



Sara Godinho de Sá **Gestão de cinzas de biomassa e avaliação do potencial fertilizante**



**Sara Godinho de
Sá**

**Gestão de cinzas de biomassa e avaliação do
potencial fertilizante**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

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

"Todos temos um papel a desempenhar – como indivíduos, patrões ou empregados, governos, consumidores e como pais – trata-se do Nosso Futuro – da Nossa Escolha."

6º Programa de Ação Comunitário em matéria de Ambiente

o júri

presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

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

Professora Doutora Célia Maria Dias Ferreira

Investigadora Auxiliar do Instituto Politécnico de Coimbra

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

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

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Co-orientador)

agradecimentos

Esta dissertação representa a realização de um sonho e o final de uma etapa bastante importante da minha vida. Com ela aprendi e sobretudo cresci.

Agradeço profundamente à Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes pela orientação desta dissertação. Por todo o seu carinho, dedicação e presença constante ao longo desta extensa jornada. Pelos conselhos dados para um melhor desenvolvimento do tema em estudo e principalmente pela paciência que teve comigo.

Ao Professor Doutor Arlindo Matos, agradeço pela co-orientação, pelas sugestões dadas ao longo do trabalho, por todo o apoio, disponibilidade e incentivo de um trabalho melhor.

À Doutora Diana Patoilo, por todo o apoio na realização da componente laboratorial.

Agradeço ao projeto PTDC/AGR-CFL/104559/2008 – “FIRECNUTS – Efeitos de fogos florestais na quantidade e dinâmica de carbono e nutrientes no solo e na sua exportação por escorrência superficial”, pela utilização do equipamento de quantificação de nitratos e nitritos.

Dedico esta dissertação aos meus pais. Sou-lhes eternamente grata por todo o apoio dado ao longo da minha vida, pelos sacrifícios feitos para que este sonho fosse possível. Pelo amor, carinho e amizade que sempre me deram.

Aos meus amigos, agradeço pelo incentivo e pela força dados em alturas menos boas e pelos momentos de alegria que partilhamos juntos.

A todos, um muito obrigada por tudo.

palavras-chave

gestão de resíduos, cinza, biomassa, fertilizante

resumo

A gestão das cinzas de biomassa é um desafio com que se deparam atualmente as várias unidades industriais dedicadas à produção de energia a partir daquele combustível renovável. Uma opção de gestão destas cinzas é a sua aplicação no solo como fertilizante.

O principal objetivo deste trabalho é contabilizar as incidências ambientais dessa opção de gestão. Assim, foram selecionadas três tipos de cinzas de biomassa: *Eucalyptus sp.*, *Quercus pyrenaica* e *Pinus pinaster* e determinada a sua composição química, nomeadamente as concentrações de N, K, P, Ca, Mg, Na, Mn, Fe, N, S e Cl no sólido e no lixiviado. O potássio é o nutriente mais abundante nas três cinzas.

Foi efetuado um estudo de AICV relativo à substituição de adubos químicos por cinzas de biomassa, no plano de fertilização da cultura agrícola “milho grão”. Foram propostos quatro cenários: um cenário base, onde o plano de fertilização é exclusivo com adubos químicos e os cenários 1, 2 e 3 onde são incluídas as cinzas de biomassa nos planos de fertilização, onde se asseguram as necessidades de N, P₂O₅ e K₂O, respetivamente. O estudo AICV teve duas abordagens: uma baseada na concentração de nutrientes no sólido (cenários “a”) e outra baseada na fração de nutrientes solubilizada (cenários “b”). Neste estudo foi utilizada uma base de dados: Ecoinvent® v2.2 e o Código de Boas Práticas Agrícolas. Foram selecionadas cinco categorias de impacto: alterações climáticas (AC), formação de oxidantes fotoquímicos (FOF), acidificação (ACi), eutrofização (EU) e depleção de recursos abióticos (DA).

Usando o cenário base como referência, foram determinadas as incidências ambientais evitadas. No cenário 3a têm-se poupanças médias nas várias categorias de impacto de 7% AC, 12% FOF, 8% ACi, 6% EU e 12% DA e no cenário 3b de 12% AC, 11% FOF, 9% ACi, 5% EU e 16% DA. Relativamente às quantidades de cinza de biomassa a aplicar no solo, neste cenário têm-se valores na ordem dos $1 \times 10^3 \text{ kg j.ha}^{-1}$ (onde j é o fertilizante). Os cenários 1a e 2b apresentam poupanças de incidências ambientais máximas devido à cinza satisfazer todas as necessidades da cultura. Apesar destas poupanças, existe um excesso de N e de P₂O₅ nos respetivos planos de fertilização. Independentemente da análise ser baseada no sólido ou no lixiviado, os cenários 1 e 2 apresentam um excesso acentuado de K₂O.

Os resultados deste estudo indicam que as cinzas da queima de biomassa poderão ser valorizadas fazendo parte integrante dos planos de fertilização, com consequentes poupanças de recursos naturais e emissões para o ambiente.

keywords

waste management, ash, biomass, fertilizer

abstract

Currently the management of biomass ashes is a challenge facing the various industrial units dedicated to the production of energy from that renewable fuel. One of the management options to these ashes is their application on the soil as fertilizer.

The main goal of the present work is to account the environmental impacts of that management alternative. Thus, it was selected three types of biomass ashes: *Eucalyptus sp.*, *Quercus pyrenaica* and *Pinus pinaster* and their chemical composition was determined, namely in terms of N, K, P, Ca, Mg, Na, Mn, Fe, N, S and Cl concentrations in the solid and in their leachate. The potassium is the most abundant nutrient in the three ashes.

It was performed an LCIA study concerning the replacement of chemical fertilizers by biomass ashes, in a crop "corn grains" fertilization plan. Four scenarios were proposed: the baseline scenario, where the fertilization plan is exclusively with chemical fertilizers and scenarios 1, 2 and 3 where the biomass ashes are included in the fertilization plans to ensure the needs of N, P₂O₅ and K₂O respectively. The LCIA study had two approaches: one based on the concentration of nutrients in the solid (scenarios "a") and the other based on the fraction of nutrients mobilized to the leachate (scenarios "b"). In this study one used the database Ecoinvent® v2.2 and the Code of Good Agricultural Practices. Five impact categories were assessed: climate change (AC), photochemical oxidant creation (FOF), acidification (ACi), eutrophication (EU) and abiotic resource depletion (DA).

Using the baseline scenario as the reference scenario, the environmental impacts avoided were computed. For scenario 3a the average savings in the various categories of impact were 7% AC, 12% FOF, 8% ACi, 6% EU and 12% DA and for scenario 3b were 12% AC, 11% FOF, 9% ACi, 5% EU and 16% DA. Regarding the amounts of biomass ashes to apply on soil, this scenario has values of the order of 1×10^3 kg j.ha⁻¹ (where j is the fertilizer). The scenarios 1a and 2b have maximum savings of environmental impacts because the ashes assure all the needs of the crop. Despite of these savings, there is an excess of N and P₂O₅ in the respective fertilization plans. Regardless of the analysis is based on the leachate or on the solid concentration, scenarios 1 and 2 have marked excess of K₂O.

The results of this study indicate that the biomass ashes can be valued making part of fertilization plans, with subsequent savings of natural resources and emissions to the environment.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	iv
Siglas e Acrónimos.....	vi
Nomenclatura	vii
1 Introdução.....	1
1.1 A biomassa como recurso energético	1
1.1.1 Caracterização da floresta portuguesa.....	3
1.1.2 Biomassa disponível.....	5
1.2 Enquadramento legislativo.....	6
1.2.1 Aspetos estratégicos	6
1.2.2 Legislação quadro dos resíduos.....	8
1.2.3 Gestão de cinzas	8
1.3 Motivação e relevância do tema	9
1.4 Objetivos e estrutura da dissertação	9
2 Gestão de cinzas de biomassa	11
2.1 Composição do combustível biomassa	11
2.2 Origem das cinzas de biomassa.....	12
2.2.1 Tecnologias de combustão.....	12
2.2.1.1 Combustão em grelha.....	12
2.2.1.2 Combustão em leito fluidizado.....	13
2.2.1.3 Combustão em fogões domésticos	15
2.3 Composição da cinza.....	16
2.4 Operações de gestão de cinzas de biomassa.....	18
2.4.1 Aplicação no solo como corretor/fertilizante.....	19
2.4.2 Incorporação em materiais de construção (cimento, argamassas, estradas)	21
2.4.3 Incorporação no processo de compostagem	21
2.4.4 Outras aplicações	22
2.5 Potencial de substituição de fertilizantes simples por cinzas de biomassa.....	23
3 Trabalho laboratorial.....	25
3.1 Metodologia.....	25
3.1.1 Caracterização química.....	25
3.1.1.1 Determinação do teor de humidade	26
3.1.1.2 Determinação da alcalinidade e do valor neutralizante	26
3.1.1.3 Determinação de metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na).....	27
3.1.1.4 Determinação do fósforo total.....	28
3.1.2 Ensaio de lixiviação das cinzas a pH controlado.....	29

3.1.2.1	Determinação de nitratos	29
3.1.2.2	Determinação de cloretos	30
3.1.2.3	Determinação de sulfatos	30
3.2	Apresentação e discussão dos resultados laboratoriais.....	31
3.2.1	Teor de humidade.....	31
3.2.2	Alcalinidade e valor neutralizante	31
3.2.3	Ensaio de lixiviação	32
3.2.4	Metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na) e fósforo total	33
3.2.5	Nitratos & nitritos, sulfatos e cloretos	35
4	Incidências ambientais no uso de cinza como fertilizante.....	37
4.1	Metodologia de ACV	37
4.1.1	Definição do objetivo e âmbito de estudo.....	38
4.1.2	Definição de cenários	38
4.1.3	Base de dados AICV de fertilizantes	39
4.1.4	Indicadores de avaliação de impactes (AICV).....	41
4.1.5	Carga de fertilizantes.....	43
4.1.6	Avaliação das incidências ambientais diretas	43
4.2	Apresentação e discussão dos resultados	43
4.2.1	Cenário base.....	44
4.2.2	Cenário 1	46
4.2.3	Cenário 2	47
4.2.4	Cenário 3	49
4.3	Análise de resultados	51
5	Conclusões e sugestões.....	53
5.1	Conclusões finais	53
5.2	Sugestões para trabalhos a realizar	54
	Bibliografia	57
	Anexo A – Análises de resultados.....	61

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Produção de energia primária na UE-27, em 2008, por tipo de fonte de energia, em percentagem (Eurostat, 2011).....	2
Figura 1.2 - Produção de energia primária na UE-27, em 2008, a partir de fontes de energias renováveis (Eurostat, 2011).	2
Figura 2.1 – a) Exemplo de um sistema de combustão em grelha e b) Representação esquemática da entrada de ar e das diversas zonas de combustão de biomassa (Yin <i>et al.</i> , 2008).	13
Figura 2.2 – Representação esquemática de (a) leito fluidizado borbulhante, e (b) leito fluidizado circulante (Grammelis, 2011).	14
Figura 2.3 – Fração de cinzas produzidas na combustão de biomassa (Adaptado de: Loo & Koppejan, 2008).	16
Figura 2.4 – Ciclo de materiais de uma utilização ambientalmente sustentável da biomassa (Adaptado de: Loo & Koppejan 2008).	19
Figura 3.1 – Equipamento utilizado na determinação de metais.	27
Figura 3.2 – Espectrofotómetro utilizado na leitura das absorvâncias para a determinação de fósforo.....	28
Figura 3.3 – Ensaio de lixiviação.....	29
Figura 3.4 – FIAstar 5000 (equipamento utilizado na determinação de nitratos).	29
Figura 3.5 – Imagens ilustrativas do método utilizado para a determinação de cloretos.	30
Figura 3.6 – Formação do precipitado coloidal nos padrões para a determinação de sulfatos.	30
Figura 3.7 – Valor de pH no instante inicial da lixiviação (tempo 0), com água.	32
Figura 3.8 – Evolução do pH das amostras de biomassa ao longo da lixiviação, após correção a pH=5±0.2 com CH ₃ COOH.....	33
Figura 3.9 – Concentração dos metais e do fósforo total nas amostras digeridas.	33
Figura 3.10 - Concentração dos metais e do fósforo total nas amostras lixiviadas.....	34
Figura 3.11 – Mobilização dos metais e do fósforo das cinzas.	35
Figura 3.12 – Nitratos & nitritos, sulfatos e cloretos mobilizados para o lixiviado.	35
Figura 4.1 – Impactes ambientais dos processos de produção dos adubos químicos simples escolhidos.....	44
Figura 4.2 – Incidências ambientais resultantes do plano de fertilização do cenário base.	45
Figura 4.3 - Incidências ambientais evitadas no cenário 1: a) no sólido, b) no lixiviado.	47
Figura 4.4 - Incidências ambientais evitadas no cenário 2: a) no sólido, b) no lixiviado.	48
Figura 4.5 – Incidências ambientais evitadas no cenário 3: a) no sólido, b) no lixiviado.	50

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Uso do solo nacional, em 2010 (ICNF, 2013).	3
Tabela 1.2 – Distribuição das áreas totais ocupadas pelas espécies florestais dominantes, em 2010, em Portugal (ICNF, 2013).	4
Tabela 1.3 – Produção de biomassa florestal, em 2001, em Portugal (MADRP, 2005).....	4
Tabela 1.4 – Potencial disponível de biomassa florestal, em 1999, em Portugal (MADRP, 2005). ..	4
Tabela 1.5 – Alguns dados relativos à floresta portuguesa e à disponibilidade de biomassa anual (WWF, 2011).	5
Tabela 2.1 – Composição elementar típica dos combustíveis derivados de biomassa (Teixeira, 2010).....	11
Tabela 2.2 – Composição de diferentes tipos de biomassa (Saidur <i>et al.</i> , 2011).....	11
Tabela 2.3 – Concentrações de alguns elementos na biomassa (Ribbing, 2007).....	12
Tabela 2.4 – Tipos de equipamentos de combustão doméstica de biomassa (Gomes, 2011).	15
Tabela 2.5 – Concentração de alguns elementos nas cinzas de abeto (Biedermann & Obernberger, (2005) & Loo & Koppejan, (2008)).	17
Tabela 2.6 – Composição química das cinzas de algumas variedades de biomassa (Vassilev <i>et al.</i> , 2010).....	17
Tabela 2.7 – Quantidade de cinzas, em percentagem, derivadas de diferentes fontes combustíveis na Suécia (Ribbing, 2007).	18
Tabela 3.1- Parâmetros analisados nas cinzas.	25
Tabela 3.2 – Teores de humidade nas amostras de cinza de biomassa.....	31
Tabela 3.3 – Alcalinidade (Alk) e valor neutralizante (VN) das amostras de cinza.	31
Tabela 3.4 – Mobilização dos metais e do fósforo das cinzas.	34
Tabela 4.1 – Equivalências mássicas.	37
Tabela 4.2 – Descrição dos cenários.	39
Tabela 4.3 – Listagem de adubos simples disponíveis na base de dados Ecoinvent® v2.2 (Nemecek & Kägi, 2007).	40
Tabela 4.4 – Conteúdo em nutrientes dos adubos químicos simples.	40
Tabela 4.5 - Categorias de impacte ambiental k.....	41
Tabela 4.6 – Composição da cinza reportada aos nutrientes i: a) no sólido, b) no lixiviado.	44
Tabela 4.7 – Necessidades de nutrientes i da cultura “milho grão” (Dias, 1997).	45
Tabela 4.8 – Quantidade de adubos químicos necessários para assegurar uma produção de 9.5ton.ha ⁻¹ de “milho grão”.	45
Tabela 4.9 – Quantidade de adubos químicos e de cinza necessários para assegurar uma produção de 9.5ton.ha ⁻¹ de “milho grão”, no cenário 1.	46
Tabela 4.10 – Quantidade de adubos químicos e de cinza necessários para assegurar uma produção de 9.5ton.ha ⁻¹ de “milho grão”, no cenário 2.	47

Tabela 4.11 – Quantidade de adubos químicos e de cinza necessários para assegurar uma produção de $9.5\text{ton}\cdot\text{ha}^{-1}$ de “milho grão”, no cenário 3.	49
Tabela 4.12 – Quantidade de adubos químicos poupada no cenário 3.	49
Tabela 4.13 – Resumo das incidências ambientais evitadas no cenário 3.	50

Siglas e Acrónimos

ACV – Avaliação de Ciclo de Vida

AFN – Autoridade Florestal Nacional

AICV – Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia

EPA – *Environmental Protection Agency*

GWP – *Global Warming Potential*

GEE – Gases com Efeito de Estufa

ICNF – Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas

ICV – Inventário do Ciclo de Vida

IFN – Inventário Florestal Nacional

INE – Instituto Nacional de Estatística

LER – Lista Europeia de Resíduos

LF – Leito Fluidizado

LFB – Leito Fluidizado Borbulhante

LFC – Leito Fluidizado Circulante

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

UE – União Europeia

UF – Unidade Funcional

Nomenclatura

$AICV_{ki}$	– Incidências ambientais na categoria k referentes aos nutrientes	$[kg\ k\text{-eq.kg}^{-1}\ i]$
$AICV_{kj}$	– Impacte ambiental na categoria k referente à produção do adubo j	$[kg\ k\text{-eq.kg}^{-1}\ j]$
F_{ij}	– Teor em nutriente i do fertilizante j	$[kg\ i.kg^{-1}\ j]$
I_k	– Incidências ambientais acumuladas pelo plano de fertilização	$[kg\ k\text{-eq.ha}^{-1}]$
M_j	– Carga de fertilizante j de um determinado plano de fertilização	$[kg\ j.ha^{-1}]$
Q_i	– Carga de nutriente i para suporte de uma dada cultura	$[kg\ i.ha^{-1}]$
w_w	– Fração mássica de humidade do fertilizante j	$[kg\ H_2O.kg^{-1}\ j]$
m_{cad}	– Massa do cadinho seco	$[g]$
m_{cad+am}	– Massa do cadinho com a massa de amostra antes da secagem	$[g]$
$m_{cad+am+est}$	– Massa do cadinho com a massa de amostra após a secagem	$[g]$
Alk	– Alcalinidade do fertilizante j	$[eq.g^{-1}\ j]$
M_{HCl}	– Molaridade da solução titulante de HCl	$[mol.L^{-1}]$
V_{HCl}	– Volume de solução titulante de HCl	$[mL]$
M_{NaOH}	– Molaridade da solução de NaOH	$[mol.L^{-1}]$
V_{NaOH}	– Volume de NaOH gasto na titulação	$[mL]$
$m_{amostra\ seca}$	– Massa de amostra seca de cinza	$[g]$
VN	– Valor neutralizante do fertilizante j	$[eq.g^{-1}\ j]$
m_{ij}	– Quantidade de intervenção ambiental i durante a produção do adubo j	$[kg\ i.kg^{-1}\ j]$
f_{cik}	– Fator de caracterização da intervenção ambiental i em impacte k	$[kg\ k\text{-eq.kg}^{-1}\ i]$

Subscritos

- i – referente ao iésimo nutriente: (i=N; K₂O; P₂O₅)
- j – referente ao jésimo fertilizante ou cinza
- k – referente à késima categoria de impacte (k= AC, DA, FOF, ACi, EU)

1 INTRODUÇÃO

Portugal é um país com escassos recursos energéticos próprios, principalmente nos que suportam as necessidades energéticas na maioria dos países desenvolvidos, nomeadamente os combustíveis fósseis. No entanto, é um país com enorme potencial relativamente às fontes de energia renovável, atendendo à sua localização, características e recursos naturais.

A procura de novas soluções energéticas, em conjunto com as crescentes preocupações ambientais, desencadeou um aumento na procura e conversão de recursos energéticos renováveis a nível mundial.

A utilização da biomassa para fins energéticos, acompanha a humanidade desde os seus primórdios. Foi graças à biomassa, que foi possível ao Homem afugentar os animais selvagens, cozinhar os seus alimentos, aquecer-se e moldar instrumentos de uso diário. O domínio da energia contida na biomassa permitiu então aos seres humanos, enormes evoluções não só a nível da qualidade de vida como a nível social e tecnológico.

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com grande potencial de crescimento nos próximos anos. A produção de energia térmica e eletricidade a partir da sua combustão tem sofrido um aumento em Portugal, onde existe atualmente um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia elétrica.

À semelhança do que acontece com qualquer outro combustível sólido, a combustão de biomassa origina um resíduo sólido, as cinzas, cuja gestão apropriada é do máximo interesse, não só do ponto de vista económico mas também ambiental.

Atualmente, a maioria das cinzas de biomassa são depositadas em aterro. É imprescindível encontrar formas economicamente viáveis de utilizar estas cinzas, não só pelo facto de a sua produção estar a aumentar e pela falta de espaço para a deposição de resíduos ou por a legislação ambiental estar cada vez mais rigorosa, mas principalmente devido às propriedades físico-químicas nomeadamente a alcalinidade e o elevado conteúdo em termos de nutrientes, que tornam a utilização das cinzas na agricultura ou nas florestas uma opção interessante. A utilização de cinzas como matéria-prima para a produção de sabão caiu em desuso. O interesse das cinzas de biomassa para a indústria da produção de cimento é relativamente limitado dado o conteúdo em fundentes (sódio e potássio) e em cloretos.

1.1 A BIOMASSA COMO RECURSO ENERGÉTICO

A produção total de energia primária na UE-27 é de 842.7 Mtep, em 2008. Apenas 17.6% do total produzido em 2008 é proveniente de fontes de energia renováveis (Eurostat, 2011).

A Figura 1.1 mostra a produção de energia primária na UE-27, em 2008, por tipo de fonte de energia (valores apresentados em percentagem).

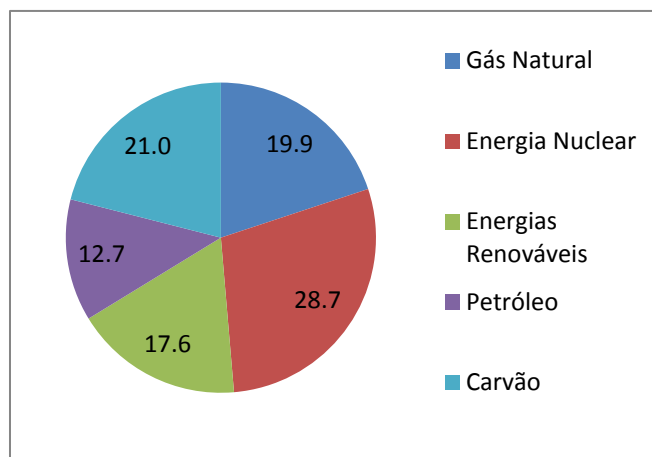


Figura 1.1 – Produção de energia primária na UE-27, em 2008, por tipo de fonte de energia, em percentagem (Eurostat, 2011).

A Figura 1.1 revela que na UE-27 a energia nuclear é a principal fonte de produção de energia primária com 28.7% seguindo-se o carvão com 21%.

Portugal com uma produção total de energia primária de 4.4 Mtep (Eurostat, 2011), necessita de elevados fluxos de importações para fazer face às necessidades energéticas atuais. Em 2006, 83% da energia total necessária foi importada. Dois-terços da energia necessária foi produzida por combustíveis fósseis e apenas um-terço foi produzida através de energias renováveis, incluindo a energia hídrica, eólica e de biomassa (Eurostat, 2009).

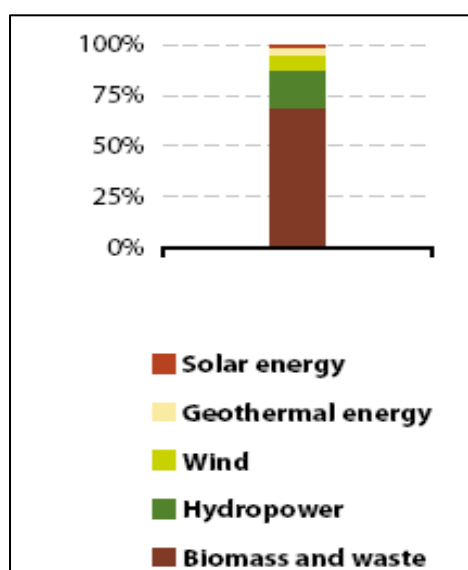


Figura 1.2 - Produção de energia primária na UE-27, em 2008, a partir de fontes de energias renováveis (Eurostat, 2011).

Na Figura 1.2, verifica-se que a biomassa tem um papel dominante na produção de energia primária na UE-27, em 2008, a partir de fontes de energia renováveis, com um valor próximo dos 70%. Outra fonte de energia renovável a salientar é a energia hídrica que representa aproximadamente 19% do total produzido na UE-27. Em Portugal, a produção de energia elétrica a partir de biomassa, biogás e resíduos sólidos urbanos (RSU) aumentou 16% entre Agosto de 2010 e Agosto de 2011 (DGEG, 2011).

Segundo a Diretiva 2009/28/CE, de 23 de Abril, biomassa é a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

A biomassa apresenta várias vantagens relativamente à sua utilização como biocombustível sólido. Poderá ser a solução mitigadora para os problemas de alterações climáticas e efeito de estufa, sendo considerado um recurso renovável neutro relativamente à emissão de CO₂ para a atmosfera, já que a biomassa absorve durante o seu crescimento quantidades de CO₂ iguais às que liberta durante o processo de combustão (Demirbas, 2005).

A biomassa é um recurso renovável de grande interesse estratégico a nível nacional e que se encontra em franco desenvolvimento no nosso país.

1.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA FLORESTA PORTUGUESA

Segundo o Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF), em 2010, a floresta portuguesa cobria 35.4% do território nacional, ocupando 3 154 800 ha (Tabela 1.1) que se distribui essencialmente em pinhal e árvores resinosas, montados, soutos, carvalhais e eucaliptais. Esse valor demonstra claramente o potencial da biomassa sólida em Portugal. Contudo, a área florestal tem sofrido reduções ao longo dos anos, ao ser devastada por contínuos incêndios, geralmente ocasionados por mão criminosa e uso indevido do fogo (ICNF (2013) & Mateus (2007)).

Tabela 1.1 – Uso do solo nacional, em 2010 (ICNF, 2013).

Uso do solo	Área [ha]	%
Floresta	3154800	35
Matos e Pastagens	2853229	32
Agricultura	2114278	24
Águas interiores	182568	2
Urbano	425526	5
Improdutivos	178492	2

Relativamente à distribuição das áreas dos povoamentos florestais por espécie dominante, verifica-se que o pinheiro-bravo, o eucalipto, o sobreiro e a azinheira são as quatro principais espécies, ocupando, no seu conjunto, aproximadamente 83% da área da floresta portuguesa, como se pode verificar na Tabela 1.2. (ICNF, 2013).

Tabela 1.2 – Distribuição das áreas totais ocupadas pelas espécies florestais dominantes, em 2010, em Portugal (ICNF, 2013).

Espécies florestais	% Área florestal
Eucalipto	26
Pinheiro-bravo	23
Sobreiro	23
Azinheira	11
Carvalhos	2
Total	85

Na Tabela 1.3 e na Tabela 1.4 são apresentadas as quantidades indicativas de biomassa florestal de acordo com a proveniência, distinguindo a produção de biomassa florestal e a efetiva disponibilidade deste recurso energético, valores estes obtidos com base na informação disponível, cujos valores reais se pensa são algo superiores (MADRP, 2005).

Tabela 1.3 – Produção de biomassa florestal, em 2001, em Portugal (MADRP, 2005).

Tipo de Resíduo	Quantidade [milhões de t/ano]
Matos (incultos)	4.0
Matos (sob-coberto)	1.0
Produção de lenhas	0.5
Ramos e Bicadas	1.0
Total	6.5

Tabela 1.4 – Potencial disponível de biomassa florestal, em 1999, em Portugal (MADRP, 2005).

Tipo de floresta	Quantidade [milhões de t/ano]
Matos	0.6
Biomassa proveniente de áreas ardidas	0.4
Ramos e Bicadas	1.0
Indústria Transformadora da Madeira	0.2

De acordo com a Autoridade Florestal Nacional (AFN) e com os estudos da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Mateus, 2007), a oferta de biomassa florestal residual é entre 1.75 e 2.2 Mt. Este valor tem-se mantido constante e refere-se ao potencial utilizável e não ao total. Em 2008, a quantidade de biomassa florestal residual aproveitada foi de 1.4 Mt. Na Tabela 1.5 apresentam-se alguns dados relativos à floresta portuguesa e à disponibilidade de biomassa (WWF, 2011).

Tabela 1.5 – Alguns dados relativos à floresta portuguesa e à disponibilidade de biomassa anual (WWF, 2011).

Designação	Quantidade [t]
Recursos anuais de resíduos florestais (teórico)	6000000
Potencial de resíduos florestais para uso energético	2000000
Serrim (produção de <i>pellets</i> e combustão direta)	888587
Casca	40000
Pinha	12000
Resíduos de azeitona (potencial)	62000
Palha (potencial)	85540

1.1.2 BIOMASSA DISPONÍVEL

Em relação à biomassa disponível, de origem florestal, desde sempre em Portugal, ocorreu o aproveitamento dos resíduos florestais, essencialmente para uso doméstico. Com o desenvolvimento de novas tecnologias estes começaram a ser utilizados para o abastecimento de unidades industriais como fontes de energia.

Da utilização da biomassa como combustível resulta a produção de um resíduo - cinza de biomassa. Esta utilização apresenta diversas vantagens das quais se podem destacar a redução das emissões de GEE; o seu baixo custo de aquisição; permite o desenvolvimento económico e a criação de emprego em zonas rurais; permite a diminuição de incêndios florestais; permite uma redução na dependência de combustíveis fósseis contribuindo, assim, para a redução da dependência energética e permite a reciclagem de nutrientes para o solo, através da reciclagem das cinzas de biomassa. Por outro lado, também existem algumas desvantagens da utilização da biomassa tais como: a exploração excessiva pode levar à desflorestação, além da destruição de habitats; produz quantidades excessivas de cinzas, que devem ser geridas de forma ambientalmente sustentável.

Tendo em conta o aumento de cinzas esperado num futuro próximo e que o aterro é a operação de gestão mais praticada atualmente, é urgente criar um sistema sustentável de gestão,

permitindo fechar o ciclo de materiais, devolvendo aos solos os nutrientes removidos durante a extração da biomassa.

1.2 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO

1.2.1 ASPETOS ESTRATÉGICOS

As crescentes preocupações com a melhoria da qualidade de vida bem como com a proteção do ambiente são cada vez mais um problema inerente à sociedade. Para tal, a Comissão Europeia propôs várias estratégias no 6º Programa de Ação em Matéria de Ambiente denominado “Ambiente 2010: o nosso futuro, a nossa escolha”. Este programa incide em quatro principais domínios de ação:

- Combater as alterações climáticas;
- Proteger a natureza e a vida selvagem;
- Responder às questões relacionadas com o ambiente e a saúde;
- Preservar os recursos naturais e gerir os resíduos.

A constante pressão exercida pela poluição resultante dos maiores produtores de gases com efeito de estufa (GEE) (setores do transporte rodoviário e da produção de eletricidade) estão a provocar um aumento da temperatura e, conseqüentemente, as alterações climáticas. Com o objetivo de estabilizar as concentrações destes gases na atmosfera de forma a não provocar variações não-naturais no clima da Terra, são propostas metas de emissões, tais como (a) a curto e médio prazos reduzir as emissões de GEE em 8%, (b) até 2020 reduzir as emissões à escala mundial em cerca de 20-40%, (c) a longo prazo reduzir as emissões em 70%, objetivo estabelecido no Painel Intergovernamental sobre as Alterações Climáticas (Europeia, 2001).

A utilização de biomassa para a produção de calor e energia é vantajosa, contribuindo de forma positiva para a diminuição do uso de combustíveis fósseis. Por outro lado, a sua utilização tem impactes negativos, não só devido à produção de um resíduo – as cinzas – mas também devido aos efeitos da recolha de biomassa florestal nos solos. Estes são um recurso valioso, uma vez que asseguram várias funções essenciais de carácter ambiental, social e económico, necessárias à vida. Para manter as suas múltiplas funções, é necessário que estes sejam mantidos em boas condições. Tem-se verificado ao longo do tempo uma crescente degradação do solo devido às várias atividades realizadas pelo Homem. O 6º Programa inclui uma estratégia temática sobre a proteção do solo contra a erosão e a poluição. Em 2002 foi solicitada ao Parlamento Europeu e ao Conselho a aprovação da estratégia temática de proteção do solo. O objetivo desta estratégia é assegurar uma proteção do solo de forma mais completa e sistemática nos próximos anos. É dado

especial ênfase à erosão, à diminuição da matéria orgânica e à prevenção da poluição (Europeia, 2002).

A formação de resíduos em resultado de uma qualquer atividade é uma inevitabilidade com que temos de conviver. Dessa forma a gestão dos mesmos é novamente referida no 6º Programa de Ação em matéria de Ambiente, o qual salienta a hierarquia de gestão de resíduos dando prioridade à sua prevenção, seguindo-se a reciclagem, a recuperação, a incineração e por fim a deposição em aterro. Este programa tem como objetivo a redução da quantidade de resíduos destinados à eliminação final em cerca de 20%, relativamente aos valores de 2000, até 2010 e a longo prazo uma redução de cerca de 50% até 2050 (Europeia, 2001).

No âmbito da Diretiva 2009/28/CE, de 23 de Abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis (Diretiva FER), Portugal elaborou o seu Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER) para o horizonte de 2020. Esta diretiva foi transposta para o direito nacional através do Decreto-Lei n.º 141/2010, de 31 de Dezembro, que estabelece as metas nacionais de utilização de energia renovável no consumo final bruto de energia. A meta de utilização de energia para 2020 é fixada em 31%.

O PNAER fixa os objetivos de Portugal relativos à quota de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia em 2020, tendo em consideração a energia consumida no sector dos transportes, no aquecimento e arrefecimento, identificando as medidas e ações previstas em cada um desses sectores.

Relativamente à gestão de resíduos industriais no território nacional, surge em 1999 o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI 99) aprovado pelo Decreto-Lei n.º 516/99, de 2 de Dezembro, posteriormente revisto em 2001 passando a designar-se por PESGRI 2001. Este é atualmente regulamentado pelo Decreto-Lei n.º 89/2002, de 9 de Abril, e centra-se:

- Na prevenção da produção de resíduos;
- Na promoção e desenvolvimento das opções de reutilização e reciclagem, garantindo um nível elevado de proteção da saúde e do ambiente;
- Na promoção da eliminação do passivo ambiental;
- No desenvolvimento da autossuficiência do País em matéria de gestão de resíduos tendo em vista a criação de um sistema integrado de tratamento de resíduos industriais, que contemple a inventariação permanente, o acompanhamento e controlo do movimento dos resíduos, a redução dos resíduos que necessitam de tratamento e destino final e a constituição de uma bolsa de resíduos e construção de centros integrados de recuperação, valorização e eliminação de resíduos (CIRVER).

No seguimento do PESGRI surge o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI), dando prioridade à redução da perigosidade e quantidade dos resíduos industriais.

1.2.2 LEGISLAÇÃO QUADRO DOS RESÍDUOS

A Diretiva Quadro dos Resíduos, mais especificamente a Diretiva n.º 2008/98/CE, de 19 de Novembro, foi transposta pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, e estabelece o regime geral da gestão de resíduos. Este pretende reforçar a prevenção da produção de resíduos e fomentar a sua reutilização, bem como estimular o aproveitamento de resíduos específicos com elevado potencial de valorização. Promove também o fim do estatuto do resíduo quando este tenha sido submetido a uma operação de valorização.

1.2.3 GESTÃO DE CINZAS

A classificação harmonizada dos resíduos existentes nos mais variados setores de atividade é regulamentada através da Lista Europeia de Resíduos (LER), (Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março). Esta lista também regula as características de perigo atribuíveis aos resíduos e as operações de valorização e de eliminação dos mesmos. De acordo com a LER, as cinzas de biomassa provenientes das centrais termoelétricas ou de cogeração são incluídas no capítulo 10 – resíduos de processos térmicos, e podem ser classificadas com o código 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras) ou com o código 10 01 03 (cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada), conforme a sua origem.

Atualmente o destino mais utilizado das cinzas de biomassa é a deposição em aterro. A deposição de resíduos em aterro é regulamentada pela Diretiva Aterros, Diretiva n.º 1999/31/CE, de 26 de Abril, tendo sido transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, onde são estabelecidos os critérios de admissão de resíduos por classes de aterros.

De acordo com a hierarquia da gestão de resíduos, as opções de valorização são prioritárias à deposição em aterro. No caso das cinzas de biomassa a valorização pode ser efetuada por aplicação destas no solo como fertilizante atendendo ao conteúdo em nutrientes que apresenta. Uma vez que ao nível da UE ainda não existe legislação específica que regule esta aplicação, adotaram-se os critérios da utilização agrícola das lamas de depuração, regulados pelo Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de Outubro. Este documento estabelece os valores limite de concentração relativos a metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola bem como os valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados.

Com o objetivo de regulamentar a aplicação das cinzas no solo como fertilizantes/corretores agrícolas deverá ser seguido o Decreto-Lei n.º 190/2004, de 17 de Agosto, onde são

estabelecidas as regras a que deve obedecer a colocação no mercado dos adubos e dos corretivos agrícolas. Este Decreto-Lei é apoiado pela Portaria n.º 1322/2006, de 24 de Novembro, onde são indicados os formulários para solicitar a autorização da colocação no mercado de matérias fertilizantes.

1.3 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA

A procura de fontes de energia alternativas às de origem fóssil constitui um desafio para a sociedade atual.

Desde que o Homem descobriu o fogo, a biomassa é usada como combustível (renovável) na produção de energia. No entanto, atualmente assiste-se a uma combustão massiva de biomassa, sobretudo à escala industrial, para esse fim. Uma das consequências desta massificação é a geração de grandes quantidades de um resíduo, as cinzas.

A gestão destas cinzas é um desafio com que se deparam atualmente as várias unidades industriais dedicadas à produção de energia a partir daquele combustível renovável.

A composição química das referidas cinzas confere-lhe um potencial fertilizante nos principais macronutrientes: potássio e fósforo. Todos os nutrientes que as cinzas possam conter encontram-se na forma mineralizada, i.e., disponíveis para a assimilação das plantas, desde que sejam solubilizados.

A aplicação das cinzas na fertilização de solos conduz uma menor dependência de adubos químicos, com a consequente diminuição do consumo de recursos naturais e de emissões (líquidas, sólidas e gasosas) para o ambiente.

1.4 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O objetivo do presente trabalho visa avaliar o potencial fertilizante das cinzas resultantes da combustão em lareira aberta doméstica de três espécies florestais: *Quercus pyrenaica*, *Eucalyptus sp.* e *Pinus pinaster*, bem como a contabilização das incidências ambientais evitadas pela sua (cinza) aplicação na fertilização de uma cultura agrícola.

Para a concretização destes objetivos foram estabelecidos objetivos mais específicos:

- i. Caracterização química das cinzas e dos lixiviados aquosos, em termos de concentração em: N, K, P, Ca, Mg, Na, Mn, Fe, N, S e Cl;
- ii. Contabilização das incidências ambientais associadas aos processos de produção de adubos químicos simples (NH_4NO_3 , K_2O e P_2O_5), com recurso à Ecolnvent® database v2.2;

- iii. Seleção de uma cultura agrícola e determinação das necessidades de fertilização (cenário de referência);
- iv. Desenvolvimento de cenários alternativos envolvendo o uso de cinzas como fertilizantes;
- v. Cálculo das quantidades de adubação em cada cenário;
- vi. Cálculo das incidências ambientais do cenário de referência e dos cenários alternativos;
- vii. Cálculo das incidências ambientais evitadas em cada cenário relativamente ao cenário de referência.

Com vista a alcançar os objetivos propostos, iniciou-se este trabalho com um enquadramento do tema em estudo na legislação comunitária e nacional em vigor, seguindo-se de uma breve caracterização da existência e disponibilidade de biomassa em Portugal, que foi apresentado no presente capítulo.

No capítulo 2, é apresentada uma revisão à bibliografia existente relativa à gestão de cinzas de biomassa.

No capítulo 3, caracteriza-se a metodologia da componente laboratorial, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos.

No capítulo 4, caracteriza-se a metodologia utilizada na quantificação das incidências ambientais evitadas com os planos de fertilização em estudo, bem como a respetiva apresentação e discussão dos resultados obtidos.

No capítulo 5, são discutidas as conclusões finais decorrentes deste trabalho bem como sugestões de trabalhos futuros.

2 GESTÃO DE CINZAS DE BIOMASSA

Devido ao aumento da utilização de biomassa como combustível para a produção de energia, a otimização da utilização das cinzas resultantes bem como a minimização dos impactes negativos da deposição das mesmas em aterro, têm sido fatores de grande importância (Loo & Koppejan, 2008). As cinzas produzidas na combustão representam um problema para o detentor, sendo este o responsável pela gestão adequada dos resíduos que produz.

Uma vez que as cinzas são resultantes de um processo de produção de energia cujo principal objetivo não é a produção de cinzas, de acordo com o artigo 5º da Diretiva Quadro dos Resíduos, estas cinzas podem ser consideradas como um subproduto e não um resíduo. Desta forma, ao longo do presente capítulo será abordada a origem das cinzas de biomassa e serão analisadas algumas operações de gestão.

2.1 COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL BIOMASSA

A composição elementar da biomassa refere-se ao conteúdo ponderal em termos dos elementos químicos constituintes. A composição elementar típica dos combustíveis derivados de biomassa é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição elementar típica dos combustíveis derivados de biomassa (Teixeira, 2010).

Elemento	Símbolo	Percentagem mássica (bs)
Carbono	C	30 - 60
Hidrogénio	H	5 - 6
Oxigénio	O	30 - 45
Azoto e Enxofre	N e S	<1

Mais especificamente, a composição elementar das espécies lenhosas eucalipto, carvalho vermelho e pinheiro é mostrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição de diferentes tipos de biomassa (Saidur *et al.*, 2011).

Percentagem mássica (bs)	Eucalipto	Carvalho vermelho	Pinheiro
C	48.33	50	51.9
H	5.89	6	6.3
O	45.13	42.4	41.3
N	0.15	0.3	0.5
S	0.01	-	0.01

Nos biocombustíveis sólidos estão presentes diferentes elementos e em concentrações que variam dependendo da origem e do tipo de biomassa. As suas gamas de concentrações são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Concentrações de alguns elementos na biomassa (Ribbing, 2007).

Elemento [%]	Madeira pura	Casca
Ca	34 - 44	41 - 44
Fe	0.15 - 0.8	0.3 - 0.6
K	14 - 17	13 - 17
Mg	3.6 - 8	4.5 - 6
Mn	1.5 - 7	45
Na	0.3 - 2	0.2 - 0.5
P	0.9 - 2.7	2.6 - 3

Elementos como Ca, Mg, K, Na e P são os principais formadores de cinzas presentes na biomassa.

2.2 ORIGEM DAS CINZAS DE BIOMASSA

As cinzas de biomassa são originadas maioritariamente em centrais termoelétricas.

A combustão de biomassa é a tecnologia principal para a bioenergia, responsável por mais de 90% da contribuição global de bioenergia (Loo & Koppejan, 2008).

2.2.1 TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO

As tecnologias de combustão mais utilizadas atualmente na queima de biomassa para produção de energia elétrica são a combustão em grelha e a combustão em leito fluidizado. Ao nível doméstico, para o aquecimento de habitações tem-se uma combustão doméstica em fogões com grelhas.

2.2.1.1 COMBUSTÃO EM GRELHA

A combustão em grelha foi o primeiro sistema de combustão usado para combustíveis sólidos. Atualmente é usada principalmente na incineração de resíduos e na combustão de biomassa, mas também em pequenas fornalhas de carvão, permitindo a utilização de uma grande variedade de dimensões nos combustíveis sólidos (Yin *et al.*, 2008).

Este sistema é composto por quatro elementos fundamentais: o alimentador de combustível, a grelha, o alimentador de ar primário e secundário e o descarregador de cinzas, como se pode observar pela Figura 2.1. A alimentação do combustível é feita de forma automática. As grelhas situam-se na parte inferior da câmara de combustão e possuem duas funções: transporte longitudinal do combustível e distribuição do ar primário (o ar entra pela parte inferior das grelhas). Segundo Yin *et al.* (2008), estas podem ser classificadas em quatro tipos: grelhas estacionárias, grelhas móveis, grelhas recíprocas e grelhas vibratórias. O ar de combustão é dividido em dois estágios: ar através da grelha ou ar primário e ar acima da grelha ou ar secundário. A função principal do ar primário é garantir uma distribuição adequada do ar ao longo do leito de combustão. O ar secundário promove a mistura com os gases provenientes do leito de combustão (Yin *et al.*, (2008) & Teixeira, (2010)).

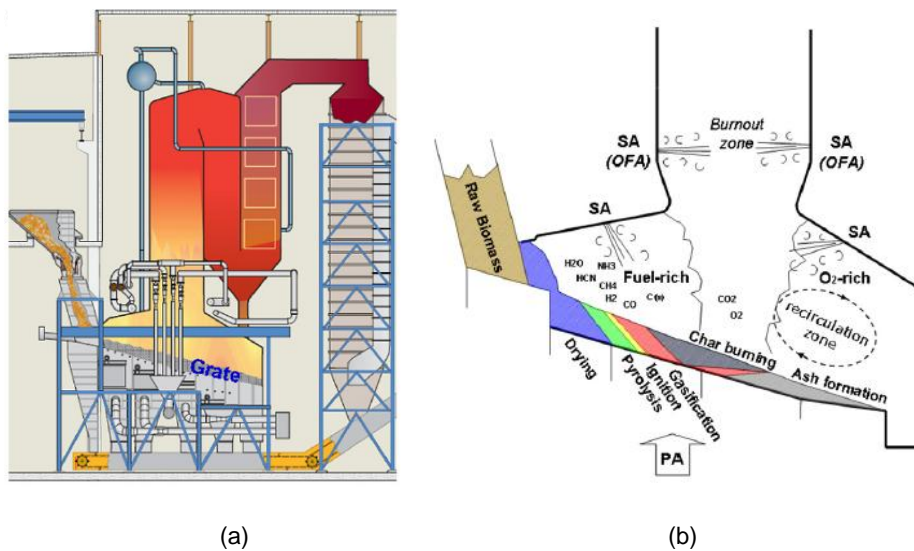


Figura 2.1 – a) Exemplo de um sistema de combustão em grelha e b) Representação esquemática da entrada de ar e das diversas zonas de combustão de biomassa (Yin *et al.*, 2008).

2.2.1.2 COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A ideia central da tecnologia do leito fluidizado (LF) é a queima de combustível numa massa de ar suspensa (leito) de partículas inertes. Devido à grande quantidade de material do leito relativamente à massa de combustível (98 vs 2%), a capacidade de aquecimento das partículas inertes é grande e capaz de estabilizar a saída de energia, apesar de variações no poder calorífico do combustível. Além disso, a combustão em LF oferece o potencial de limitar o impacto ambiental dos combustíveis fósseis, controlando as emissões de SO_x e NO_x. O primeiro é alcançado pela escolha correta de material aditivo ao leito, tais como dolomita ou calcário, que absorvem o enxofre emitido; enquanto a formação do último é mantida no mínimo regulando a temperatura de combustão a níveis comparativamente baixos (800° - 900°C) (Grammelis, 2011).

Na combustão em LF, o material sólido do leito é normalmente composto por materiais inertes, tais como areia siliciosa e/ou cinza, com a possibilidade da adição de um adsorvente, tal como calcário. Inicialmente, as partículas sólidas são colocadas na parte do fundo da caldeira, sobre uma placa com bocais de distribuição de ar. São adicionadas quantidades crescentes de ar primário, através dos bocais, até o leito estar fluidizado. Dependendo da velocidade do ar, podem-se distinguir dois grandes tipos de LF mais usuais: borbulhante e circulante (Grammelis, 2011).

O leito fluidizado borbulhante (LFB) é caracterizado por velocidades de ar entre 1.0 – 3.0m/s. A característica mais importante deste leito é que as partículas embora dotadas de mobilidade mantêm-se no leito, a não ser que o tamanho das partículas seja muito reduzido, sendo arrastadas pelos gases. Por outro lado, o leito fluidizado circulante (LFC) apresenta grandes velocidades de ar, entre 3.0 – 6.0m/s. Como resultado, parte do material do leito está constantemente a ser elutriada, mas são recolhidas por ciclones e recirculadas para a câmara de combustão. No LFC não há uma distinção clara entre a zona densa do leito e a zona superior diluída, como no caso do LFB. Ambos são operados a temperaturas baixas, tipicamente entre 800° - 900°C. Pode ser adicionado ar secundário acima da área do leito. É apresentado na Figura 2.2 um esquema do LFB e do LFC (Grammelis, 2011).

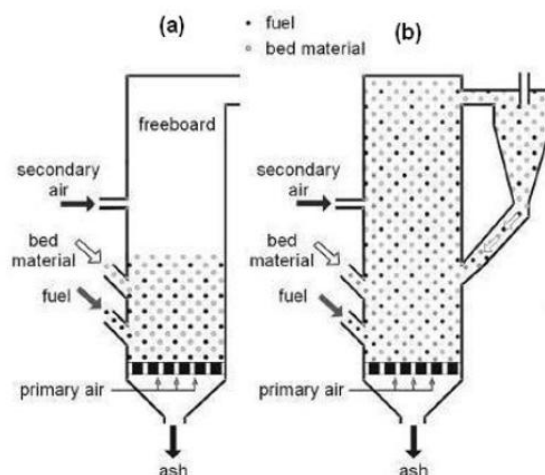


Figura 2.2 – Representação esquemática de (a) leito fluidizado borbulhante, e (b) leito fluidizado circulante (Grammelis, 2011).

A combustão em LF apresenta algumas vantagens comparativamente aos sistemas de combustão convencionais, tais como (a) é possível utilizar combustíveis de quantidade variável em termos de tamanho, forma, mistura, quantidade de cinzas, (b) grande eficiência de combustão, (c) baixa formação de NO_x e SO_x . No entanto os LF também apresentam algumas desvantagens, tais como (a) a necessidade de ter um sistema de separação gás-sólido bastante eficiente devido às elevadas cargas de poeiras, (b) alta taxa de erosão das paredes internas devido às elevadas velocidades (principalmente no LFC) (Grammelis, 2011).

2.2.1.3 COMBUSTÃO EM FOGÕES DOMÉSTICOS

Segundo os Censos 2001, pelo Instituto Nacional de Estatística (INE), existiam 1 097 717 lareiras em habitações, correspondendo a 32 % do total de alojamentos do país. Aveiro, Porto, Lisboa e Braga foram os distritos que declararam maior número de lareiras.

Existem no mercado diversos tipos de equipamentos de combustão doméstica de biomassa, utilizados para o aquecimento das habitações. Na Tabela 2.4 encontram-se resumidos os diferentes tipos de equipamentos existentes e as suas principais características.

Tabela 2.4 – Tipos de equipamentos de combustão doméstica de biomassa (Gomes, 2011).

Tipo de equipamento	Características
Lareiras abertas	Constituídas apenas pela câmara de combustão ligada a uma chaminé, possuindo uma larga abertura para o fogo. Apresentam baixa eficiência.
Lareiras parcialmente fechadas	São equipadas com uma porta de vidro, que reduz a ingestão de comburente, melhorando a sua eficiência.
Lareiras fechadas	Equipadas com uma porta frontal, podendo ter uma distribuição do ar de combustão homogénea e da exaustão dos gases. Tem associado um recuperador de calor, permitindo a transmissão de calor por convecção natural. Podem exceder os 50% de eficiência.
Fogões convencionais	Fogões sem combustores catalíticos e sem equipamento de redução de emissões. Continuam a ser, a par das lareiras, os equipamentos mais utilizados em Portugal.
Fogões clássicos de eficiência energética	Possuem câmara de combustão secundária, levando a emissões de poluentes mais baixas. Apresentam uma eficiência entre 55% e 70%.
Fogões de combustão avançada	Possuem múltiplas entradas de ar e um pré-aquecimento do ar de combustão, resultando num aumento de eficiência, até cerca de 70%.
Fogões de <i>pellets</i>	Podem ser alimentados unicamente com combustíveis <i>pelletizados</i> , como <i>pellets</i> de lenha. Caracterizam-se por uma elevada eficiência e baixas emissões.
Fogões catalíticos	Utilizam um catalisador para diminuir a temperatura da chama. A eficiência catalítica de redução depende do material, da sua construção e das condições de fluxo de gases dentro do conversor.
Fogões não catalíticos	Não possuem catalisadores, mas apresentam entre dois a quatro estágios de combustão, guiando o fumo para zonas específicas onde é misturado com oxigénio pré-aquecido, promovendo uma queima mais eficiente.

2.3 COMPOSIÇÃO DA CINZA

As características das cinzas provenientes da combustão de biomassa são muito diversas, dependendo de distintos fatores, como o tipo de solo, biomassa, método de colheita e condições de combustão. Além disso, o mesmo tipo de biomassa pode apresentar diferenças nas suas características devido a fatores de crescimento e produção, como por exemplo o clima, o armazenamento e a sua origem geográfica (Morujo, 2011).

Resultantes da combustão podem-se formar três frações de cinzas: cinzas de fundo, cinzas volantes captadas no ciclone e cinzas volantes captadas no filtro, como se pode ver na Figura 2.3.

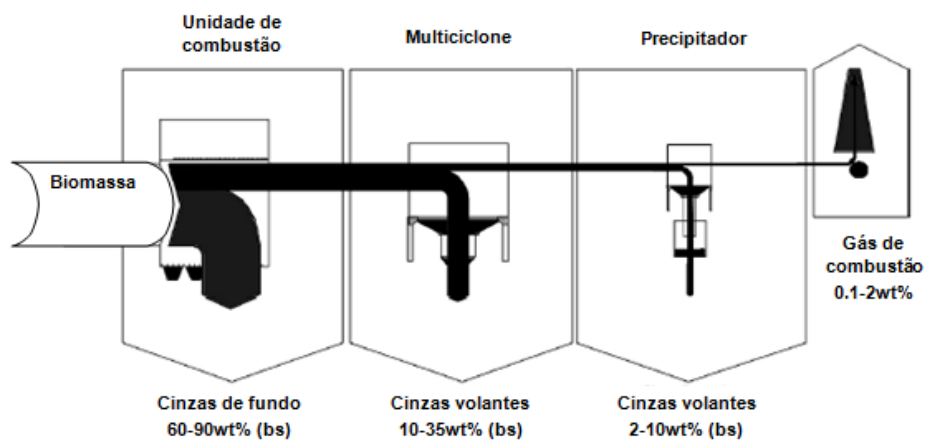


Figura 2.3 – Fração de cinzas produzidas na combustão de biomassa (Adaptado de: Loo & Koppejan, 2008).

As cinzas de fundo são produzidas sobre a grelha e na câmara de combustão primária; muitas vezes misturadas com impurezas minerais contidas na biomassa (combustível) como areia, pedras e terra ou com o material do leito em instalações de combustão de leito fluidizado. As cinzas volantes captadas no ciclone são partículas finas, principalmente inorgânicas, transportadas pelo gás de combustão e precipitam na zona de combustão secundária, na caldeira e, especialmente, em multiciclones que fazem o despoeiramento do efluente gasoso produzido na combustão. Esta fração de cinzas é constituída principalmente por partículas de cinzas volantes grosseiras. Em sequência, a segunda e mais fina fração de cinzas volantes são removidas do efluente gasoso em filtros eletrostáticos, ou filtros de mangas ou lavadores húmidos. Em pequenas centrais de biomassa, sem uma tecnologia eficiente de separação de partículas, a fração mais fina das cinzas é emitida com o efluente gasoso proveniente da combustão. De qualquer forma uma pequena parte destas cinzas permanece ainda no gás de combustão, causando a emissão de partículas para a atmosfera (dependendo da eficiência da tecnologia de separação utilizada). Esta fração de cinzas é constituída principalmente por aerossóis (Biedermann & Obernberger, (2005) & Obernberger *et al.*, (1997) & Loo & Koppejan, (2008)).

A cinza resultante da combustão de biomassa representa entre 2% a 20% do material queimado, dependendo do tipo e origem da biomassa. As cinzas de biomassa são maioritariamente constituídas por cálcio, magnésio, potássio, fósforo, sódio, manganês e enxofre, enquanto que são deficientes em azoto. Estas cinzas têm um pH elevado (alcalino). As cinzas de biomassa contêm 19-33% Ca, 6-22% K, 2-5% Mg e 1-6% P, dependendo da espécie (Insam & Knapp, 2011).

K, P e Mg são nutrientes importantes para as plantas. Ca é um agente de calagem relevante. Estes elementos são, portanto, de grande importância na utilização das cinzas como fertilizantes. Em menor quantidade estão presentes Fe e Mn, como se apresenta na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Concentração de alguns elementos nas cinzas de abeto (Biedermann & Obernberger, (2005) & Loo & Koppejan, (2008)).

	Aparas	Casca
Ca [w% bs]	26.0 - 38.0	24.0 - 36.0
Mg [w% bs]	2.2 - 3.6	2.4 - 5.6
K [w% bs]	4.9 - 6.3	5.0 - 9.9
Na [w% bs]	0.3 - 0.5	0.5 - 0.7
P [w% bs]	0.8 - 1.9	1.0 - 1.9
Fe [mg/kg bs]	64 - 340	280 - 1200
Mn [mg/kg bs]	63 - 900	430 - 1300

Um estudo realizado por Vassilev *et al.* (2010) apresenta a composição química das cinzas de 86 variedades de biomassa, das quais se selecionaram as que serão alvo de análise neste estudo e vêm apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Composição química das cinzas de algumas variedades de biomassa (Vassilev *et al.*, 2010).

wt %	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	Mn [ppm]
Eucalipto (casca)	57.74	9.29	2.35	10.91	1.12	3.47	1.86	10850
Carvalho (serrim)	15.56	31.99	1.9	5.92	4.2	3.84	2	-
Carvalho (madeira)	17.48	9.49	1.8	1.1	8.49	2.6	0.5	14900
Pinheiro (casca)	56.83	7.78	5.02	6.19	2.79	2.83	1.97	12400
Pinheiro (poda)	44.1	22.32	5.73	11.33	1.25	4.18	0.42	-
Pinheiro (serrim)	48.88	14.38	6.08	13.8	2.1	2.22	0.35	10550

Relativamente às quantidades de produção, de acordo com Ribbing (2007), a Suécia produz aproximadamente um milhão de toneladas de cinzas, excluindo as originárias do carvão, por ano.

Na Tabela 2.7 são apresentadas as quantidades, em percentagem, de cinzas derivadas de diferentes fontes combustíveis na Suécia.

Tabela 2.7 – Quantidade de cinzas, em percentagem, derivadas de diferentes fontes combustíveis na Suécia (Ribbing, 2007).

Fonte combustível	Quantidade de cinzas [%]
Resíduos urbanos	15 – 25
Turfa	5
Lamas da indústria papelreira	10 – 50
Casca	2 – 4
Madeira pura	0.3 – 0.5

Segundo Ribbing (2007), na Suécia, 14 mil toneladas de cinzas volantes de biomassa originárias da combustão em LFC são utilizadas na floresta e 20 mil toneladas são utilizadas na construção de estradas.

2.4 OPERAÇÕES DE GESTÃO DE CINZAS DE BIOMASSA

Atualmente, grande parte das cinzas de biomassa produzidas em centrais termoelétricas ou de cogeração em Portugal são depositadas em aterro ou recicladas na agricultura, a maioria das vezes sem qualquer tipo de controlo.

Sabe-se que as centrais pertencentes à Indústria Papelreira têm por prática misturar as cinzas de biomassa com as lamas do processo produtivo, utilizando a mistura na agricultura e na compostagem. Sabe-se também que algumas centrais enviam as cinzas de biomassa para incorporar na construção de estradas, apesar da falta de estudos realizados nesta área em Portugal.

A utilização final de cinzas de biomassa deve fazer parte integrante da produção sustentável de energia, devendo a deposição das cinzas (eliminação) em aterro ser encarada como uma perda de nutrientes.

Tradicionalmente, a presença de outros componentes (leitos, agregados fundidos, inorgânicos, etc.) têm dificultado a aceitação de soluções de gestão de cinzas, que deverão permitir tratar diferentes tipos de cinzas, encaminhando-as para diferentes destinos e acarretando vantagens técnicas, ambientais e económicas relativamente à deposição em aterro.

2.4.1 APLICAÇÃO NO SOLO COMO CORRETOR/FERTILIZANTE

Para uma utilização sustentável da biomassa é essencial fechar o fluxo de materiais e integrar as cinzas de biomassa nos ciclos naturais. Na Figura 2.4 é apresentado o ciclo de materiais de uma utilização ambientalmente sustentável da biomassa. A biomassa contaminada quimicamente não está incluída neste ciclo, uma vez que as cinzas provenientes da queima destes combustíveis compreendem quantidades elevadas de metais pesados e não devem ser aplicadas no solo (Loo & Koppejan, 2008).

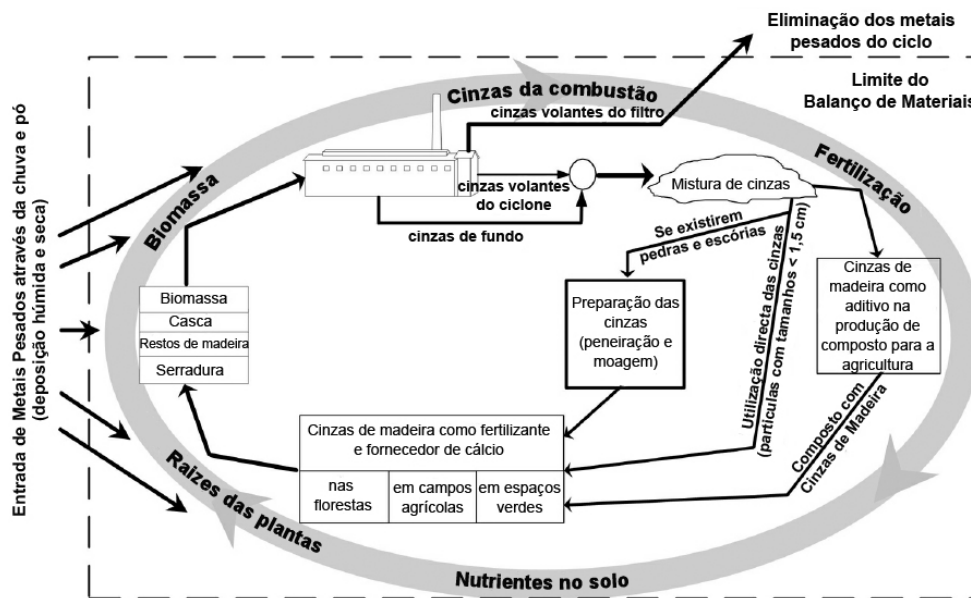


Figura 2.4 – Ciclo de materiais de uma utilização ambientalmente sustentável da biomassa (Adaptado de: Loo & Koppejan 2008).

As cinzas de biomassa são aplicadas em solos florestais para aliviar a exaustão dos nutrientes e a acidificação do solo, quer sozinhas ou em combinação com fertilizantes azotados. São também aplicadas como substitutos da cal, providenciando o aumento do pH do solo (Insam & Knapp, 2011).

A aplicação de cinzas de biomassa tem-se mostrado benéfica para o ecossistema do solo, enquanto as cinzas de boa qualidade forem usadas e cuidadas para não se acumularem metais pesados ou poluentes orgânicos como uma consequência da aplicação de doses altas ou aplicações repetidas; desta forma é aconselhável apenas o uso de cinzas de alta qualidade na agricultura. Estes efeitos positivos foram confirmados em ensaios de longa duração em ecossistemas florestais nos países do norte da Europa, onde as aplicações de cinza de biomassa têm uma longa tradição (Insam & Knapp, 2011).

Uma experiência de 3 anos, na Suécia, revelou que a aplicação de cinzas de biomassa ou de lamas por si só não tiveram qualquer influência sobre a estrutura de uma plantação de salgueiro

comercial. Por outro lado, quando se combinou a cinza (5,5 t/ha) com a lama (2,6 t/ha) a área de desbaste aumentou e assim obtiveram-se resultados comparáveis à fertilização com adubo mineral correspondente a 14,5 kg P/ha/ano, 48 kg K/ha/ano e 100kg N/ha/ano (Insam & Knapp, 2011).

Outros estudos revelam que o uso de cinzas aumentou significativamente o pH e a condutividade elétrica num solo tropical nos Camarões e também forneceu nutrientes ao solo. Além de elevar o pH do solo, as cinzas de biomassa (4 e 6 t/ha), num solo ácido da Nigéria, melhorou o rendimento de grãos de milho. Como fertilizantes ou cal artificial são inacessíveis para agricultores com poucos recursos, as cinzas de biomassa podem ser uma alternativa para melhorar a fertilidade dos solos agrícolas nos trópicos. Na aplicação de cinzas de biomassa até 4 t/ha num solo tropical no Uganda, foi observado o aumento do feijão e da soja, mas levou a uma maior concentração de Cu, Zn, Cd e Pb nas partes comestíveis (Insam & Knapp, 2011).

De acordo com Silva (2011) algumas vantagens da aplicação da cinza de biomassa no solo são (a) excelente agente de calagem; (b) permite a reciclagem de nutrientes (K, Ca, Mg, P, entre outros) que tinham sido removidos do solo pela extração da biomassa ou por outros fenômenos; (c) contribui para a manutenção do balanço de nutrientes nos ecossistemas florestais; (d) contribui para o crescimento vegetal; (e) permite a diminuição dos custos associados à utilização de adubos químicos. Por outro existem algumas desvantagens: (a) bioacumulação de metais pesados no solo, recursos hídricos, fauna e flora; (b) risco de radioatividade; (c) compostos ecotóxicos que afetam a atividade microbiana enzimática. Relativamente aos efeitos da aplicação da cinza de biomassa no solo, tem-se (a) aumento do pH no solo; (b) aumento da concentração de sais na camada superficial do solo, criando impactes negativos para a microfauna, micorrizas (fungos) e raízes mais finas; (c) “queimaduras” na vegetação rasteira (mato, herbáceas); (d) as copas das árvores e ramos mais jovens podem ser influenciados pela aplicação da cinza.

Quanto à legislação da deposição de cinzas de biomassa no solo, alguns países como Finlândia, Suécia e Dinamarca já a têm em vigor. Na Finlândia a legislação estabelece que as cinzas a aplicar no solo deverão apresentar valores mínimos de cálcio, fósforo e potássio e valores máximos de alguns metais pesados. Derivado desta legislação, os operadores deverão analisar todas as frações de cinzas com o objetivo de saberem se estas são passíveis de serem utilizadas como fertilizantes nas florestas (Nurmesniemi *et al.*, 2012).

Na Suécia é utilizada uma mistura de cinzas de fundo e cinzas volantes do ciclone, sendo exigida uma estabilização antes da aplicação nas florestas. A legislação sueca estabelece limites máximos de metais pesados nas cinzas, mas exige também a presença de quantidades mínimas de nutrientes (Coelho, 2010).

2.4.2 INCORPORAÇÃO EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO (CIMENTO, ARGAMASSAS, ESTRADAS)

Insam & Knapp (2011) sugerem que as cinzas caracterizadas por elevados teores de metais pesados, sejam utilizadas na construção de estradas, como camada superficial em aterros sanitários e como aditivo em processos industriais tais como a produção de betão, tijolos, vidro e cimento.

As cinzas de biocombustíveis sólidos quando misturadas com água têm propriedades de presa que se assemelham ao cimento e que têm sido utilizadas em aplicações concretas. Na Suécia, um projeto envolveu a substituição de cimento Portland no painel de enchimento de uma mina de escavação. Em ensaios de larga escala, as cinzas volantes da combustão em grelha poderiam substituir 50% do cimento Portland. Na Itália, o mesmo cimento foi substituído por 30% de cinzas de biomassa (Insam & Knapp, 2011).

As cinzas de fundo provenientes da combustão em leito fluidizado são constituídas por uma grande parte de areia e podem substituir outros tipos de areia na construção de estradas. As cinzas provenientes de grelhas podem ser granuladas e reencaminhadas para a construção de estradas e na preparação de betão.

As cinzas volantes apresentam em geral mais restrições para a utilização em materiais de construção. Uma aplicação possível destas cinzas é no enchimento em misturas de cimento ou em argamassas para aplicações especiais. Uma outra utilização é no fabrico de agregados leves (Pels *et al.*, 2005).

2.4.3 INCORPORAÇÃO NO PROCESSO DE COMPOSTAGEM

A mistura de 8 e 16% de cinzas de biomassa com resíduos orgânicos antes da compostagem originou efeitos positivos no processo de compostagem (temperatura, atividade microbiana) e na qualidade do produto final (nenhum aumento na concentração de metais pesados, melhor equilíbrio de nutrientes). Foi demonstrado que o composto produzido com um suplemento de cinza (8 e 16%) pode ser uma alternativa barata para “calagem” em áreas tropicais, onde muitos solos são caracterizados por um pH baixo (Insam & Knapp, 2011).

As cinzas de biomassa foram adicionadas ao processo de compostagem, devido à sua capacidade conhecida de efeito tampão e de reduzir os maus odores do composto. Em estudos anteriores, foi relatado que a adição de 20% de cinzas reduziu a evolução de H₂S (ácido sulfídrico) e suprimiu a formação de odor na compostagem do bio resíduo. Um estudo na Finlândia mostrou que a adição de doses baixas (4-8%) de cinzas de biomassa aumentou o pH do processo, melhorou a produção de calor e a atividade microbiana. Os resultados demonstraram os efeitos das cinzas de biomassa na compostagem de bio resíduo municipal, separado na fonte, numa estação de tratamento de grande escala que apresentava dificuldades com a baixa eficiência do processo. Isso foi particularmente verdadeiro nas fases iniciais do processo. De acordo com este

estudo, a adição de 4-8% de cinzas de biomassa é suficiente para que o processo de compostagem de bio resíduos seja eficiente e produza um produto final seguro. Recomenda-se um controlo cuidadoso de arejamento do processo. Além disso, para minimizar o risco de contaminação ambiental por metais pesados, e conhecendo os critérios para os valores limite das impurezas nas cinzas, deve ser implementado um controle rigoroso da qualidade das cinzas de biomassa (Kurolaa *et al.*, 2011).

De acordo com pesquisas realizadas por Kuba *et al.* (2008), a mistura cinzas de biomassa com bio resíduos melhora o processo de compostagem. A combinação de cinzas com bio resíduo de origem agrícola ou doméstica reduz as perdas de azoto e acelera a degradação dos compostos orgânicos. As cinzas aumentam ainda mais a quantidade de K, Ca e Mg no composto final. Durante o processo de compostagem houve também uma melhor oxigenação, uma redução da emissão de odores e um aumento na mineralização resultantes da adição de cinzas.

Atividades experimentais realizadas na Áustria demonstraram que a cinza de biomassa pode ser adicionada com segurança ao bio resíduo até uma quantidade de 16%, antes de se iniciar o processo de compostagem. Esta adição não afeta negativamente o processo de compostagem (dinâmica de temperatura, atividade microbiana), nem o produto (não aumentou a quantidade de metais pesados, melhorou o balanço de nutrientes). Ensaios sobre a re-vegetação de pistas de esqui demonstraram que todos os compostos investigados, e em particular os compostos preparados com adição de cinzas, mostraram um melhor desempenho do que fertilizantes minerais e orgânicos em termos de cobertura vegetal e de propriedades microbiológicas do solo (Kuba *et al.*, 2008).

2.4.4 OUTRAS APLICAÇÕES

As cinzas volantes misturadas em lamas de depuração em iguais proporções de substância seca elevam o pH da lama, impedindo a sua degradação biológica. Assim, estas lamas podem ser utilizadas como camadas de cobertura final em aterros para resíduos não perigosos. O uso de cinzas de biomassa é uma alternativa económica e ambientalmente eficiente para a estabilização das lamas (Insam & Knapp, 2011).

As cinzas de biomassa foram também já utilizadas com sucesso no controlo da poluição, no controlo quer de odores, quer do pH, em resíduos perigosos e não perigosos. Foram também já adicionadas a composto para controlar os cheiros ou a cor, tendo vindo a revelar-se bastante eficaz na captura de diversos contaminantes na água. Foi investigada a aplicação das cinzas volantes no fabrico de placas de gesso para as paredes interiores. A incorporação revelou resultados bastante satisfatórios, com potencial para comercialização na construção de paredes resistentes ao fogo (Coelho, 2010).

2.5 POTENCIAL DE SUBSTITUIÇÃO DE FERTILIZANTES SIMPLES POR CINZAS DE BIOMASSA

No passado, antes da introdução dos adubos químicos, as práticas agrícolas atribuíam às cinzas um papel importante na fertilização/correção do solo, devolvendo-lhe os nutrientes que dele haviam sido retirados com as culturas

No entanto, a fertilização baseada em adubos químicos e toda a parafernália de instrumentos/técnicas/equipamentos agrícolas fizeram esquecer esta prática e este recurso. Contudo a focagem das políticas da UE para o uso sustentável dos recursos e para as práticas amigas do ambiente (medidas agroambientais), bem como o aumento do uso de biomassa em centrais de produção de energia trouxeram a necessidade de integrar adequadamente a aplicação das cinzas como um recurso. Tendo em conta a estratégia europeia de gestão dos resíduos e recursos, (estratégia temática....) a restituição de nutrientes ao solo retirados com as culturas que foram colhidas a partir desse solo, conhecido como *apport*, deverá vir a ser uma situação perfeitamente corrente. Contudo dependendo do processo de combustão e da origem da biomassa, pode ocorrer a presença de elementos indesejáveis (metais pesados) nas cinzas que condicionam o seu uso como fertilizante.

A caracterização das cinzas de biomassa é assim um aspeto chave relativamente ao seu potencial de utilização como fertilizante, em termos de conteúdo em macronutrientes (NPK) e em micronutrientes (S, Ca, Mg, Fe, Se, Mn, etc), sem esquecer o potencial de neutralizar ácidos que apresenta (alcalinidade) e eventual conteúdo em metais pesados (Ni, Cr, Pb, Cd, Hg, etc).

O potencial de substituição de adubos através das cinzas pode ser calculado a partir das necessidades de fertilização de uma dada cultura agrícola, da quantidade máxima de cinza que pode ser usada e do *make-up* que é necessário de adubos para suprir as referidas necessidades.

A quantidade máxima de cinza que pode ser usada é condicionada por: (a) limitações legais impostas ao conteúdo em metais pesados (legislação relativa a lamas de ETAR), (b) potencial alcalinizante da cinza, pH e potencial tampão do solo, (c) fertilizante limitante da cinza a considerar que depende da respetiva mobilidade ou solubilidade na água.

3 TRABALHO LABORATORIAL

Para a utilização de cinzas de biomassa como agentes de fertilização nas práticas agrícolas, a caracterização físico-química afigura-se essencial. Neste capítulo apresenta-se a metodologia utilizada para a caracterização laboratorial das cinzas de biomassa. Serão também apresentados e discutidos os resultados obtidos.

3.1 METODOLOGIA

O trabalho a realizar consistiu (a) na caracterização da composição química de amostras de cinza de biomassa, mais especificamente cinza de *Eucalyptus sp.*, *Quercus pyrenaica* e *Pinus pinaster*; (b) na realização de ensaios de lixiviação às cinzas, a pH controlado e caracterização da composição do lixiviado.

As amostras selecionadas para o estudo foram obtidas a partir das cinzas resultantes da combustão de lenha seca a partir de lotes selecionadas por espécie lenhosa na forma de achas em lareira aberta sem controlo de efluentes e do ar de combustão. As amostras de cinzas assim recolhidas são caracterizadas por apresentarem baixo nível de contaminantes com inertes (areias, terra, etc.) ou com fundidos da combustão ou volantes. O material recolhido foi objeto de separação por crivagem (malha 0.180mm) para remoção de inqueimados sólidos (carvão) e guardado em saco plástico fechado.

3.1.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As amostras selecionadas foram sujeitas a um conjunto de processos analíticos selecionados tendo em conta o objeto do estudo, ou seja o potencial fertilizante. Os parâmetros analisados são indicados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Parâmetros analisados nas cinzas.

Parâmetros	Objetivo da análise
Teor de humidade	Permitir a análise comparativa dos dados
Alcalinidade e Valor Neutralizante	Avaliação do poder de "calagem"
Metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na)	
Fósforo total	
Nitratos	Determinação da concentração
Cloretos	
Sulfatos	

Ao longo deste subcapítulo são descritos os métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros enunciados na tabela anterior.

3.1.1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade presente na cinza é um parâmetro muito importante e que necessita de ser quantificado. Este parâmetro vai permitir avaliar o teor de humidade total presente nas amostras de biomassa, possibilitando assim a referenciação adequada dos resultados à cinza seca, aqui referida como base seca (*bs*).

A secagem da amostra foi feita numa estufa a 105°C durante 24 horas. O teor de humidade é calculado pela razão entre a massa de água perdida durante o processo de secagem e a massa de amostra de cinza, dada pela equação 3.1.

$$w_w = \frac{m_{cad+am} - m_{cad+am+est}}{m_{cad+am} - m_{cad}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

3.1.1.2 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE E DO VALOR NEUTRALIZANTE

A alcalinidade (*Alk*) e o valor neutralizante (*VN*) foram determinados segundo a norma europeia EN 12945, método A. Este método consiste na dissolução da amostra numa quantidade específica de ácido clorídrico e de seguida, por titulação, determina-se o excesso de ácido com uma solução padrão de hidróxido de sódio. A alcalinidade da cinza vem expressa em equivalentes ácido-base por unidade de massa de amostra de cinza seca usada no ensaio.

$$Alk = \frac{M_{HCl} \times V_{HCl} - M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m_{\text{amostra seca}}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

A alcalinidade da cinza traduz a capacidade de neutralizar ácidos dessa cinza.

O valor neutralizante da cinza tem um significado físico idêntico à alcalinidade mas expresso em termos de massa de CaO por unidade de massa de cinza, ou seja equação 3.3.

$$VN = PE_{CaO} Alk \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde,

PE_{CaO} – representa a massa de um equivalente ácido-base de óxido de cálcio (CaO) = 28 g.eq⁻¹

3.1.1.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS (CA, MG, MN, FE, K, NA)

Os metais selecionados para análise no presente trabalho são aqueles que são mais importantes em termos de necessidade para o crescimento biológico das plantas, tais como: o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o potássio (K) designados de macronutrientes e o manganês (Mn), o ferro (Fe) e o sódio (Na) designados de micronutrientes.

As amostras sólidas foram submetidas a um procedimento de digestão ácida com água-régia (ácido nítrico-ácido clorídrico) que permite a solubilização dos nutrientes de acordo com o procedimento descrito em (Andrew D. Eaton, 1995) – *Standard Methods* secção 3030 F. Resumidamente, num copo foram pesados aproximadamente 2 g de amostra em bs, adicionados 20mL de HNO₃ sendo colocado num banho de areia a 95±5°C. A digestão continuou com sucessivas adições de ácido (sem deixar secar a amostra) até pararem de se formar fumos castanhos e a amostra apresentar uma cor clara. Adicionaram-se 20mL de HCl e 30mL de água destilada, aqueceu-se por mais 15min para dissolver algum precipitado ou resíduo. Recuperou-se num balão de 200mL e filtrou-se com um filtro de 0.45µm.

De seguida, procedeu-se à leitura das absorvâncias por espectroscopia de absorção atómica para o Ca, Mg, Fe e Mn. Para o Na e K foi feita a leitura da intensidade por espectroscopia de emissão atómica.



Figura 3.1 – Equipamento utilizado na determinação de metais.

Antes da leitura do Ca e Mg foi adicionado cloreto de lantânio à solução e antes da leitura do Fe e Mn foi adicionado cloreto de cálcio. No caso do cálcio e do magnésio a adição do cloreto de lantânio serve para minimizar ionização e a formação de óxidos refratários. No caso do ferro e do manganês a adição do cloreto de cálcio serve para minimizar a interferência do silício.

Foram preparados dois conjuntos de soluções padrão mistas de metais que passaram por todos os procedimentos das amostras, respetivamente amostra sólida e amostra lixiviada. Estes padrões foram preparados a partir das soluções stock (com uma concentração de 1000ppm) de cada

metal. A gama de padrões utilizada vem descrita no Anexo A1 para as amostras digeridas e no Anexo A2 para as amostras lixiviadas.

O cálculo da concentração de metais é feito de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

3.1.1.4 DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL

O fósforo é um macronutriente mineral de extrema importância à vida e não se apresenta tóxico para os seres vivos. É um elemento que se encontra associado aos mecanismos fotossintéticos e consequente crescimento da biomassa e sendo um elemento que se apresenta mais escasso que outros, como o potássio ou o azoto, se não houvesse reciclagem deste nutriente por parte da biomassa, este poderia limitar o seu crescimento. As três principais e mais usuais formas de fósforo que se podem encontrar são ortofosfatos, polifosfatos e fosfato orgânico (Pinho, 2010).

O método utilizado para a determinação da concentração de fósforo total presente nas amostras sólidas e lixiviadas é designado método do ácido ascórbico, é uma determinação colorimétrica e está descrito em (Andrew D. Eaton, 1995) - *Standard Methods* secção 4500-P E. Para as amostras sólidas é efetuada uma digestão com ácido sulfúrico e ácido nítrico para promover a libertação do fósforo presente nas suas diversas formas para posterior análise. Este método pressupõe que em solução ácida, o ortofosfato reage com o molibdato de amónio e o tartarato de antimónio e potássio formando um ácido heteropolar - ácido fosfomolibdico, que é reduzido pelo ácido ascórbico a um complexo azul intenso. Estas soluções são sujeitas à leitura da absorvância no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 880 nm.



Figura 3.2 – Espectrofotómetro utilizado na leitura das absorvâncias para a determinação de fósforo.

Foram preparados dois conjuntos de padrões que passaram por todos os procedimentos das amostras, respetivamente amostra sólida e amostra lixiviada.

O cálculo da concentração de fósforo total é feito de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

3.1.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DAS CINZAS A PH CONTROLADO

As amostras de cinzas foram sujeitas a um ensaio de lixiviação a pH controlado, de acordo com o método 1310A da *Environmental Protection Agency* (EPA, 1992). A única alteração feita ao método foi a concentração de ácido acético (CH_3COOH), no protocolo indica 0.5N, e foi utilizada uma concentração igual a 5N, uma vez que na primeira adição de CH_3COOH (instante inicial) era ultrapassado o volume máximo do ácido (4 mL/g de sólido) para se atingir o $\text{pH}=5\pm 0.2$.



Figura 3.3 – Ensaio de lixiviação.

3.1.2.1 DETERMINAÇÃO DE NITRATOS

O método utilizado para determinar a concentração de nitratos na amostra lixiviada é designado por determinação da soma de nitratos e nitritos na água através do FIAstar 5000.

A amostra contendo nitrito/nitrato é misturada com uma solução tampão (cloreto de amónio). O nitrato na amostra é reduzido a nitrito através da coluna de redução de cádmio. Com a adição de uma solução ácida de sulfanilamida, o nitrito inicialmente presente na amostra e o nitrito formado a partir de redução de nitrato irá formar um composto diazo. Este composto é acoplado a N-(1-naftil) etileno-diamina (NED), para formar um corante azo roxo. Este corante azo é medido a 540 nm (Foss, 2008).



Figura 3.4 – FIAstar 5000 (equipamento utilizado na determinação de nitratos).

3.1.2.2 DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

O método utilizado para a determinação de cloretos na amostra lixiviada é o método 9253 da *Environmental Protection Agency* (EPA, 1994). É um método titrimétrico que se baseia na precipitação dos íons cloreto com nitrato de prata (AgNO_3). No final da titulação, o AgNO_3 reage com o cromato de potássio (K_2CrO_4) dando origem ao cromato de prata (Ag_2CrO_4), conforme a equação 3.4. O Ag_2CrO_4 é o responsável pela mudança de cor, que passou de amarelo para vermelho acastanhado.

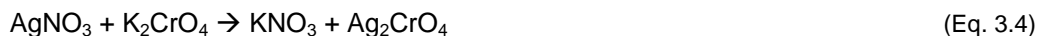


Figura 3.5 – Imagens ilustrativas do método utilizado para a determinação de cloretos.

3.1.2.3 DETERMINAÇÃO DE SULFATOS

O método utilizado para determinar a concentração de sulfatos na amostra lixiviada baseia-se na medição da turbidez formada pela reação do cloreto de bário com o sulfato presente na amostra, formando sulfato de bário, que fica em suspensão turvando a solução, de acordo com a equação 3.5.



Figura 3.6 – Formação do precipitado coloidal nos padrões para a determinação de sulfatos.

A turbidez é lida no espectrofotómetro. Deve-se ter cuidado especial na homogeneização das amostras antes das leituras no espectrofotómetro, para evitar a decantação do precipitado coloidal, subestimando o resultado (Cabrera *et al.*, 2006).

Estas amostras são sujeitas à leitura da absorvância no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 410 nm.

O cálculo da concentração de sulfatos é feito de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

3.2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS LABORATORIAIS

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos laboratorialmente.

3.2.1 TEOR DE HUMIDADE

Inicialmente foi determinado o teor de humidade que, como já foi referido na secção anterior, teve como principal objetivo possibilitar a apresentação dos resultados em base seca, permitindo assim estabelecer uma comparação entre as características das diferentes amostras de cinza, sem que a humidade interfira nos resultados. Na Tabela 3.2 são apresentados os respetivos teores de humidade nas amostras de cinza analisadas.

Tabela 3.2 – Teores de humidade nas amostras de cinza de biomassa.

Amostra de cinza	w_w
<i>Eucalyptus sp.</i>	0.09%
<i>Quercus pyrenaica</i>	1.04%
<i>Pinus pinaster</i>	0.65%

Pode-se constatar que as amostras apresentam teores de humidade baixos, sendo que nas cinzas de *Eucalyptus sp.* a presença de água é quase inexistente.

3.2.2 ALCALINIDADE E VALOR NEUTRALIZANTE

Estes parâmetros foram determinados com o objetivo de se poder avaliar o poder de “calagem” das cinzas de biomassa. Os resultados são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Alcalinidade (Alk) e valor neutralizante (VN) das amostras de cinza.

Amostra de cinza	Alk [eq.g cinza ⁻¹]	VN [g CaO.g cinza ⁻¹]
<i>Eucalyptus sp.</i>	0.0145	0.41

Amostra de cinza	Alk [eq.g cinza-1]	VN [g CaO.g cinza-1]
<i>Quercus pyrenaica</i>	0.0106	0.30
<i>Pinus pinaster</i>	0.0119	0.33

3.2.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Foi escolhida uma lixiviação a pH controlado, para que a mobilização dos nutrientes seja o mais semelhante possível à que acontece no solo. Foram pesados aproximadamente 10g de cinza de cada amostra e adicionados 160mL de água destilada. O valor do pH das amostras de cinza foi determinado no instante inicial (tempo 0) e é apresentado na Figura 3.7.

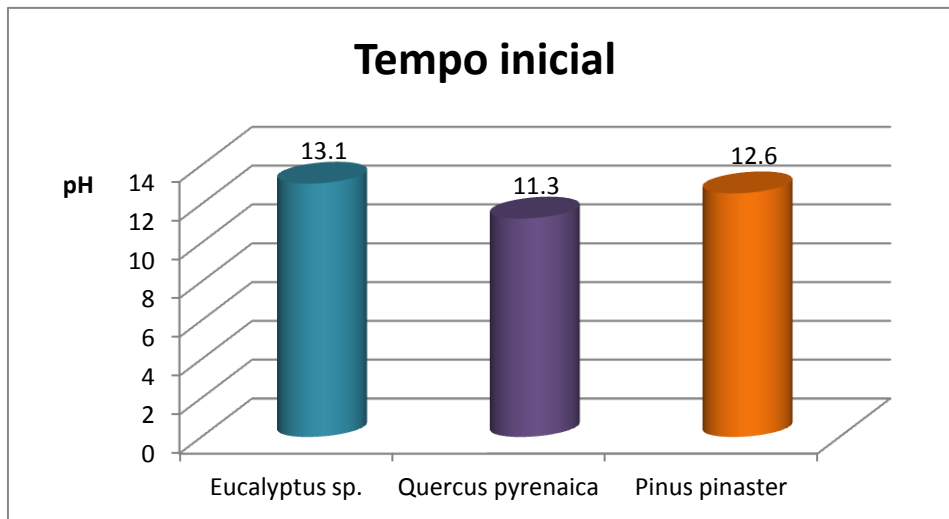


Figura 3.7 – Valor de pH no instante inicial da lixiviação (tempo 0), com água.

Como se pode verificar as cinzas têm um carácter bastante alcalino, pois apresentam um pH entre 11 e 13, respetivamente *Quercus pyrenaica* e *Eucalyptus sp.*

Durante o decorrer da lixiviação, foi-se controlando o pH a 5 ± 0.2 com a adição de CH_3COOH com uma concentração de 5N. A monitorização foi feita com intervalos de 1 hora e, passadas 4 horas, não foi necessário adicionar mais ácido, ou seja, tinha iniciado o efeito tampão. A evolução do pH pode ser observada na Figura 3.8.

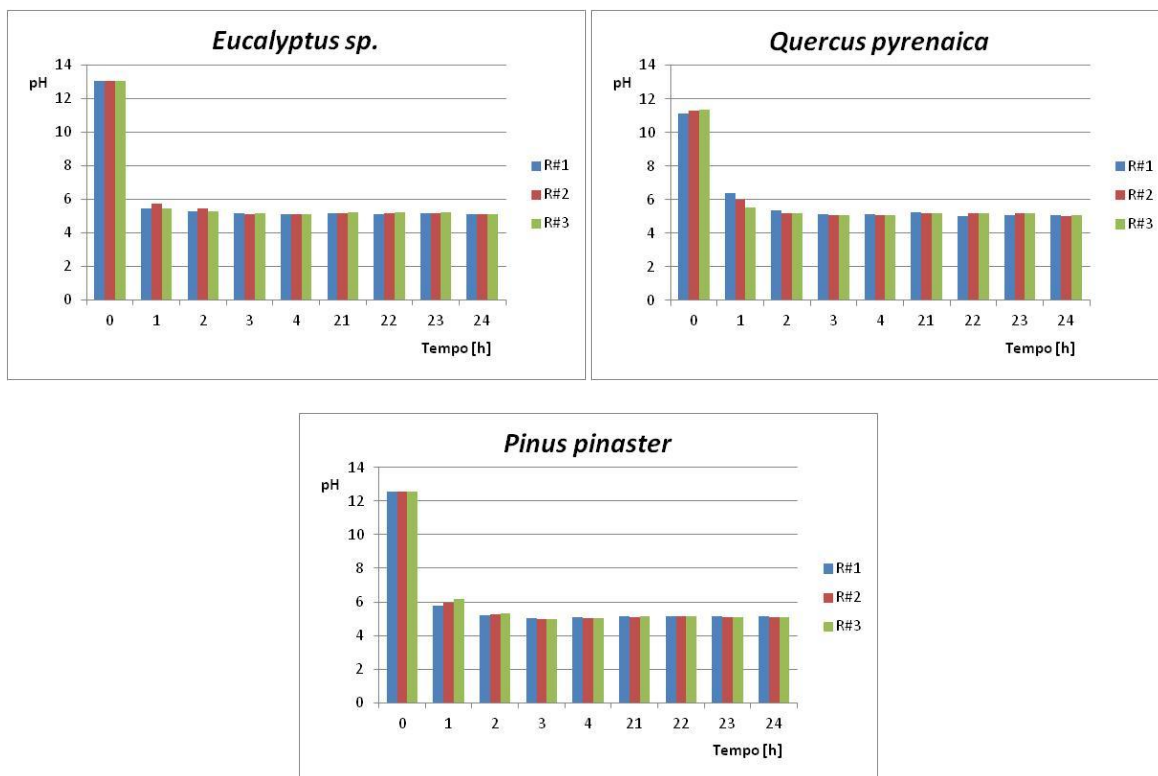


Figura 3.8 – Evolução do pH das amostras de biomassa ao longo da lixiviação, após correção a pH=5±0.2 com CH₃COOH.

3.2.4 METAIS (CA, MG, MN, FE, K, NA) E FÓSFORO TOTAL

Na Figura 3.9 representa-se a concentração dos metais e do fósforo total nas amostras digeridas. Os valores de massa de nutrientes estão expressos por unidade de massa de cinza em base seca. Estes valores foram determinados através da preparação de curvas de calibração, que se encontram descritas no Anexo A1.

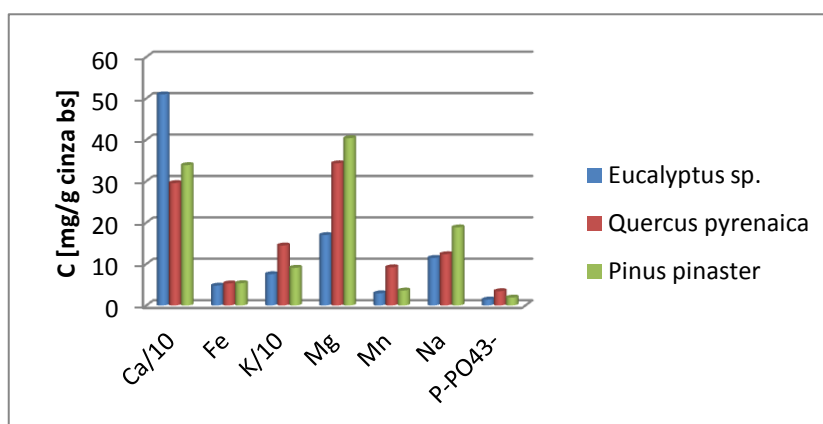


Figura 3.9 – Concentração dos metais e do fósforo total nas amostras digeridas.

A Figura 3.9 representa os nutrientes presentes nas cinzas de biomassa, ou seja, dá-nos a composição das cinzas em estudo. Analisando os valores das concentrações vem que a ordem decrescente de abundância média é: Ca > K > Mg > Na > Fe > Mn > P-PO₄³⁻.

Na Figura 3.10 representa-se a concentração dos metais e do fósforo total nas amostras lixiviadas. Os valores de massa de nutrientes estão expressos por unidade de massa de cinza em base seca. Estes valores foram determinados através da preparação de curvas de calibração, que se encontram descritas no Anexo A2.

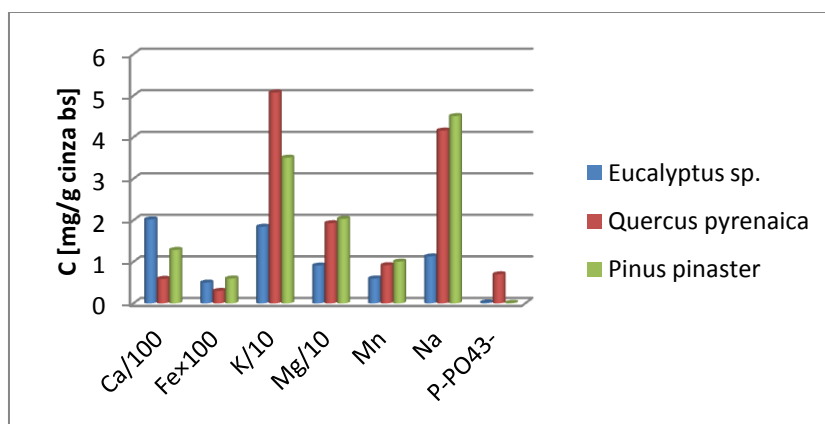


Figura 3.10 - Concentração dos metais e do fósforo total nas amostras lixiviadas.

A Figura 3.10 representa os nutrientes mobilizados para o lixiviado, ou seja, mostra a quantidade total de nutrientes disponibilizados para o solo. A ordem decrescente de abundância desses nutrientes é: Ca > K > Mg > Na > Mn > P-PO₄³⁻ > Fe.

De forma a perceber as diferenças entre as quantidades de nutrientes nas amostras digeridas e nas amostras lixiviadas, foi determinada a percentagem de mobilização dos mesmos relacionando a massa de nutriente no lixiviado com a massa de nutriente no sólido. As percentagens de mobilização dos nutrientes são apresentadas na Tabela 3.4 e representadas graficamente na Figura 3.11.

Tabela 3.4 – Mobilização dos metais e do fósforo das cinzas.

Elemento [%]	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Quercus pyrenaica</i>	<i>Pinus pinaster</i>
Ca	39.7	20.0	38.0
Fe	0.10	0.06	0.11
K	24.4	35.0	38.6
Mg	53.6	56.2	50.4
Mn	20.4	10.0	27.9

Elemento [%]	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Quercus pyrenaica</i>	<i>Pinus pinaster</i>
Na	9.8	33.6	23.9
P-PO ₄ ³⁻	1.7	20.2	0.68

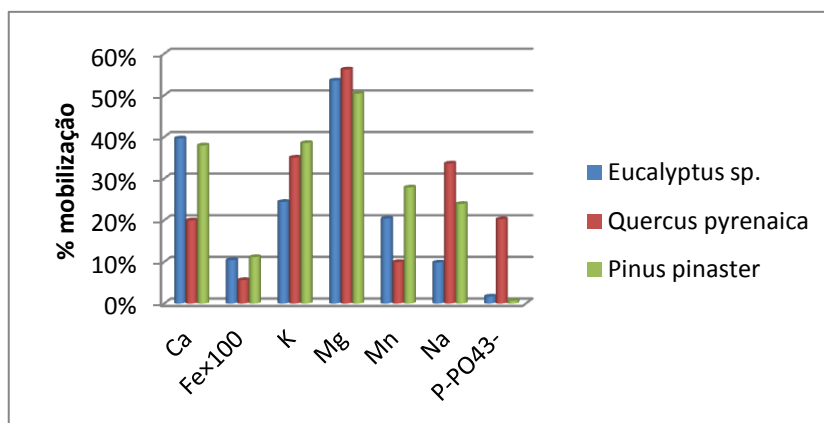


Figura 3.11 – Mobilização dos metais e do fósforo das cinzas.

Em relação aos elementos maioritários verifica-se que o Ca, o K e o Mg são facilmente lixiviáveis. Por outro lado o fósforo apresenta percentagens de mobilização extremamente baixas com exceção da espécie *Quercus pyrenaica* que tem uma mobilização de 20%.

3.2.5 NITRATOS & NITRITOS, SULFATOS E CLORETOS

Estes iões apenas foram analisados no lixiviado, uma vez que são extremamente solúveis em água. Na Figura 3.12 são apresentados os resultados obtidos para a massa removida de cloretos no lixiviado das diferentes amostras. Os valores dos sulfatos foram determinados através da preparação de curvas de calibração, que se encontram descritas no Anexo A3.

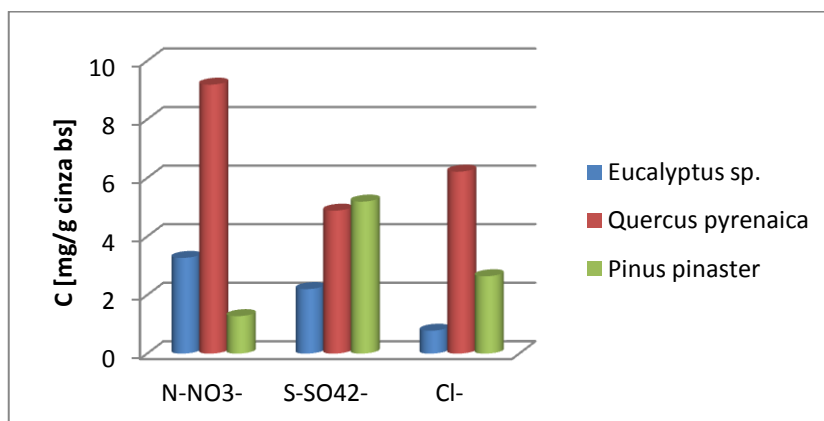


Figura 3.12 – Nitratos & nitritos, sulfatos e cloretos mobilizados para o lixiviado.

Da análise da figura anterior pode-se verificar que a quantidade de N-NO_3^- nas cinzas é baixa, e mais uma vez a espécie *Quercus pyrenaica* sobressai-se com uma concentração mais elevada de aproximadamente 9 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{g}$ cinza em base seca. A quantidade de N nas cinzas é baixa, já que durante a combustão o azoto orgânico dá na sua maioria N_2 e uma pequena quantidade de óxidos de azoto libertado nos gases de combustão (Loo & Koppejan, 2008). Verifica-se também que as concentrações de sulfatos e cloretos nas cinzas de biomassa são diminutas.

4 INCIDÊNCIAS AMBIENTAIS NO USO DE CINZA COMO FERTILIZANTE

Os resíduos da combustão de biomassa (cinzas) incorporam um conjunto de componentes com potencial fertilizante dos solos. A aplicação no solo destas cinzas poderia assim evitar ou diminuir o uso de fertilizantes químicos de síntese. As necessidades de fertilizantes a aplicar no solo estão dependentes das características do solo e do consumo de nutrientes das plantas a desenvolver. As necessidades de nutrientes das culturas por hectare são geralmente expressas em termos de massa de azoto (kg N/ha), massa de potássio sob a forma de K_2O (kg K_2O /ha) e massa de fósforo sob a forma de P_2O_5 (kg P_2O_5 /ha). A Tabela 4.1 estabelece as equivalências.

Tabela 4.1 – Equivalências mássicas.

1 kg K_2O corresponde a 0.830 kg de K
1 kg P_2O_5 corresponde a 0.429 kg de P
1 kg NH_4NO_3 corresponde a 0.35 kg N

Atendendo à presença de nutrientes nas cinzas, e em função de uma dada necessidade, é possível formular um fertilizante composto NPK a partir dos adubos simples e das cinzas. A utilização de cinzas como fertilizante necessita também de ser ponderada em função do eventual conteúdo em componentes alcalinos e até de componentes indesejáveis, tais como metais pesados.

Tendo em conta o conteúdo em componentes fertilizantes das cinzas de biomassa, foi realizado um estudo das incidências ambientais evitadas pela sua inclusão num plano de fertilização de uma dada cultura agrícola. Para este efeito usou-se como instrumento de trabalho a ferramenta de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV).

4.1 METODOLOGIA DE ACV

De acordo com a norma ISO 14040, a metodologia de ACV define-se como um instrumento de gestão ambiental, que permite compilar os fluxos de entrada e saída e avaliar os potenciais impactes ambientais associados a um produto/processo - metodologia de Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida (AICV) - ao longo de todo o seu ciclo de vida, desde a extração das matérias-primas, “berço”, até um determinado estágio final. Este estágio final está dependente dos objetivos e do âmbito definido para o efeito: pode referir-se à deposição final no ambiente, “túmulo” (*from cradle-to-grave*) (Matos, 2007), ou terminando num dado produto ou serviço (*from cradle-to-business*).

No presente caso, pretende-se usar as cinzas como fertilizantes, em substituição dos adubos químicos de síntese, na concepção de um plano de fertilização. Assim, conhecendo a composição em nutrientes das cinzas e as necessidades nutricionais do cultivo de uma determinada espécie vegetal, é possível estimar a quantidade de adubo efetivamente necessária e quando comparada com a alternativa de uso exclusivo de adubos, determinar as quantidades de adubo poupadas pelo plano de fertilização com cinzas.

Nestas circunstâncias, é assim possível determinar as incidências ambientais evitadas pela inclusão da cinza no plano de fertilização.

Para o efeito deste estudo, foram selecionados adubos simples, isto é, contendo apenas um único nutriente (N ou P_2O_5 ou K_2O). A análise da informação disponível na base de dados Ecoinvent®, permitiu selecionar um adubo simples por cada nutriente, que serviu de suporte ao estabelecimento da AICV deste estudo.

4.1.1 DEFINIÇÃO DO OBJETIVO E ÂMBITO DE ESTUDO

O principal objetivo do presente estudo é a avaliação das incidências ambientais no uso de cinza como fertilizante no estudo de uma dada cultura agrícola com necessidades de fertilização conhecidas. A cultura selecionada foi “milho grão”.

Neste âmbito de estudo, a Unidade Funcional (UF) considerada adequada foi a unidade de área de cultivo de uma dada cultura (ha).

As fronteiras do sistema consideradas no “berço” são a extração de matérias-primas necessárias à produção dos adubos químicos considerados neste estudo. Estes serão referidos mais adiante. Relativamente à fronteira do sistema é considerada a porta da fábrica de produção de cada adubo (*business*). Neste âmbito, e dado que se trata de um resíduo a valorizar (potencialmente um subproduto), por conveniência, entendeu-se não imputar à cinza qualquer ónus ambiental decorrente da sua produção.

4.1.2 DEFINIÇÃO DE CENÁRIOS

O cenário base é a referência deste estudo onde se utiliza um plano de fertilização exclusivo com adubos químicos. Os cenários 1, 2 e 3 são planos de fertilização com adubos e cinza, onde se asseguram as necessidades de N, P_2O_5 e K_2O exclusivamente a partir da cinza, respetivamente. Nos planos de fertilização com cinza é feita uma análise paralela das incidências ambientais evitadas aquando da análise do sólido (a) e do lixiviado (b). Este paralelismo é baseado no conteúdo total em cada nutriente (a) e baseado no conteúdo solúvel em cada nutriente (b). Na Tabela 4.2 é apresentada a descrição dos cenários.

Tabela 4.2 – Descrição dos cenários.

Cenários	Descrição
Base	Plano de fertilização exclusivo com adubos
1	1a) Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de N (existente no sólido)
	1b) Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de N (lixiviado)
2	2a) Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de P ₂ O ₅ (existente no sólido)
	2b) Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de P ₂ O ₅ (lixiviado)
3	3a) Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de K ₂ O (existente no sólido)
	3b) Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de K ₂ O (lixiviado)

4.1.3 BASE DE DADOS AICV DE FERTILIZANTES

Para ser possível a realização da avaliação de impacte ambiental da produção de adubos recorreu-se à base de dados Ecoinvent® v2.2 (2010) (acessível no URL1, sob licença de utilização). Esta base de dados foi desenvolvida e é mantida pela organização *Swiss Centre for Life Cycle Inventories*; apresenta uma lista de 4000 processos, que o utilizador pode considerar no seu estudo, nas mais diversas áreas tais como agricultura, produção de adubos, fornecimento de energia, biocombustíveis, materiais de construção, entre outros.

Cada processo aparece descrito sob a forma de ficheiro (*unit process raw data*), obedecendo a um modelo apropriado de especificações relativamente ao conteúdo e à forma (em formato *xml*). Para cada processo é possível aceder ao respetivo Inventário do Ciclo de Vida (ICV) que inclui todos os recursos naturais usados para a produção dos recursos tecnológicos necessários ao fabrico do bem em estudo, e no respetivo ficheiro de AICV constam todas as emissões de cada processo, sob a forma de indicadores de impacte, de acordo com as diferentes metodologias de AICV disponíveis: CML 2001, Eco-indicator 99, EDIP, IPCC, etc.

Para os objetivos do estudo em causa, foi utilizado o *software* MS Excel®, uma vez que a base de dados permite descarregar o ficheiro de AICV e posteriormente ser importado para este *software*.

Na referida base de dados foram selecionados adubos simples azotados, potássicos e fosfatados, como se pode ver na tabela seguinte.

Tabela 4.3 – Listagem de adubos simples disponíveis na base de dados Ecoinvent® v2.2 (Nemecek & Kägi, 2007).

Adubo	Composto químico	Ecoinvent No	Fertilizante	Localização
Adubos N	NH ₄ NO ₃	40	<i>ammonium nitrate, as N, at regional storehouse</i>	RER
	(NH ₄) ₂ SO ₄	41	<i>ammonium sulfate, as N, at regional storehouse</i>	RER
	CAN	42	<i>calcium ammonium nitrate, as N, at regional storehouse</i>	RER
	Ca(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₄	43	<i>calcium nitrate, as N, at regional storehouse</i>	RER
Adubos P	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (21%)	54	<i>single superphosphate, as P₂O₅, at regional storehouse</i>	RER
	Thomas meal	56	<i>thomas meal, as P₂O₅, at regional storehouse</i>	RER
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (48%)	57	<i>triple superphosphate, as P₂O₅, at regional storehouse</i>	RER
Adubos K	KCl	50	<i>potassium chloride, as K₂O, at regional storehouse</i>	RER
	K ₂ SO ₄	53	<i>potassium sulfate, as K₂O, at regional storehouse</i>	RER

Por razões de simplicidade, dos adubos apresentados na Tabela 4.3, para a realização do presente estudo, apenas foi selecionado um adubo por cada um dos nutrientes (adubo simples). Esta seleção teve em conta a quantidade do nutriente (N, P₂O₅, K₂O) presente no adubo, ou seja, foram selecionados os adubos simples que apresentam uma maior quantidade do nutriente em causa e conseqüentemente uma maior disponibilidade desse aquando do processo de fertilização. Essa escolha é apresentada na Tabela 4.4 bem como a respetiva percentagem de nutriente presente no adubo.

Tabela 4.4 – Conteúdo em nutrientes dos adubos químicos simples.

Fórmula	Fertilizante	% Nutriente
NH ₄ NO ₃	<i>ammonium nitrate, as N, at regional storehouse</i>	35% N
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	<i>triple superphosphate, as P₂O₅, at regional storehouse</i>	48% P ₂ O ₅
KCl	<i>potassium chloride, as K₂O, at regional storehouse</i>	60% K ₂ O

As cinzas representam para todos os efeitos um fertilizante (adubo) composto.

4.1.4 INDICADORES DE AVALIAÇÃO DE IMPACTES (AICV)

Os indicadores selecionados para calcular os impactes ambientais estão definidos pela metodologia CML 2001, publicada pelo *Center of Environmental Science* da Universidade de Leiden, Holanda.

As categorias de impacte consideradas no âmbito deste trabalho são: (i) Alterações Climáticas (AC), (ii) Depleção de Recursos Abióticos (DA), (iii) Formação de Oxidantes Fotoquímicos (FOF), (iv) Acidificação (ACi) e (v) Eutrofização (EU).

Cada categoria é determinada mediante o peso relativo de um conjunto de poluentes, sendo este variável de acordo com a categoria de impacte. A cada poluente/recurso é-lhe atribuído um fator de caracterização, para que se possam somar as contribuições de todas as intervenções numa dada categoria. O resultado é o indicador dessa categoria (ou impacte) e é obtido pela seguinte expressão:

$$AICV_{kj} = \sum m_{ij} \cdot fc_{ik} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde, $AICV_{kj}$ é o impacte ambiental na categoria k relativo à produção do adubo j , em que m_{ij} é a quantidade de intervenção ambiental i originada durante a produção do adubo j (dada pelo inventário de ciclo de vida (ICV) resultante da produção do adubo j) e fc_{ik} é o fator de caracterização da intervenção ambiental i em impacte k .

Na prática, é mais útil utilizar $AICV_{ki}$ que pode ser obtido diretamente da base de dados Ecoinvent para cada adubo j mas referido ao nutriente i .

As categorias de impacte são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Categorias de impacte ambiental k .

Categoria de impacte	Fator de caracterização	Unidade
Alterações climáticas	PAG ₁₀₀ - Potencial de Aquecimento Global para um horizonte temporal de 100 anos	kg CO ₂ eq
Depleção de recursos abióticos	PDA - Potencial de Depleção de Recursos Abióticos	kg Sb eq
Formação de oxidantes fotoquímicos	PFOF - Potencial de Formação de Oxidantes Fotoquímicos	kg C ₂ H ₄ eq
Acidificação	PA - Potencial de Acidificação	kg SO ₂ eq
Eutrofização	PE - Potencial de Eutrofização	kg PO ₄ eq

i) Alterações Climáticas (AC)

As alterações climáticas estão relacionadas com as emissões de GEE (utilização de combustíveis fósseis, emissão de metano em processos tecnológicos, uso de fertilizantes químicos, etc.) para a atmosfera. A emissão destes gases é responsável pelo aquecimento global da superfície terrestre e, conseqüentemente, pode provocar efeitos adversos na saúde humana e nos ecossistemas (Guinée *et al.*, 2002).

ii) Depleção de Recursos Abióticos (DA)

A depleção de recursos abióticos (recursos naturais, tais como minerais e combustíveis fósseis) é uma das categorias de impacto que suscita maior discussão entre investigadores e, conseqüentemente, aquela que apresenta uma grande variedade de métodos para caracterizar a sua contribuição (Guinée *et al.*, 2002).

iii) Formação de Oxidantes Fotoquímicos (FOF)

A formação de oxidantes fotoquímicos consiste no aparecimento de compostos químicos reativos, tais como o ozono, a partir da degradação de compostos orgânicos pela ação de luz solar e de determinados poluentes atmosféricos. Estes compostos reativos podem ser nocivos à saúde humana e aos ecossistemas, podendo também provocar efeitos negativos em culturas agrícolas. Um exemplo deste fenómeno é a oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (COV) e monóxido de carbono (CO), que ocorre na troposfera, na presença de radiação ultravioleta e óxidos de azoto (NO_x) (Guinée *et al.*, 2002).

iv) Acidificação (ACi)

O processo de acidificação é causado pela libertação de diversas substâncias para a atmosfera, maioritariamente SO₂, NO_x e NH₃. Estas substâncias têm grandes impactes no solo, nos sistemas aquáticos, nos ecossistemas e em materiais (edifícios) devido à sua deposição (Guinée *et al.*, 2002).

v) Eutrofização (EU)

A eutrofização é um fenómeno natural que consiste no enriquecimento excessivo dos ecossistemas em nutrientes, onde se destacam o azoto (N) e o fósforo (P). Este enriquecimento provoca o aumento da produção de biomassa e a diminuição da concentração de oxigénio nos meios recetores, ecossistemas aquáticos e terrestres, durante a degradação da matéria orgânica. Como consequência destas concentrações elevadas, as águas superficiais podem tornar-se inadequadas consumo (Guinée *et al.*, 2002).

4.1.5 CARGA DE FERTILIZANTES

Para satisfazer as necessidades da cultura, o plano de fertilização inclui os adubos químicos simples, previamente selecionados, juntamente com cinza de biomassa. Desta forma, é necessário determinar as respetivas cargas a adicionar. A carga de cada fertilizante j (M_j) a aplicar no solo é determinada a partir da fração mássica do nutriente i no fertilizante j (F_{ij}) e das necessidades de cada nutriente i da cultura (Q_i) de acordo com o seguinte modelo geral.

$$Q_i = \sum F_{ij} \cdot M_j \quad (\text{Eq. 4.2})$$

O impacte ambiental causado pelo plano de fertilização depende da carga de cada nutriente (M_j) e do impacte ambiental associado à produção desse fertilizante.

Por fim, é possível quantificar os impactes ambientais evitados. Estes serão abordados numa subsecção seguinte.

4.1.6 AVALIAÇÃO DAS INCIDÊNCIAS AMBIENTAIS DIRETAS

A partir das quantidades de fertilizantes usados, é então possível determinar as incidências ambientais I_k acumuladas pelo plano de fertilização tendo em conta cada categoria de impacte k , a partir da equação 4.3.

$$I_k = \sum AICV_{ki} \cdot F_{ij} \cdot M_j \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$AICV_{ki}$ são as incidências ambientais referentes a cada nutriente i do fertilizante k , F_{ij} é o teor em nutriente i do fertilizante j e M_j é a carga de fertilizante j de um determinado plano de fertilização.

As incidências ambientais evitadas pelo uso de cinza de biomassa em substituição de adubos químicos simples são calculadas subtraindo às incidências ambientais causadas apenas com o uso de adubos, as incidências ambientais causadas pelo uso dos adubos em conjunto com a cinza.

4.2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Ao longo da apresentação dos resultados quando for referido o lixiviado, remete-se para a massa de nutriente mobilizado/massa de cinza. Quando for referido o sólido, remete-se para a massa de nutriente/massa de cinza.

Na Tabela 4.6 é apresentada a composição das cinzas de biomassa analisadas reportando os valores aos nutrientes i : N, P_2O_5 e K_2O .

Tabela 4.6 – Composição da cinza reportada aos nutrientes i: a) no sólido, b) no lixiviado.

Nutriente i [kg i.kg cinza ⁻¹]	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Quercus pyrenaica</i>		<i>Pinus pinaster</i>	
	a	b	a	b	a	b
N	3.27E-03	3.27E-03	9.19E-03	9.19E-03	1.28E-03	1.28E-03
P ₂ O ₅	3.33E-03	5.59E-05	8.05E-03	1.63E-03	4.46E-03	3.03E-05
K ₂ O	9.11E-02	2.22E-02	1.75E-01	6.12E-02	1.10E-01	4.23E-02

4.2.1 CENÁRIO BASE

Na Figura 4.1 representam-se os impactes ambientais para cada categoria de impacte dos vários processos de produção de adubos químicos simples. Os valores dos impactes estão expressos por unidade de massa de nutriente i fornecido.

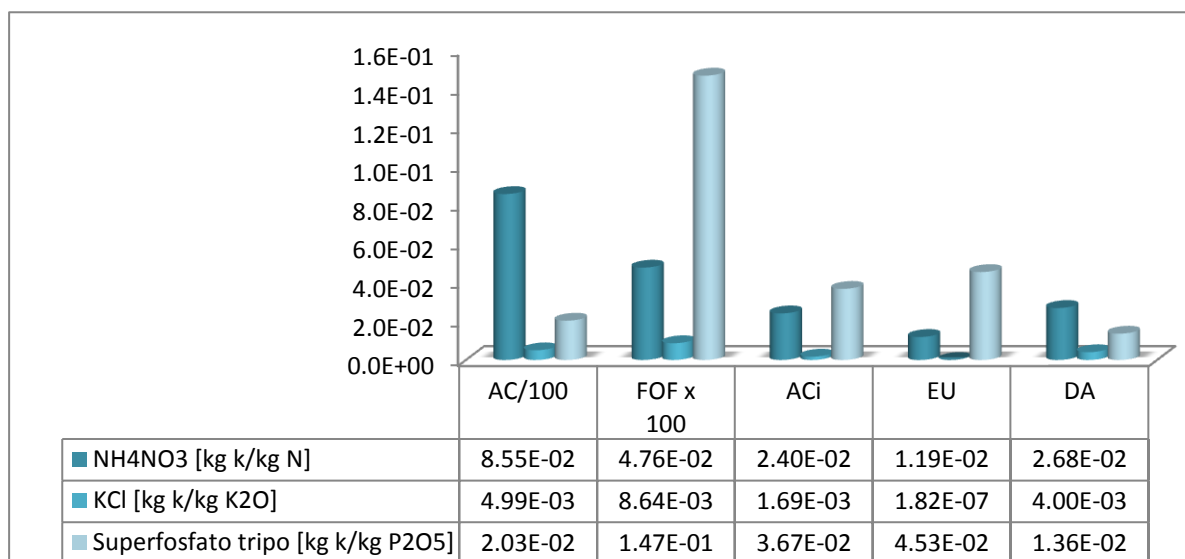


Figura 4.1 – Impactes ambientais dos processos de produção dos adubos químicos simples escolhidos.

Analisando a Figura 4.1, pode-se verificar que o adubo químico KCl é o que apresenta menores impactes ambientais na sua produção, com valores numa ordem de grandeza de 1×10^{-3} com exceção da categoria de impacte eutrofização que apresenta um valor numa ordem de grandeza bastante inferior.

Relativamente ao caso de estudo, foi selecionada a cultura “milho grão” e com base no Código de Boas Práticas Agrícolas (Dias, 1997), na produção média de $9.5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ de “milho grão”, as necessidades nutricionais médias são: $261.5 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$, $206 \text{ K}_2\text{O kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ e $98 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$ (ver Tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Necessidades de nutrientes i da cultura “milho grão” (Dias, 1997).

Cultura	Produção [t.ha ⁻¹]	Necessidades de nutrientes [kg i.ha ⁻¹]		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Milho grão	3 - 16	83 - 440	31 - 165	65 - 347

De forma a assegurar as necessidades de fertilização da produção de 9.5 t.ha⁻¹ da cultura “milho grão” com um plano de fertilização onde se utilizam apenas adubos químicos simples (previamente selecionados), e de acordo com a Eq. 4.1, é possível calcular na Tabela 4.8 as quantidades de adubos necessárias.

Tabela 4.8 – Quantidade de adubos químicos necessários para assegurar uma produção de 9.5t.ha⁻¹ de “milho grão”.

Adubo j	[kg j.ha ⁻¹]
Adubo N	7.47E+02
Adubo P	2.04E+02
Adubo K	3.43E+02

Na Figura 4.2 representam-se as incidências ambientais, para cada categoria de impacte, resultantes do plano de fertilização apenas com adubos químicos simples. Os valores das incidências estão expressos por unidade de área (ha) de produção da cultura “milho grão”.

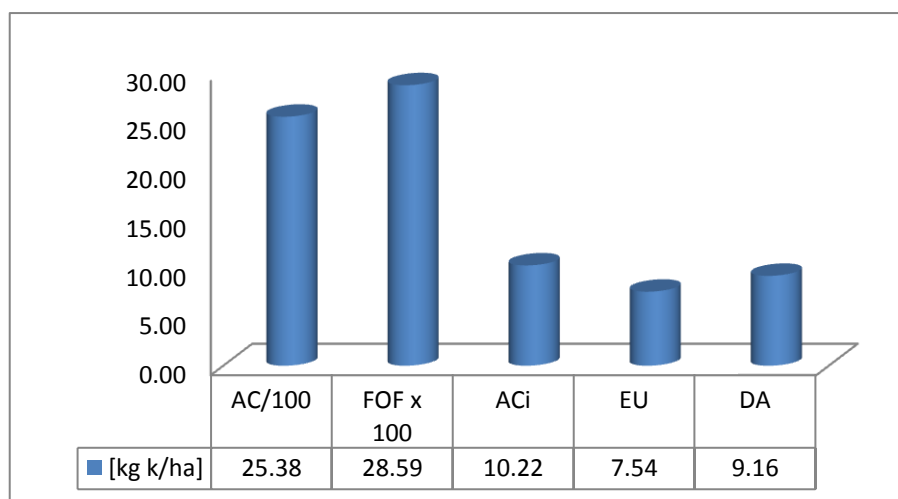


Figura 4.2 – Incidências ambientais resultantes do plano de fertilização do cenário base.

No plano de fertilização para assegurar uma produção de 9.5t.ha⁻¹ de “milho grão” apenas com adubos químicos, pode-se verificar que a categoria que apresenta maiores incidências ambientais

é a de alterações climáticas com 2.54×10^3 kg AC/ha e por outro lado a que apresenta menores incidências é a de formação de oxidantes fotoquímicos com 2.86×10^{-1} kg FOF/ha.

4.2.2 CENÁRIO 1

Juntando a cinza ao plano de fertilização e considerando que esta satisfaz todas as necessidades da cultura relativas ao nutriente N, tem-se que as restantes necessidades são asseguradas pelos adubos químicos: KCl (com 60% K_2O) e superfosfato triplo (com 48% P_2O_5), cujos quantitativos necessários se encontram resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Quantidade de adubos químicos e de cinza necessários para assegurar uma produção de $9.5t \cdot ha^{-1}$ de “milho grão”, no cenário 1.

Fertilizante j [kg j. ha^{-1}]	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Quercus pyrenaica</i>		<i>Pinus pinaster</i>	
	1a	1b	1a	1b	1a	1b
Adubo P	0	1.95E+02	0	1.08E+02	0	1.91E+02
Adubo K	0	0	0	0	0	0
Cinza	8.00E+04	8.00E+04	2.85E+04	2.85E+04	2.04E+05	2.04E+05
h_{cinza} [cm]	0.80	0.80	0.28	0.28	2.04	2.04
Excesso de N	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Excesso de P_2O_5	172%	0%	134%	0%	829%	0%
Excesso de K_2O	3436%	763%	2310%	745%	10768%	4091%

Neste plano de fertilização a cinza substituiu o adubo químico NH_4NO_3 (com 35% de N). Resultante desta substituição pode-se verificar que independentemente da análise ser feita ao sólido ou ao lixiviado, haverá sempre um excesso de K_2O . As quantidades de cinza são iguais entre o sólido e o lixiviado devido à análise de N ter sido feita apenas na amostra lixiviada.

Assumindo a densidade da cinza de $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, determinou-se a altura de cinza a aplicar no solo e como demonstra a Tabela 4.9, as alturas são iguais entre a análise aos cenários (a) e (b) resultante da concentração de N ser a mesma na análise ao sólido e ao lixiviado.

Na Figura 4.3 representam-se as incidências ambientais evitadas, para cada categoria de impacte, pela substituição de adubos químicos por cinza de biomassa como fornecedor de nutrientes. Os valores das incidências estão expressos por unidade de área [$\text{kg k} \cdot \text{ha}^{-1}$] de produção da cultura “milho grão”.

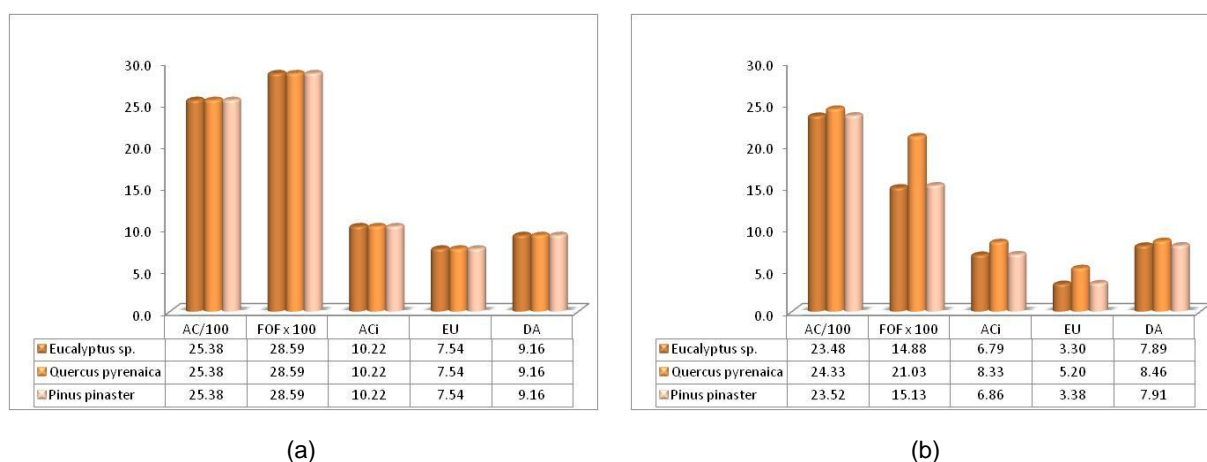


Figura 4.3 - Incidências ambientais evitadas no cenário 1: a) no sólido, b) no lixiviado.

As cinzas da espécie *Quercus pyrenaica* são as que poupam maiores incidências ambientais quando comparadas com as restantes espécies estudadas. A categoria de impacte em que mais se poupa é a de alterações climáticas pois é desta que resulta a maior incidência no cenário base.

A Figura 4.3 – a) demonstra que no cenário 1a as incidências ambientais só dependem das necessidades da cultura em estudo e dos impactes ambientais dos processos de produção dos adubos químicos e por isso são iguais entre si em cada categoria de impacte. Comparativamente com o cenário base (vide Figura 4.2), as poupanças do cenário 1a são exatamente iguais às incidências deste.

4.2.3 CENÁRIO 2

Juntando a cinza ao plano de fertilização e considerando que esta satisfaz todas as necessidades da cultura relativas ao nutriente P_2O_5 , tem-se que as restantes necessidades são asseguradas pelos adubos químicos: NH_4NO_3 (com 35% N) e KCl (com 60% K_2O), cujos quantitativos necessários se encontram resumidos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Quantidade de adubos químicos e de cinza necessários para assegurar uma produção de $9.5t \cdot ha^{-1}$ de “milho grão”, no cenário 2.

Fertilizante j [kg j.ha ⁻¹]	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Quercus pyrenaica</i>		<i>Pinus pinaster</i>	
	2a	2b	2a	2b	2a	2b
Adubo N	4.73E+02	0	4.28E+02	0	6.67E+02	0
Adubo K	0	0	0	0	0	0
Cinza	2.94E+04	1.75E+06	1.22E+04	6.01E+04	2.20E+04	3.24E+06
h_{cinza} [cm]	0.29	17.53	0.12	0.60	0.22	32.37

Fertilizante j [kg j.ha ⁻¹]	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Quercus pyrenaica</i>		<i>Pinus pinaster</i>	
	2a	2b	2a	2b	2a	2b
Excesso de N	0%	2092%	0%	111%	0%	1484%
Excesso de P ₂ O ₅	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Excesso de K ₂ O	1199%	18816%	931%	1685%	1070%	66300%

Neste plano de fertilização a cinza substituiu o adubo químico superfosfato triplo (com 48% de P₂O₅) e pode-se verificar que há um excesso dos nutrientes N e K₂O.

Quando a análise é baseada nas concentrações do lixiviado, verifica-se que as alturas de cinza são bastante elevadas nas espécies *Eucalyptus sp.* e *Pinus pinaster* uma vez que as suas concentrações de P₂O₅ são muito reduzidas (na ordem de 1×10^{-5}), sendo então necessária uma maior quantidade de cinza para satisfazer as necessidades da cultura.

Na Figura 4.4 representam-se as incidências ambientais evitadas para cada categoria de impacte, no cenário 2. Os valores das incidências estão expressos por unidade de área [kg k.ha⁻¹] de produção da cultura “milho grão”.

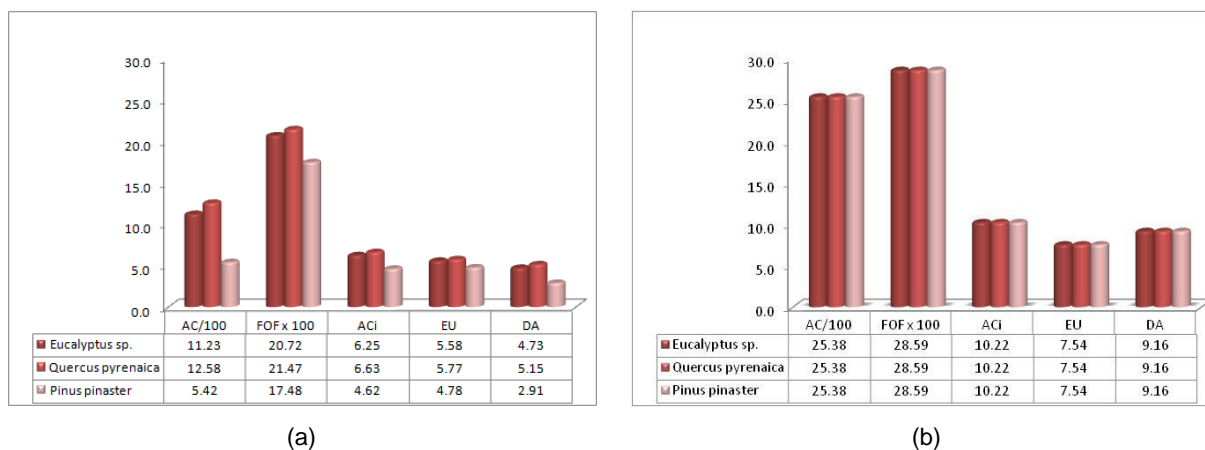


Figura 4.4 - Incidências ambientais evitadas no cenário 2: a) no sólido, b) no lixiviado.

De acordo com a Figura 4.4 – a), pode-se verificar que, mais uma vez, a espécie *Quercus pyrenaica* é a que poupa maiores incidências ambientais. Novamente é na categoria das alterações climáticas que essa poupança se evidencia, 12.58×10^2 kg k.ha⁻¹.

Como demonstra a Tabela 4.10, quando a base de análise é o lixiviado, a cinza satisfaz todas as necessidades de nutrientes da cultura, o que resulta em quantidades de fertilizantes nulas. Desta forma, as incidências ambientais dependem apenas das necessidades da cultura e dos impactes ambientais dos processos de produção dos adubos químicos. Posto isto, as referidas incidências são iguais entre si em cada categoria de impacte, como se pode verificar na Figura 4.4 – b).

Como no cenário 2b não é necessário complementar o plano de fertilização com adubos químicos, as incidências ambientais evitadas são maiores do que no cenário 2a, já que neste último é necessário adicionar o adubo NH_4NO_3 para colmatar as necessidades do nutriente N. Comparativamente com o cenário base (*vide* Figura 4.2), as poupanças do cenário 2b são precisamente as incidências ambientais do cenário base.

4.2.4 CENÁRIO 3

Incluindo a cinza no plano de fertilização, e considerando que esta satisfaz todas as necessidades da cultura relativas ao nutriente K_2O , tem-se que as restantes necessidades são asseguradas pelos adubos químicos: NH_4NO_3 (com 35% N) e superfosfato triplo (com 48% P_2O_5), cujos quantitativos necessários se encontram resumidos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Quantidade de adubos químicos e de cinza necessários para assegurar uma produção de $9.5\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ de “milho grão”, no cenário 3.

Fertilizante j [kg j.ha ⁻¹]	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Quercus pyrenaica</i>		<i>Pinus pinaster</i>	
	3a	3b	3a	3b	3a	3b
Adubo N	7.26E+02	6.61E+02	7.16E+02	6.59E+02	7.40E+02	7.29E+02
Adubo P	1.88E+02	2.03E+02	1.84E+02	1.93E+02	1.87E+02	2.04E+02
Cinza	2.26E+03	9.27E+03	1.18E+03	3.37E+03	1.88E+03	4.87E+03
h_{cinza} [cm]	0.02	0.09	0.01	0.03	0.02	0.05

Neste plano de fertilização, a cinza substitui o adubo químico KCl (com 60% de K_2O) do plano de fertilização do cenário base. Decorrente desta substituição, e atendendo a que a cinza também contém azoto e fósforo, naturalmente que os quantitativos dos outros adubos químicos no plano de fertilização diminuiram. As quantidades poupadas no cenário 3 vêm expressas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Quantidade de adubos químicos poupada no cenário 3.

Adubo j [kg j.ha ⁻¹]	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Quercus pyrenaica</i>		<i>Pinus pinaster</i>	
	3a	3b	3a	3b	3a	3b
Adubo N	2.11E+01	8.66E+01	3.10E+01	8.84E+01	6.87E+00	1.78E+01
Adubo P	1.57E+01	1.08E+00	1.98E+01	1.14E+01	1.75E+01	3.07E-01
Adubo K	3.43E+02	3.43E+02	3.43E+02	3.43E+02	3.43E+02	3.43E+02

Naturalmente que desta poupança material de adubos evitam-se incidências ambientais associadas à sua produção. Na Figura 4.5 representam-se as referidas incidências, para cada

categoria de impacte. Os valores estão expressos por unidade de área [kg k.ha^{-1}] de produção da cultura “milho grão”.

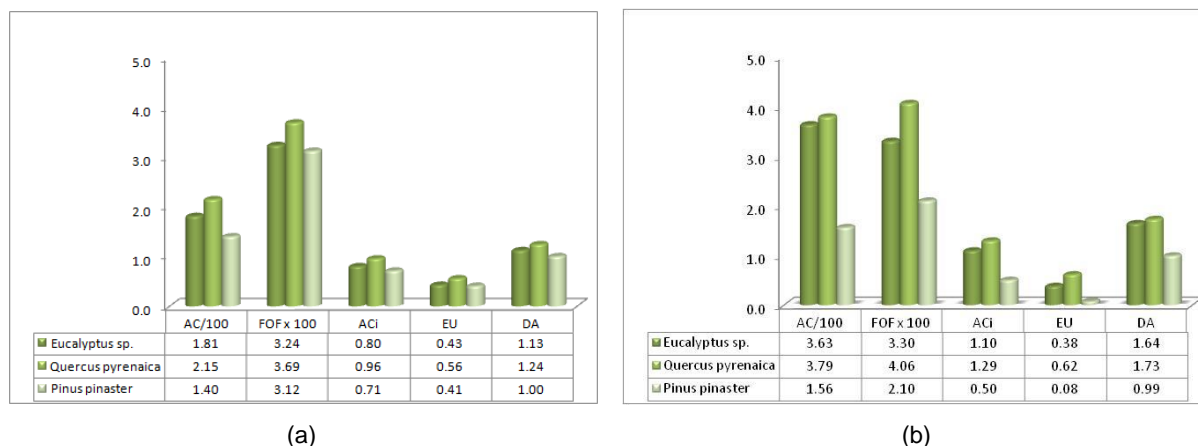


Figura 4.5 – Incidências ambientais evitadas no cenário 3: a) no sólido, b) no lixiviado.

Da análise da Figura 4.5 verifica-se que as cinzas de *Pinus pinaster* são as que menores incidências poupam, devido ao facto de serem as mais pobres em azoto e fósforo. Por outro lado, a espécie que permite obter mais poupanças é a *Quercus pyrenaica* por ser a mais rica nestes nutrientes.

Era de esperar uma poupança de incidências ambientais maior na análise baseada nas concentrações no sólido do que no lixiviado (massa de nutriente mobilizado/massa de cinza) por ter uma concentração de K_2O maior. Mas tal não acontece porque como o sólido tem mais K_2O , necessita de menos cinza e como consequência fornece menos N e menos P_2O_5 . Assim é necessário utilizar no plano de fertilização mais adubos N e P_2O_5 para colmatar as necessidades da cultura.

Por outro lado, como o lixiviado tem menos K_2O , no plano de fertilização será necessário utilizar mais cinza para satisfazer as necessidades da cultura, e com isto serão fornecidos por ela uma maior quantidade de N e P_2O_5 .

Resumindo, as poupanças das incidências ambientais no cenário 3 são apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Resumo das incidências ambientais evitadas no cenário 3.

Categoria de Impacte	Cenário 3 (a)			Cenário 3 (b)		
	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Quercus pyrenaica</i>	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Quercus pyrenaica</i>	<i>Pinus pinaster</i>
AC	7%	8%	6%	14%	15%	6%
FOF	11%	13%	11%	12%	14%	7%

Categoria de Impacte	Cenário 3 (a)			Cenário 3 (b)		
	<i>Eucalyptus</i> <i>sp.</i>	<i>Quercus</i> <i>pyrenaica</i>	<i>Pinus</i> <i>pinaster</i>	<i>Eucalyptus</i> <i>sp.</i>	<i>Quercus</i> <i>pyrenaica</i>	<i>Pinus</i> <i>pinaster</i>
ACi	8%	9%	7%	11%	13%	5%
EU	6%	7%	5%	5%	8%	1%
DA	12%	14%	11%	18%	19%	11%

Relativamente às incidências ambientais evitadas (Tabela 4.13), não há diferenças significativas entre as espécies *Eucalyptus sp.* e *Quercus pyrenaica* (cerca de 1%) entre os cenários 3a e 3b, observando-se as maiores nas categorias de Alterações Climáticas e Depleção de Recursos Abióticos.

4.3 ANÁLISE DE RESULTADOS

Relativamente ao cenário 3 verificou-se que, comparativamente ao cenário base, se conseguem poupanças médias de incidências ambientais nas várias categorias de impacte: a) no sólido de 7% AC, 12% FOF, 8% ACi, 6% EU e 12% DA; b) no lixiviado de 12% AC, 11% FOF, 9% ACi, 5% EU e 16% DA. Relativamente aos quantitativos de aplicação de cinza de biomassa no solo, neste cenário têm-se valores na ordem dos 1×10^3 kg j.ha⁻¹.

No plano de fertilização do cenário 2, o uso de cinza satisfaz todas as necessidades da cultura de P₂O₅ e conseqüentemente de K₂O. No cenário 2b também são garantidas as necessidades de N. Por outro lado verifica-se que, contrariamente ao cenário 3 onde não se observa excesso de nutrientes, há um excesso acentuado de K₂O e de N, sendo que o excesso de N apenas se verifica na análise do lixiviado. No cenário 2b a altura de cinza a aplicar no solo é elevada, superior a 17cm, com exceção da espécie *Quercus pyrenaica* na qual a altura de cinza é de apenas 0.60cm. Analisando as incidências ambientais, pode-se concluir que numa análise imediata (2b) evitam-se mais incidências, por não ser necessário usar adubos químicos, do que numa análise ao longo do tempo (2a), resultante de ser necessário adicionar o adubo NH₄NO₃ para colmatar as necessidades do nutriente N.

Quando a cinza satisfaz completamente as necessidades da cultura relativamente ao nutriente N, cenário 1, semelhante ao que acontece no cenário 2 há um excesso de K₂O em ambas as análises e também um excesso de P₂O₅ apenas na análise do lixiviado. Neste plano de fertilização, a altura de cinza a aplicar no solo é reduzida. Relativamente às incidências ambientais evitadas, no cenário 1 não se verifica um comportamento igual ao dos cenários 2 e 3, devido à concentração de N ser igual no sólido e no lixiviado. Assim, como as concentrações de P₂O₅ e de K₂O no lixiviado são inferiores, é necessário um complemento de adubos para satisfazer as

necessidades da cultura “milho grão”, e como consequência há uma diminuição das incidências ambientais evitadas no cenário 1b.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais e propostas para atividades a realizar em trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES FINAIS

Foi realizada uma caracterização da composição química de três amostras de cinzas de biomassa: *Eucalyptus sp.*, *Quercus pyrenaica* e *Pinus pinaster*. Verificou-se que as amostras analisadas contêm uma grande quantidade de nutrientes essenciais ao crescimento das plantas e, quando aplicadas no solo, têm um potencial fertilizante com interesse. Desta forma seria possível promover uma utilização sustentável destas cinzas, repondo os nutrientes removidos do solo pela extração da biomassa.

Resultante da baixa concentração de nitratos nas cinzas, é comum que estas sejam aplicadas no solo em conjunto com um adubo azotado de forma a colmatar este défice.

Em termos NPK, a composição química das três espécies analisadas é diferente mas no lixiviado apresentam concentrações da mesma ordem de grandeza, com exceção da espécie *Quercus pyrenaica* que apresenta concentrações de fósforo e azoto superiores. Dos três nutrientes, o mais abundante é o potássio.

Após a análise laboratorial, foi feita uma análise comparada de quatro cenários com o objetivo de avaliar as incidências ambientais evitadas no uso de cinza de biomassa como fertilizante no estudo da cultura agrícola “milho grão”:

- Cenário base – Plano de fertilização exclusivo com adubos;
- Cenário 1 – Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de N, dividido em: 1a) análise no sólido e 1b) análise no lixiviado;
- Cenário 2 – Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de P_2O_5 , dividido em: 2a) análise no sólido e 2b) análise no lixiviado;
- Cenário 3 – Plano de fertilização com adubos e cinza, onde esta assegura as necessidades de K_2O , dividido em: 3a) análise no sólido e 3b) análise no lixiviado.

Era espectável que as poupanças de incidências ambientais dos cenários (a) sejam inferiores às dos cenários (b), dado que a cinza possui sempre uma concentração de nutrientes superior (ou quando muito igual) às do lixiviado (massa de nutriente mobilizado/massa de cinza). Assim, a quantidade de cinza necessária para o plano de fertilização nos cenários (a) é menor que a dos cenários (b), tendo como consequência a utilização de uma maior quantidade de adubos nos primeiros cenários.

Como conclusões gerais deste estudo, analisando a quantidade de nutrientes disponível para o solo, verifica-se que nos cenários 1 e 2 há um excesso comum de K_2O e, respectivamente 1a e 2b, também um excesso de N e P_2O_5 . No cenário 3 não há qualquer excesso de nutrientes, pelo que por esta análise seria a melhor escolha.

Por outro lado, ao se observarem apenas as incidências ambientais evitadas de todos os cenários, os melhores seriam o 1 e o 2 uma vez que apresentam poupanças máximas.

Desta forma é possível verificar que o potencial das cinzas de biomassa como fertilizante é elevado, por um lado fornecem ao solo nutrientes essenciais para o crescimento das culturas agrícolas e por outro permitem a redução do uso de adubos químicos diminuindo assim as incidências ambientais.

Porém, aquando da aplicação das cinzas de biomassa no solo, não deverão ser descurados o seu conteúdo em componentes alcalinos e a sua composição relativamente aos metais pesados. Como foi referido previamente, devido ao poder alcalinizante das cinzas, estas podem ser aplicadas como substitutas da cal, aumentando o pH e desta forma diminuir a acidificação do solo. Quanto aos metais pesados, decorrente de alguns estudos efetuados por outros países, estes têm valores limite de concentração nas cinzas, de forma a evitar a sua acumulação nas culturas.

Outra questão relevante é a forma como as cinzas serão aplicadas no solo. Se são lançadas diretamente ou misturadas com água, ou então se passam por algum processo de transformação (por exemplo: granulado). Nesta última situação, é necessário contabilizar as incidências ambientais resultantes do processo de transformação.

Contudo, os resultados deste estudo indicam que as cinzas da queima de biomassa poderão ser valorizadas fazendo parte integrante dos planos de fertilização, com consequentes poupanças de recursos naturais e emissões para o ambiente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS A REALIZAR

Como complemento ao presente trabalho e dada a importância do tema em estudo, sugerem-se algumas atividades futuras:

- Estudo sobre o efeito do excesso de nutrientes no solo;
- Estudo relativo à influência dos metais pesados presentes nas cinzas de biomassa, aquando da aplicação destas como fertilizantes de culturas agrícolas;
- Estudo das incidências ambientais da substituição das cinzas de biomassa por adubos compostos, i.e. um único adubo fornecedor de vários nutrientes, num plano de fertilização;

- Estudo das incidências ambientais da calagem dos solos operada pelas cinzas de biomassa do plano de fertilização, nomeadamente ao nível do efeito da alteração do pH do solo e consequências a longo prazo na mineralização do solo e da água de irrigação.

Bibliografia

- Andrew D. Eaton, M. A. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (19th ed.). Washington: APHA.
- Biedermann, F., & Obernberger, I. (2005). Ash-related Problems during Biomass Combustion and Possibilities for a Sustainable Ash Utilisation. *Proc. Int. Conf. World Renewable Energy Congress*.
- Cabrera, L. C., Baumgarten, M. d., Niencheski, L. F., & Spengler, A. (2006). *Adaptação do método turbidimétrico para a análise de sulfato em amostras de águas estuarinas e marinhas*.
- Coelho, A. M. (2010). *Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Decreto-Lei n.º 141/2010, Diário da República n.º 253 - I Série.
- Demeyer, A., Nkana, J. C., & Verloo, M. G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, 77, pp. 287-295.
- Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, pp. 171-192.
- DGEG. (2011). *Renováveis - Estatísticas Rápidas*.
- Dias, J. C. (1997). *Código de Boas Práticas Agrícolas*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- Diretiva n.º 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009. *Jornal Oficial da União Europeia*, L150/16.
- EPA. (1992). Method 1310A - Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test. Environmental Protection Agency.
- EPA. (1994). Method 9253 - Chloride (Titrimetric, Silver Nitrate). Environmental Protection Agency.
- Europeia, C. (2001). *Ambiente 2010: o nosso futuro, a nossa escolha*.
- Europeia, C. (2002). Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões - Para uma estratégia temática de proteção do solo.
- Eurostat. (2009). *Panorama of energy - Energy statistics to support EU policies and solutions*.
- Eurostat. (2011). *Europe in figures - Eurostat yearbook 2011*.

- Foss. (2008). Determination of the sum of nitrate and nitrite in water by FIAstar 5000. *Application Note 5201 according to ISO 13395-1996*.
- Gomes, L. (2011). *Emissão de aldeídos durante a combustão doméstica de biomassa*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Grammelis, P. (2011). *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative*. Springer.
- Guinée, J., Gorreé, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Koning, A., Huijbregts, M. (2002). *Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. Ila: Guide. I Ib: Operational annex. III: Scientific background*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- ICNF. (2013). *6º Inventário Florestal Nacional*. Resultados Preliminares.
- Insam, H., & Knapp, B. A. (2011). *Recycling of Biomass Ashes*. Springer.
- Kuba, T., Tschöll, A., Partl, C., Meyer, K., & Insam, H. (2008). Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 127, pp. 43-49.
- Kurolaa, J. M., Arnold, M., Kontro, M. H., Talves, M., & Romantschuk, M. (2011). Wood ash for application in municipal biowaste composting. *Bioresource Technology*, 102, pp. 5214-5220.
- Loo, S. v., & Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan.
- MADRP. (2005). *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas*.
- Mateus, T. (2007). *O potencial energético da floresta portuguesa: análise do potencial energético disponível para as centrais termoelétricas a biomassa florestal lançadas a concurso*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Matos, A. (2007). *Capítulo 6 – A Análise de Ciclo de Vida aplicada à gestão de RSU*. Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Aveiro.
- Morujó, A. F. (2011). *Estudo da utilização de cinzas de biomassa (volantes e de fundo) na remoção de fosfatos*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- Nemecek, T., & Kägi, T. (2007). *Life Cycle Inventories of Agricultural Production Systems*. Zurich and Dübendorf: Agroscope Reckenholz-Taenikon Research Station ART, Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- Nurmesniemi, H., Mäkelä, M., Pöykiö, R., Manskinen, K., & Dahl, O. (2012). 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*, 104, pp. 1-6.

- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., & Riedl, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12, pp. 211-224.
- Pels, J. R., Nie, D. S., & Kiel, J. H. (2005). *Utilization of ashes from biomass combustion and gasification*. Energy Research Centre of The Netherlands, Biomass Department & Clean Fossil Fuel Department.
- Pinho, J. P. (2010). *Lixiviação de biomassa e seu efeito nos produtos de combustão*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Ribbing, C. (2007). Environmentally friendly use of non-coal ashes in Sweden. *Waste Management*, 27, pp. 1428-1435.
- Saidur, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, pp. 2262–2289.
- Silva, D. (2011). *7ª Jornadas Técnicas Internacionais de Resíduos*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Teixeira, E. (2010). *Propriedades de leitos usados na combustão de biomassa em leito fluidizado*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, pp. 913–933.
- WWF. (2011). *A Energia da Floresta Ibérica - Caracterização do mercado e quadro legal*.
- Yin, C., Rosendahl, L. A., & Kaer, S. K. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, pp. 725-754.

Sites consultados na internet

URL1: www.ecoinvent.org (acedido em Junho de 2012)

Anexo A – Análises de resultados

A1 – Gamas de padrões utilizados e respetivas retas de calibração na determinação dos metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na) e do fósforo total nas amostras digeridas

Para a determinação de metais, num balão de 500mL, foi preparada uma solução padrão combinada de Ca (20ppm), Fe (10ppm), K (2ppm), Mg (2ppm), Mn (10ppm), Na (1ppm). Para a preparação dos padrões, num volume final de 100mL deverão ser pipetados do padrão combinado os volumes indicados na Tabela Anexo A1.1.

Tabela Anexo A1.1 – Gama de padrões utilizados na determinação dos metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na).

	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Volume pipetado [mL]	0	10	20	40	60	80	100
C _{Ca} [mg/L]	0	2	4	8	12	16	20
C _{Fe} [mg/L]	0	1	2	4	6	8	10
C _K [mg/L]	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2
C _{Mg} [mg/L]	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2
C _{Mn} [mg/L]	0	1	2	4	6	8	10
C _{Na} [mg/L]	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1

Para a determinação do fósforo total foram preparados padrões, num volume final de 100mL, aos quais os volumes a serem pipetados da solução de fosfato (50µg PO₄³⁻/mL) foram os seguintes:

Tabela Anexo A1.2 - Gama de padrões utilizados na determinação do fósforo total.

	P0	P1	P2	P3	P4	P5
C _{PO43-} [mg/L]	0	0.15	0.3	0.6	0.9	1.2
Volume pipetado [mL]	0	0.3	0.6	1.2	1.8	2.4

Tabela Anexo A1.3 – Curvas de calibração para a análise do cálcio, ferro, magnésio, manganês e fósforo nas amostras digeridas.

Nutrientes	Padrões [mg/L]	Absorvância	Curvas de Calibração
Cálcio	0	0.031	Abs = 3.12E-2C(mg/L) + 3.80E-2 R ² = 0.999
	2	0.111	
	4	0.161	
	8	0.286	

	12	0.417	
	16	0.528	
	20	0.667	
	0	0.013	
Ferro	1	0.083	Abs = 5.82E-2C(mg/L) + 2.09E-2 R ² = 0.998
	2	0.143	
	4	0.256	
	6	0.366	
	0.0	0.118	
Magnésio	0.2	0.434	Abs = 1.16C(mg/L) + 1.75E-1 R ² = 0.994
	0.4	0.681	
	0.8	1.136	
	1.2	1.536	
	0	0.002	
Manganês	1	0.142	Abs = 1.15E-1C(mg/L) + 2.30E-2 R ² = 0.996
	2	0.280	
	4	0.483	
	6	0.704	
	0.00	0.004	
Fósforo	0.15	0.090	Abs = 6.07E-1C(mg/L) + 2.73E-3 R ² = 0.9997
	0.30	0.188	
	0.60	0.367	

Tabela Anexo A1.4 – Curvas de calibração para a análise do potássio e do sódio nas amostras digeridas.

Nutrientes	Padrões [mg/L]	Intensidade	Curvas de Calibração
Potássio	0.0	735	Int = 1.49E4C(mg/L) + 2.24E3 R ² = 0.993
	0.2	5444	
	0.4	8645	
	0.8	15352	
	1.2	20747	
	1.6	25759	
	2.0	31237	
Sódio	0	5700	Int = -8.10E3C(mg/L) ² + 3.31E4C(mg/L) + 6.41E3
	0.1	10348	

0.2	13030	$R^2 = 0.997$
0.4	18221	
0.6	23234	
0.8	27327	
1.0	31675	

A2 – Gamas de padrões utilizados e respetivas retas de calibração na determinação dos metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na) e do fósforo total nas amostras lixiviadas

A gama de padrões utilizada para a determinação de metais (Ca, Mg, Mn, Fe, K, Na) e do fósforo total nas amostras lixiviadas é a mesma utilizada nas amostras digeridas, referida no anexo A1.

Tabela Anexo A2.1– Curvas de calibração para a análise do cálcio, ferro, magnésio, manganês e fósforo nas amostras lixiviadas.

Nutrientes	Padrões [mg/L]	Absorvância	Curvas de Calibração
Cálcio	0	0.020	$Abs = 5.02E-2C(mg/L) + 4.06E-2$ $R^2 = 0.998$
	2	0.140	
	4	0.248	
	8	0.454	
	12	0.670	
	16	0.835	
	20	1.029	
Ferro	0	0.000	$Abs = 1.08E-1C(mg/L) + 7.80E-3$ $R^2 = 0.998$
	1	0.119	
	2	0.234	
	4	0.433	
Magnésio	0.0	0.051	$Abs = 1.54C(mg/L) + 1.84E-1$ $R^2 = 0.969$
	0.2	0.509	
	0.4	0.904	
	0.8	1.560	
	1.2	1.892	
Manganês	0	0.004	$Abs = 1.79E-1C(mg/L) + 7.44E-2$ $R^2 = 0.978$
	1	0.264	
	2	0.494	
	4	0.855	
	6	1.086	

Fósforo	0.00	0.005	Abs = 5.88E-1C(mg/L) + 2.12E-3 R ² = 0.996
	0.15	0.078	
	0.30	0.169	
	0.60	0.376	
	0.90	0.550	
	1.20	0.688	

Tabela Anexo A2.2 – Curvas de calibração para a análise do potássio e do sódio nas amostras lixiviadas.

Nutrientes	Padrões [mg/L]	Intensidade	Curvas de Calibração
Potássio	0.0	41	Int = 1.47E4C(mg/L) + 1.18E3 R ² = 0.994
	0.2	3926	
	0.4	7477	
	0.8	13939	
	1.2	19779	
	1.6	24498	
	2.0	29607	
Sódio	0.0	19	Int = -1.05E4C(mg/L) ² + 3.97E4C(mg/L) + 1.72E2 R ² = 0.999
	0.1	4014	
	0.2	7851	
	0.4	14613	
	0.6	20234	

A3 – Gama de padrões utilizados e respetiva reta de calibração na determinação dos sulfatos

Para a determinação dos sulfatos foram preparados padrões, num volume final de 100mL, aos quais os volumes a serem pipetados da solução de sulfato (1000µg SO₄²⁻/mL) foram os seguintes:

Tabela Anexo A3.1 - Gama de padrões utilizados na determinação dos sulfatos nas amostras lixiviadas.

	P0	P1	P2	P3	P4	P5
C _{S-SO42-} [mg/L]	0	5	10	20	30	40
Volume pipetado [mL]	0	0.5	1	2	3	4

Tabela Anexo A3.2– Curva de calibração para a análise dos sulfatos nas amostras lixiviadas.

Nutriente	Padrões [mg/L]	Absorvância	Curva de Calibração
	0	0.000	
Sulfatos	10	0.111	Abs = 8.78E-3C(mg/L) + 9.83E-3
	20	0.189	R ² = 0.992
	30	0.267	