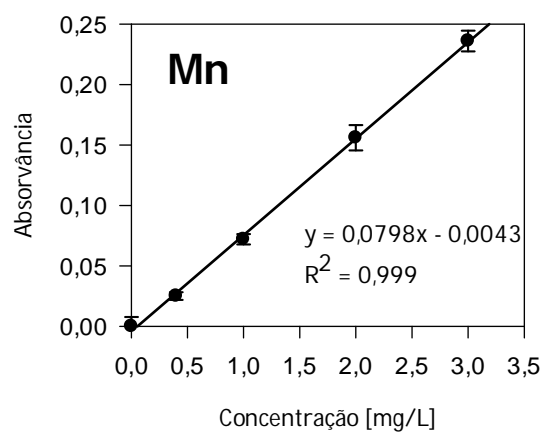
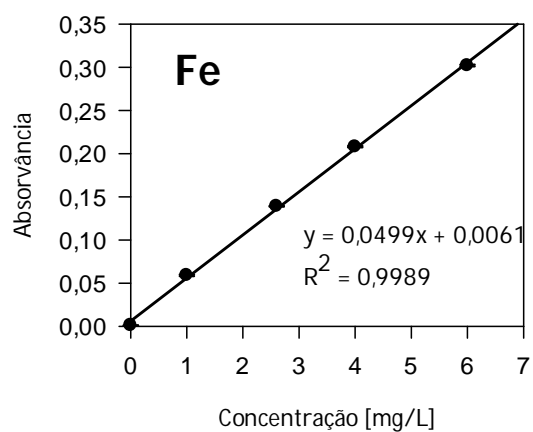
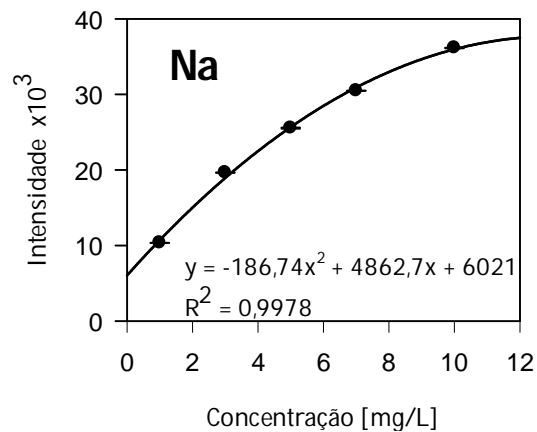
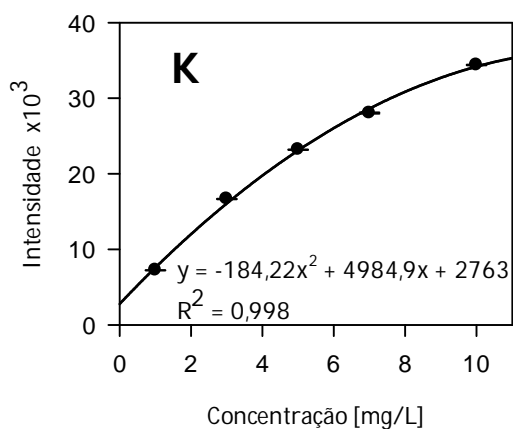
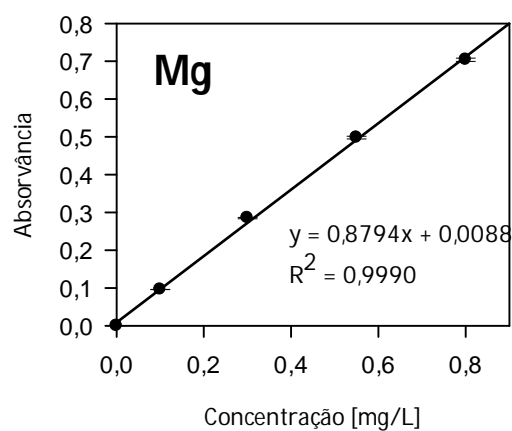
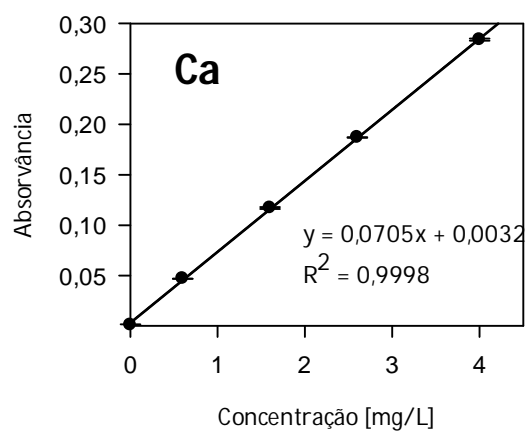
A.2 Determinação dos nutrientes foliares

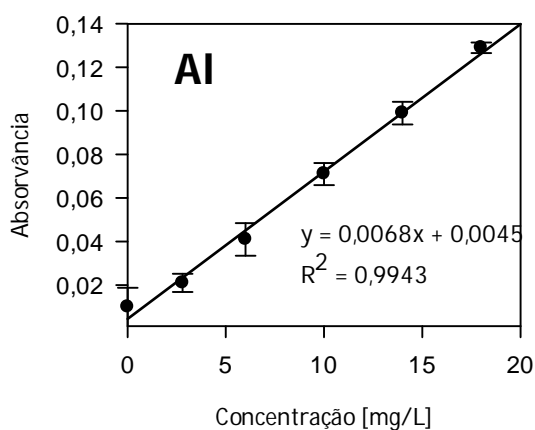
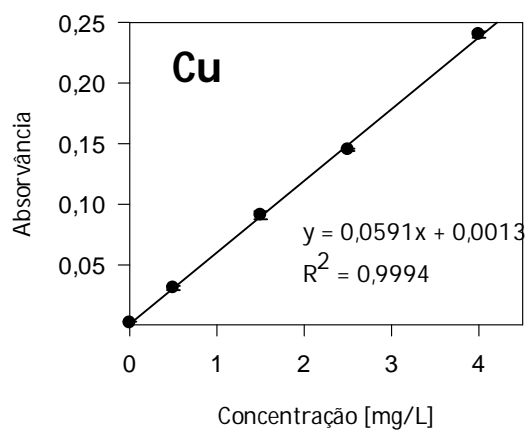
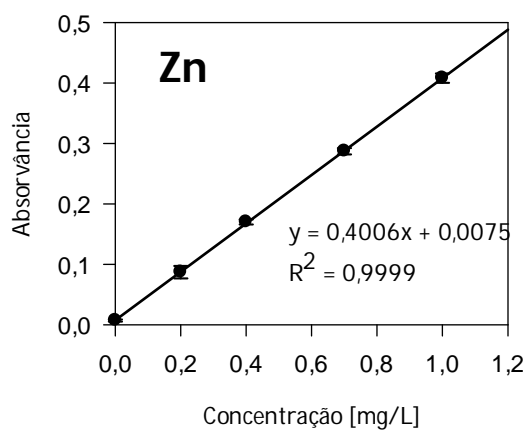




Elemento	Concentração média no branco [mg/L]	Desvio-padrão [mg/L]
P	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00
Mg	0,00	0,01
K	0,00	0,00
Na	0,00	0,06
Fe	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00

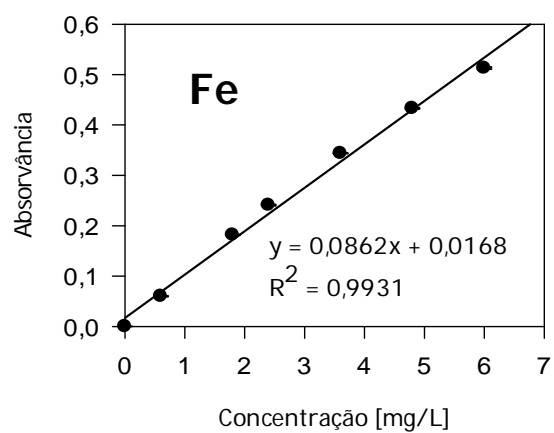
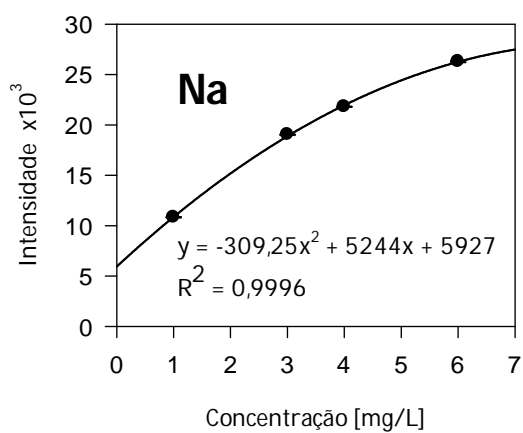
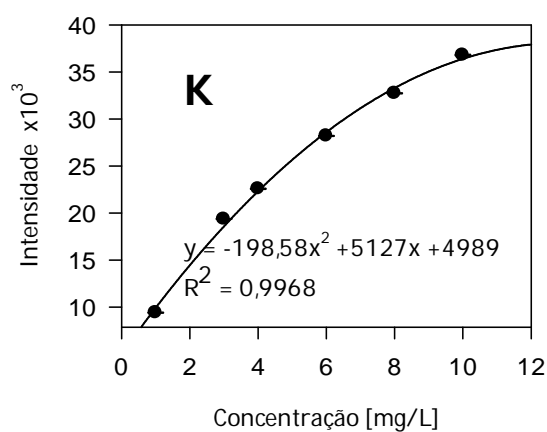
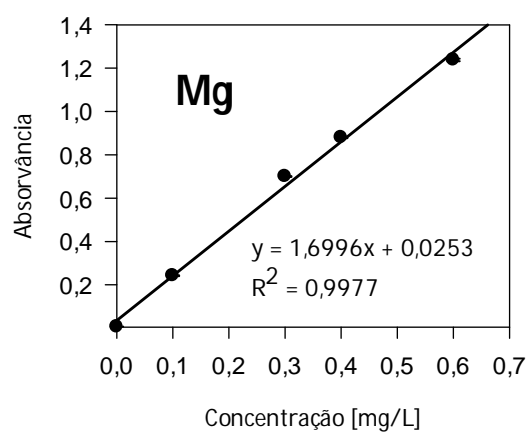
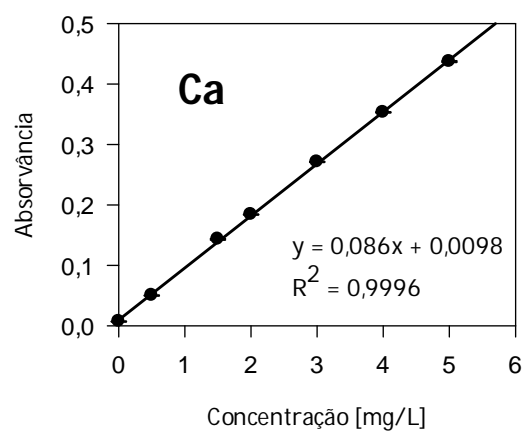
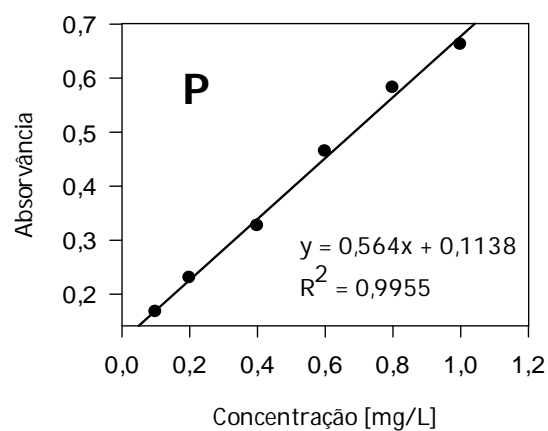
A.3 Determinação dos elementos trocáveis do solo incubado

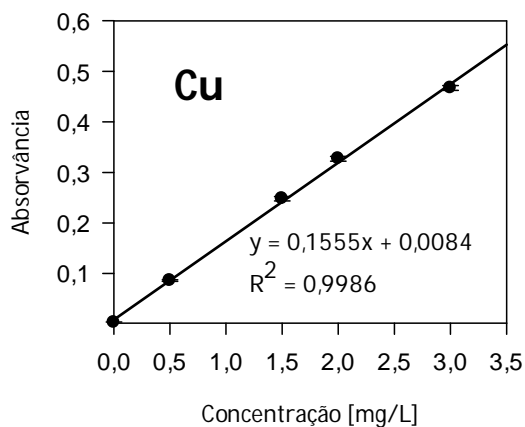
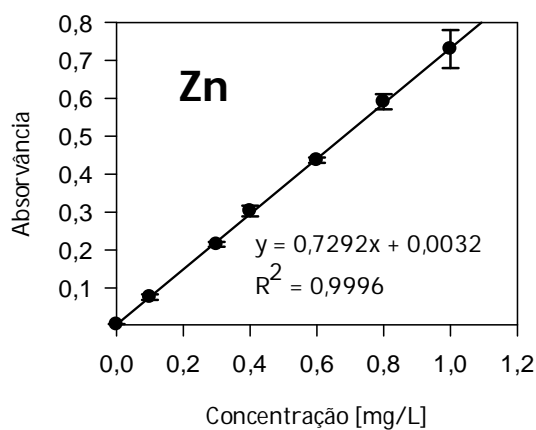
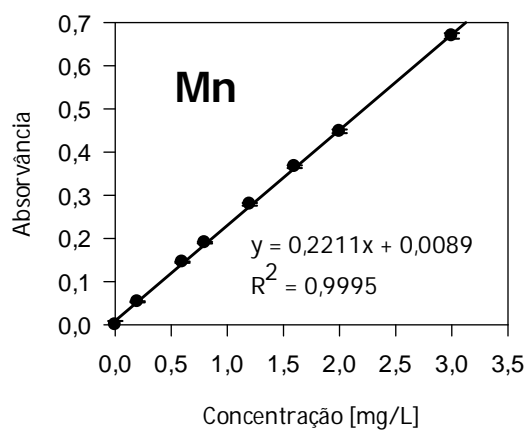




Elemento	Concentração média no branco [mg/L]	Desvio-padrão [mg/L]
Ca	1,63	0,50
Mg	0,00	0,00
K	0,35	0,01
Na	0,46	0,01
Fe	0,00	0,01
Mn	0,00	0,00
Zn	0,02	0,01
Cu	0,00	0,00
Al	0,14	0,70

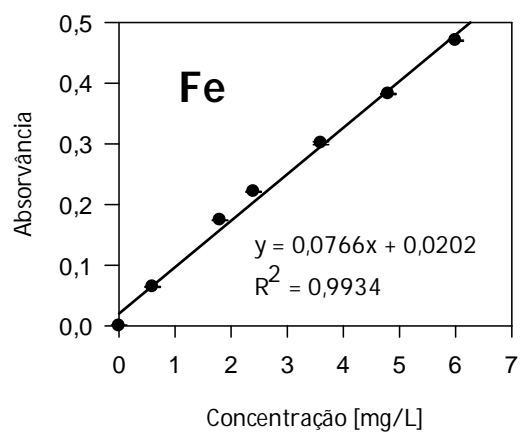
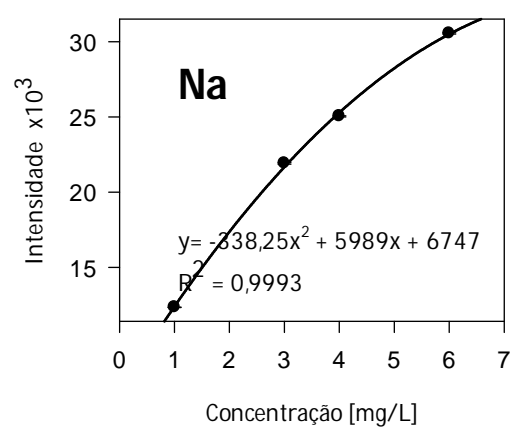
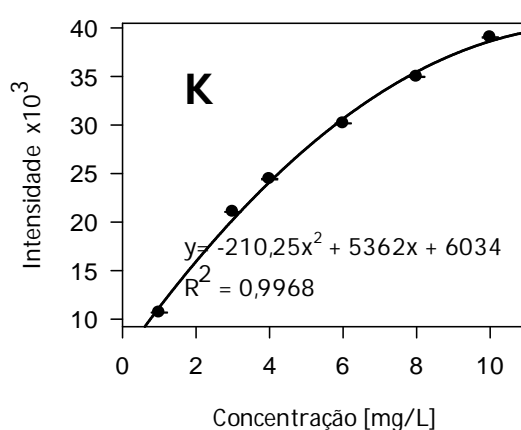
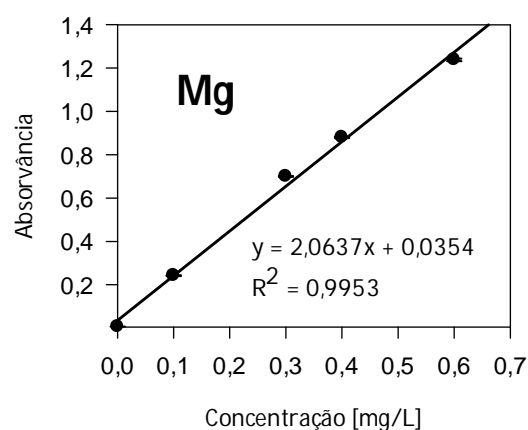
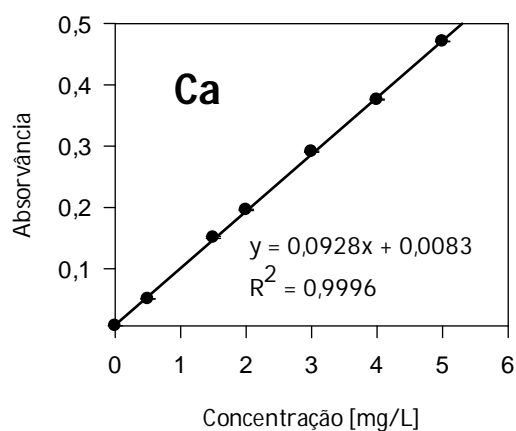
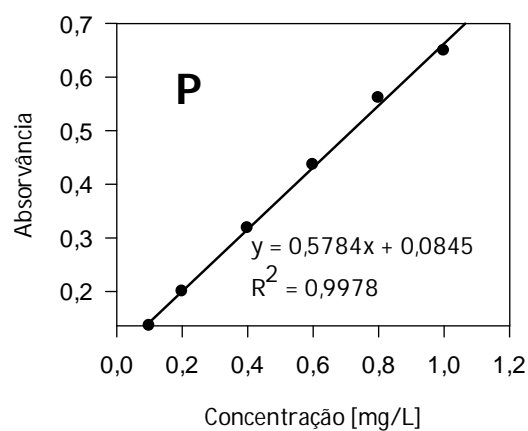
A.4 Determinação dos elementos biodisponíveis do solo incubado

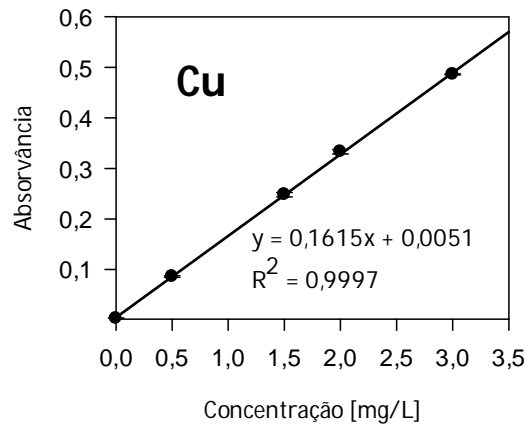
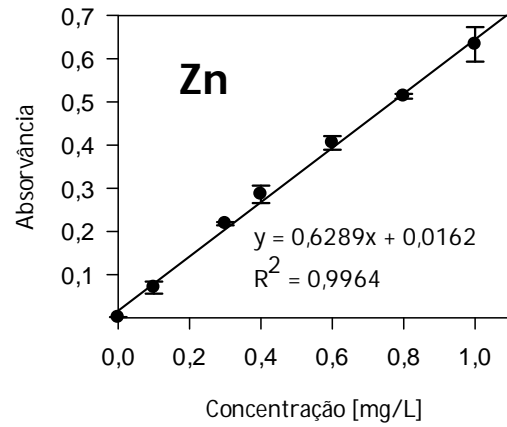
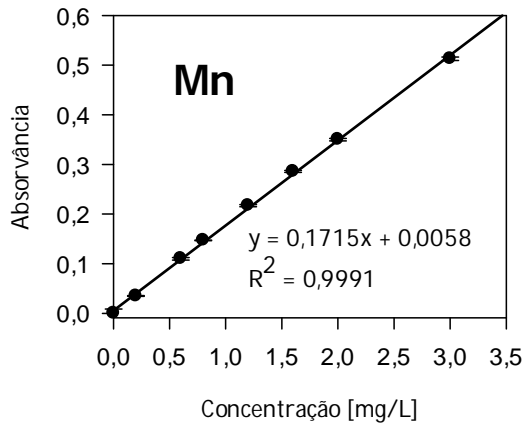




Elemento	Concentração média no branco [mg/L]	Desvio-padrão [mg/L]
P	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00
K	0,41	0,00
Na	0,71	0,01
Fe	0,00	0,00
Mn	0,00	0,01
Zn	0,09	0,02
Cu	0,00	0,00

A.5 Determinação dos elementos biodisponíveis do solo de campo





Elemento	Concentração média no branco [mg/L]	Desvio-padrão [mg/L]
P	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00
K	0,35	0,00
Na	0,50	0,01
Fe	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00
Zn	0,06	0,02
Cu	0,00	0,00

B. Resultados estatísticos do Capítulo 5

B.1 Análise próxima e massa volúmica das biomassas

5.1 – Comportamento dos teores de humidade, na base tal e qual, e de cinza, na base seca, das biomassas das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano.

ANOVA
Humidade_I

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1085,125	11	98,648	66,675	,000
Within Groups	35,509	24	1,480		
Total	1120,633	35			

Humidade_I
Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
6	3	29,2033				
9	3	29,9800				
7	3	31,3400				
10	3		38,6167			
5	3		39,4233	39,4233		
2	3		39,8300	39,8300		
8	3		40,9800	40,9800	40,9800	
4	3		42,1100	42,1100	42,1100	42,1100
11	3			42,5933	42,5933	42,5933
12	3				43,4900	43,4900
1	3					45,1500
3	3					45,3400
Sig.		,595	,060	,117	,370	,104

ANOVA

Humidade_III

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1122,613	11	102,056	160,163	,000
Within Groups	15,293	24	,637		
Total	1137,906	35			

Humidade_III

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
3	3	39,3067						
11	3		44,0833					
12	3		45,5500	45,5500				
1	3		46,3000	46,3000				
9	3			47,1733	47,1733			
2	3			47,7033	47,7033			
5	3				49,3533			
6	3					52,9333		
4	3					54,4800	54,4800	
7	3						56,0333	56,0333
8	3							57,1133
10	3							57,8967
Sig.		1,000	,077	,094	,086	,458	,452	,218

ANOVA

Humidade_V

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1338,213	5	267,643	98,215	,000
Within Groups	32,701	12	2,725		
Total	1370,914	17			

Humidade_V

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
10	3	28,9133			
6	3	32,0667			
2	3		38,1667		
8	3			44,7300	
4	3			48,2567	
12	3				53,0700
Sig.		,251	1,000	,166	1,000

ANOVA

Cinza_I

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	142,665	11	12,970	177,582	,000
Within Groups	1,753	24	,073		
Total	144,418	35			

Cinza_I

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1	3	1,3390				
3	3	1,5470				
7	3		3,0940			
2	3		3,3340			
4	3		3,5703			
6	3			5,0460		
5	3			5,7820	5,7820	
8	3				6,0860	
12	3				6,1620	
10	3				6,1967	
11	3					7,2317
9	3					7,2697
Sig.		,998	,590	,088	,760	1,000

ANOVA

Cinza_III

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	156,953	11	14,268	209,150	,000
Within Groups	1,569	23	,068		
Total	158,522	34			

Cinza_III

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
3	3	3,0733						
5	3	3,0903						
2	3	3,7857	3,7857					
11	3		4,4530	4,4530				
1	2		4,5295	4,5295				
7	3			4,6573				
6	3				5,7073			
8	3				5,8133			
9	3				6,4073	6,4073		
10	3					6,8990		
12	3						7,8117	
4	3							10,7077
Sig.		,102	,076	,998	,114	,528	1,000	1,000

Cinza_III
Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
3	3	3,0733						
5	3	3,0903						
2	3	3,7857	3,7857					
11	3		4,4530	4,4530				
1	2		4,5295	4,5295				
7	3			4,6573				
6	3				5,7073			
8	3				5,8133			
9	3				6,4073	6,4073		
10	3					6,8990		
12	3						7,8117	
4	3							10,7077
Sig.		,102	,076	,998	,114	,528	1,000	1,000

ANOVA
Cinza_V

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	54,308	5	10,862	271,718	,000
Within Groups	,480	12	,040		
Total	54,788	17			

Cinza_V
Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
12	3	3,0033				
6	3	3,0310				
10	3		5,2818			
8	3			5,8550		
4	3				6,5657	
2	3					7,7063
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

5.2 – Comportamento da massa volúmica a granel da biomassa, nas bases tal e qual e seca, das centrais termoeléctricas I e III ao longo de um ano.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MV_btq_I	Between Groups	7292,743	11	662,977	17,561	,000
	Within Groups	906,087	24	37,754		
	Total	8198,830	35			
MV_btq_III	Between Groups	7290,803	11	662,800	32,867	,000
	Within Groups	443,652	22	20,166		
	Total	7734,454	33			
MV_bs_I	Between Groups	2120,635	11	192,785	19,455	,000
	Within Groups	227,917	23	9,909		
	Total	2348,553	34			
MV_bs_III	Between Groups	3612,831	11	328,439	47,516	,000
	Within Groups	152,067	22	6,912		
	Total	3764,898	33			

Massa Volúmica_btq_I

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
6	3	86,1333			
4	3	96,1000	96,1000		
2	3	101,0000	101,0000	101,0000	
8	3	103,1000	103,1000	103,1000	
5	3	103,7667	103,7667	103,7667	
9	3		106,9333	106,9333	
7	3			115,8000	115,8000
1	3			118,3000	118,3000
3	3				125,7333
10	3				127,2333
11	3				131,2333
12	3				131,2667
Sig.		,061	,590	,070	,145

Massa Volúmica_btq_III

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
5	3	62,6333					
6	3	69,5333					
8	3	74,6667	74,6667				
9	3		86,0333	86,0333			
7	3		87,0333	87,0333			
4	3			89,1000	89,1000		
12	3			93,2333	93,2333		
3	3			97,1667	97,1667		
11	3			98,4000	98,4000	98,4000	
10	3				101,2000	101,2000	
2	2					111,8000	111,8000
1	2						115,5500
Sig.		,131	,111	,111	,127	,065	,997

Massa Volúmica_bs_I

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
4	3	55,5907			
2	3	60,7750	60,7750		
8	3	60,8410	60,8410		
6	3	60,9790	60,9790		
5	3	62,8680	62,8680		
3	3		68,7237	68,7237	
1	2		69,1665	69,1665	
12	3			74,1690	74,1690
9	3			74,8917	74,8917
11	3			75,3463	75,3463
10	3			78,1033	78,1033
7	3				79,5140
Sig.		,254	,118	,055	,666

Massa Volúmica_bs_III

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
5	3	31,7163					
8	3	32,0213					
6	3	32,7373	32,7373				
7	3	38,2523	38,2523	38,2523			
4	3		40,5580	40,5580			
10	3			42,6313			
9	3			45,4603	45,4603		
12	3				50,7630	50,7630	
11	3					55,0213	55,0213
2	2					57,8970	57,8970
3	3						58,9873
1	2						62,2345
Sig.		,198	,066	,114	,460	,122	,114

5.3 – Teores médios anuais de humidade e matéria inorgânica, da biomassa tal e qual e seca respectivamente, e da massa volúmica a granel, nas bases de biomassa tal e qual e seca, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Humidade	Between Groups	4678,779	4	1169,695	25,374	,000
	Within Groups	5024,614	109	46,097		
	Total	9703,393	113			
Matéria inorgânica	Between Groups	1168,490	4	292,122	21,679	,000
	Within Groups	1334,006	99	13,475		
	Total	2502,496	103			
MVol_btq	Between Groups	32129,210	4	8032,303	19,228	,000
	Within Groups	44697,427	107	417,733		
	Total	76826,637	111			
MVol_bs	Between Groups	20058,109	4	5014,527	37,472	,000
	Within Groups	13783,565	103	133,821		
	Total	33841,674	107			

Humidade

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2	12	33,9352	
5	18	34,5632	
1	36	39,0047	
4	12		47,5915
3	36		49,8272
Sig.		,173	,860

Matéria inorgânica

Tukey HSD

central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3	35	7,6043			
4	11	9,3418	9,3418		
5	15		11,4060	11,4060	
1	33			13,9752	
2	10				17,7190
Sig.		,673	,513	,290	1,000

Massa Volúmica_btq

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5	18	79,6761		
3	34	89,1676		
4	12		109,4983	
1	36		112,2167	
2	12			135,0783
Sig.		,636	,995	1,000

Massa Volúmica_bs

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
3	34	44,8444		
5	17	45,7826		
4	11	54,2510		
1	35		68,3925	
2	11			84,4869
Sig.		,137	1,000	1,000

5.4 – Teores médios anuais de cinza, matéria volátil e carbono fixo da biomassa seca das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Cinza	Between Groups	146,061	4	36,515	7,524	,000
	Within Groups	524,136	108	4,853		
	Total	670,196	112			
Matéria Volátil	Between Groups	177,139	4	44,285	10,446	,000
	Within Groups	462,077	109	4,239		
	Total	639,216	113			
C fixo	Between Groups	4,569	4	1,142	,480	,750
	Within Groups	256,924	108	2,379		
	Total	261,492	112			

Cinza Tukey HSD				Matéria Volátil Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
1	36	4,7215		4	12	73,6791	
5	18	5,2405		2	12	74,3649	
3	35	5,6079		3	36		76,4142
2	12		7,6818	5	18		76,4636
4	12		7,9455	1	36		77,4678
Sig.		,748	,996	Sig.		,855	,542

B.2 Análise elementar das biomassas

5.6 – Teores médios anuais de carbono, oxigénio, hidrogénio, azoto e enxofre da biomassa seca das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C	Between Groups	42,876	4	10,719	3,606	,026
	Within Groups	50,535	17	2,973		
	Total	93,411	21			
H	Between Groups	,607	4	,152	4,841	,009
	Within Groups	,533	17	,031		
	Total	1,140	21			
N	Between Groups	,129	4	,032	2,060	,131
	Within Groups	,266	17	,016		
	Total	,395	21			
O	Between Groups	85,065	4	21,266	9,521	,000
	Within Groups	37,972	17	2,234		
	Total	123,037	21			

C			
Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	4	48,5250	
3	5	48,5600	
1	5	50,0880	50,0880
2	4	51,1500	51,1500
5	4		52,1500
Sig.		,211	,425

H			
Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	4	5,1275	
2	4	5,3775	5,3775
3	5		5,5000
5	4		5,5500
1	5		5,6040
Sig.		,272	,361

O

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2	4	35,3525	
5	4	35,6750	
4	4	37,9550	37,9550
1	5		39,5600
3	5		40,1600
Sig.		,122	,235

B.3 Características dos inertes e finos das biomassas

5.9 – Comportamento do teor de inertes das biomassas, nas bases tal e qual e seca, das centrais termoelétricas I, III e V ao longo de um ano.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Inertes_I_btq	Between Groups	99,314	11	9,029	27,673	,000
	Within Groups	6,852	21	,326		
	Total	106,166	32			
Inertes_I_bs	Between Groups	145,356	11	13,214	19,827	,000
	Within Groups	13,996	21	,666		
	Total	159,352	32			
Inertes_III_btq	Between Groups	23,017	11	2,092	3,848	,004
	Within Groups	10,876	20	,544		
	Total	33,893	31			
Inertes_III_bs	Between Groups	91,944	11	8,359	3,484	,007
	Within Groups	47,987	20	2,399		
	Total	139,931	31			

Inertes_I_btq

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
8	3	3,4967					
12	3	3,5333					
11	3	4,3200	4,3200				
3	3	4,3633	4,3633				
1	3	4,8000	4,8000	4,8000			
4	2		5,3450	5,3450			
2	3		5,6000	5,6000	5,6000		
10	3			6,3433	6,3433	6,3433	
7	2				7,2100	7,2100	7,2100
5	2				7,3950	7,3950	7,3950
9	3					7,8733	7,8733
6	3						8,9233
Sig.		,321	,344	,142	,053	,150	,074

Inertes_I_bs

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
8	3	5,9233				
12	3	6,2500				
11	3	7,5367	7,5367			
3	3	7,9833	7,9833	7,9833		
1	3	8,5000	8,5000	8,5000		
4	2		9,2050	9,2050	9,2050	
2	3		9,6000	9,6000	9,6000	
10	3			10,3333	10,3333	10,3333
7	2			10,4350	10,4350	10,4350
9	3				11,2633	11,2633
5	2					12,2050
6	3					12,5967
Sig.		,051	,203	,073	,206	,122

Inertes_III_btq

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
8	3	,1133		
7	3	,2300	,2300	
5	3	,2667	,2667	
9	3	,6033	,6033	,6033
3	3	,8033	,8033	,8033
10	3	,8067	,8067	,8067
11	2	,8400	,8400	,8400
12	3	1,5900	1,5900	1,5900
1	2	1,7750	1,7750	1,7750
4	2	1,9000	1,9000	1,9000
6	2		2,5100	2,5100
2	3			2,6767
Sig.		,273	,070	,128

Inertes_III_bs

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
8	3	,2633	
7	3	,5167	,5167
5	3	,5200	,5200
9	3	1,1400	1,1400
3	3	1,3300	1,3300
11	2	1,5100	1,5100
10	3	1,9100	1,9100
12	3	2,9200	2,9200
1	2	3,3000	3,3000
4	2	4,1900	4,1900
2	3	5,1133	5,1133
6	2		5,3250
Sig.		,064	,068

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Inertes_V_btq	Between Groups	26,554	5	5,311	11,101	,001
	Within Groups	4,306	9	,478		
	Total	30,860	14			
Inertes_V_bs	Between Groups	28,663	5	5,733	6,856	,007
	Within Groups	7,525	9	,836		
	Total	36,188	14			

Inertes_V_btq Tukey HSD				Inertes_V_bs Tukey HSD			
Meses	N	Subset for alpha = 0.05		Meses	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
12	3	2,3100		12	3	4,9200	
4	3	2,9433		2	3	5,5000	
8	2	3,2900		4	3	5,6933	
2	3	3,4133		6	2	5,8650	
6	2	4,0350		8	2	5,9600	
10	2		6,7300	10	2		9,4750
Sig.		,160	1,000	Sig.		,805	1,000

5.10 – Teores médios anuais de inertes, nas bases tal e qual, seca ao ar e seca, de cinza e de matéria inorgânica total da biomassa seca das centrais termoelectricas I, II, III, IV e V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Inertes_btq	Between Groups	198,570	4	49,642	18,493	,000
	Within Groups	88,585	33	2,684		
	Total	287,155	37			
Inertes_bsar	Between Groups	404,568	4	101,142	21,390	,000
	Within Groups	156,042	33	4,729		
	Total	560,610	37			
Inertes_bs	Between Groups	483,926	4	120,982	20,496	,000
	Within Groups	194,792	33	5,903		
	Total	678,718	37			

Inertes_btq**Tukey HSD**

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
4	4	,6500			
3	12	1,1750	1,1750		
5	6		3,7667	3,7667	
1	12			5,7583	5,7583
2	4				6,6500
Sig.		,981	,069	,242	,878

Inertes_bsar**Tukey HSD**

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
4	4	1,2000			
3	12	2,0833	2,0833		
5	6		5,6167	5,6167	
1	12			8,4083	8,4083
2	4				10,2250
Sig.		,954	,059	,196	,603

Inertes_bs**Tukey HSD**

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
4	4	1,3500			
3	12	2,3250	2,3250		
5	6		6,2500	6,2500	
1	12			9,3167	9,3167
2	4				11,0750
Sig.		,956	,061	,210	,721

5.11 – Teores médios anuais de inertes e finos, na base seca, da humidade dos finos e da biomassa na base tal e qual das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Finos_bs	Between Groups	226,095	4	56,524	4,839	,004
	Within Groups	362,115	31	11,681		
	Total	588,210	35			
Humidade_finos	Between Groups	140,149	4	35,037	21,612	,000
	Within Groups	50,256	31	1,621		
	Total	190,406	35			

Finos_bs
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
3	12	5,6833	
4	4	6,2500	
5	6	8,7000	8,7000
1	10	10,1700	10,1700
2	4		13,0750
Sig.		,188	,208

Humidade_finos
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
1	10	7,5600	
5	6	7,8167	
2	4	8,1750	
3	12		11,0333
4	4		13,0500
Sig.		,920	,074

B.4 Poder calorífico inferior e superior das biomassas

5.14 – Comportamento do poder calorífico inferior, a pressão constante e nas bases seca e tal e qual, das biomassas das centrais termoelétricas I, III e V ao longo de um ano.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
PCI_I_bs	Between Groups	13,129	11	1,194	16,544	,000
	Within Groups	1,010	14	,072		
	Total	14,139	25			
PCI_I_btq	Between Groups	34,959	11	3,178	146,933	,000
	Within Groups	,303	14	,022		
	Total	35,262	25			
PCI_III_bs	Between Groups	27,111	11	2,465	41,852	,000
	Within Groups	,883	15	,059		
	Total	27,994	26			
PCI_III_btq	Between Groups	39,718	11	3,611	236,922	,000
	Within Groups	,229	15	,015		
	Total	39,946	26			

PCI_I_bs
Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3	2	15,5000			
8	2		16,7000		
2	2		17,0500	17,0500	
6	2		17,0500	17,0500	
4	2		17,4000	17,4000	
5	2		17,5000	17,5000	
10	3		17,5000	17,5000	
9	2		17,5500	17,5500	
7	2		17,6500	17,6500	
11	2		17,6500	17,6500	
1	3			17,8000	17,8000
12	2				18,7500
Sig.		1,000	,073	,247	,073

PCI_I_btq
Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
3	2	7,3600					
1	3		8,6500				
8	2		8,8500	8,8500			
4	2		9,0600	9,0600	9,0600		
11	2		9,0900	9,0900	9,0900		
2	2			9,3100	9,3100	9,3100	
12	2				9,5350	9,5350	
5	2					9,6550	
10	3					9,8033	
7	2						11,3200
6	2						11,3550
9	2						11,5500
Sig.		1,000	,182	,146	,123	,100	,880

PCI_III_bs
Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
2	2	14,7500				
4	2	14,7500				
1	3	15,5333	15,5333			
10	3		15,7333			
3	2		16,0500			
7	2		16,1000			
6	2		16,3500	16,3500		
9	2		16,3500	16,3500		
11	2			17,0500	17,0500	
8	2			17,2000	17,2000	
12	3				17,3000	
5	2					18,4000
Sig.		,109	,085	,067	,991	1,000

PCI_III_btq

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
10	3	5,2267							
4	2	5,3800	5,3800						
7	2		5,7150	5,7150					
8	2			5,9700	5,9700				
6	2				6,4050	6,4050			
2	2					6,5450			
1	3						7,2067		
9	2						7,4800		
5	2							8,1100	
12	3							8,2967	
11	2							8,4450	8,4450
3	2								8,7700
Sig.		,967	,256	,597	,064	,982	,507	,256	,290

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
PCI_V_bs	Between Groups	2,504	5	,501	7,706	,002
	Within Groups	,780	12	,065		
	Total	3,284	17			
PCI_V_btq	Between Groups	45,521	5	9,104	361,437	,000
	Within Groups	,302	12	,025		
	Total	45,823	17			

PCI_V_bs

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
6	3	17,2333	
2	3	17,3667	
10	3	17,5333	
4	3	17,5667	
8	3	17,8667	17,8667
12	3		18,3667
Sig.		,084	,229

PCI_V_btq

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
12	3	7,3100					
4	3		7,9000				
8	3			8,7900			
2	3				9,8000		
6	3					10,9367	
10	3						11,7800
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

5.15 – Comportamento do poder calorífico inferior, a pressão constante e nas bases seca sem cinzas e seca sem cinzas e sem inertes, das biomassas das centrais termoeléctricas I, III e V ao longo de um ano.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
PCI_I_bssc	Between Groups	23,013	11	2,092	28,275	,000
	Within Groups	1,036	14	,074		
	Total	24,049	25			
PCI_I_bssci	Between Groups	35,542	11	3,231	36,484	,000
	Within Groups	1,240	14	,089		
	Total	36,782	25			
PCI_III_bssc	Between Groups	28,495	11	2,590	35,468	,000
	Within Groups	1,096	15	,073		
	Total	29,591	26			
PCI_III_bssci	Between Groups	24,396	11	2,218	28,879	,000
	Within Groups	1,152	15	,077		
	Total	25,548	26			

PCI_I_bssc

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3	2	15,7350				
2	2		17,6800			
8	2		17,7750			
6	2		17,9550	17,9550		
1	3		18,0200	18,0200	18,0200	
4	2		18,0750	18,0750	18,0750	
7	2		18,1600	18,1600	18,1600	
5	2		18,6000	18,6000	18,6000	
10	3		18,6667	18,6667	18,6667	
9	2			18,9200	18,9200	
11	2				19,0300	19,0300
12	2					19,9800
Sig.		1,000	,062	,072	,054	,079

PCI_I_bssci

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
3	2	17,1200					
8	2		18,9700				
2	2		19,6300	19,6300			
1	3		19,7200	19,7200			
4	2		19,9850	19,9850	19,9850		
7	2			20,3550	20,3550	20,3550	
6	2			20,7000	20,7000	20,7000	20,7000
11	2			20,7150	20,7150	20,7150	20,7150
10	3				20,9767	20,9767	20,9767
5	2					21,3700	21,3700
12	2					21,4100	21,4100
9	2						21,5350
Sig.		1,000	,091	,060	,104	,072	,242

PCI_III_bssc

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
2	2	15,3200						
1	3	16,2633	16,2633					
4	2		16,5000	16,5000				
3	2		16,5400	16,5400				
7	2		16,8950	16,8950	16,8950			
10	3		16,9433	16,9433	16,9433			
6	2			17,3500	17,3500	17,3500		
9	2			17,4600	17,4600	17,4600		
11	2				17,8300	17,8300	17,8300	
8	2					18,2350	18,2350	18,2350
12	3						18,7467	18,7467
5	2							18,9850
Sig.		,068	,343	,061	,072	,100	,081	,233

PCI_III_bssci

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
2	2	16,1750					
3	2	16,7700	16,7700				
1	3	16,8467	16,8467				
7	2	16,9900	16,9900				
10	3		17,2967	17,2967			
4	2		17,3150	17,3150			
9	2		17,6750	17,6750	17,6750		
11	2			18,1150	18,1150	18,1150	
8	2			18,2850	18,2850	18,2850	
6	2				18,3850	18,3850	18,3850
5	2					19,0850	19,0850
12	3						19,3567
Sig.		,178	,102	,059	,321	,067	,066

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
PCI_V_bssc	Between Groups	2,928	5	,586	7,915	,002
	Within Groups	,888	12	,074		
	Total	3,815	17			
PCI_V_bssc i	Between Groups	4,711	5	,942	10,952	,000
	Within Groups	1,032	12	,086		
	Total	5,743	17			

PCI_V_bssc

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
6	3	17,7900	
10	3		18,5400
4	3		18,7800
2	3		18,8033
12	3		18,9133
8	3		18,9900
Sig.		1,000	,383

PCI_V_bssci

Tukey HSD

Meses	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
6	3	18,9333	
12	3		19,9233
2	3		19,9967
4	3		20,0000
8	3		20,2733
10	3		20,6033
Sig.		1,000	,117

5.16 – Teores médios anuais do poder calorífico, superior a volume constante e inferior a pressão constante, para todas as bases de biomassa das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
PCI_btq	Between Groups	188,873	4	47,218	23,253	,000
	Within Groups	182,756	90	2,031		
	Total	371,629	94			
PCI_bs	Between Groups	43,050	4	10,763	16,410	,000
	Within Groups	59,027	90	,656		
	Total	102,077	94			
PCI_bssc	Between Groups	42,030	4	10,508	14,781	,000
	Within Groups	63,980	90	,711		
	Total	106,010	94			
PCI_bssci	Between Groups	205,178	4	51,294	47,824	,000
	Within Groups	96,530	90	1,073		
	Total	301,708	94			
PCS_bs	Between Groups	45,766	4	11,441	17,286	,000
	Within Groups	59,569	90	,662		
	Total	105,335	94			

PCI_btq				PCI_bs			
Tukey HSD				Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
4	12	6,4067		4	12	15,9000	
3	27	6,9567		3	27	16,2852	
5	18		9,4194	1	26		17,3654
1	26		9,5973	2	12		17,5583
2	12		9,9617	5	18		17,6556
Sig.		,796	,805	Sig.		,643	,837

PCI_bssc Tukey HSD				PCI_bssci Tukey HSD				
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2			1	2	3
3	27	17,2626		4	12	17,5317		
4	12	17,2708		3	27	17,7070		
1	26		18,2262	5	18		19,9550	
5	18		18,6361	1	26		20,2181	
2	12		19,0150	2	12			21,7067
Sig.		1,000	,060	Sig.		,988	,947	1,000

PCS_bs
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	12	16,9533	
3	27	17,4189	
1	26		18,5250
2	12		18,6733
5	18		18,8011
Sig.		,465	,862

C. Resultados estatísticos do Capítulo 6

C.1 Granulometria e massa volúmica das cinzas

6.6 – Massa volúmica a granel média anual das cinzas de fundo, com tamanho tal e qual, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

CF_tal e qual
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5	3	,7933		
1	3		1,4267	
2	3		1,5200	1,5200
3	3		1,5300	1,5300
4	3			1,6633
Sig.		1,000	,202	,051

6.7 – Massa volúmica a granel média anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF	Between Groups	7,982	4	1,995	383,963	,000
	Within Groups	,566	109	,005		
	Total	8,548	113			
CV	Between Groups	1,950	4	,487	83,228	,000
	Within Groups	,638	109	,006		
	Total	2,588	113			

CF

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
5	18	,7928			
2	12		1,2575		
1	36			1,3947	
3	36			1,4133	
4	12				1,7700
Sig.		1,000	1,000	,937	1,000

CV

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3	36	,4592			
5	18		,5606		
2	12			,6600	
4	12			,6933	
1	36				,7756
Sig.		1,000	1,000	,688	1,000

6.8 – Massa volúmica verdadeira média das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF	Between Groups	,044	4	,011	18,472	,000
	Within Groups	,006	10	,001		
	Total	,050	14			
CV	Between Groups	,358	4	,089	119,763	,000
	Within Groups	,007	10	,001		
	Total	,365	14			

CF

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
5	3	2,5500	
3	3		2,6733
2	3		2,6767
1	3		2,6800
4	3		2,7033
Sig.		1,000	,585

CV

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
5	3	2,3633			
1	3		2,4933		
2	3			2,6667	
3	3			2,7367	2,7367
4	3				2,7700
Sig.		1,000	1,000	,063	,588

C.2 Teor de inqueimados e LOI das cinzas

6.11 – Teor médio anual de inqueimados e de LOI das cinzas de fundo e volantes, com d < 2 mm, das centrais termoelectricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF_inq	Between Groups	92,616	4	23,154	1330,771	,000
	Within Groups	1,375	79	,017		
	Total	93,990	83			
CV_inq	Between Groups	730,163	4	182,541	87,651	,000
	Within Groups	195,764	94	2,083		
	Total	925,927	98			

CF_inqueimados**Tukey HSD**

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2	10	,0690	
1	29	,1448	
3	24	,1754	
4	5	,2200	
5	16		2,8225
Sig.		,058	1,000

CV_inqueimados**Tukey HSD**

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
4	10	1,1000		
2	8	1,4925	1,4925	
1	36	2,0508	2,0508	
3	30		2,6187	
5	15			9,5513
Sig.		,407	,239	1,000

ANOVA

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	43,004	4	10,751	24,763	,000
CF_LOI Within Groups	14,327	33	,434		
Total	57,332	37			
Between Groups	898,718	4	224,680	8,064	,000
CV_LOI Within Groups	919,395	33	27,860		
Total	1818,113	37			

CF_LOI
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
2	4	,4750		
1	12	,9117	,9117	
3	12	1,1367	1,1367	
4	4		1,7775	
5	6			3,8367
Sig.		,425	,178	1,000

CVolante
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
1	12	4,1817		
2	4	4,9125	4,9125	
5	6	11,5717	11,5717	11,5717
4	4		13,2300	13,2300
3	12			15,2675
Sig.		,134	,071	,744

C.3 Elementos totais das cinzas

6.13 – Composição elementar maioritária, média anual, das cinzas de fundo com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III e IV, e com $d < 4,75$ mm da central V.

		ANOVA				
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
	Between Groups	352,662	4	88,166	18,526	,000
Si	Within Groups	157,048	33	4,759		
	Total	509,710	37			
	Between Groups	124,629	4	31,157	39,143	,000
Al	Within Groups	26,267	33	,796		
	Total	150,896	37			
	Between Groups	64,441	4	16,110	6,020	,001
Ca	Within Groups	88,308	33	2,676		
	Total	152,750	37			
	Between Groups	10,522	4	2,631	8,947	,000
K	Within Groups	9,702	33	,294		
	Total	20,225	37			
	Between Groups	28,533	4	7,133	65,066	,000
Fe	Within Groups	3,618	33	,110		
	Total	32,151	37			
	Between Groups	1,948	4	,487	12,431	,000
Mg	Within Groups	1,293	33	,039		
	Total	3,242	37			
	Between Groups	,364	4	,091	4,998	,003
Na	Within Groups	,601	33	,018		
	Total	,965	37			
	Between Groups	,093	4	,023	3,574	,016
P	Within Groups	,214	33	,006		
	Total	,307	37			
	Between Groups	,324	4	,081	51,791	,000
Ti	Within Groups	,052	33	,002		
	Total	,376	37			
	Between Groups	,112	4	,028	5,049	,003
S	Within Groups	,177	32	,006		
	Total	,289	36			
	Between Groups	,376	4	,094	2,824	,042
Cl	Within Groups	,999	30	,033		
	Total	1,375	34			
	Between Groups	,041	3	,014	17,452	,000
Mn	Within Groups	,022	28	,001		
	Total	,063	31			

Si
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
5	6	29,7733	
4	4		36,3775
3	12		36,5358
1	12		38,3958
2	4		39,6100
Sig.		1,000	,100

Al
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	4	1,4450	
2	4	2,5450	
1	12	2,8025	
3	12	2,8358	
5	6		7,4483
Sig.		,075	1,000

Ca
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2	4	3,1000	
5	6	4,2667	
1	12	4,3033	
3	12	5,4992	5,4992
4	4		8,0850
Sig.		,106	,069

K
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	4	1,470	
1	12	1,753	
2	4	2,020	
3	12	2,023	
5	6		3,213
Sig.		,409	1,000

Fe
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	4	,5550	
2	4	,5975	
1	12	,9075	
3	12	1,0258	
5	6		3,2033
Sig.		,124	1,000

Mg
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2	4	,4775	
1	12	,4808	
3	12		,8183
5	6		1,0100
4	4		1,0400
Sig.		1,000	,317

Na Tukey HSD				P Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
4	4	,2475		1	12	,1850	
2	4	,3200		5	6	,2667	,2667
1	12	,4317	,4317	2	4	,2750	,2750
5	6	,4533	,4533	3	12	,2867	,2867
3	12		,5542	4	4		,3250
Sig.		,085	,525	Sig.		,210	,720

Ti Tukey HSD				S Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
4	4	,0575		1	12	,0200	
2	4	,0950		5	6	,0350	
1	12	,1008		2	4	,0625	,0625
3	12	,1108		3	11	,1209	,1209
5	6		,3483	4	4		,1775
Sig.		,159	1,000	Sig.		,159	,082

Cl Tukey HSD				Mn Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1				1	2
5	4	,0350		2	4	,0400	
1	11	,0455		1	12	,0567	
2	4	,0500		4	4	,0675	
4	4	,1725		3	12		,1283
3	12	,2683		Sig.		,345	1,000
Sig.		,245					

6.14 – Composição elementar maioritária, média anual, das cinzas volantes com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

		ANOVA				
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Si	Between Groups	1678,350	4	419,588	22,293	,000
	Within Groups	621,109	33	18,821		
	Total	2299,459	37			
Al	Between Groups	200,762	4	50,190	11,597	,000
	Within Groups	142,816	33	4,328		
	Total	343,578	37			
Ca	Between Groups	952,363	4	238,091	17,745	,000
	Within Groups	442,782	33	13,418		
	Total	1395,145	37			
K	Between Groups	443,788	4	110,947	7,075	,000
	Within Groups	517,508	33	15,682		
	Total	961,296	37			
Fe	Between Groups	25,975	4	6,494	9,601	,000
	Within Groups	22,320	33	,676		
	Total	48,295	37			
Mg	Between Groups	2,159	4	,540	2,088	,105
	Within Groups	8,528	33	,258		
	Total	10,687	37			
Na	Between Groups	115,685	4	28,921	3,672	,014
	Within Groups	259,917	33	7,876		
	Total	375,603	37			
P	Between Groups	6,294	4	1,573	9,341	,000
	Within Groups	5,559	33	,168		
	Total	11,852	37			
Ti	Between Groups	,441	4	,110	9,712	,000
	Within Groups	,363	32	,011		
	Total	,804	36			
S	Between Groups	8,886	4	2,221	7,692	,000
	Within Groups	9,530	33	,289		
	Total	18,416	37			
Cl	Between Groups	2096,516	4	524,129	15,815	,000
	Within Groups	1093,650	33	33,141		
	Total	3190,166	37			
Mn	Between Groups	,225	3	,075	9,117	,000
	Within Groups	,189	23	,008		
	Total	,414	26			

Si				Al			
Tukey HSD				Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
3	12	7,4617		4	4	2,4275	
4	4	9,5750		3	12	3,1217	
5	6		20,4433	2	4	5,4500	5,4500
2	4		20,6700	5	6		7,0050
1	12		22,0250	1	12		8,1067
Sig.		,915	,969	Sig.		,111	,201

Ca					Na		
Tukey HSD					Tukey HSD		
Central	N	Subset for alpha = 0.05			Central	N	Subset for
		1	2	3			alpha = 0.05
5	6	6,4550					1
1	12	9,2850	9,2850		2	4	,6300
3	12	11,1342	11,1342		5	6	,7517
2	4		13,8925		4	4	,8475
4	4			24,8825	1	12	,9042
Sig.		,200	,213	1,000	3	12	4,5675
					Sig.		,133

K				Mg		
Tukey HSD				Tukey HSD		
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for
		1	2			alpha = 0.05
2	4	3,550		3	12	1,5025
1	12	3,645		1	12	1,5367
4	4	4,760		5	6	1,6000
5	6	4,908	4,908	2	4	1,7200
3	12		11,368	4	4	2,3050
Sig.		,975	,057	Sig.		,070

Fe				P			
Tukey HSD				Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
4	4	1,7175		3	12	,4475	
3	12	1,8400		1	12	,5442	
2	4	1,8775		5	6	,5533	
1	12		3,3633	4	4	,6725	
5	6		3,6683	2	4		1,8350
Sig.		,997	,967	Sig.		,875	1,000

Ti				S			
Tukey HSD				Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
3	12	,1858		5	6	,8167	
2	4	,3100	,3100	3	12	,9408	
5	6	,3517	,3517	1	12	1,0342	
4	3	,3700	,3700	2	4	1,6550	1,6550
1	12		,4533	4	4		2,4300
Sig.		,054	,198	Sig.		,075	,116

CI

Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2	4	1,0825	
1	12	1,2000	
5	6	2,8150	
4	4	4,7925	
3	12		17,9108
Sig.		,797	1,000

Mn
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
2	2	,1900		
1	11	,2227	,2227	
3	12		,3867	,3867
4	2			,4550
Sig.		,965	,114	,760

6.15 – Composição elementar minoritária, média anual, das cinzas de fundo com $d < 2$ mm das centrais termoelétricas I, II, III e IV, e com $d < 4,75$ mm da central V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Zn	Between Groups	17629,032	4	4407,258	2,916	,038
	Within Groups	45334,744	30	1511,158		
	Total	62963,775	34			
Cr	Between Groups	12458,343	4	3114,586	30,398	,000
	Within Groups	3278,721	32	102,460		
	Total	15737,064	36			
Cu	Between Groups	2706,007	4	676,502	9,695	,000
	Within Groups	1953,818	28	69,779		
	Total	4659,825	32			
Pb	Between Groups	216,139	4	54,035	,901	,476
	Within Groups	1739,488	29	59,982		
	Total	1955,626	33			
Ni	Between Groups	1709,879	4	427,470	145,260	,000
	Within Groups	91,227	31	2,943		
	Total	1801,106	35			
Mo	Between Groups	1,975	4	,494	2,516	,063
	Within Groups	5,692	29	,196		
	Total	7,667	33			

Zn Tukey HSD			Cr Tukey HSD				
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1				1	2
5	6	39,3333		1	12	36,0167	
3	10	57,6600		3	11	40,6273	
1	11	90,3818		2	4	51,6250	
2	4	97,7000		4	4		71,4000
4	4	99,2500		5	6		84,9500
Sig.		,090		Sig.		,083	,169

Cu Tukey HSD				Ni Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
4	3	12,2000		2	4	5,2000	
3	10	15,0200		4	4	5,3250	
1	11	18,7091		1	12	5,5333	
2	3	23,1000		3	10	6,4400	
5	6		39,4667	5	6		24,2167
Sig.		,275	1,000	Sig.		,729	1,000

6.16 – Composição elementar minoritária, média anual, das cinzas volantes com d < 2 mm das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Zn	Between Groups	276884,910	4	69221,228	4,267	,007
	Within Groups	519061,880	32	16220,684		
	Total	795946,790	36			
Cr	Between Groups	129840,198	4	32460,050	5,339	,003
	Within Groups	170250,171	28	6080,363		
	Total	300090,370	32			
Cu	Between Groups	14714,721	4	3678,680	8,376	,000
	Within Groups	13614,556	31	439,179		
	Total	28329,276	35			
Pb	Between Groups	34865,735	4	8716,434	6,443	,001
	Within Groups	41939,945	31	1352,901		
	Total	76805,680	35			
Ni	Between Groups	1341,414	4	335,353	4,832	,004
	Within Groups	2221,094	32	69,409		
	Total	3562,508	36			
Mo	Between Groups	44,215	4	11,054	4,608	,005
	Within Groups	79,159	33	2,399		
	Total	123,374	37			
Cd	Between Groups	13,343	4	3,336	2,195	,106
	Within Groups	30,397	20	1,520		
	Total	43,740	24			

Zn Tukey HSD				Cr Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
3	12	116,6750		3	11	79,0273	
1	12	236,9167	236,9167	2	4	107,5250	
5	6	254,4333	254,4333	4	3	110,7333	
2	3	268,7000	268,7000	1	11	139,4364	
4	4		401,0750	5	4		285,8500
Sig.		,303	,233	Sig.		,742	1,000

Cu				Pb			
Tukey HSD				Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
3	12	59,5333		4	3	51,833	
4	3	64,2333		3	12	56,808	
1	12	67,7750		5	6	68,900	
5	6	68,5333		1	12	114,658	114,658
2	3		136,4333	2	3		142,500
Sig.		,960	1,000	Sig.		,077	,753

Ni				Mo			
Tukey HSD				Tukey HSD			
Central	N	Subset for alpha = 0.05		Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2			1	2
2	4	25,1250		5	6	2,2667	
4	4	29,0500		1	12	3,0583	
3	12	31,2667		4	4	3,2000	
1	11	32,2182	32,2182	3	12	3,5333	
5	6		45,8333	2	4		6,3500
Sig.		,590	,059	Sig.		,622	1,000

C.4 Elementos solúveis das cinzas

6.21 – Composição solúvel das cinzas de fundo endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm, das centrais termoeléctricas de LFB I, II, III e IV e com $d < 4,75$ mm para a central de grelha V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF_CI	Between Groups	1329838,331	4	332459,583	1613,312	,000
	Within Groups	2060,727	10	206,073		
	Total	1331899,057	14			
CF_AI	Between Groups	12322,871	4	3080,718	122,679	,000
	Within Groups	200,897	8	25,112		
	Total	12523,768	12			
CF_Ca	Between Groups	253315886,267	4	63328971,567	18918,477	,000
	Within Groups	33474,667	10	3347,467		
	Total	253349360,933	14			
CF_Na	Between Groups	29623,444	4	7405,861	414,679	,000
	Within Groups	160,733	9	17,859		
	Total	29784,177	13			
CF_K	Between Groups	451444,381	4	112861,095	756,118	,000
	Within Groups	1194,112	8	149,264		
	Total	452638,492	12			
CF_Mg	Between Groups	213,662	4	53,416	67,024	,000
	Within Groups	6,376	8	,797		
	Total	220,038	12			
CF_Fe	Between Groups	3,547	4	,887	9,307	,015
	Within Groups	,476	5	,095		
	Total	4,023	9			

CF_CI Tukey HSD					
centrais	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
1	3	104,133			
5	3	131,033			
2	3		181,100		
4	3			462,433	
3	3				892,033
Sig.		,223	1,000	1,000	1,000

CF_AI
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
4	2	12,950		
1	3	16,000		
5	3	17,700		
3	2		63,350	
2	3			86,733
Sig.		,822	1,000	1,000

CF_Ca
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5	3	113,67				
2	3		1959,33			
3	3			3204,67		
1	3				8548,67	
4	3					10959,00
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CF_Na
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
1	2	16,700			
2	3	25,700			
4	3		87,167		
3	3			114,167	
5	3				135,100
Sig.		,177	1,000	1,000	1,000

CF_K
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1	2	30,750				
2	2		113,400			
4	3			409,000		
3	3				466,933	
5	3					518,000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CF_Mg
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
4	3	,0567	
3	3	,1933	
1	2	,4200	
2	2	2,1600	
5	3		10,0700
Sig.		,153	1,000

6.22 – Composição solúvel das cinzas volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm, das centrais termoelectricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CV_CI	Between Groups	2445661266,05	4	611415316,513	2418,063	,000
	Within Groups	2528533,253	10	252853,325		
	Total	2448189799,30	14			
CV_AI	Between Groups	79,381	4	19,845	20,485	,000
	Within Groups	7,750	8	,969		
	Total	87,131	12			
CV_Ca	Between Groups	609814953,215	4	152453738,304	26,495	,000
	Within Groups	51786513,093	9	5754057,010		
	Total	661601466,309	13			
CV_Na	Between Groups	37503976,425	4	9375994,106	1206,212	,000
	Within Groups	62184,698	8	7773,087		
	Total	37566161,123	12			
CV_K	Between Groups	1554032146,30	4	388508036,577	11393,681	,000
	Within Groups	272788,420	8	34098,553		
	Total	1554304934,72	12			
CV_Mg	Between Groups	2,708	4	,677	819,044	,000
	Within Groups	,008	10	,001		
	Total	2,717	14			
CV_Fe	Between Groups	,870	4	,217	.	.
	Within Groups	,000	5	,000		
	Total	,870	9			

CV_CI						
Tukey HSD						
Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
2	3	8835,633				
1	3		11437,233			
5	3			16593,633		
4	3				26647,233	
3	3					43927,867
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CV_AI
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5	3	9,400		
1	3		13,000	
3	3		14,500	14,500
2	2		15,750	15,750
4	2			16,250
Sig.		1,000	,079	,350

CV_K
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
2	3	4696,300				
1	3		5418,200			
5	3			8390,300		
3	2				27567,200	
4	2					31551,400
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CV_Mg
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
3	3	,1267		
2	3	,1433		
4	3	,1567		
1	3		,8200	
5	3			1,1467
Sig.		,710	1,000	1,000

CV_Na
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
2	3	479,067			
1	3	666,000	666,000		
5	3		767,367		
4	2			1481,150	
3	2				5416,600
Sig.		,217	,707	1,000	1,000

CV_Ca
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
1	3	3253,00	
5	3	3397,33	
3	3	5949,27	
2	3		16834,00
4	2		19113,00
Sig.		,691	,798

6.25 – Condutividade média das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoeléctricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF_condutividade	Between Groups	267,332	4	66,833	26249,221	,000
	Within Groups	,018	7	,003		
	Total	267,350	11			
CV_condutividade	Between Groups	874,478	4	218,619	10171,499	,000
	Within Groups	,215	10	,021		
	Total	874,693	14			

CF_condutividade

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5	3	,4270				
2	2		2,5850			
3	2			3,8100		
1	2				4,2950	
4	3					12,9433
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CV_condutividade

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5	3	6,5300				
1	3		9,9367			
2	3			14,0100		
4	3				24,0667	
3	3					25,8000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

6.26 – pH médio das cinzas de fundo e volantes endurecidas ao fim de 2 anos, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas I, II, III, IV e V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF_pH	Between Groups	8,343	4	2,086	1422,127	,000
	Within Groups	,013	9	,001		
	Total	8,356	13			
CV_pH	Between Groups	1,926	4	,482	1761,915	,000
	Within Groups	,003	10	,000		
	Total	1,929	14			

CF_pH
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5	3	10,0933				
1	2		11,4300			
2	3			11,7000		
3	3				11,8333	
4	3					12,3067
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CV_pH
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
5	3	11,4067			
2	3		12,2567		
1	3		12,2767	12,2767	
4	3			12,3167	12,3167
3	3				12,3467
Sig.		1,000	,595	,083	,247

C.5 Alcalinidade das cinzas

6.27 – Condutividade média anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF_condutividade	Between Groups	844,711	4	211,178	23,780	,000
	Within Groups	967,987	109	8,881		
	Total	1812,699	113			
CV_condutividade	Between Groups	10145,732	4	2536,433	32,531	,000
	Within Groups	8498,588	109	77,969		
	Total	18644,320	113			

CF_condutividade

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
5	18	,4100			
2	12		3,8175		
3	37		4,8235	4,8235	
1	35			7,1863	7,1863
4	12				9,9100
Sig.		1,000	,849	,129	,054

CV_condutividade

Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
1	35	9,0546	
2	12	10,6667	
5	18	11,0583	
4	12		25,4500
3	37		29,8165
Sig.		,960	,575

6.28 – pH médio anual das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelectricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

ANOVA

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	
CF_pH	Between Groups	112,538	4	28,135	136,665	,000
	Within Groups	22,439	109	,206		
	Total	134,977	113			
CV_pH	Between Groups	18,425	4	4,606	5,213	,001
	Within Groups	96,323	109	,884		
	Total	114,748	113			

CF_pH
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5	18	9,5761		
3	37		11,9005	
2	12		11,9800	
1	35			12,4431
4	12			12,6317
Sig.		1,000	,985	,724

CV_pH
Tukey HSD

Central	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
5	18	11,3567	
1	35	12,1400	12,1400
2	12		12,2892
3	37		12,5200
4	12		12,5667
Sig.		,098	,653

6.29 – Poder neutralizante médio das cinzas de fundo e volantes, com $d < 2$ mm (CF_V com $d < 4,75$ mm), das centrais termoelétricas de LFB I, II, III, IV e de grelha V.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
CF_PN	Between Groups	609,719	4	152,430	1602,049	,000
	Within Groups	,951	10	,095		
	Total	610,670	14			
CV_PN	Between Groups	2604,152	4	651,038	1356,706	,000
	Within Groups	4,799	10	,480		
	Total	2608,951	14			

CF_PN Tukey HSD						
Central	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5	3	11,600				
2	3		13,987			
1	3			20,533		
3	3				22,653	
4	3					29,477
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CV_PN Tukey HSD					
Central	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
1	3	19,737			
5	3		21,823		
2	3			28,087	
3	3				49,320
4	3				49,717
Sig.		1,000	1,000	1,000	,952

D. Resultados estatísticos do Capítulo 7

D.1 pH e condutividade do solo incubado e de campo

7.1 – Evolução do pH do solo incubado ao longo de 35 dias, para diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo de referência CaO.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
pH_CV_I	Between Groups	16,785	8	2,098	3308,931	,000
	Within Groups	,029	45	,001		
	Total	16,813	53			
pH_CV_V	Between Groups	14,799	8	1,850	5235,363	,000
	Within Groups	,016	45	,000		
	Total	14,815	53			
pH_CV_III	Between Groups	21,881	8	2,735	2300,549	,000
	Within Groups	,053	45	,001		
	Total	21,934	53			
pH_CaO	Between Groups	43,759	8	5,470	8689,563	,000
	Within Groups	,028	44	,001		
	Total	43,786	52			

pH_CV_I
Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0,0	6	5,9167							
1,1	6	5,9283	5,9283						
2,1	6		5,9667						
4,2	6			6,0967					
6,3	6				6,2350				
8,4	6					6,3450			
14,7	6						6,7467		
21,0	6							7,1817	
42,0	6								7,5467
Sig.		,996	,201	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

pH_CV_V
Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
1,1	6	5,8850						
2,1	6	5,8900						
0,0	6	5,9167						
4,2	6		5,9650					
6,3	6			6,0417				
8,4	6				6,1417			
14,7	6					6,4517		
21,0	6						6,8333	
42,0	6							7,5117
Sig.		,111	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

pH_CV_III
Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1,1	6	5,8467							
0,0	6		5,9167						
2,1	6		5,9217						
4,2	6			6,1750					
6,3	6				6,4833				
8,4	6					6,6100			
14,7	6						7,2367		
21,0	6							7,3700	
42,0	6								7,5833
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

pH_CaO
Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	6	5,9167								
1,1	6		6,0383							
2,1	6			6,1217						
4,2	5				6,3680					
6,3	6					6,6117				
8,4	6						6,8067			
14,7	6							7,3383		
21,0	6								7,7217	
42,0	6									8,8467
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

7.2 – Evolução da condutividade do solo incubado ao longo de 35 dias, para diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo de referência CaO.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
condutividade_CV_I	Between Groups	3,518	8	,440	1226,137	,000
	Within Groups	,016	44	,000		
	Total	3,534	52			
condutividade_CV_V	Between Groups	5,252	8	,657	541,967	,000
	Within Groups	,053	44	,001		
	Total	5,306	52			
condutividade_CV_III	Between Groups	8,853	8	1,107	7564,444	,000
	Within Groups	,006	44	,000		
	Total	8,859	52			
condutividade_CaO	Between Groups	,896	8	,112	948,421	,000
	Within Groups	,005	45	,000		
	Total	,902	53			

condutividade_CV_I

Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
0,0	6	,0683						
1,1	6	,0883						
2,1	6	,1017	,1017					
4,2	6		,1250					
6,3	6			,1783				
8,4	6				,2300			
14,7	6					,3433		
21,0	5						,4020	
42,0	6							,9283
Sig.		,090	,479	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

condutividade_CV_III

Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	6	,0683								
1,1	6		,0950							
2,1	6			,1217						
4,2	6				,1583					
6,3	6					,2617				
8,4	6						,3533			
14,7	6							,6250		
21,0	6								,8750	
42,0	5									1,4060
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

condutividade_CV_V

Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
0,0	6	,0683					
1,1	6	,0817					
2,1	6	,1033					
4,2	6	,1267	,1267				
6,3	6		,1917	,1917			
8,4	6			,2233			
14,7	6				,3567		
21,0	6					,5500	
42,0	5						1,1640
Sig.		,124	,058	,821	1,000	1,000	1,000

condutividade_CaO

Tukey HSD

Carga	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
0,0	6	,0683						
2,1	6		,0900					
1,1	6		,0933					
4,2	6		,1033	,1033				
6,3	6			,1200				
8,4	6				,1600			
14,7	6					,2800		
21,0	6						,3783	
42,0	6							,4317
Sig.		1,000	,470	,193	1,000	1,000	1,000	1,000

7.3 – Evolução do pH das diferentes parcelas de campo ao longo de 120 dias, após a reciclagem de fertilizantes e cinzas no solo.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
pH	Between Groups	18,153	22	,825	2724,187	,000
	Within Groups	,014	46	,000		
	Total	18,167	68			
condutividade e	Between Groups	,555	22	,025	154,143	,000
	Within Groups	,008	46	,000		
	Total	,563	68			

pH
Tukey HSD

parcela	N	Subset for alpha = 0.05											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
L2	3	4,34											
C3	3	4,35											
N	3		4,43										
Q2	3			4,52									
F4	3			4,53	4,53								
CP	3			4,54	4,54								
CC	3			4,54	4,54								
S2	3			4,55	4,55								
N3	3			4,57	4,57	4,57							
L	3				4,58	4,58	4,58						
F2	3					4,61	4,61	4,61					
S1	3					4,62	4,62	4,62					
C4	3						4,62	4,62					
F1	3							4,66	4,66				
S3	3								4,68				
N4	3								4,70				
C1	3								4,72				
F3	3									4,78			
Q3	3									4,79			
Q1	3										4,86		
L1	3										4,86		
L3	3											5,23	
L4	3												6,99
Sig.		1,00	1,00	,11	,11	,06	,18	,11	,06	1,00	1,00	1,00	1,00

condutividade

Tukey HSD

Parcela	N	Subset for alpha = 0.05									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N	3	,150									
L	3	,173									
N3	3	,180	,180								
N4	3	,180	,180								
C4	3	,186	,186								
Q1	3		,220	,220							
L1	3		,220	,220							
Q3	3			,230	,230						
S2	3			,233	,233						
S3	3			,250	,250						
S1	3				,270	,270					
L3	3				,270	,270					
Q2	3					,310	,310				
C3	3						,313	,313			
C1	3						,316	,316			
CC	3						,326	,326	,326		
F1	3						,326	,326	,326		
F3	3						,333	,333	,333		
L2	3							,353	,353		
F2	3								,360		
CP	3									,433	
L4	3									,453	,453
F4	3										,480
Sig.		,113	,051	,398	,051	,051	,819	,051	,225	,946	,616

D.2 Capacidade de troca catiónica e nutrientes biodisponíveis do solo incubado e de campo

7.8 – Concentração dos catiões de troca no solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.

		ANOVA				
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Ca	Between Groups	72,815	9	8,091	507,560	,000
	Within Groups	,159	10	,016		
	Total	72,974	19			
Mg	Between Groups	2,788	9	,310	346,084	,000
	Within Groups	,009	10	,001		
	Total	2,797	19			
K	Between Groups	1,279	9	,142	1093,265	,000
	Within Groups	,001	10	,000		
	Total	1,280	19			
Na	Between Groups	,326	9	,036	556,658	,000
	Within Groups	,001	10	,000		
	Total	,326	19			
Fe	Between Groups	,038	9	,004	22,970	,000
	Within Groups	,002	10	,000		
	Total	,040	19			
Mn	Between Groups	,013	9	,001	72,667	,000
	Within Groups	,000	10	,000		
	Total	,013	19			
Al	Between Groups	,585	9	,065	111,074	,000
	Within Groups	,006	10	,001		
	Total	,591	19			

Ca
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Controlo	2	1,4350				
Cal_4,2	2		2,8250			
CV_III_6,3	2		3,0400			
CV_I_8,4	2		3,2800			
CV_V_14,7	2		3,2850			
Cal_14,7	2			5,1900		
CV_III_42,0	2				5,9500	
CV_I_42,0	2				6,1800	
CV_V_42,0	2				6,1900	
Cal_42,0	2					7,7950
Sig.		1,000	,079	1,000	,670	1,000

Mg
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
Cal_42,0	2	,0850					
Cal_14,7	2		,2400				
Controlo	2		,2450				
Cal_4,2	2		,2750				
CV_I_8,4	2			,4750			
CV_III_6,3	2			,5050			
CV_V_14,7	2				,7350		
CV_I_42,0	2				,8300	,8300	
CV_V_42,0	2					,9450	
CV_III_42,0	2						1,3500
Sig.		1,000	,962	,985	,152	,059	1,000

K
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
Cal_14,7	2	,0800						
Cal_42,0	2	,0800						
Controlo	2	,0900						
Cal_4,2	2	,0900						
CV_I_8,4	2		,1550					
CV_III_6,3	2			,2200				
CV_V_14,7	2				,2900			
CV_I_42,0	2					,3550		
CV_V_42,0	2						,4800	
CV_III_42,0	2							,9300
Sig.		,994	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Na
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Cal_42,0	2	,0700				
Cal_14,7	2	,0900				
Controlo	2	,0950				
Cal_4,2	2	,0950				
CV_I_8,4	2		,1450			
CV_V_14,7	2		,1600			
CV_III_6,3	2		,1700			
CV_I_42,0	2			,2250		
CV_V_42,0	2				,2750	
CV_III_42,0	2					,5200
Sig.		,168	,168	1,000	1,000	1,000

Fe
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
CV_I_42,0	2	,0000		
CV_III_42,0	2	,0000		
CV_V_42,0	2	,0000		
Cal_14,7	2	,0000		
Cal_42,0	2	,0000		
CV_V_14,7	2	,0400	,0400	
CV_III_6,3	2	,0450	,0450	
CV_I_8,4	2		,0600	
Cal_4,2	2		,0700	
Controlo	2			,1400
Sig.		,126	,506	1,000

Mn
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
Cal_42,0	2	,0000					
CV_I_42,0	2		,0200				
Cal_14,7	2		,0300	,0300			
CV_III_42,0	2		,0350	,0350	,0350		
CV_V_42,0	2			,0400	,0400		
Cal_4,2	2				,0500	,0500	
CV_I_8,4	2					,0600	
Controlo	2					,0650	
CV_III_6,3	2					,0650	
CV_V_14,7	2						,0950
Sig.		1,000	,118	,491	,118	,118	1,000

AI
Tukey HSD

Dose	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
CV_V_42,0	2	,0100			
CV_I_42,0	2	,0300			
CV_III_42,0	2	,0400			
Cal_14,7	2	,0500			
Cal_42,0	2	,0650	,0650		
CV_III_6,3	2		,1600	,1600	
CV_V_14,7	2			,1850	
CV_I_8,4	2			,2250	
Cal_4,2	2			,2350	
Controlo	2				,6150
Sig.		,472	,052	,168	1,000

7.9 – Capacidade de troca catiónica efectiva (CTCe) do solo incubado ao fim de 35 dias, com diferentes cargas de cinzas volantes das centrais termoeléctricas I, III e V e de correctivo CaO.

CTCe
Tukey HSD

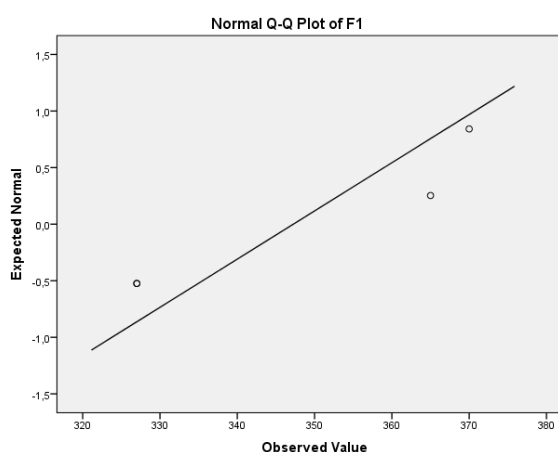
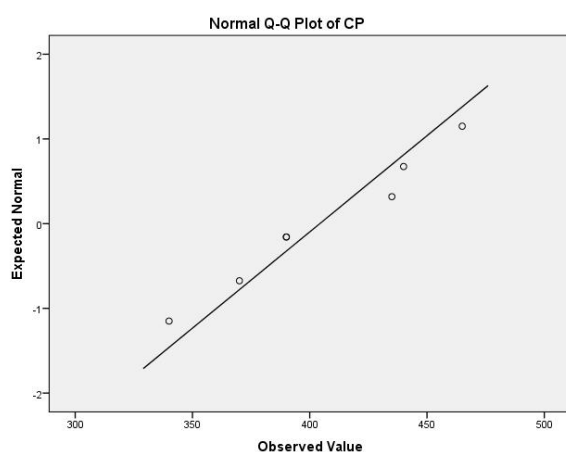
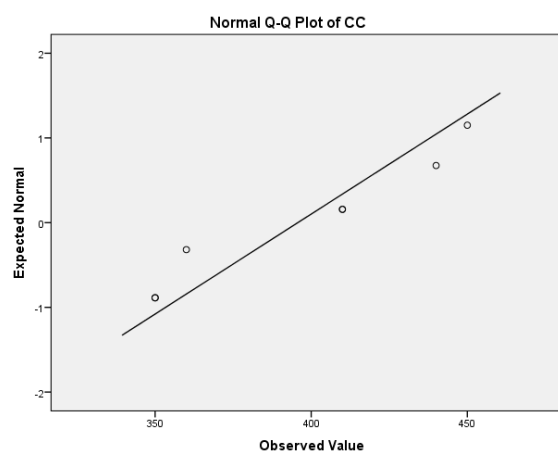
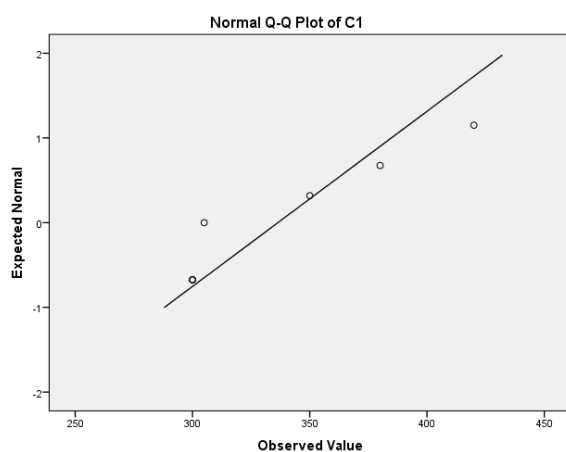
Dose	N	Subset for alpha = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
Controlo	2	2,4800					
Cal_4,2	2		3,5200				
CV_III_6,3	2			4,0950			
CV_I_8,4	2			4,2800			
CV_V_14,7	2			4,6550			
Cal_14,7	2				5,6450		
CV_I_42,0	2					7,6200	
CV_V_42,0	2					7,9000	
Cal_42,0	2					8,0950	
CV_III_42,0	2						8,7900
Sig.		1,000	1,000	,051	1,000	,121	1,000

ANOVA

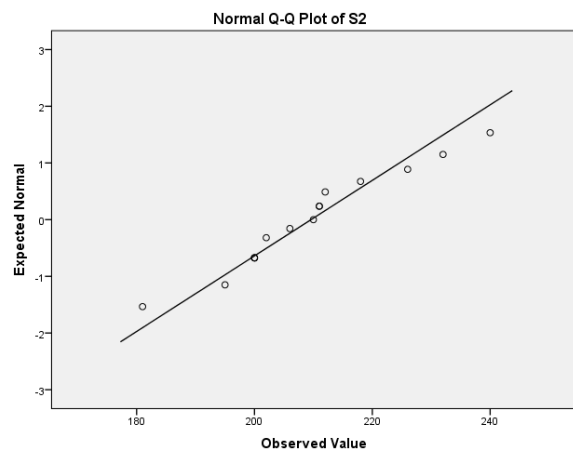
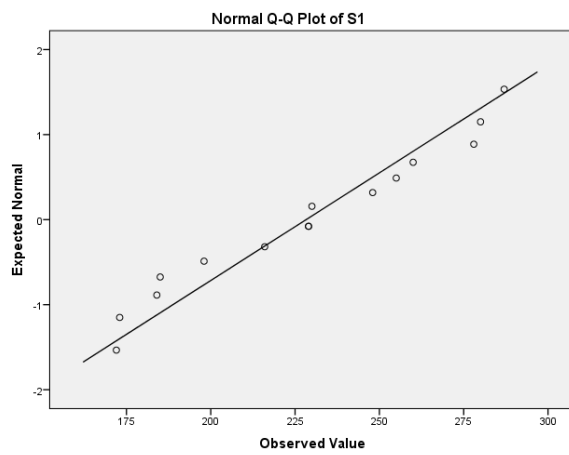
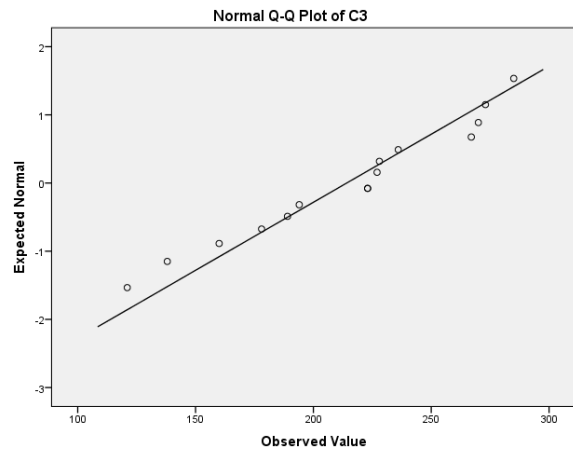
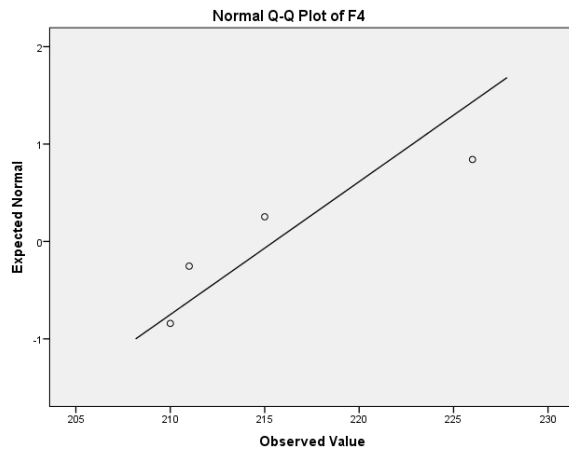
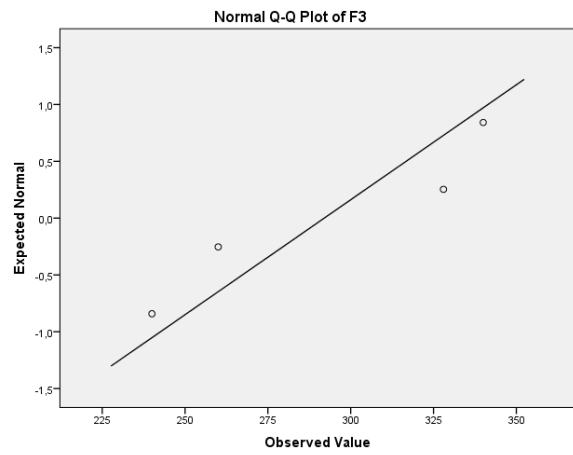
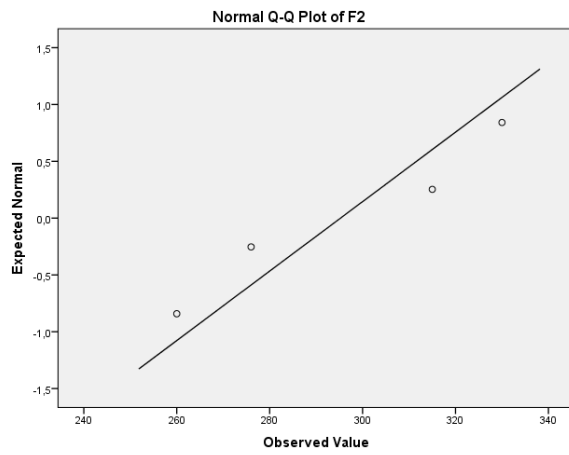
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	89,236	9	9,915	490,363	,000
Within Groups	,202	10	,020		
Total	89,439	19			

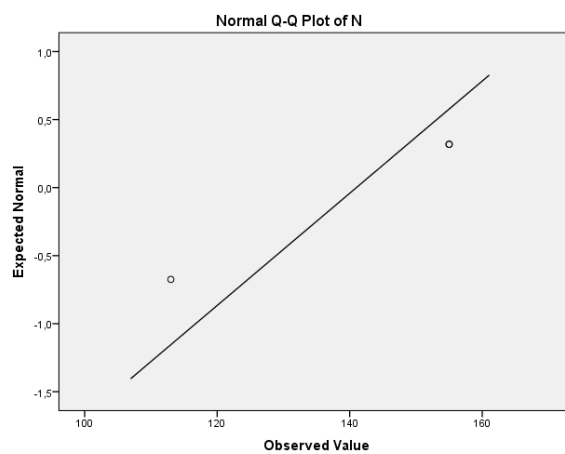
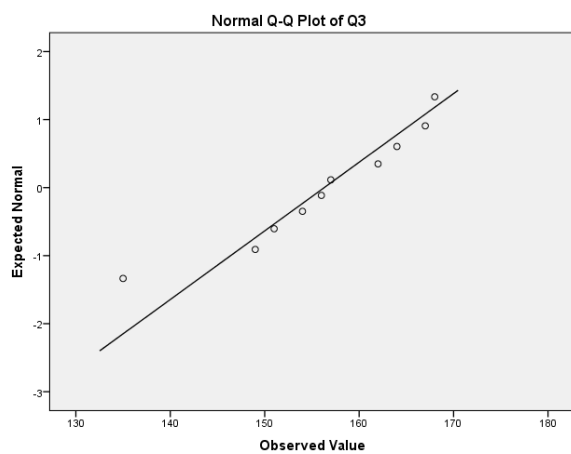
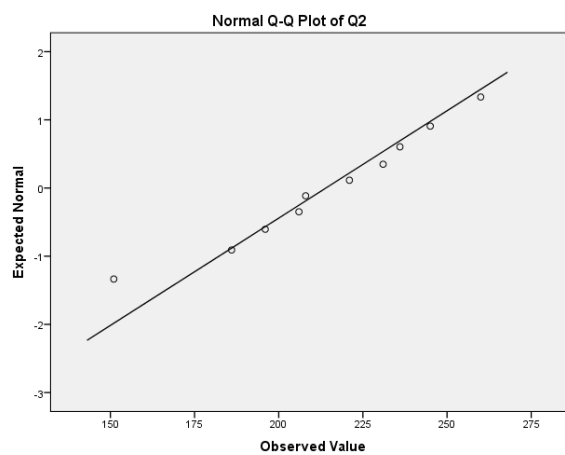
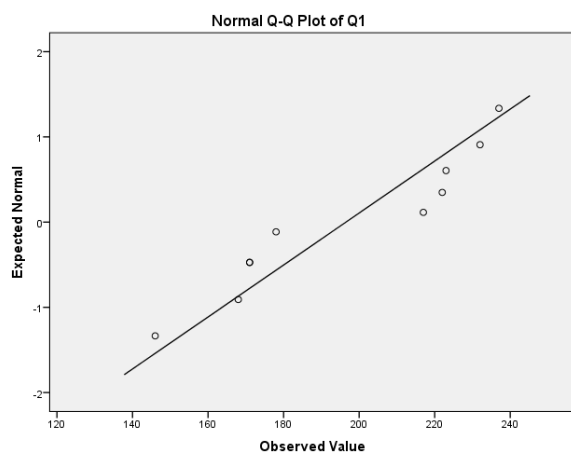
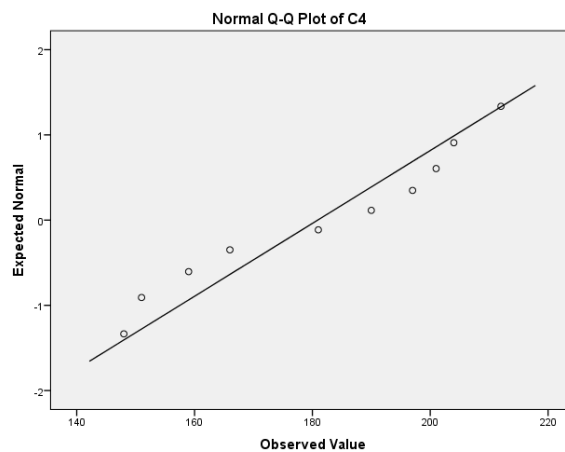
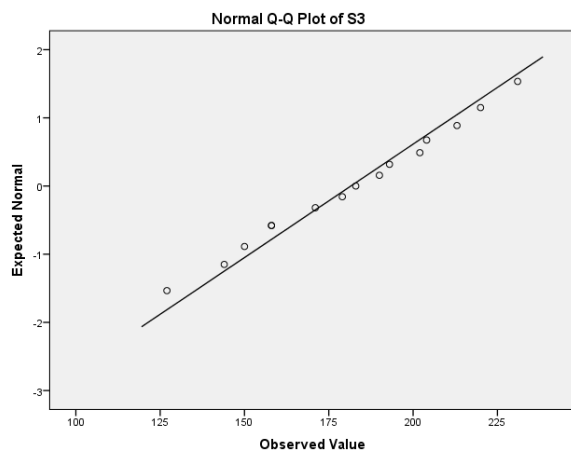
D.3 Crescimento dos eucaliptos

7.12 – Altura dos espécimes de eucalipto, representativos das diferentes parcelas de campo, ao fim de 2 anos de crescimento.



Resultados estatísticos do Capítulo 7





Resultados estatísticos do Capítulo 7

