



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento

Ano 2013

Sofia Siopa Alves

**Aplicação de Cinzas de Biomassa na Remoção de
CO₂**



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
Ano 2013

Sofia Siopa Alves

Aplicação de Cinzas de Biomassa na Remoção de CO₂

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 Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

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

A ciência compõe-se de erros que por sua vez são passos para a verdade.

Júlio Verne

o júri

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

professor auxiliar do Departamento de Ordenamento e Ambiente - Universidade de Aveiro

Professor Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas

professor auxiliar do Departamento de Química – Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

professor auxiliar do Departamento de Ordenamento e Ambiente - Universidade de Aveiro
(orientadora)

agradecimentos

Este trabalho é o marco final, de uma das mais importantes fases da minha vida. Como tal não poderia deixar de agradecer à Professora Doutora Ana Paula Gomes, pela orientação, apoio, disponibilidade, boa disposição e estima ao longo da realização deste trabalho.

À Professora Doutora M^a. Isabel Nunes por toda a disponibilidade, orientação, apoio, conselhos e apreço.

À Bolseira Elisabete Teixeira por toda a ajuda prestada nas amostragens e no trabalho experimental, bem como a disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

À D. Manuela e Dr. Diana Patoilo pelo apoio e disponibilidade no decorrer do trabalho experimental.

À Vânia Pereira pela ajuda, disponibilidade e incentivo ao longo da realização deste trabalho.

À Vera Silva pela ajuda (preciosa) na análise estatística realizada.

Ao João Peres, “fiel” companheiro de laboratório, pela boa disposição, amizade e apoio no decorrer deste trabalho.

A todos os meus amigos, de longa data e aos que fui conhecendo ao longo do meu percurso académico, agradeço a amizade, o apoio, os momentos de boa disposição e companheirismo.

Em especial, ao João Bidarra, ao Pedro Agostinho e à Leisly Santos pela amizade (mais que) incondicional, e por todo apoio nos momentos mais críticos. Teria sido muito mais difícil, sem vocês.

Por fim, aos meus Pais, que nunca, e em momento algum duvidaram das minhas capacidades como estudante e pessoa, apoiando sempre e incondicionalmente as minhas decisões. Por todo o amor, carinho, dedicação e disponibilidade. Sem vocês nunca teria chegado até aqui. Também ao meu irmão, João, por todo o amor, apoio, confiança, e as palavras certas nos momentos cruciais.

A todos, o mais sincero obrigado.

palavras-chave

Captura de CO₂, Carbonatação, Cinzas de Biomassa

resumo

Atualmente, com o aumento das necessidades energéticas e a forte dependência dos combustíveis fósseis, impõe-se a necessidade da procura de outras alternativas, nomeadamente ao nível da utilização de recursos renováveis para a produção de energia.

Neste âmbito, a biomassa florestal surge como um dos combustíveis renováveis mais utilizados na produção de energia elétrica e térmica. Porém, com a combustão massiva e intensiva deste recurso, surgem novos desafios relacionados com gestão do resíduo resultante, as cinzas.

Atendendo a que as cinzas resultantes da queima de biomassa têm na sua constituição óxidos de cálcio e magnésio, estes conferem-lhe potencialidade de remoção de dióxido de carbono, através de um sistema de reações químicas, usualmente denominado de carbonatação.

Para avaliar a capacidade das cinzas na remoção de CO₂, realizaram-se ensaios de carbonatação de cinzas volantes e de fundo, provenientes de uma unidade industrial de queima de biomassa. Os ensaios decorreram em condições naturais, com exposição das cinzas às condições atmosféricas, e de forma “acelerada” em condições laboratoriais controladas (pressão, concentração de CO₂, temperatura e humidade).

Para a determinação da formação de carbonatos na cinza, são recolhidas amostras ao longo de um espaço temporal pré-estabelecido, de acordo com o tipo de ensaio. A quantificação dos carbonatos é feita por um método químico, onde é adicionado à amostra um ácido concentrado (H₃PO₄), que reage com os carbonatos presentes libertando CO₂ na proporção estequiométrica. O CO₂ é simultaneamente arrastado por uma corrente de gás inerte (N₂), sendo capturado numa solução de hidróxido de bário (Ba(OH)₂). Esta base é posteriormente titulada com ácido clorídrico, para contabilização da fração remanescente. Este método permite a quantificação dos carbonatos em amostras de cinzas com massa da ordem das gramas, conferindo representatividade a essas amostras.

Os resultados apresentados neste trabalho avaliam a potencialidade de utilização das cinzas resultantes da combustão de biomassa na remoção de CO₂, bem como os parâmetros que beneficiam o processo. Este contributo poderá apoiar o desenvolvimento futuro de processos e tecnologias de carbonatação deste resíduo, como forma de contrabalançar as emissões inerentes ao próprio processo de combustão e de forma a torná-lo um potencial subproduto com inúmeras utilizações.

keywords

CO₂ Sequestration, Carbonation, Biomass ashes

abstract

Nowadays, with the increasingly energy demands and fossil fuel dependency, there's a need for alternative paths, namely in terms of the use of renewable resources for energy generation.

Therefore, forest biomass emerges as one of the most used renewable fuels to produce electricity and heat energy. However, with the massive and intensive combustion of this resource, new challenges arise due to the resulting residue management – ashes.

Given the fact that biomass ashes contain calcium and magnesium oxides, this gives it the potential to remove carbon dioxide through a system of chemical reactions, usually referred to as carbonation.

In order to assess the ability to remove CO₂, carbonation assays were carried out on (fly and bottom ashes), originated from a biomass burning plant. Trials were taken place in atmospheric conditions and under controlled laboratory conditions (pressure, CO₂ concentration, temperature and humidity).

For the determination of carbonates in the ashes, samples were collected over a predetermined timeline, according to the type of assay. The quantification of the carbonates was performed by a chemical method where the sample is added to a concentrated acid (H₃PO₄), which reacts with the carbonates, releasing CO₂ in stoichiometric ratio. CO₂ is simultaneously swept by a stream of inert gas (N₂) being captured in a solution of barium hydroxide (Ba(OH)₂). This base is then titrated with hydrochloric acid, accounting for the remaining fraction. This method allows the quantification of the carbonate present in ash samples with a mass of the order of grams.

The results presented in this paper evaluate the potential use of combustion biomass ashes in the removal of CO₂ as well as the parameters that benefit the process. This contribution can support future carbonation processes and technologies developments of this waste, as a way to counterbalance inherent emissions to the combustion process itself and in order to make it a potential by-product with many uses.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Nomenclatura	xi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1. Introdução	3
1.1.1. Biomassa Florestal	3
1.1.2. Cinza de Biomassa	11
1.1.3. Captura e Armazenamento de Carbono (CAC).....	15
1.2. Objetivos.....	18
1.3. Estrutura da Dissertação.....	19
CAPÍTULO II – CARBONATAÇÃO MINERAL	21
2.1. Carbonatação Mineral	23
2.1.1. Carbonatação Direta.....	24
2.1.2. Carbonatação Indireta	26
2.1.3. Matérias-Primas.....	28
2.2. Carbonatação Aquosa.....	29
2.2.1. Mecanismo da Reação	29
2.2.2. Fatores de Influência da Reação de Carbonatação	31
2.3. Resultados da Carbonatação	34
2.3.1. Consequências Físicas.....	34
2.3.2. Consequências Químicas	35
2.4. Aplicações da Carbonatação	40
2.4.1. Carbonatação como Técnica de Solidificação	40
2.4.2. Estabilização de Resíduos Sólidos Industriais.....	40
2.4.3. <i>Upgrading</i> de Biogás.....	43
2.5. Utilização dos Produtos Carbonatados	44
CAPÍTULO III – MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS	47
3.1. Introdução	49

3.2. Métodos de Determinação de Carbonatos	49
3.3. Método Aplicado	51
3.3.1. Fundamento Teórico	51
3.3.2. Montagem Experimental	52
3.3.3. Procedimento	53
3.3.4. Cálculos	54
3.4. Validação do Método Aplicado	55
3.4.1. Balanço Mássico de CaCO_3	55
3.4.2. Comparação com o Método I	56
3.5. Conclusões	57
CAPÍTULO IV – CARBONATAÇÃO NATURAL	59
4.1. Introdução	61
4.2. Metodologia Experimental	61
4.2.1. Montagem Experimental	61
4.2.2. Amostragem e Preparação das Amostras	62
4.2.3. Caracterização das Amostras	63
4.3. Resultados e Discussão	66
4.3.1. Composição Elementar	66
4.3.2. Humidade	69
4.3.3. Concentração de Carbonatos	70
4.3.4. Evolução Temporal de Carbonatos	76
4.3.5. Concentração de Macronutrientes	79
4.4. Conclusões	90
CAPÍTULO V – CARBONATAÇÃO ACELERADA	91
5.1. Introdução	93
5.2. Metodologia Experimental	93
5.2.1. Planificação Experimental	93
5.2.2. Montagem Experimental	94
5.2.3. Procedimento Experimental	95
5.3. Resultados e Discussão	96
5.3.1. Tempo de Ensaio	96

5.3.2. Cinzas Volantes	97
5.3.3. Cinzas de Fundo	104
5.4. Conclusões	108
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	109
6.1. Conclusões	111
6.2. Proposta de Trabalhos Futuros	113
BIBLIOGRAFIA	115
ANEXOS	127
Anexo A – Determinação de Carbonatos nos Ensaios de Carbonatação Natural	129
Anexo B – Determinação de Carbonatos nos Ensaios de Carbonatação Acelerada	137

Índice de Figuras

Figura 1- Consumo global interno de combustíveis fósseis em Portugal entre setembro de 2012 e setembro de 2013 (fonte: (DGEG, 2013)).	4
Figura 2 - Evolução da dependência energética de Portugal (fonte: DGEG (2012)).	5
Figura 3 - Balanço energético de Portugal em 2012 (fonte: DGEG (2012)).	5
Figura 4 – Esquematização da carbonatação direta e indireta. Adaptado de (Bobicki <i>et al.</i> , 2011).	23
Figura 5- Modelo conceptual do processo de carbonatação Adaptado de (Bertos <i>et al.</i> , 2004; Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).	29
Figura 6 – Mecanismo da reação de carbonatação aquosa, adaptado de Bertos <i>et al.</i> (2004)	30
Figura 7 – Fatores de influência da carbonatação. Adaptado de Montes-Hernandez <i>et al.</i> (2012).	31
Figura 8- Montagem experimental para a determinação de carbonatos em amostras sólidas (Fonte própria).	52
Figura 9 – Esquema da montagem experimental das pilhas com cinzas volantes e de fundo, para monitorização da sua carbonatação natural (Fonte própria).	61
Figura 10 – Esquematização da amostragem das pilhas de biomassa. (a) – Pilha vista de topo, com esquematização de três amostragens aleatórias; (b) – Perfil da pilha e designações para os diferentes níveis (Adaptado de Pereira (2013)).	62
Figura 11 – Nomenclatura das diferentes tipologias de cinzas e humidades iniciais utilizadas nos ensaios.	63
Figura 12 – Composição elementar, dos elementos maioritários, das cinzas de fundo (CF) e das cinzas volantes (CV) no início do período experimental.	67
Figura 13 - Valores percentuais da humidade em diferentes camadas do perfil vertical das pilhas de cinzas volantes, no início e aos 12 meses do período experimental, para três condições iniciais de humidade: original, 20% e 40%	69
Figura 14 - Valores percentuais da humidade em diferentes camadas do perfil vertical das pilhas de cinzas volantes, aos 12 meses do período experimental, para três condições iniciais de humidade: original, 20% e 40%.	69
Figura 15 – Concentração de carbonatos em diferentes camadas do perfil vertical das pilhas de cinzas volantes, no início e aos 12 meses do período experimental, para três condições iniciais de humidade: original (BTQ), 20% (m/m) e 40% (m/m).	72
Figura 16 - Concentração de carbonatos aos 12 meses de ensaio, para as pilhas de CF, por camada, comparativamente com o valor de carbonatos iniciais.	75
Figura 17 - Evolução temporal da concentração média de carbonatos nas pilhas de cinzas volantes durante um ano.	77

Figura 18 - Evolução temporal da concentração média de carbonatos nas pilhas de cinzas de fundo durante um ano.	78
Figura 19 - Evolução da mobilização de cálcio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.	80
Figura 20 - Mobilização de magnésio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.	82
Figura 21 - Mobilização de sódio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.	83
Figura 22- Evolução da mobilização de potássio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.	84
Figura 23 – Concentrações de Cálcio presentes nas CF e CV, com humidade original.	86
Figura 24 - Concentrações de Magnésio presentes nas CF e CV, com humidade original. .	87
Figura 25 - Concentrações de Sódio presentes nas CF e CV, com humidade original.	88
Figura 26 - Concentrações de Potássio presentes nas CF e CV, com humidade original.	89
Figura 27 – Planificação dos ensaios realizados de carbonatação acelerada.	93
Figura 28 – Montagem experimental para a realização das experiências de carbonatação acelerada das cinzas de biomassa.	94
Figura 29 – Influência do tempo de reação na concentração de carbonatos para 15% CO ₂ (v/v), humidade de 20% (m/m) e 25°C.	96
Figura 30 - Influência da concentração de CO ₂ e da temperatura na carbonatação de cinzas volantes com humidade de 20% (m/m), para ensaios de duração de 20 min.	98
Figura 31 - Influência da humidade e da temperatura na carbonatação de cinzas volantes com uma concentração de 15% de CO ₂ (v/v) para ensaios de duração de 20 min.	102
Figura 32 - Influência da concentração de CO ₂ e da temperatura na carbonatação de cinzas volantes com uma humidade de 7,5% (m/m) para ensaios de duração de 20 min.	105

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Métodos de Armazenamento de CO ₂ . Adaptado de Bobicki <i>et al.</i> (2011).....	16
Tabela 2 - Resumo dos processos de carbonatação mineral direta. Adaptado de (Bobicki <i>et al.</i> , 2011)	24
Tabela 3 – Resumo dos processos de carbonatação mineral indireta. Adaptado de (Bobicki <i>et al.</i> , 2011)	27
Tabela 4 – Fatores de influência no processo de carbonatação. Adaptado de Bertos <i>et al.</i> (2004).....	31
Tabela 5 – Propriedades químicas necessárias à carbonatação. Adaptado de Bertos <i>et al.</i> (2004).....	32
Tabela 6 – Características físicas que influenciam a carbonatação. Adaptado de Bertos <i>et al.</i> (2004).....	33
Tabela 7 – Alterações nas características físicas do material com a ocorrência do processo de carbonatação. Adaptado de (Bertos <i>et al.</i> , 2004).....	34
Tabela 8 – Modificação no comportamento da mobilidade de algumas espécies químicas devido ao processo de carbonatação. Adaptado de Bertos <i>et al.</i> (2004).....	37
Tabela 9 - Resumo dos estudos efetuados na lixiviação de metais alcalinoterrosos e de metais pesados em vários tipos de cinzas.	39
Tabela 10 – Resíduos industriais alcalinos investigados para estabilização por processos de carbonatação. Adaptado de Sipilä, Teir and Zevenhoven (2008); Torróntegui (2010).....	42
Tabela 11 - Tabela resumo dos diferentes métodos de determinação (quantitativa) de carbonatos.	50
Tabela 12 – Resultados da validação do método aplicado por balanço mássico de CaCO ₃	55
Tabela 13 - Comparação de resultados obtidos para a mesma amostra com os dois métodos diferentes.....	56
Tabela 14 – Valores obtidos para o teste F, para a comparação da precisão entre os dois métodos.....	56
Tabela 15 - Composição elementar dos elementos maioritários das cinzas volantes e de fundo, no início do período experimental.....	66
Tabela 16 - Composição elementar dos elementos minoritários das cinzas volantes e de fundo, no início do período experimental.....	68
Tabela 17 – Constantes de produto de solubilidade de espécies de cálcio e magnésio. (Adaptado de Generalic, (2013))	71
Tabela 18 - Estimativas do potencial de captura de CO ₂ das cinzas volantes e de fundo, segundo o cálculo realizado com a fórmula de Steinour.....	71
Tabela 19 - Cálculos para o potencial teórico máximo de captura de CO ₂	72

Tabela 20 - Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da umidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes.	74
Tabela 21 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da profundidade e da umidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes.	74
Tabela 22 - Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da umidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas de fundo.	76
Tabela 23 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da profundidade e da umidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes.	76
Tabela 24 – Quantificação da carbonatação à concentração de CO ₂ a 15% e 7,5% (v/v), para diferentes temperaturas (25º, 40ºC e 140ºC) e umidade de 20% (m/m) para as cinzas volantes.	97
Tabela 25 – Acréscimo da carbonatação em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial, para uma umidade de 20% (m/m).	98
Tabela 26 – Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da temperatura na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para as condições de 20% (m/m) de umidade e 15% CO ₂ (v/v).	99
Tabela 27 – Resultados dos testes t realizados para a comparação das amostras obtidas para as três temperaturas testadas, para os 15% de CO ₂ (v/v) e 20% (m/m) de umidade.	99
Tabela 28 - Resultado do Teste t realizado para a comparação das amostras obtidas para as duas temperaturas testadas, para as condições 7,5% de CO ₂ (v/v) e 20% (m/m) de umidade.	100
Tabela 29 – Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da temperatura (25ºC e 140ºC) e da concentração (15% CO ₂ (v/v) e 7,5% CO ₂ (v/v)) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para as condições de 20% (m/m) de umidade.	100
Tabela 30 - Quantificação da carbonatação para ensaios à concentração de 15% de CO ₂ , para as diferentes temperaturas e umidades para as cinzas volantes.	101
Tabela 31 - Acréscimo de carbonatos, com uma concentração de 15% CO ₂ (v/v) em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial.	102
Tabela 32 - Resultado do teste t realizado para a comparação das amostras obtidas para as duas temperaturas testadas, para os 15% de CO ₂ (v/v) e 33% (m/m) de umidade.	103
Tabela 33 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da temperatura (25ºC e 140ºC) e da umidade (20% (m/m) e 33% (m/m)) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para uma concentração de 15% CO ₂ (v/v).	103
Tabela 34 - Quantificação da carbonatação à concentração de 15% e 7,5% de CO ₂ (v/v), para diferentes temperaturas (25º, 40ºC e 140ºC) e umidade de 7,5% (m/m) para as cinzas de fundo.	104
Tabela 35 - Acréscimo de carbonatos, às condições de 7,5% de umidade (m/m) em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial.	105
Tabela 36 - Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da temperatura na quantidade de carbonatos formados nas cinzas de fundo para as condições de 7,5% (m/m) de umidade e 15% CO ₂ (v/v).	106

Tabela 37 - Resultados dos testes t realizados para a comparação das amostras obtidas para as três temperaturas testadas, para os 15% de CO ₂ (v/v) e 7,5% (m/m) de humidade.	106
Tabela 38 - Resultado do teste t realizado para a comparação das amostras obtidas para as duas temperaturas testadas, para os 7,5% de CO ₂ (v/v) e 7,5% (m/m) de humidade.	106
Tabela 39 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da temperatura (25°C e 140°C) e da concentração (15% CO ₂ (v/v) e 7,5% CO ₂ (v/v)) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas de fundo para as condições de 7,5% (m/m) de humidade.	107
Tabela A.40 – Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CV – BTQ.....	131
Tabela A.41 – Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CV – 20%.	132
Tabela A.42 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CV – 40%.	133
Tabela A.43 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CF – BTQ.....	134
Tabela A.44 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CF – 7,5%.....	135
Tabela A.45 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CF – 15%.....	136
Tabela B.46 - Determinação de carbonatos nos ensaios de CV, com uma concentração de 15% (v/v) de CO ₂ e 20% (m/m) de humidade.	139
Tabela B.47- Determinação de carbonatos nos ensaios de CV, com uma concentração de 15% (v/v) de CO ₂ e 33% (m/m) de humidade.	140
Tabela B.48- Determinação de carbonatos nos ensaios de CV, com uma concentração de 7,5% (v/v) de CO ₂ e 20% (m/m) de humidade.	141
Tabela B.49- Determinação de carbonatos nos ensaios de CF, com uma concentração de 15% (v/v) de CO ₂ e 7,5% (m/m) de humidade.	142
Tabela B.50- Determinação de carbonatos nos ensaios de CF, com uma concentração de 7,5% (v/v) de CO ₂ e 7,5% (m/m) de humidade.	143

Nomenclatura

Acrónimos

CAC	Captura e Armazenamento de Carbono
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
ENE	Estratégia Nacional para a Energia
GEE	Gases com Efeito de Estufa
ISO	International Standard Organization
IPCC	Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
s.d.	Sem data
UE	União Europeia

Nomenclatura

BTQ/btq	Base tal e qual
BS/bs	Base seca
CF	Cinzas de Fundo
CV	Cinzas Volantes
FRX	Fluorescência Raio-X
i	Elemento
LOI	Loss in Ignition/Perda ao Rubro
Hum	Humidade
K'	Constante de Solubilidade
K ₁ , K ₂	Constante de Solubilidade
MO	Matéria Orgânica

Nomenclatura Química

Ag	Prata
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
As	Arsénio
Ba	Bário
Ba ₂ CO ₃	Carbonato de Bário
Ba(OH) ₂	Hidróxido de Bário
Bi	Bismuto
Br	Brómio
C-S-H	3CaO.2SiO ₄ .3H ₂ O – Silicato Hidratado de Cálcio
C ₂ H ₅ OH	Etanol
Ca	Cálcio
Ca ²⁺	Cálcio (Catião)
CaO	Óxido de Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio
CaSiO ₃	Wollastonite
Cd	Cadmio
Ce	Cério
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cr	Crómio

Cs	Césio
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
Ga	Gálio
Ge	Germânio
H	Hidrogénio
H ⁺	Hidrogénio (Catião)
H ₂ O	Água
HCl	Ácido Clorídrico
Hf	Háfnio
HNO ₃	Ácido Nitríco
HCO ₃ ⁻	Anião Bicarbonato
H ₂ CO ₃	Ácido Carbónico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
I	Iodo
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de Potássio
La	Lantânio
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Mg(OH) ₂	Hidróxido de Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
N	Azoto
Na	Sódio

NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
Nb	Neodímio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
NO _x	Óxidos de Azoto
O	Oxigénio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
P ₂ O ₅	Óxido de Fósforo
Rb	Rubídio
S	Enxofre
Sb	Antimónio
Sc	Escândio
Se	Selénio
Si	Silício
SiO ₂	Quartzo
SiO ₄ ⁴⁻	Silicato (Ião)
Sm	Samário
Sn	Estanho
SO ₃	Óxido de Enxofre
Sr	Estrôncio
Ta	Tândalo
Te	Telúrio
Ti	Titânio

TiO ₂	Óxido de Titânio
U	Urânio
V	Vanádio
W	Tungstênio
Y	Ítrio
Yb	Ítérbio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

Nas seguintes seções será realizado um enquadramento à motivação e relevância do tema da dissertação.

1.1.1. Biomassa Florestal

1.1.1.1. Enquadramento “Energético”

Nos dias de hoje com a evolução da tecnologia, a humanidade tornou-se altamente dependente do consumo de recursos energéticos. Esta dependência das reservas energéticas é agravada em termos económicos e ambientais, devido a estas reservas serem maioritariamente constituídas por combustíveis fósseis. Devido à sua existência pontual e à sua característica não renovável, estão associados problemas sociais e económicos, bem como ambientais associados principalmente à emissão de gases com efeito de estufa que derivam do seu consumo.

Apesar deste cenário, as previsões existentes não antevêm uma mudança no espectro no consumo de energia, perspetivando-se um aumento de mais de 53% até 2030. Face a este aumento prevê-se que a energia de origem fóssil seja a fonte dominante, devido à impossibilidade da substituição em tempo útil desta fonte de energia, por tecnologias eficientes de fontes de energia alternativas igualmente eficazes (Wang *et al.*, 2011).

De forma a contrariar esta dependência dos combustíveis fósseis, torna-se necessário promover e incentivar a produção de energia a partir de fontes renováveis, bem como a utilização e desenvolvimento de tecnologias e bens mais sustentáveis e eficientes em termos energéticos.

A utilização de combustíveis fósseis para a produção de energia elétrica consiste principalmente na combustão de petróleo, carvão e gás natural, resultando na emissão de quantidades consideráveis de gases com efeito de estufa (GEE), como é o exemplo do CO₂.

Por outro lado, as energias renováveis são produzidas a partir de recursos naturais renováveis, que são produzidos a uma velocidade superior (ou semelhante) àquela que são consumidos. Estas energias podem ser agrupadas nas seguintes tipologias: energia hídrica, energia eólica, energia geotérmica, energia solar, energia das ondas e biomassa.

Atualmente a União Europeia (UE) enfrenta um problema energético, devido ao aumento crescente do preço da energia e da dependência intrínseca das importações de combustíveis fósseis, o que coloca em risco a segurança e a competitividade da Europa. Assim, é necessário tomar decisões de fundo de forma a reduzir esta dependência bem como os efeitos ambientais negativos que lhe estão associados. Neste contexto, em 2010 foi criada a “Estratégia Energia 2020”, que define um enquadramento para a política energética europeia, estabelecendo as prioridades energéticas para os próximos 10 anos e as consequentes medidas a pôr em prática (União Europeia, [s.d.]). Esta estratégia foi adaptada para a legislação portuguesa pela Resolução do Conselho de Ministros 29/2010 de 15 de abril, aprovando assim a Estratégia Nacional para a Energia (ENE 2020), que definiu uma agenda para a competitividade, crescimento e diminuição da dependência energética do país, com a principal aposta nas energias renováveis e a promoção a eficiência energética, de forma a assegurar a segurança do abastecimento energético e a sustentabilidade económica e ambiental do modelo energético nacional. Tendo em conta a segurança do abastecimento é importante promover a

diversificação do *mix* energético, pelo que a redução da utilização dos combustíveis fósseis terá de ser gradual, devendo-se procurar investir em tecnologias menos poluentes e na redução do consumo de forma gradual (DGEG, [s.d.]).

Considerando as alterações climáticas, esta questão torna-se um dos maiores desafios atuais, devido à necessidade da existência de um fornecimento de energia que acompanhe o crescimento económico, e que não implique um aumento na emissão de GEE. Estima-se que cerca de 69% das emissões de CO₂ e 60% de todas as emissões de GEE são provenientes da produção/consumo de energia (IEA, 2008).



Figura 1- Consumo global interno de combustíveis fósseis em Portugal entre setembro de 2012 e setembro de 2013 (fonte: (DGEG, 2013)).

Portugal é um país com escassos recursos endógenos, principalmente em combustíveis fósseis, que asseguram a generalidade das necessidades energéticas da maior parte dos países desenvolvidos, como é o exemplo do petróleo, carvão e o gás natural. Na figura seguinte pode ser visualizada a evolução durante o último ano do consumo global em Portugal destes recursos.

A escassez destes combustíveis conduz à elevada dependência energética do exterior, estimada em cerca de 79,8% em 2012 (vide Figura 2), devido principalmente à importação de fontes primárias de origem fóssil. Esta dependência é apoiada com a análise dos valores para o consumo de total de energia primária de combustíveis fósseis em Portugal, onde no ano de 2012 o petróleo representou 43,4%, o gás natural 18,7% e o carvão 13,6% (DGEG, [s.d.]). Estes valores podem ser visualizados na Figura 3, bem como os relativos a outras fontes de energia primária.

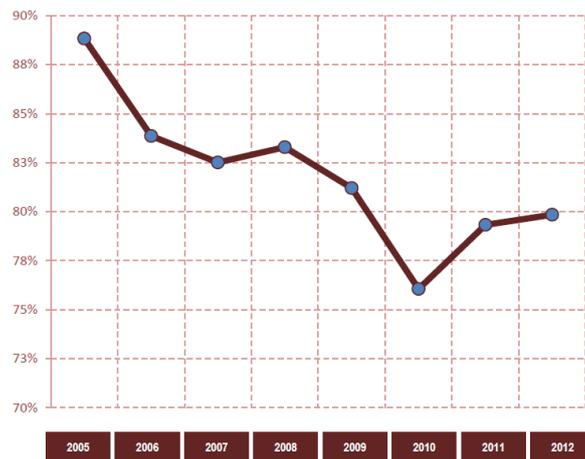


Figura 2 - Evolução da dependência energética de Portugal (fonte: DGEG (2012)).

Esta dependência é contrariável com o aumento da contribuição de energias renováveis, tais como a energia hídrica, eólica, solar, geotérmica e de biomassa, que no ano de 2012 representaram 23,5% do consumo total de energia primária, sendo de extrema importância o aumento esta contribuição, de forma a ir de encontro com as metas estabelecidas na Estratégia Nacional para a Energia (DGEG, [s.d.]). Para além da diminuição da dependência energética e do cumprimento das metas estabelecidas pela UE é de salientar o ponto de vista ambiental, pela substituição de energias com emissão de gases com efeito de estufa, por tecnologias mais limpas.

Tendo em conta que um dos resultados esperados para a Estratégia Nacional Energética para 2020 é que a contribuição das energias renováveis atinja os 31% em 2020 (DGEG, [s.d.]), com o aumento das potências instaladas nas diferentes áreas das energias renováveis, poderá ser possível a alteração da contribuição de cada uma das tipologias de energias, e consequentemente atingir a meta estabelecida.

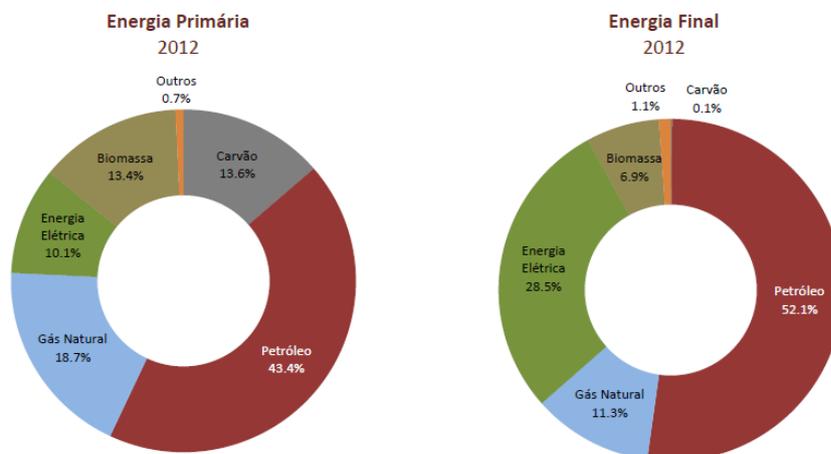


Figura 3 - Balanço energético de Portugal em 2012 (fonte: DGEG (2012)).

Os problemas relativos ao consumo de combustíveis fósseis, os seus impactes negativos no ambiente, a sua natureza não renovável e os preços instáveis, aumentaram o interesse na

utilização de fontes de energia renovável, devido às vantagens associadas, tais como a redução da poluição, a diversidade de combustíveis, segurança na produção e fornecimento de energia, e a estabilidade local e regional. Dentro de todas as energias renováveis a biomassa florestal tem vindo a revelar-se interessante devido às suas características como recurso renovável e devido à produção de energia por esta via ser considerada económica (Mobini, Sowlati and Sokhansanj, 2011).

1.1.1.2. Recurso Energético Sustentável

Dentro dos recursos renováveis, a biomassa pode desempenhar um papel importante devido ao facto de se tratar de um recurso neutro em termos de emissões de CO₂, tendo em conta que as fontes de proveniência da matéria-prima são variáveis e que potencialmente podem fornecer energia para aquecimento, energia e combustíveis (Tarelho, Neves and Matos, 2011).

A biomassa é assim considerada como energia solar armazenada na forma química em materiais animais e vegetais, sendo considerado um dos materiais mais valiosos e versáteis existentes. É utilizado como referência a toda a matéria viva existente, tais como materiais derivados de plantas, árvores, culturas e algas. Os componentes da biomassa incluem celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas, entre outros (Demirbas, 2005).

Os combustíveis provenientes de biomassa podem consistir em materiais como a madeira, culturas lenhosas de crescimento rápido, resíduos agrícolas, espécies herbáceas de crescimento rápido, resíduos lenhosos, bagaços, resíduos industriais, resíduos de papel, resíduos sólidos municipais, serraduras, biosólidos, gramados ou pastos, resíduos provenientes do processamento de alimentos, plantas aquáticas, entre outros produtos (Demirbas, 2004).

De acordo com o Decreto-Lei 178/2006 de 5 de setembro, são distinguidos os dois tipos de biomassa: a florestal e a agrícola. No referido diploma, a biomassa é definida como todos os produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou silvicultura, que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os resíduos a seguir enumerados quando utilizados como combustível:

- i) Resíduos vegetais provenientes da agricultura e silvicultura que não constituam biomassa florestal ou agrícola;
- ii) Resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
- iii) Materiais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel se forem incinerados no local de produção e o calor gerado for recuperado;
- iv) Resíduos de cortiça;
- v) Resíduos de madeira, com exceção daqueles que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento, incluindo, em especial, resíduos de madeira provenientes de obras de construção e demolição.

A **biomassa agrícola** define-se como “a matéria vegetal proveniente da atividade agrícola, nomeadamente de podas de formação arbóreo-arbustivas, bem como material similar proveniente da manutenção de jardins”; e a **biomassa florestal** como “a matéria vegetal proveniente da silvicultura e dos desperdícios de atividade florestal, incluindo apenas o material

resultante das operações de condução, nomeadamente de desbaste e desrama, de gestão de combustíveis e da exploração dos povoamentos florestais, como os ramos bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas” (Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de setembro).

A energia pode ser recuperada pela queima do combustível biomassa, sendo que a maior parte da energia produzida por esta via, é proveniente de madeira ou resíduos de madeira (64%), resíduos agrícolas (24%) e biogás proveniente de aterros (5%). A biomassa pode ser produzida e/ou obtida de forma económica com impactes mínimos e até positivos, com a utilização de fontes de biomassa perenes (Demirbas, 2005).

A biomassa florestal é considerada uma fonte de energia renovável devido ao seu ciclo de vida ser totalmente dependente da energia fornecida pelo sol, ou seja, através do processo de fotossíntese. As plantas convertem a energia solar em energia química, processando dióxido de carbono, água e minerais em compostos orgânicos e oxigénio. Ao ser realizada a combustão da biomassa, dá-se a libertação do CO₂ anteriormente captado, que será novamente utilizado no início de um novo ciclo do carbono. Este ciclo confere assim uma característica neutra na emissão de gases com efeito de estufa (Mateus, 2007).

Dentro dos diferentes tipos de proveniência da biomassa, a mais utilizada em Portugal é a florestal, devido à sua elevada disponibilidade e ao seu elevado potencial energético, sendo que as centrais termoelétricas existentes estão preparadas para utilizar este tipo de combustível. A indústria de papel utiliza em regime de cogeração os desperdícios do processo de fabrico para a produção de energia e calor para o próprio processo.

O facto de Portugal apresentar cerca de 40% da sua área total coberta de floresta demonstra o potencial de aproveitamento deste tipo de biomassa, o que é reforçado pelo facto da limpeza de matas e florestas ser um fator de prevenção contra incêndios, onde o produto obtido tem um aproveitamento energético de interesse considerável, traduzindo-se também em vantagens económicas e sociais (Mateus, 2007).

A biomassa é assim utilizada na obtenção de energia, de diferentes formas, tais como a geração de eletricidade, aquecimento de edifícios, combustível para veículos e fornecimento de calor para instalações industriais (Fernandes and Costa, 2010).

É importante ter em conta que a biomassa é uma fonte de energia indígena disponível na maior parte dos países, e que a sua utilização contribui para a diversificação do abastecimento de combustível, o que pode levar a um fornecimento de energia mais seguro (Fernandes and Costa, 2010). Para além disso, o aproveitamento da biomassa para fins energéticos é um fator positivo para o desenvolvimento económico pela criação de oportunidades de negócio em diversas fileiras, e a criação de emprego em zonas rurais (Mateus, 2007).

1.1.1.3. Processos de Recuperação Energética

A biomassa como uma fonte de energia renovável apresenta um elevado potencial para a produção de energia de forma sustentável (Demirbas, Balat and Balat, 2009). De todas as formas de energia que é possível obter a partir da conversão da biomassa, destaca-se a produção de energia elétrica, o que proporcionou o desenvolvimento de diversas tecnologias de conversão, com a finalidade de uma utilização sustentável dos recursos para a produção de um produto final utilizável (Pinto, 2011).

As tecnologias de conversão podem ser agrupadas em três categorias: termoquímica, bioquímica e físico-química (Demirbas, Balat and Balat, 2009).

A conversão termoquímica origina produtos úteis e contribui simultaneamente para a resolução de problemas resultantes da acumulação de biomassa. Os produtos dos processos termoquímicos são divididos em fração volátil, que consistem em gases, vapores e alcatrões, e um resíduo sólido rico em carbono. Esta categoria de conversão pode aplicar-se por três tipos de processos: combustão direta, pirólise e gasificação (Demirbas, Balat and Balat, 2009).

A combustão direta consiste na degradação térmica do combustível na presença de oxigénio em excesso, para que se dê a oxidação completa do combustível (Pinto, 2011). A eficiência máxima deste processo é conseguida, obedecendo à regra dos três T's, i.e. controle das condições de temperatura, turbulência da mistura gás-ar, e de tempo de residência da mistura na câmara de combustão (M. M. Küçük; A. Demirbas, 1997).

A pirólise consiste numa degradação térmica do combustível sem que ocorra a combustão completa, ou seja, em condições limitantes de agentes oxidantes ou na ausência de oxigénio. Os produtos desta reação podem ser categorizados em três tipos: efluente gasoso, alcatrões (ou líquido pirolítico) e carbonizado. Os produtos líquidos e gasosos podem ser utilizados como combustíveis para a produção de energia, ou como matéria-prima para a obtenção de químicos e outros produtos. No entanto, esta técnica apresenta desvantagens na utilização dos óleos resultante da pirólise como combustíveis, devido às suas propriedades químicas e físicas, sendo altamente oxigenados, viscosos, corrosivos, relativamente instáveis e quimicamente complexos (Demirbas, Balat and Balat, 2009).

A gasificação consiste na conversão da combustível para um gás, através de uma degradação térmica num ambiente deficitário em oxigénio (quantidade inferiores às estequiométricas – mínimo teórico para a combustão), seguido de reações secundárias dos voláteis resultantes (M. M. Küçük; A. Demirbas 1997; Pinto 2011). Este processo dá origem a uma mistura de gases, composta H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos, em que as suas proporções variam de acordo com as condições em que ocorre o processo. Também origina carbonizados e cinzas, que podem ser queimados para produzir energia necessária para o processo (M. M. Küçük; A. Demirbas, 1997).

A conversão bioquímica consiste no processo de conversão da biomassa num gás (CO_2/CH_4), resíduo (composto) e água, utilizando microrganismos. Os processos bioquímicos podem ser divididos em três tipos de fermentações: i) aeróbia, que produz um composto, água, dióxido de carbono e outros gases minoritários; ii) anaeróbia; que produz um composto e um gás (biogás – CH_4 , CO_2 e outros gases minoritários); iii) alcoólica; produz etanol (C_2H_5OH), dióxido de carbono e um resíduo (M. M. Küçük; A. Demirbas, 1997).

Na conversão físico-química são utilizadas técnicas de compressão e extração para a obtenção de óleos vegetais, para posteriormente sofrerem alterações químicas, como por exemplo a esterificação e a transesterificação, sendo que estas técnicas são frequentemente utilizadas na produção de biodiesel (Pinto, 2011).

A biomassa pode ser convertida em combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos, com o auxílio de processos de conversão químicos, físicos e biológicos. Esta conversão dá-se com o objetivo de transformar material carbonáceo sólido, que originalmente é de difícil manuseamento, volumoso e com uma concentração energética baixa; para combustíveis com

características físico-químicas que permitem um armazenamento económico e transferência em sistemas de tubagem (Demirbas, 2004).

Atualmente as tecnologias mais utilizadas para a conversão de biomassa são (Demirbas, 2004):

- Carbonização destrutiva da biomassa proveniente de madeira em carvão vegetal;
- Gasificação da biomassa em produtos gasosos;
- Pirólise da biomassa e resíduos sólidos em produtos líquidos, gasosos e sólidos;
- Extrações fluidas de biomassa em produtos líquidos;
- Liquefação da biomassa em produtos líquidos;
- Hidrólise da biomassa em açúcares e etanol;
- Digestão anaeróbica da biomassa em produtos gasosos;
- Geração de energia pela combustão direta, gasificação ou pirólise;
- Queima combinada de biomassa e carvão;
- Conversão biológica de biomassa e resíduos, no tratamento de águas residuais e produção de metano;
- Densificação da biomassa (produção de *pellets* e *briquets*);
- Aplicações domésticas para aquecimento e cozinha com utilização de combustíveis provenientes de madeira;
- Conservação de energia de biomassa em habitações e indústrias;
- Eletrificação rural com base em biomassa;
- Conversão de biomassa em óleos pirolíticos para a obtenção de combustíveis;
- Conversão de biomassa a metanol e etanol, para motores de combustão interna.

Das tecnologias referidas anteriormente, a que tem mais interesse para o presente trabalho é a combustão direta de biomassa. Esta é uma das formas mais antigas da utilização de biomassa, sendo esta responsável pela produção de cerca de 97% da bioenergia do mundo (Demirbas, 2004).

Combustão de Biomassa

A combustão é um processo extremamente complexo, envolvendo a transferência de calor e de massa simultaneamente, devida à associação de reações químicas e do fluxo de fluidos.

Neste caso para a utilização da biomassa como um combustível ambientalmente favorável, a combustão eficiente e completa torna-se um pré-requisito a cumprir. Assim, para além de uma elevada taxa de utilização de energia, o processo de combustão deve garantir a destruição completa do material combustível e evitar a formação de componentes ambientalmente indesejáveis. Para tal, existem certas condições a cumprir, tais como a mistura adequada do combustível e do oxigénio (ar de combustão) no rácio controlado e assegurado (Serup, H.; Kofman, 2005).

A combustão de biomassa consiste numa série de reações químicas, onde o carbono é oxidado a dióxido de carbono e o hidrogénio é oxidado a água. A deficiência de oxigénio leva a ocorrência de uma combustão incompleta e à formação de composto indesejáveis, enquanto o

excesso de ar leva ao arrefecimento do sistema. Para além disso as necessidades de ar dependem também das características físicas e químicas do combustível (Demirbas, 2005).

As principais fases da combustão consistem: (i) na secagem, onde a água contida do material é evaporada; (ii) na desvolatilização, onde se dá a decomposição do combustível e a libertação e combustão de matérias voláteis; e (iii) na combustão do resíduo carbonáceo, onde o resíduo carbonoso oxida por reação superficial. A secagem e a desvolatilização dos sólidos são processos endotérmicos, enquanto a combustão dos gases e dos resíduos carbonáceo é um processo exotérmico (Matos, 2009).

Para compreender a combustão de biomassa, é importante compreender as propriedades da mesma, de forma a determinar o seu comportamento como combustível.

Em termos gerais as propriedades da combustão de biomassa podem ser classificadas como macroscópicas ou microscópicas. As primeiras consistem na no poder calorífico, teor de humidade, dimensão das partículas, densidade e temperatura de fusão das cinzas; enquanto as propriedades microscópicas incluem as propriedades térmicas, químicas, cinéticas e minerais. No entanto, algumas propriedades variam com o tipo de espécie utilizada, localização do local de produção e as condições de crescimento, sendo que outras propriedades dependem das condições de combustão (Demirbas, 2005).

As características dos combustíveis provenientes de madeira influenciam a combustão, como: o tamanho e a densidade das partículas, o conteúdo em cinzas, teor de humidade, poder calorífico, constituição elementar e constituição estrutural (Demirbas, 2005).

Após a caracterização das propriedades da combustão da biomassa, é então possível a sua aplicação como combustível, utilizando tecnologias termoquímicas, como é o exemplo do leito fluidizado. Esta tecnologia será sumariamente descrita na secção seguinte, visto que as cinzas utilizadas no presente trabalho, provêm de um leito fluidizado.

Combustão em Leito Fluidizado

Um leito fluidizado consiste num recipiente cilíndrico de fundo perfurado, preenchido com um leito em suspensão de material inerte, quente e granulado, sendo os materiais mais utilizados no preenchimento deste leito consistem em sílica, areias ou dolomites. O ar primário de combustão entra no reator pela parte inferior, sendo distribuído pelo prato, o que permite a fluidização do leito, tornando-o numa mistura fervilhante de partículas e bolhas de ar (Loo and Koppejan, 2008).

A transferência de calor intensa e a mistura promovida pela entrada do ar primário providenciam condições propícias à ocorrência da combustão completa, embora com exigências de excesso de ar de combustão baixas. A temperatura de combustão deve ser mantida em valores relativamente baixos, normalmente entre 650 e 900°C, com a finalidade de prevenir a formação de cinzas (Loo and Koppejan, 2008).

Esta tecnologia de combustão apresenta a vantagem da flexibilidade em relação ao combustível, um fator que não é encontrado em mais nenhuma tecnologia de combustão atualmente existente, pois permite a utilização de combustíveis com uma vasta gama de poder calorífico, teor de cinzas e humidade. Estas características conferem-lhe assim a capacidade de adequação à queima de combustíveis “pobres”, ou seja, combustíveis com elevado teor de inertes e baixo poder calorífico inferior (Bhattacharya, 1998).

Na tecnologia de combustão em leito fluidizado podem ser distinguidos dois tipos de sistemas: borbulhante e circulante, sendo a maior diferença entre eles se verifica ao nível da velocidade do ar fornecido; no sistema borbulhante este toma uma velocidade moderada e o material do leito permanece no fundo da câmara de combustão, enquanto no leito circulante a velocidade é elevada o suficiente para transportar o leito e as partículas de combustível na corrente gasosa (Coelho, 2010).

Num leito fluidizado borbulhante o material constituinte do leito encontra-se no fundo da câmara de combustão, onde é fornecido o ar de combustão primário, por uma embocadura perfurada que permite a fluidização do leito. O ar secundário é fornecido em entradas superiores da câmara de combustão, de forma a garantir um fornecimento de ar faseado, com o intuito de reduzir as emissões de NO_x. O combustível deve ser 1 a 2% da totalidade do material presente no leito, e a câmara de combustão deve ser aquecida antes da introdução do combustível. A principal vantagem desta técnica é a flexibilidade relativa à dimensão das partículas e do teor de humidade do combustível, e para além disso permite a mistura de diferentes tipos de biomassa e/ou a co-combustão com outros combustíveis (Loo and Koppejan, 2008).

Num leito fluidizado circulante as partículas constituintes do leito são transportadas pelo fluxo de ar de combustão, sendo separadas num ciclone e novamente devolvidas à câmara de combustão, provocando um nível de turbulência elevado na câmara de combustão, levando a uma melhor transferência de calor e a uma conseqüente homogeneização da temperatura da câmara de combustão. As desvantagens deste tipo de sistema estão relacionadas com o preço de instalação e as dimensões do mesmo, mas também com a necessidade de realizar um pré-tratamento ao combustível para a redução da dimensão das partículas e a perda de material do leito, o que encarece a operação deste sistema (Loo and Koppejan, 2008).

Na combustão de qualquer tipo de material dá-se a libertação de emissões gasosas, e a produção de um resíduo sólido denominado como cinza. A cinza consiste na parte inorgânica incombustível do combustível após a combustão completa do mesmo, contendo a massa da fração mineral da biomassa original (James *et al.*, 2012). Neste caso, na combustão em leito fluidizado são gerados dois tipos de cinzas: as cinzas volantes, que são capturadas no sistema de tratamento de gases de combustão, e as cinzas de fundo, que consistem no leito usado.

1.1.2. Cinza de Biomassa

O uso de biomassa como combustível gera grandes quantidades de cinzas residuais, que podem causar sérios problemas ambientais. Todavia, a cinza de biomassa não contém metais tóxicos, pelo menos em concentrações semelhantes às encontradas nas cinzas provenientes da queima de outros tipos de combustíveis. As cinzas provenientes dos combustíveis de biomassa têm características bastante diversas, dependendo do tipo de biomassa utilizado, do tipo de solo de proveniência da biomassa e da forma de colheita da mesma (Ahmaruzzaman, 2010).

Este tipo de combustível apresenta vantagens em relação a outros tipos, como por exemplo: o baixo valor de enxofre presente no combustível é absorvido na cinza através da sua reação com espécies alcalinoterrosas, o valor emitido de CO₂ ser considerado neutro, os combustíveis estão disponíveis a nível local, muitas vezes na forma de resíduos, e por fim a matriz orgânica é consumida e o azoto é emitido na forma gasosa (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

Neste tipo de tecnologia são formados dois tipos de cinzas: as cinzas volantes e as cinzas de fundo. Estas podem ser distinguidas em três tipos de frações, de acordo com o local de recolha: cinzas de fundo, cinzas volantes recolhidas em ciclone e cinzas volantes recolhidas em filtro (Wildbacher, 2007).

As cinzas de fundo consistem na fração de partículas grosseiras recolhidas na câmara de combustão do leito fluidizado, sendo que normalmente se apresentam misturadas com o material inerte constituinte do próprio leito, como areias, pedras e outras impurezas (Wildbacher, 2007). Estas cinzas são geralmente uma mistura heterogénea de escórias, metais, materiais cerâmicos, vidros e outros materiais não combustíveis e inqueimados (Li *et al.*, 2007).

As cinzas recolhidas em ciclone ou sistemas de multi-ciclones consistem em partículas de cinzas volantes grosseiras, com diâmetros superiores a $1\mu\text{m}$, maioritariamente inorgânicas que são arrastadas na corrente gasosa. Posteriormente, são recolhidas as cinzas em filtro ou precipitadores electrostáticos colocados após os sistemas de ciclones, que correspondem à fração de partículas mais finas, sendo esta fração constituída por partículas de aerossóis (partículas de tamanho submicrométrico) (Loo and Koppejan, 2008; Wildbacher, 2007). Em termos gerais, estas cinzas podem apresentar inqueimados, que indicam a ineficiência do processo, mas que afetam a sua estabilidade e que se traduz normalmente num aumento do volume de cinzas volantes produzidas (Pinto, 2011).

As cinzas de biomassa utilizadas neste trabalho experimental têm como origem a unidade de cogeração da Portucel-Soporcel Cacia, sendo uma central termoelétrica de 12 MW de potência unitária. A tecnologia de combustão utilizada é de leito fluidizado borbulhante, e o sistema de despoeiramento dos gases de combustão é realizado com um electrofiltro.

1.1.2.1. Características Físicas e Químicas

As cinzas de fundo e as volantes apresentam normalmente características físicas e químicas diferentes, dependendo do tipo de biomassa utilizada e das condições de combustão, tais como o perfil de temperatura do reator, tempo de residência do combustível e dos gases, mistura da biomassa, tipo do sistema de alimentação de biomassa e dos sistemas de tratamentos de gases, etc.

O tamanho médio das partículas de cinza, bem como a sua distribuição granulométrica são influenciados pelo tipo de biomassa, pela quantidade de inertes, e outras impurezas, que com ela entram no sistema de combustão e pela composição química da própria cinza. A tecnologia de despoeiramento de gases usada a jusante do sistema de combustão, e a quantidade de aerossóis formados, influenciam o tamanho médio das cinzas volantes (Wildbacher, 2007). Verificam-se também diferenças na densidade nas duas tipologias de cinza. As cinzas provenientes da combustão em grelha de casca de madeira, pedaços de madeira e de serradura, apresentam uma densidade média de $2,6\text{-}3,0\text{ g/cm}^3$. As cinzas volantes recolhidas em ciclone têm uma densidade compreendida entre $2,4$ e $2,7\text{ g/cm}^3$ e recolhidas em filtro de $2,3\text{-}2,6\text{ g/cm}^3$. Esta diminuição de densidade das cinzas de fundo para as cinzas volantes, pode ser justificada pela menor quantidade de impurezas minerais presentes e com o aumento da salinidade (Wildbacher, 2007).

Em termos gerais as cinzas de biomassa consistem numa mistura inorgânica e orgânica complexa, com uma composição variável heterogénea e multicomponente, sendo que a sua composição mineral inclui maioritariamente matéria inorgânica composta por constituintes não cristalinos, cristalinos e semi-cristalinos; e matéria orgânica constituída por carvões e minerais

orgânicos. Em termos gerais, os compostos químicos mais comuns nas cinzas por ordem de abundância consistem em O>Ca>K>Si>Mg>Al> Fe>P>Na>S>Mm>Ti, e alguns elementos maioritários, tais como Cl, C, H, N e alguns elementos vestigiais (Vassilev *et al.*, 2013).

Em termos mais específicos, nas cinzas o Enxofre (S) aparece em duas formas, como sulfatos em sais ou reduzido em vários compostos orgânicos; o Cloro (Cl) como cloretos em sais solúveis; o Fósforo (P) como fosfatos em sais inorgânicos e em compostos orgânicos, como os ésteres e pirofosfatos. O Silício (Si) apresenta-se oxidado na forma de sílica, enquanto os metais tais como o Alumínio (Al), Ferro (Fe), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Manganésio (Mn), Sódio (Na) e o Potássio (K) ocorrem como iões metálicos positivos (Werkelin *et al.*, 2010). No entanto, os constituintes inorgânicos responsáveis pela formação de cinzas de biomassa, são o Cálcio, o Potássio, o Sódio, o Silício e o Fósforo, sendo que estes elementos são de extrema importância na biomassa como ser vegetal (Ahmaruzzaman, 2010).

A natureza perigosa das cinzas é normalmente associada à presença de contaminantes, tais como metais pesados, halogéneos e sulfatos, entre outros. No entanto, as cinzas são maioritariamente compostas por sílica e sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos, que podem influenciar na libertação de contaminantes e a sua toxicidade global da cinza. Um exemplo é a existência de substâncias não perigosas, tais como o Ca e K, nos eluatos das cinzas, que podem desempenhar um papel importante na toxicidade global dos eluatos, de acordo com apresentado no Capítulo II. Adicionalmente, os compostos de Ca, Fe e Al interferem com a libertação de metais pesados devido a adsorção (Barbosa *et al.*, 2012).

1.1.2.2. Gestão do Resíduo

Nas seguintes secções será descrita a gestão atual e as possíveis utilizações da cinza, bem como um enquadramento em termos de legislação nacional aplicável.

Gestão Atual e Possíveis Utilizações

Em Portugal atualmente sabe-se que grande parte das cinzas produzidas são depositadas em aterro ou recicladas na agricultura/silvicultura, muitas vezes sem nenhum tipo de controlo, sendo necessário criar um sistema sustentável de gestão deste tipo de resíduo. A quantidade de cinzas com estes fins é desconhecida. Sabe-se também que a indústria papelreira tem por hábito misturar as cinzas de biomassa com lamas originadas no processo produtivo, encaminhando esta mistura para a agricultura e para compostagem; e que algumas centrais enviam as cinzas de biomassa para incorporar na construção de estradas (Coelho, 2010).

As cinzas de biomassa têm na sua constituição nutrientes, como o Ca, K, Mg e P, que tornam a aplicação no solo uma solução atrativa do ponto de vista de reciclagem de nutrientes; bem como a sua aplicação como corretor de pH (devido ao efeito de calagem), podendo considerar-se que a sua deposição em aterro é um desperdício. Constata-se que a utilização de cinzas no solo é uma prática recorrente em países como a Suécia, a Finlândia, Áustria e a Dinamarca, sendo que nestes países foi criada legislação própria para a reciclagem de cinzas de biomassa no solo (Coelho, 2010).

Na Suécia misturam cinzas de fundo e volantes (oriundas de ciclones), estabilizam essa mistura e posteriormente aplicam-na no terreno. Contudo, para essa aplicação, a legislação estabelece limites máximos de metais pesados nas cinzas, e também quantidades mínimas de nutrientes. Esta reciclagem é encarada como uma medida ambiental compensatória da remoção de nutrientes, contrariando a acidificação (Emilsson, 2006; Samuelsson, 2002).

Na Finlândia a aplicação de cinzas no solo visa o aumento da produtividade do solo, embora só seja permitida a reciclagem de cinzas de fundo. Neste país é feita uma categorização da cinza quanto ao seu destino: agricultura e florestas.

Na Áustria só é permitida a deposição no solo de cinzas de fundo de madeira não tratada, numa quantidade máxima de 2% (Haglund, 2008).

Recentemente alguns países procederam a estudos com o objetivo de desenvolver aplicações para este resíduo, sugerindo-se a utilização do mesmo como absorvente, matéria-prima para produtos cerâmicos, aditivo de cimentos e betões, recuperação de materiais, entre outros; sendo que a aplicação depende da composição que a cinza apresenta, superfície específica e a presença de inqueimados (Ahmaruzzaman, 2010).

A incorporação de cinzas de biomassa em materiais de construção ou como agente inerte no próprio fabrico de materiais de construção pode ser entendida como uma forma sustentável de utilização deste resíduo, visto consistir numa forma de reciclagem. Um dos exemplos práticos desta reciclagem é aplicação de cinzas de fundo (leito fluidizado) na substituição de areia na construção de estradas ou de terraplanagem (Pels, Nie and Kiel, 2005). Outro exemplo é a utilização de cinzas volantes de biomassa (e.g. casca de arroz, madeiras, desperdícios de colheitas (ex. cereais, cana de açúcar)) como aditivos em cimentos, porque elas detêm propriedades pozolânicas (Ahmaruzzaman, 2010). As cinzas volantes também já foram aplicadas no fabrico de placas de gesso, para a construção de paredes resistentes ao fogo.

Para além das aplicações referidas anteriormente, as cinzas de biomassa foram utilizadas com sucesso no controlo de odores e pH em resíduos perigosos e não perigosos, tendo sido adicionadas a composto para o controlo do cheiro e até da cor. Encontram-se ainda aplicações de cinza na remoção de diversos contaminantes da água. Mais informações, sobre as possíveis utilizações de cinzas volantes, podem ser consultadas no trabalho desenvolvido por Ahmaruzzaman (2010).

Enquadramento Legal

De acordo com o estipulado no Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de setembro, que estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos, a gestão do resíduo, que constitui parte integrante do seu ciclo de vida, é da responsabilidade do produtor. É também de sua responsabilidade do produtor a prevenção da produção de resíduos, e assegurar que se procede à sua valorização, sendo a eliminação a última opção de gestão.

O Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de junho, que transpõe para o direito nacional a Diretiva nº 2008/98/CE, do Parlamento Europeu, de 19 de novembro, e que procede à alteração do Decreto-Lei nº 178/2006, estabelecendo o regime geral aplicável à prevenção, produção e gestão de resíduos.

A Portaria 209/2004, de 3 de março que transpõe para a legislação portuguesa a Lista Europeia de Resíduos, em conformidade com a Decisão nº 2002/532/CE da Comissão Europeia. Esta Lista classifica os resíduos de acordo com a sua origem e com a atividade que a origina, atribuindo-lhe um código identificativo de 6 dígitos. As cinzas de biomassa provenientes das centrais termoelétricas ou de centrais de cogeração são classificadas com o código 10 01 01, correspondendo a cinzas, escórias e poeiras de caldeiras, ou com o código 10 01 03 correspondendo a cinzas volantes da combustão de trufa ou madeira não tratada.

Não existe legislação nacional nem europeia que regulamente a valorização agrícola de cinzas de biomassa. Devido a este “vazio” na lei, poder-se-á tomar como referência o Decreto-Lei nº 183/2009, 10 de agosto, que estabelece os valores limites de lixiviação dos resíduos de acordo com a classe de aterro e a origem do resíduo, para a avaliação da perigosidade das cinzas.

1.1.3. Captura e Armazenamento de Carbono (CAC)

Nas seguintes seções será descrito qual o interesse na remoção de CO₂ e quais os métodos utilizados para o armazenamento e captura de CO₂.

1.1.3.1. Interesse na Remoção de CO₂

Atualmente as emissões antropogénicas de dióxido de carbono são consideradas a maior causa para as alterações climáticas, sendo este facto apoiado pelo relatório do Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (IPCC), onde é reportado o aumento de cerca de 70% de emissões de CO₂ e de GEE desde 1970 (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013). Consequentemente, o aumento das emissões de CO₂ e de GEE dão origem a problemas como o aquecimento global, considerando-se que cerca de 74% do efeito de estufa é da responsabilidade do CO₂.

O aumento da emissão destes gases levou a um incremento da concentração de CO₂ de 100 ppm em relação ao nível pré-industrial de 250 ppm, existindo atualmente previsões que apontam para o aumento de emissões de CO₂ de 40 a 110% até ao ano de 2013 (Prigobbe, Poletini and Baciocchi, 2009). Tendo em conta estes aspetos, de acordo com a tendência que se verifica atualmente, e de que o nível de CO₂ global na atmosfera deve ser mantido dentro de valores que não excedam os 550 ppm, é necessário promover a redução das emissões globais de 50% a 60% até 2050 (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

Considerando estes aspetos, vários governos a nível global comprometeram-se a diminuir as suas emissões de GEE, promulgando legislação e introduzindo incentivos para limitar as suas emissões, particularmente o CO₂. Assim, estes governos, pessoas individuais e indústrias têm que adotar estratégias específicas para cumprir com as metas estabelecidas (Bobicki *et al.*, 2011).

Existem estratégias técnicas comuns para a redução das emissões de CO₂, tais como a redução do consumo de energia, o aumento da eficiência de utilização da energia, redução da dependência das fontes de energia primárias ricas em carbono com o aumento de energias de fontes renováveis, ou a captura e armazenamento de dióxido de carbono (Bobicki *et al.*, 2011). Como exemplo prático tem-se a substituição de hidrocarbonetos por biodiesel, hidrogénio ou eletricidade para o sector dos transportes e para o sector da geração de energia; a substituição do petróleo por gás natural na geração de energia (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013). Estas medidas são aplicáveis mas a longo prazo, uma vez que elas requerem o desenvolvimento de tecnologias e técnicas, e incentivos económicos que permitam a sua implementação. Neste contexto, é imperativa a aplicação de metodologias de controlo e redução das emissões antropogénicas de CO₂.

Dentro das opções disponíveis para a redução de emissões provenientes de combustíveis fósseis, uma hipótese a considerar é a implementação de sistemas de Captura e Armazenamento de CO₂ (CAC). O principal objetivo destes sistemas é a captura de CO₂ de fontes diluídas, concentrando este gás uma corrente pura, sendo posteriormente encaminhado para

armazenamento, longe da atmosfera (Prigione, Poletini and Baciocchi, 2009). As tecnologias de CAC têm sido globalmente estudadas pela comunidade científica, de forma a desenvolver formas de otimizar os custos e a eficiência dos processos, bem como a taxa de remoção de CO₂ atmosférico (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

1.1.3.2. Métodos de Armazenamento de CO₂

As tecnologias de CAC baseiam-se essencialmente num processo de três passos: i) a separação do CO₂ dos efluentes gasosos, ii) o transporte do CO₂ até aos locais de armazenamento, e iii) o isolamento a longo-termo do CO₂ da atmosfera (Bobicki *et al.*, 2011). Este CO₂ capturado pode ser armazenado em três meios, nomeadamente: armazenamento gasoso em formações geológicas em profundidade, armazenamento líquido no oceano e armazenamento sólido na reação do CO₂ com óxidos de metais produzindo carbonatos estáveis (Aydin, Karakurt and Aydiner, 2010). Na Tabela 1 resumem-se os tipos de metodologias de armazenamento de CO₂ e as suas vantagens e desvantagens.

As opções mais usuais em termos de abordagens de tecnologias de armazenamento de CO₂ consistem na injeção do gás em profundidade, em formações geológicas, de forma a garantir o seu confinamento fora da atmosfera por um longo período de tempo. Usualmente, as injeções são realizadas neste tipo de estruturas e locais, embora ainda existam dúvidas quanto ao destino do CO₂ após a injeção, e como evitar a fuga para a atmosfera novamente (Prigione, Poletini and Baciocchi, 2009).

Tabela 1 - Métodos de Armazenamento de CO₂. Adaptado de Bobicki *et al.* (2011)

Método de Armazenamento de CO₂	Vantagens	Desvantagens
Geológico	<ul style="list-style-type: none"> • Viável a grande escala • Capacidade de armazenamento conhecida • Experiência existente na utilização do método • Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> • Monitorização Necessária • Possibilidade de ocorrência de fugas
Oceânico	<ul style="list-style-type: none"> • Grande capacidade de armazenamento 	<ul style="list-style-type: none"> • Armazenamento temporário • Efeitos sobre os microrganismos aquáticos
Industrial	<ul style="list-style-type: none"> • Incorporação de CO₂ em produtos de valor comercial 	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidade de armazenamento limitado • Tempo de armazenamento limitado
Mineral	<ul style="list-style-type: none"> • Única forma conhecida de armazenamento permanente • Os minerais necessários estão disponíveis em quantidades suficientes para se dar a captura de todo o CO₂ emitido • Produtos ambientalmente favoráveis 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidades energéticas altas • Custos elevados

Um dos métodos de armazenamento geológico que se destaca, insere-se na categoria de armazenamento mineral, consistindo na utilização de processos que se baseiam na reação química com materiais alcalinos, como o cálcio e o magnésio. Este processo é conhecido como carbonatação, onde o CO_2 reage exotermicamente com os materiais alcalinos presentes, formando carbonatos estáveis. Para este processo podem ser utilizados resíduos de diferentes atividades industriais, devido à presença de alcalinidade para o processo de carbonatação, tais como: cinzas provenientes da queima de carvão, resíduos da indústria de manufatura de aço, cinzas de fundo e volantes da queima de resíduos sólidos urbanos, cinzas resultantes da reciclagem de papel; devido a estes materiais conterem elementos alcalinos disponíveis, de forma a facilitar a ocorrência da carbonatação a operações menos exigentes (Prigiobbe, Poletti and Baciocchi, 2009).

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a potencialidade das cinzas, provenientes da combustão de biomassa florestal, na captura de CO₂, com a realização de ensaios às condições atmosféricas e em condições controladas, em reator. Este trabalho surge no âmbito do projeto “BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” - PTDC/AACAMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Para o cumprimento do objetivo anterior é necessário estabelecer os objetivos específicos desta dissertação:

- Seleção de um método químico de determinação de carbonatos;
- Avaliação da evolução temporal da carbonatação num período experimental de um ano, às condições atmosféricas num ensaio de campo;
- Avaliação dos efeitos da carbonatação na disponibilidade de nutrientes no início do período experimental e no fim do período experimental;
- Estabelecimento de uma metodologia de avaliação de ensaios laboratoriais de avaliação e monitorização de carbonatação acelerada;
- Avaliação dos fatores de influência da carbonatação (humidade, abundância de CO₂, temperatura e tipologia de cinza).

O cumprimento dos objetivos anteriores contribuirá para o conhecimento da capacidade de captura de CO₂ das cinzas resultantes da combustão de biomassa, contribuindo para o desenvolvimento de técnicas e tecnologias de gestão deste resíduo, recorrendo a processo de carbonatação mineral.

1.3. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, adotando a seguinte estrutura:

Capítulo I – Introdução, onde é realizada uma introdução ao tema, realçando a motivação e a sua relevância, e onde são definidos os objetivos e a organização da dissertação.

Capítulo II – Carbonatação Mineral, onde é realizado um estado de arte sobre a carbonatação, definindo os tipos de carbonatação existentes, os seus fatores de influência, as suas consequências e as suas aplicações.

Capítulo III – Métodos de Determinação de Carbonatos, onde está presente um levantamento dos métodos de determinação de carbonatos presentes, e o desenvolvimento da aplicação e validação do método aplicado.

Capítulo IV – Carbonatação Natural, onde estão apresentados o procedimento, os resultados e a discussão dos resultados obtidos no ensaio realizado de carbonatação natural.

Capítulo V – Carbonatação Acelerada, onde estão apresentados o procedimento, os resultados e a discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados de carbonatação acelerada.

Capítulo VI – Conclusões Finais e Proposta de Trabalhos Futuros, onde são apresentadas as principais conclusões da análise efetuada aos Capítulos IV e Capítulos V, bem como uma proposta de trabalhos a realizar futuramente.

CAPÍTULO II

CARBONATAÇÃO MINERAL

2.1. Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral consiste num processo natural de dissolução de rochas onde o ácido carbónico, que é gerado pela dissolução do CO_2 na água da chuva, é neutralizado pela alcalinidade mineral presente, formando minerais de carbonato (Bobicki *et al.*, 2011). Detalhadamente, a reação de carbonatação consiste na dissolução de iões de cálcio de formas sólidas, que voltam a precipitar quando reagem com dióxido de carbono, nos espaços intersticiais de uma mistura na forma de CaCO_3 sólido (Bertos *et al.*, 2004). Os produtos da carbonatação mineral permanecem naturalmente no estado sólido, não havendo a possibilidade de reverter a reação naturalmente libertando o CO_2 capturado. No entanto, a reação pode ser revertida sinteticamente com o fornecimento de uma quantidade substancial de energia (Bobicki *et al.*, 2011).

A carbonatação mineral apresenta, um número significativo de vantagens quando comparada com outras tecnologias de CAC. As vantagens mais evidentes são, o facto de ser uma forma de armazenamento permanente de CO_2 , bem como os produtos originados dos processos de carbonatação mineral serem ambientalmente favoráveis e possuírem um valor económico (Bobicki *et al.*, 2011).

Os processos de carbonatação mineral encontrados na literatura podem ser divididos em duas categorias, a carbonatação direta e a carbonatação indireta, de acordo com o esquema representado na Figura 4. A carbonatação direta é conseguida num só passo, e pode ser realizada por reações gás-sólido ou por mineralização aquosa (vide secção 2.1.1.). A carbonatação indireta é constituída por dois ou mais passos podendo ser realizada por diversos processos (vide secção 2.1.2.) (Bobicki *et al.*, 2011).

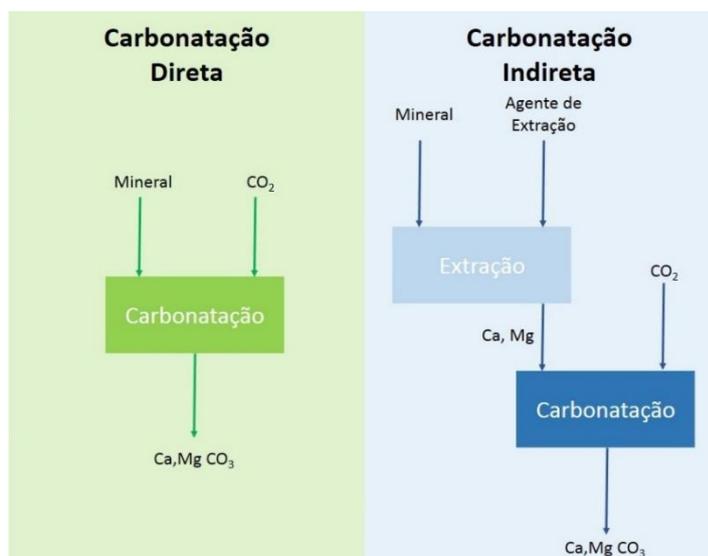


Figura 4 – Esquemática da carbonatação direta e indireta. Adaptado de (Bobicki *et al.*, 2011).

2.1.1. Carbonatação Direta

A carbonatação direta é compreendida por uma única etapa, que consiste na reação do CO₂ com minerais sólidos alcalinos, quer na fase gasosa quer na fase aquosa. Na carbonatação direta pode haver a necessidade de realizar um pré-tratamento, mas não há a necessidade de realizar a extração dos componentes do mineral para que ocorra a reação de carbonatação. Este tipo de carbonatação tem a vantagem de ser um processo simples e de não necessitar de reagentes químicos (Bobicki *et al.*, 2011). Nas seguintes secções serão desenvolvidos os dois métodos de carbonatação direta, e que se encontram resumidos na Tabela 2:

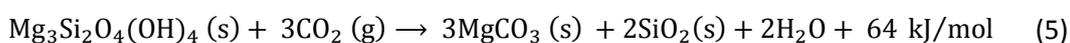
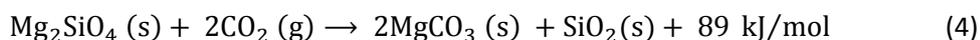
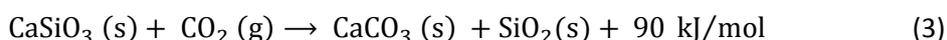
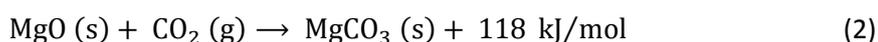
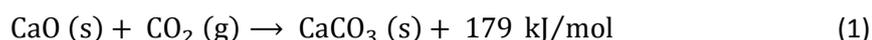
Tabela 2 - Resumo dos processos de carbonatação mineral direta. Adaptado de (Bobicki *et al.*, 2011)

Método de Sequestro de CO ₂ por Carbonatação Mineral	Características	
Carbonatação Direta	Gás-Sólido	<ul style="list-style-type: none"> • reação gás-sólido do CO₂ com o mineral; • método mais simples da carbonatação mineral; • não aplicável a silicatos minerais.
	Aquosa	<ul style="list-style-type: none"> • reação do CO₂ com o mineral numa suspensão aquosa; • necessário realizar pré-tratamento ao mineral; • técnica mais promissora.

2.1.1.1. Carbonatação Gás-sólido

As reações gás-sólido têm uma ocorrência ubíqua em ambientes naturais e artificiais, como é o exemplo das reações instantâneas ou lentas da cinza de vulcões, ou a reação de pós e aerossóis com gases atmosféricos naturais ou antropogénicos (Montes-Hernandez *et al.*, 2012). Este tipo de reações aumentou o interesse nos processos de carbonatação gás-sólido com materiais alcalinos, devido ao seu potencial de captura por reações exotérmicas não catalíticas. Esta captura permite a mineralização seletiva do CO₂ proveniente de uma mistura complexa de gases, como é o exemplo de efluentes resultantes de processos de combustão (Montes-Hernandez *et al.*, 2012)

Em termos específicos, a carbonatação gás-sólido consiste na reação do CO₂ gasoso com materiais particulados contendo óxidos metálicos, a temperaturas e pressões adequadas, num passo único, de acordo com as seguintes equações (Bobicki *et al.*, 2011; IPCC, 2005):



Tendo em conta que estas reações libertam calor, a formação dos carbonatos é termicamente favorecida a temperaturas mais baixas. A alta temperatura, acima de 900°C para o CaCO₃ e de 300°C para o MgCO₃, a reação (inversa) de calcinação é favorecida (IPCC, 2005). Num panorama industrial, paralelamente ao processo de captura de CO₂ é possível produzir calor com potencial energético (Bobicki *et al.*, 2011).

No entanto, mesmo com as condições ideais de temperatura e pressão, as reações gás-sólido são demasiado lentas para serem aplicadas no sentido prático, para silicatos de cálcio e magnésio. Contudo, verificou-se que materiais que contenham óxidos e hidróxidos, destes metais, apresentam uma velocidade de reação que tornam a aplicação deste processo praticável (Bobicki *et al.*, 2011).

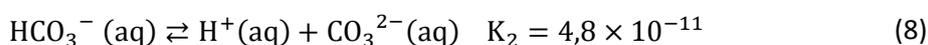
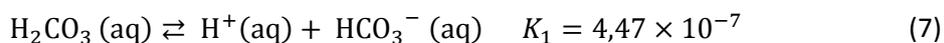
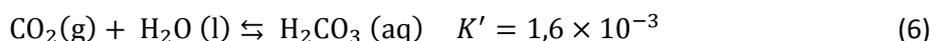
A mineralização de CO₂ pela via de carbonatação gás-sólido foi proposta por vários autores, recorrendo a absorventes alcalinos, tais como óxidos binários, como é o exemplo do CaO e do MgO; hidróxidos como o Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ ou NaOH; silicatos metaestáveis como Li₂SiO₃, Na₂SiO₃, CaSiO₃, ou MgSiO₃; e silicatos naturais como a olivinas, piroxenas e serpentinas (Montes-Hernandez *et al.*, 2012).

Embora este processo seja considerado a abordagem mais simples e direta da carbonatação mineral, o facto de outros processos, como a carbonatação aquosa, terem velocidades de reação superiores, traduziu-se numa ligeira diminuição da investigação deste processo no mundo científico (Torróntegui, 2010). No entanto, devido a este processo ter um *design* simples e o calor gerado pela reação poder ter um aproveitamento viável, este processo continuou a ser investigado por vários autores tais como Montes-Hernandez *et al.* (2012), Prigiobbe, Poletini and Baciocchi (2009) e Rendek, Ducom and Germain (2006).

2.1.1.2. Carbonatação Aquosa

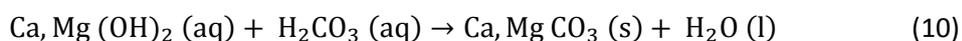
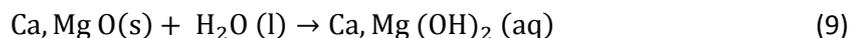
A carbonatação aquosa consiste na reação do CO₂ com metais alcalinos numa suspensão aquosa, sendo que a água toma um papel fundamental no decorrer deste processo. O CO₂ reage com a água formando ácido carbónico (H₂CO₃), que por sua vez se dissocia dando origem a um anião de bicarbonato (HCO₃⁻) e um protão (H⁺). O protão liberta o ião metálico do mineral, deixando-o disponível para reagir com o anião formando um precipitado de carbonato (Bobicki *et al.*, 2011).

Mais detalhadamente, o ácido carbónico é formado de forma natural pela dissolução do dióxido de carbono em H₂O de acordo com as seguintes equações (Baldyga, Henczka and Sokolnicka, 2011; Bonen and Sarkar, 1995; Huijgen and Comans, 2004; Li *et al.*, 2007; Olajire, 2013):



A constante de Henry K' diminui com a temperatura, e as K_1 e K_2 do equilíbrio de carbonatos aumentam com a temperatura.

Os materiais ricos em óxidos de metais alcalinoterrosos, após sofrerem hidratação de acordo com a Equação (9), podem carbonatar na presença do ácido carbónico (Equação (10)):



A reação de carbonatação ocorre devido à ação do protão H^+ sobre o mineral, removendo o ião metálico, de acordo com a Equação (11) para o caso dos hidróxidos, e de acordo com a Equação (12) no caso dos silicatos (Huijgen and Comans, 2004; Olajire, 2013):



Posteriormente o ião metálico que ficou disponível reage com o anião bicarbonato dando origem à molécula de carbonato, de acordo com a seguinte equação (Baladyga, Henczka and Sokolnicka, 2011; Olajire, 2013):



A elevação da temperatura e da pressão total (ou parcial) promove a carbonatação mineral aquosa. A diminuição da pressão total facilita a dissolução do CO_2 , promovendo a ocorrência da reação no sentido direto. O aumento da temperatura diminui a constante de solubilidade das espécies de sais de carbonato, e aumenta a dissociação do H_2CO_3 em HCO_3^- e H^+ . No entanto o referido aumento diminui a solubilidade do CO_2 , o que impõe o limite para o qual este é benéfico para a velocidade da reação (Bobicki *et al.*, 2011)

2.1.2. Carbonatação Indireta

Qualquer reação de carbonatação que compreenda mais do que uma etapa é classificada de carbonatação mineral indireta. Tipicamente este tipo de carbonatação envolve num primeiro passo, a extração dos componentes reativos, normalmente metais alcalinos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), usando ácidos ou outros solventes; e um segundo passo onde se faz reagir os componentes extraídos com CO_2 na fase gasosa ou aquosa. Uma das grandes vantagens deste tipo de carbonatação é a produção de carbonatos puros, devido a ser possível extrair impurezas como silicatos e compostos de ferro (Bobicki *et al.*, 2011).

Estes processos baseiam-se no facto da carbonatação ocorrer mais rapidamente, quando os metais alcalinos se encontram na forma de óxidos ou de hidróxidos. Assim sendo, o processo de hidratação dá-se após o passo de extração destes compostos, e por fim o processo de carbonatação (Huijgen and Comans, 2004).

Existem diversas tecnologias e processos de extração dos componentes reativos dos minerais, tais como a extração por HCl, o processo de sal fundido, extração ácida, biolixiviação,

extração por amoníaco e extração cáustica (Bobicki *et al.*, 2011). Na Tabela 3 estão resumem-se os diferentes tipos de métodos existentes de carbonatação mineral indireta e as suas características.

Tabela 3 – Resumo dos processos de carbonatação mineral indireta. Adaptado de (Bobicki *et al.*, 2011)

Métodos de Sequestro deCO₂ por Carbonatação Mineral	Características	
Carbonatação Indireta	Extração com HCl	<ul style="list-style-type: none"> • extração dos iões metálicos com HCl • precipitação do ião metálico como hidróxido, para a reação de carbonatação • recuperação do HCl • utilização intensiva de energia
	Sal Fundido	<ul style="list-style-type: none"> • utilização de sal fundido de cloreto de magnésio para a extração do ião metálico dos silicatos minerais • precipitação do ião metálico como hidróxido, para a reação de carbonatação • o sal fundido é altamente corrosivo • custos muito elevados devido à utilização dos químicos
	Extração Ácida	<ul style="list-style-type: none"> • extração ácida dos iões metálicos • carbonatação aquosa • taxa de conversão elevada • processo faseado, permite a obtenção de um produto carbonáceo puro • quimicamente intensivo • energeticamente intensivo, se existir a recuperação do ácido
	Biolixiviação	<ul style="list-style-type: none"> • bactérias quimiolitotróficas com uma combinação de ácido, extraem os iões metálicos para que ocorra uma carbonatação aquosa • passivo e económico
	Extração por Amoníaco	<ul style="list-style-type: none"> • extração dos iões metálicos com sais de amoníaco • lixiviação seletiva dos iões metálicos • taxas de conversão aceitáveis
	Extração Cáustica	<ul style="list-style-type: none"> • extração dos iões metálicos com cáustica sólida • técnica pouco promissora

Apesar dos processos desenvolvidos, utilizarem diferentes processos e técnicas de extração, apresentam limitações e problemas de aplicação, comparativamente aos processos desenvolvidos com base na carbonatação direta.

No caso da extração com HCl, verifica-se que esta técnica é energeticamente exigente, e apresenta problemas, quando se trabalha com uma matéria-prima com uma concentração superior de 1% de metais alcalinos. Para além disso, promove a extração e precipitação do ferro, que se torna um contaminante durante o processo de extração. O processo de sal fundido, embora menos exigente em termos energético que o processo anterior, apresenta problemas devido à natureza corrosiva do solvente, o que dificulta o seu manuseamento. Adicionalmente este processo apresenta problemas, devido à constante diluição do solvente, à libertação de água pelos minerais, e a possível formação de cimentos magnésicos (Bobicki *et al.*, 2011).

Nos processos de extração ácida, verifica-se que apesar de serem eficazes, os custos associados tornam-se demasiado elevados para competir com outros processos de captura de CO₂ (Bobicki et al., 2011).

O processo de biolixiviação apresenta um grande potencial, devido a ser considerado um processo inovador, económico e passivo, no entanto não está desenvolvido e otimizado de forma a competir com outros processos (Bobicki et al., 2011).

A extração por amoníaco é considerado uma técnica promissora, embora inicialmente tenha sido desenvolvido para a produção de sílica, óxidos de ferro e carbonato de magnésio e não se encontre atualmente em comercialização. A potencialidade deste processo reside na recuperação do reagente e na capacidade de seleccionar os elementos lixiviados (Bobicki et al., 2011).

Já foram atingidas taxas muito elevadas de conversão de carbonatos com este processo indireto, com a otimização das condições de reação, a modificação química da solução e a utilização de pré-tratamentos, no entanto a aplicação destas soluções tendem a requerer elevados consumos de energia, pondo em causa a sua aplicação a nível industrial. Contudo, esta técnica é considerada a mais promissora na mineralização de CO₂ (Bobicki et al., 2011).

2.1.3. Matérias-Primas

O processo de carbonatação pode ser aplicado ao mais diverso tipo de matérias, desde que, numa perspetiva química, contenham elementos suscetíveis à reação de carbonatação.

Estes elementos podem ser metais alcalinos, metais alcalinoterrosos entre outros. No entanto a maior parte destes elementos são muito raros ou de alto valor, ou são espécies que dão origem a carbonatos muito solúveis e pouco estáveis, não sendo indicados para a captura de CO₂ a longo prazo. Os únicos elementos suscetíveis à formação de carbonatos estáveis são os metais alcalinoterrosos, destacando-se o Ca e o Mg, devido a serem os elementos mais ubíquos (Doucet, 2011).

Assim sendo, as formas de óxidos e hidróxidos de Ca e Mg são materiais ideais para a carbonatação mineral, mas raramente ocorrem na natureza. Todavia estes elementos normalmente ocorrem na natureza na forma de minerais de silicato (i.e. olivina, serpentina), que também podem sofrer processos de carbonatação (Doucet, 2011).

Uma alternativa à utilização de minerais são os resíduos industriais alcalinos, que fornecem cálcio e magnésio para a conversão do CO₂ em carbonatos (Doucet, 2011). Este tema será desenvolvido na secção 2.4.2 do presente documento.

2.2. Carbonatação Aquosa

Nesta secção será apresentado o mecanismo do processo e os requisitos necessários à carbonatação mineral aquosa, devido a ser o processo de mais fácil de aplicação e com eficiência de conversão considerável.

2.2.1. Mecanismo da Reação

Genericamente na carbonatação aquosa, a reação ocorre principalmente em três etapas: i) a dissolução do Ca da matriz sólida, ii) a dissolução do CO₂ no filme de água para a formação de bicarbonato, e iii) a formação de carbonatos. A ocorrência desta reação é controlada pela difusão do CO₂ pelo sólido, resultando na formação de zonas carbonatadas à volta de zonas não carbonatadas, de acordo com o apresentado na Figura 5 (Bertos *et al.*, 2004; Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

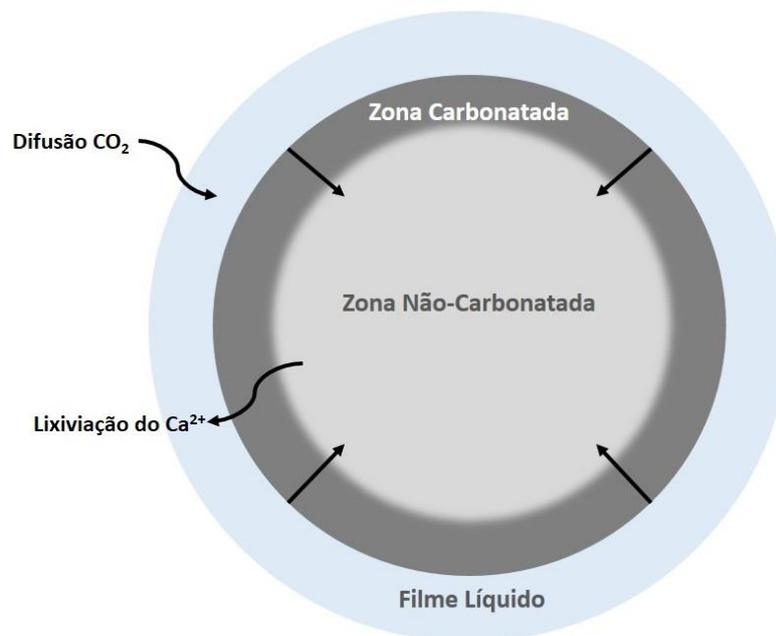


Figura 5- Modelo conceptual do processo de carbonatação Adaptado de (Bertos *et al.*, 2004; Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013)

De acordo com o observado na Figura 5, a reação de carbonatação ocorre da superfície da partícula para o seu interior. O CO₂ difundido na matriz é dissolvido no filme líquido presente na mistura, reagindo com o Ca²⁺ dissolvido. Os carbonatos formados precipitam na superfície das partículas sólidas, resultando num crescimento da frente de materiais carbonatados à volta de material não carbonatado (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

A velocidade global e a extensão da reação de carbonatação são estabelecidas por vários mecanismos incluindo: i) transporte dos iões de Ca²⁺ para os locais de reação, ii) difusão do CO₂, iii) dissolução do Ca(OH)₂ na superfície da partícula, vi) bloqueio dos poros e v) presença do revestimento resultante da formação do precipitado (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

A carbonatação pode ocorrer em duas regiões diferentes, preferencialmente nos microporos entre os grãos constituintes da matriz a carbonatar, e nos limites dos grãos de maior

escala. A diminuição da velocidade do processo dá-se quando os microporos se encontram preenchidos de CaCO_3 (Bouquet *et al.*, 2009).

O mecanismo da reação pode ser traduzido em passos mais detalhados, sendo que a Figura 6 ilustra a sequência do mesmo, dando eles (Bertos *et al.*, 2004):

1. Difusão do CO_2 no ar;
2. Propagação do CO_2 pelo sólido;
3. Dissolução do CO_2 (g) a CO_2 (aq);
4. Hidratação do CO_2 (aq) a H_2CO_3 , sendo uma reação lenta e o passo determinante na reação;
5. Ionização do H_2CO_3 a H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , ocorrendo quase instantaneamente, diminuindo o pH;
6. Dissolução das fases $\text{CaO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{CaO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, sendo que este processo é cíclico, rápido e extensivo, gerando uma quantidade de energia considerável. Os grãos de silicato de cálcio estão cobertos por uma camada de gel de silicato hidratado de cálcio, que é rapidamente dissolvido libertando Ca^+ e SiO_4^{4-} ;
7. Nucleação do CaCO_3 e do C-S-H^1 , que é favorecida pelo aumento ligeiro das temperaturas e a presença de material finamente particulado;
8. Precipitação das fases sólidas (formação de minerais polimorfos de CaCO_3 , que posteriormente são convertidos a calcite);
9. Carbonatação secundária, formação do gel de C-S-H e a sua descalcificação progressiva, até à sua conversão em CaCO_3 e S-H.

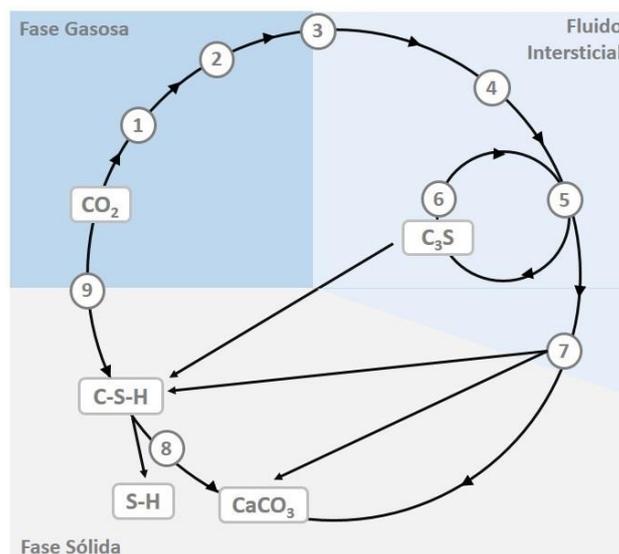


Figura 6 – Mecanismo da reação de carbonatação aquosa, adaptado de Bertos *et al.* (2004)

¹ $\text{C-S-H} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2.2. Fatores de Influência da Reação de Carbonatação

Os diversos fatores que têm influência no processo de carbonatação, são destacados na Tabela 4:

Tabela 4 – Fatores de influência no processo de carbonatação. Adaptado de Bertos *et al.* (2004).

Fator de Influência	Efeito
Pressão Parcial de CO ₂	Quanto maior a quantidade de CO ₂ na fase gasosa, maior a taxa de carbonatação.
Humidade Relativa	A carbonatação tem velocidades mais rápidas a taxas de humidade entre 50 e 70%, e diminui com valores mais baixos ou mais elevados que os anteriores. Devido à difusão do CO ₂ e à cinética da reação serem dois processos que entram em conflito, este valor deve ser determinado para o material utilizado.
Temperatura	A captura de CO ₂ aumenta com o aumento de temperatura até aos 60°C (à pressão atmosférica). Isto é devido a ocorrência do processo a temperaturas elevadas influencia a lixiviação de Ca ²⁺ das partículas e diminuir a solubilidade do CO ₂ na água, diminuindo consequentemente a taxa de carbonatação. No entanto a reação de carbonatação é exotérmica, sendo que o calor da reação promove a formação de formas de CaCO ₃ metaestáveis.
Pressão Total	Um ligeiro aumento da pressão aumenta a velocidade de reação.

Para que ocorra o processo de carbonatação é necessário que exista o contacto do CO₂ com o material, sendo que a sua difusão e a reatividade são os pontos fulcrais na ocorrência da reação. Estes pontos dependem dos fatores de influência anteriormente apresentados, sendo que o esquema apresentado na Figura 7 demonstra as características da matriz a carbonatar, das quais a reatividade e a difusão de CO₂ dependem.

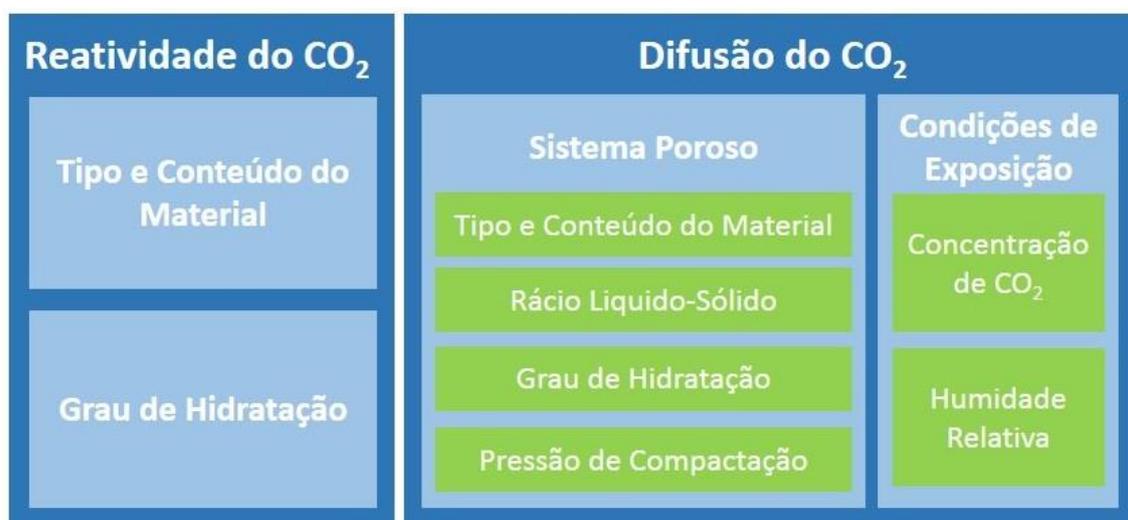


Figura 7 – Fatores de influência da carbonatação. Adaptado de Montes-Hernandez *et al.* (2012).

2.2.2.1. Reatividade do CO₂

Para uma carbonatação efetiva, a matriz a carbonatar deve apresentar certas características de forma a verificarem-se as condições de reatividade ideal do CO₂. As características estão apresentadas na tabela seguinte:

Tabela 5 – Propriedades químicas necessárias à carbonatação. Adaptado de Bertos *et al.* (2004).

Propriedade	Requisito
Composição Sólida	Os materiais devem ter uma natureza inorgânica, e conter sais de cálcio e/ou sílica;
pH	O pH deve ser alcalino de forma a beneficiar a formação de carbonatos a partir dos hidróxidos presentes;
Quantidade de Ca	Quanto maior a quantidade de Ca, maior será a carbonatação;
Rácio Ca/Si	Quanto maior o rácio, maior será o grau de carbonatação;
Matéria Orgânica e Aniões	A carbonatação é afetada com a sua presença no material;
Metais Pesados (Pb, Cd e Ni)	Aumentam a suscetibilidade de materiais cimentícios para a carbonatação;
Humidade	É necessário existir humidade para que se dê a carbonatação, no entanto a presença de água em excesso limita a carbonatação;
Microestrutura	Quanto maior a microporosidade dos produtos hidratados, melhor será o material carbonatado final;
Área específica	Matrizes com pouca área específica necessitam de menos quantidade de água para que ocorra uma carbonatação ótima;
Permeabilidade	Quanto a permeabilidade da matriz a um gás e elevada, a difusão do CO ₂ é facilitada, aumentando a carbonatação.

A composição do sólido e a existência de certas fases cimentícias e de certos metais no material pode influenciar a velocidade de reação da carbonatação, e consequentemente a quantidade de carbonatos formados. A presença de metais tais como o Pb, Cd e Ni podem aumentar a permeabilidade e a granulometria, causar a diminuição da capacidade tampão alcalina de sólidos cimentícios, diminuição do grau de descalcificação das fases de silicato de cálcio (anidro) e a aceleração da hidratação (Bertos *et al.*, 2004).

A presença de alguns elementos inibe a carbonatação, tais como formas orgânicas e aniões, que podem reagir com os óxidos e os hidróxidos presentes e afetar a difusão efetiva do CO₂.

O grau de hidratação do material é um fator importante, pois a água é necessária para promover a dissolução e hidratação do CO₂, no entanto se esta se encontrar em excesso há a inibição desta reação devido à colmatação dos poros do material. Para além disto a água dissolve os iões de Ca²⁺ presente no material sólido, para formar posteriormente o CaCO₃ (Bertos *et al.*, 2004).

2.2.2.2. Difusão do CO₂

A difusão do CO₂ é influenciada principalmente pelas propriedades físicas do material a carbonatar, sendo que a Tabela 6 apresenta os efeitos que essas características têm na carbonatação.

Tabela 6 – Características físicas que influenciam a carbonatação. Adaptado de Bertos *et al.* (2004).

Propriedade	Efeito da Carbonatação
Granulometria	Granulometrias mais finas apresentam um grau mais elevado de carbonatação, com valores de humidade mais elevados, tendo em conta que a superfície de contacto com o CO ₂ é superior.
Área de Superfície	Quanto maior for, maior é o grau de carbonatação.
Porosidade	Uma porosidade baixa, impede a difusão do CO ₂ entre as partículas, sendo relacionada a um elevado nível de compactação.
Permeabilidade do CO ₂	Afeta a difusão do CO ₂ no meio e a solubilidade das fases.

A permeabilidade e porosidade do sólido diminuem com o aumento da compactação deste, sendo que com esta diminuição há o decréscimo da difusão de CO₂ e a consequente diminuição da quantidade de carbonatos formados (Bertos *et al.*, 2004).

Uma forma de promover a difusão do CO₂ é aumentar a pressão parcial da atmosfera em contacto com o material reativo, dando origem ao conceito de carbonatação acelerada, contrapondo com o conceito de carbonatação natural (pressão parcial do CO₂ da troposfera).

2.3. Resultados da Carbonatação

O processo de carbonatação induz alterações importantes nas características físicas e químicas na matriz utilizada (Bertos *et al.*, 2004). Ocorrem principalmente alterações em termos mineralógicos, químicos e das propriedades de lixiviação, sendo de destacar a influência na imobilização de metais pesados (Li *et al.*, 2007). Uma explicação mais detalhada será realizada nas seguintes subsecções.

2.3.1. Consequências Físicas

Com o decorrer da carbonatação, verificam-se mudanças as características físicas do material carbonatado quando comparado com o material inicial. Na Tabela 7 encontram-se as características físicas que sofrem alterações, bem como as suas consequências.

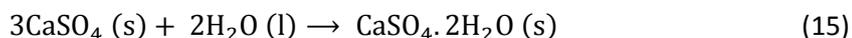
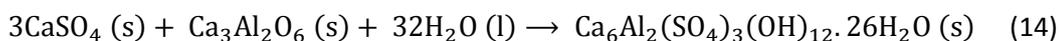
Tabela 7 – Alterações nas características físicas do material com a ocorrência do processo de carbonatação.
Adaptado de (Bertos *et al.*, 2004).

Caraterística	Consequência
Permeabilidade	Altera-se devido às alterações no volume e na densidade com a ocorrência do processo de carbonatação.
Contaminantes (i.e. Metais Pesados)	A carbonatação pode ter efeitos adversos ou benéficos na mobilidade de elementos minoritários. Estes elementos poderem ser absorvidos como produtos hidratados que são insolúveis aos valores de pH típicos observados, ou/e devido a poderem ser fisicamente encapsulado nas matrizes cimentícias. Assim, metais como Pb, Cd, Mo, Zn e Ni podem ser convertidos em sais menos solúveis e assim imobilizados.
Hidratação	É acelerada. A reação de carbonatação produz uma cimentação pela formação dos carbonatos, aumentando a resistência à compressão. Os materiais tornam-se menos suscetíveis a sofrerem contrações, havendo uma melhoria da estrutura.
Porosidade	Tende a diminuir devido aos poros serem preenchidos por carbonatos, que tem um volume molar superior às formas iniciais de hidróxido. Devido à solubilidade das espécies de carbonatos ser muito pequena, os poros podem ficar colmatados, mas com o aumento de volume e a expansão podem formar-se pequenas fissuras na matriz.
Tortuosidade	É superior do que na mesma matriz não carbonatada, podendo promover o arraste de espécies mais facilmente.
Distribuição da Porosidade	A matriz carbonatada tem um volume superior atribuído a poros de dimensão inferior, do que o mesmo material não-carbonatado.

O conjunto das alterações destas características dá origem a um processo geral de solidificação/aglomeração do material.

Neste processo físico de aglomeração, ocorrem uma série de transformações químicas, para além do processo de carbonatação referido anteriormente, que têm um papel fundamental na solidificação deste material. Essas transformações químicas consistem principalmente na formação de minerais secundários pouco solúveis (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

A formação do composto etringita (Equação (14)), é um dos exemplos, sendo de considerar que este composto só é estável a pH elevados, ou seja, se o pH da solução intersticial da cinza apresenta um pH muito baixo, ou se a cinza não é rica em formas solúveis de alumínio, há a formação de compostos de sulfatos de cálcio e de gesso, de acordo com a Equação (15) (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).



A hidratação de fases de silicatos amorfas também contribui para o processo de solidificação das cinzas, sendo que estas reações ocorrem muito lentamente e são comuns nos processos químicos na solidificação de produtos cimentícios, embora se verifique também nas cinzas de biomassa (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999). Um exemplo é conversão do silicato de cálcio hidratado, de acordo com a equação geral) (Gunning, Hills and Carey, 2010).



Estas alterações químicas induzem alterações significativas no pH das cinzas e na lixiviação de elementos presentes, como se apresenta na seguinte secção.

2.3.2. Consequências Químicas

Nas seguintes secções são apresentadas as consequências químicas da carbonatação no pH e na lixiviação de elementos.

2.3.2.1. pH

Com o decorrer da carbonatação, dá-se o decréscimo dos valores de pH inicialmente observados, podendo alterar a solubilidade dos contaminantes presentes. Este decréscimo é dependente da relação entre a velocidade de dissolução do hidróxido de cálcio sólido, de acordo com a Equação (17) e a própria velocidade de consumo do OH^- no processo de carbonatação (Bertos *et al.*, 2004):



Quando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na forma sólida é consumido, o processo torna-se controlado pela difusão, causando a diminuição da taxa de dissolução. Consequentemente, a reação de carbonatação não se dá se existir uma concentração elevada de iões OH^- na solução existente nos poros do material a carbonatar (Bertos *et al.*, 2004). Isto é observado nos estudos realizados por Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999) em cinzas resultantes da queima de biomassa, onde se verificou a diminuição do pH à medida que de se dava a evolução do processo de carbonatação, sendo considerada a hipótese de se dever à lixiviação dos hidróxidos de cálcio e de outros metais alcalinoterrosos.

Li *et al.* (2007) nos estudos de carbonatação realizados em cinzas volantes resultantes da queima de resíduos sólidos urbanos, também atribuiu o decréscimo de pH ao

desaparecimento dos óxidos e hidróxidos presentes, mas considerando a sua conversão em carbonatos.

Bacocchi *et al.* (2010) também realizaram estudos de carbonatação em cinzas de fundo resultantes da incineração de combustíveis derivados de resíduos, concluindo que as cinzas após sofrerem o processo de carbonatação acelerado, apresentavam um valor de pH inferior aos das que foram sujeitas a um processo de carbonatação natural durante um ano. Juntamente com este decréscimo de pH verificou-se uma diminuição na mobilidade da maioria dos contaminantes presentes.

2.3.2.2. Mobilização de Elementos

“De acordo com Chimenos, *et al* (2000), foi verificado que a formação de carbonatos é um dos processos que mais afeta os processos de mobilização de componentes e a capacidade de neutralização ácida das cinzas” *citado em* (Li *et al.*, 2007).

Devido às modificações na microestrutura, pH e condições redox provocadas pela ocorrência da carbonatação, verifica-se uma libertação seletiva de componentes, sendo que a mobilidade associada está relacionada com os valores de pH observados, onde para alguns metais o decréscimo do pH reduz a sua mobilidade, enquanto para outros se verifica o oposto. No entanto algumas espécies podem ser estabilizadas na forma de carbonatos devido ao fornecimento de CO₂ na forma orgânica (Bertos *et al.*, 2004).

Por exemplo a imobilização dos metais pesados pode dever-se a um confinamento físico ou a imobilização química, sendo que a última forma é devida à baixa mobilização dos metais pesados em meios alcalinos. Outro exemplo é o dos aniões que se encontram em maior quantidade, como os nitratos, sulfatos, cloretos e fluoretos, que normalmente são incorporados nas regiões exteriores ou nas regiões intercalares dos produtos hidratados presentes. Estes produtos têm uma solubilidade relativamente elevada a condições de pH elevados, sendo instáveis ao nível de pH observado no processo de carbonatação (pH=7-8,5), dissolvendo-se libertando os aniões anteriormente incorporados. Estes aniões vão ser precipitados na forma de sais, sendo posteriormente lixiviados pela água (Bertos *et al.*, 2004). Em termos gerais na Tabela 8 apresenta-se o comportamento de algumas espécies em termos de mobilidade, após o processo de carbonatação.

Tabela 8 – Modificação no comportamento da mobilidade de algumas espécies químicas devido ao processo de carbonatação. Adaptado de Bertos *et al.* (2004).

Espécie	Comportamento
Cu	Em sistemas hidratados, a carbonatação aumenta a mobilidade do Cu devido à mobilidade dos metais aumentar com a diminuição do pH. Em sistemas pouco hidratados, o Cu é retido eficazmente. No entanto após a carbonatação, por vezes é verificada uma maior mobilidade deste elemento, sendo a forma $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ considerada como responsável do aumento de mobilidade.
Zn, Pb	Em sistemas hidratados podem ser mobilizados devido ao decréscimo do pH, no entanto as suas concentrações nos lixiviados são bastantes baixas. Em sistemas não hidratados, a lixiviação de Pb decresce com a carbonatação, não se verificando o mesmo para o Zn.
Mn	A mobilidade desta espécie aumenta com a carbonatação.
Ni, Cd, Co	Em sistemas hidratados, há o aumento da mobilidade destes metais devido ao decréscimo do pH. No entanto o Cd pode formar carbonatos e hidroxicarbonatos, e o Ni e o Co podem substituir o Ca nos silicatos hidratados de cálcio. Em sistemas não hidratados a carbonatação pode aumentar a mobilidade do Ni devido à diminuição do pH, embora tenha sido verificado que em ensaios de campo a sua mobilidade tenha diminuído significativamente.
Ba	A sua mobilidade é muito inferior após a carbonatação devido à formação de BaCO_3 e BaSO_4 .
Cr	Em sistemas hidratados, este metal substitui o silício e incorpora quimicamente o C-S-H. No entanto a sua mobilidade pode aumentar com a diminuição do pH e com a polimerização do C-S-H, mas apresenta-se sempre em concentrações muito baixas.
Hg	Mantém-se na forma de óxido, não sendo retido convenientemente.
Sr	A mobilidade diminui com a carbonatação, embora este metal seja ligado robustamente ao carbonato de cálcio.
As	Este metal não é retido eficientemente se não existir um pré-tratamento anterior.
NO_3^-	Estes iões são rapidamente libertados, revelando as alterações físicas a decorrer com o processo de carbonatação.
Cl^-	Estes iões são imobilizados parcialmente, devido principalmente à decomposição do sal de Friedel's.
SO_4^{2-}	A sua concentração no lixiviado é bastante pequena, mesmo com o aumento da sua concentração com a decomposição da etringite.

Em termos científicos, verifica-se que existem vários estudos pormenorizados sobre a mobilização de metais pesados em cinzas quando sujeitas a lixiviação." Lindberg *et al.* estudaram a mobilidade de Sb, Mo, Ba e Cr VI neste tipo de matriz. Sloot *et al.* (2001) e Klemm (1998) realizaram estudos profundos no comportamento de Mo quando sujeito à lixiviação, concluindo que este elemento lixivia na forma de molibdato e a sua mobilidade é dependente do valor de pH observado. Goumans *et al.* (1994) e Kent *et al.* (2007) estudaram os mecanismos que influenciam a solubilidade do Ba, sendo que o primeiro concluiu que a presença de sulfatos apresentam uma influência significativa no seu comportamento, enquanto o segundo demonstrou que a presença de cromato também apresenta uma influência significativa na lixiviação deste elemento. O Cr VI também foi alvo de estudos por vários autores sendo observado por Chirenge *et al.* (2002) que a presença de carbono orgânico dissolvido associado com etringite (Perkins, 2000) ou na forma de metilatos de cálcio (Allison and Brown, 1991 e Jing, *et al.*, 2006) promove a lixiviação deste elemento" *apud* Barbosa *et al.* (2012).

Nos estudos conduzidos por Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999), onde foi estudado o processo de carbonatação em cinzas volantes e de fundo provenientes da combustão de biomassa, foi verificado que a mobilidade do Ca diminui significativamente com o decorrer do processo de carbonatação. Foi também verificado que a mobilidade do K não diminuiu em todos os casos estudados, sendo que nas cinzas expostas ao ar, se deu um aumento da quantidade de K mobilizado. No entanto outros estudos demonstram que a libertação de nutrientes, como o potássio é dependente do tamanho das partículas. Em termos de metais pesados, verificou-se que a mobilidade destes compostos manifestou-se em concentrações muito pequenas.

Nos estudos realizados por Li *et al.* (2007) em cinzas volantes, provenientes da queima de RSU, verifica-se que os sais solúveis com maior mobilização são os cloretos e os sulfatos, sendo verificada a influência da carbonatação na mobilidade destas espécies. Em termos de metais, foi verificado que os que apresentavam maior mobilidade consistiam no Ca, Na e K, mas no entanto todos se encontravam abaixo do limite admissível definido. O mesmo não aconteceu para o Pb, Cd e Zn, onde foi verificou que se encontravam acima dos valores admitidos de referência. No entanto, após a ocorrência da carbonatação, verificou-se uma diminuição considerável na mobilização do Pb e do Zn, enquanto o Cd apresentou um aumento significativo na sua mobilidade.

O comportamento dos metais alcalinoterrosos e dos metais pesados em cinzas de biomassa, antes e após o processo de carbonatação foi estudado extensivamente por vários autores, sendo apresentado na Tabela 8 um levantamento de algumas referências que realizaram estudo do comportamento destes metais em vários tipos de cinzas.

Tabela 9 - Resumo dos estudos efetuados na lixiviação de metais alcalinoterrosos e de metais pesados em vários tipos de cinzas.

Referência	Material	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999)	CV+CF - BA				•			•	•		•	•	•		•					•
Arickx, VanGerven and Vandecasteele (2006)	CF - RSU		•					•						•		•	•			•
Arickx, VanGerven and Vandecasteele (2010)	CF - RSU		•	•	•	•	•	•		•				•		•	•	•		•
Li <i>et al.</i> (2007)	CV - RSU	•	•	•	•	•	•	•	•		•				•	•	•			•
Arickx <i>et al.</i> (2010)	CF - RSU							•												
Baciocchi <i>et al.</i> (2010)	CF - CDR				•		•	•	•			•		•		•	•			•
Gunning, Hills and Carey (2010)	Cinzas Várias	•	•	•	•	•	•	•						•		•	•	•		•
Wang, Jin and Nie, (2010)	CV - RSU	•						•										•		•
Barbosa <i>et al.</i> , (2012)	CV+CF - BA	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Cappai <i>et al.</i> , (2012)	Cinzas - APC						•	•						•		•	•	•		•

2.4. Aplicações da Carbonatação

Carbonatação pode ser utilizada como técnica de pré-tratamento antes da deposição em aterro ou da aplicação no solo, como técnica para a estabilização de resíduos sólidos industriais ou como base de técnicas de *upgrading* de biogás. Estas aplicações serão desenvolvidas nas secções seguintes.

2.4.1. Carbonatação como Técnica de Solidificação

A solidificação de materiais através da utilização de ligantes pozolânicos e hidráulicos é realizada de forma a imobilizar e conter uma variedade de poluentes metálicos, presentes em solos ou lamas. Esta técnica recorrendo a materiais cimentícios é bastante atrativa devido a garantir a estabilização química, a pH elevados, da maior parte dos compostos e, devido a produzir um resíduo numa forma estável. Esta técnica é utilizada para a eliminação em aterro de resíduos sólidos e de águas contaminados com metais pesados tóxicos (Bertos *et al.*, 2004).

A solidificação pode ser definida como um processo químico de ligação, que liga compostos químicos presentes no resíduo numa matriz ou que retém fisicamente estes compostos, formando uma capsula. É um processo que converte os materiais potencialmente tóxicos em materiais sólidos menos tóxicos, antes de serem colocados em aterro (Bertos *et al.*, 2004).

Devido às cinzas apresentarem propriedades pozolânicas, podem ser sujeitas a processos de estabilização por solidificação. Este processo de estabilização e solidificação consiste na adição de água à cinza, de forma a promover a aglomeração das mesmas, formando partículas maiores e mais densas (Steenari and Lindqvist, 1997). Este processo ocorre espontaneamente se a cinza humedecida tiver um conteúdo de carbono pequeno, sendo que esta aglomeração ocorre de forma espontânea quando exposta ao ar (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

2.4.2. Estabilização de Resíduos Sólidos Industriais

Certos tipos de resíduos sólidos industriais apresentam vantagens como matéria-prima para a captura e armazenamento de CO₂, por carbonatação mineral relativamente a matérias-primas naturais. Isto é devido às suas propriedades alcalinas e à reutilização de um resíduo em vez da utilização de uma matéria-prima, evitando-se assim a necessidade da sua extração (exploração mineira) bem como os custos e impactes ambientais inerentes. Para além das vantagens referidas anteriormente, este tipo de resíduos usualmente não necessita de passar por um processo de fragmentação ou redução granulométrica, devido a apresentarem as dimensões ideais para o processo de carbonatação (Bobicki *et al.*, 2011).

Em termos gerais este tipo de resíduos, apresentam um valor de mercado nulo ou muito baixo e geralmente são formados em áreas industriais, próximas de grandes fontes de dióxido de carbono. Esta proximidade permite assim a redução dos custos de transporte do CO₂ para o local de captura ou do transporte das matérias-primas necessárias à carbonatação mineral (Bobicki *et al.*, 2011). Estes resíduos alcalinos têm como característica ser altamente reativos e,

geralmente, não necessitam de sofrer nenhum tipo de pré-tratamento para atingir valores consideráveis de conversão de carbonatos. Adicionalmente, a carbonatação deste tipo de resíduos melhora as características ambientais do resíduo permitindo o seu armazenamento de uma forma mais segura ou a sua rentabilização como produto valorizado (Bobicki *et al.*, 2011).

A reatividade superior destes resíduos relativamente aos minerais naturais é justificada devido a neste tipo de resíduos os elemento alcalino predominante é o cálcio, enquanto nos minerais naturais é o magnésio. O cálcio apresenta maior aptidão para a reação de carbonatação do que o magnésio, justificando assim as maiores taxas de carbonatação dos resíduos industriais (Doucet, 2011; Huijgen and Comans, 2004).

Apesar da quantidade de resíduos alcalinos serem produzidos em menor quantidade, comparativamente à disponibilidade de recursos naturais de silicatos minerais, estes resíduos podem capturar uma quantidade considerável de CO₂, especialmente nas indústrias que produzem resíduos e CO₂ com a mesma facilidade. Assim, devido às vantagens económicas e à facilidade geral com que estes materiais podem ser carbonatados, este tipo de resíduos podem ser introduzidos na tecnologia a nível industrial (Bobicki *et al.*, 2011).

A carbonatação permite assim a imobilização de metais pela sua retenção pela formação de carbonatos metálicos insolúveis, sendo que o processo quando aplicado de forma correta e de forma eficaz pode-se observar uma diminuição de 80% nos metais lixiviados (Gunning, Hills and Carey, 2010).

Quando este tipo de resíduos tem como destino final a deposição em aterro, o processo de carbonatação permite a diminuição do pH para valores correspondentes à solubilidade mínima de maior parte dos metais pesados e para valores próximos dos regulamentares, levando a uma melhoria da mobilização dos metais pesados. No entanto a redução da capacidade tampão da matriz sólida com a diminuição da alcalinidade torna o sólido mais vulnerável ao ataque ácido, e consequentemente a libertação de metais pesados a longo termo (Bertos *et al.*, 2004).

A utilização de resíduos industriais para a captura de CO₂ tem como vantagens a sua disponibilidade e o baixo custo inerente, a reatividade alta quando comparada com outros minerais, a sua proximidade a grandes fontes de CO₂, e a possibilidade de melhorar as características ambientais através do encapsulamento de elementos potencialmente tóxicos. Para além disso, a sua reatividade química é menos exigente em termos de condições de reação, devido a atingir taxas elevadas de conversão de CO₂ a temperaturas e pressões inferiores e com partículas de maior diâmetro, comparativamente a outras matérias-primas minerais (Doucet, 2011).

Em termos de resíduos industriais alcalinos, já foi estudado o potencial de carbonatação dos mais diversos tipos de resíduos, tais como escórias de siderurgia, resíduos de cimentos, resíduos de exploração mineira (como resíduos de amianto, níquel e lamas vermelhas), cinzas de incineração de RSU, cinzas volantes de carvão e de xistos betuminosos, e resíduos provenientes da indústria papelreira (Bobicki *et al.*, 2011). Em termos da investigação realizada com carbonatação acelerada em resíduos alcalinos, esta apresenta estudos abrangentes quanto à utilização deste processo no tratamento de resíduos alcalinos de diferentes proveniências como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resíduos industriais alcalinos investigados para estabilização por processos de carbonatação. Adaptado de Sipilä, Teir and Zevenhoven (2008); Torrónategui (2010)

Resíduo	Setor	Referência
Cinzas de Biomassa	Produção de Energia	Steenari and Lindqvist (1997) Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999) Gunning, Hills and Carey (2009) Gunning, Hills and Carey (2010)
Cinzas de Carvão	Produção de Energia	Holmberg <i>et al.</i> (2003) Soong <i>et al.</i> (2006) Montes-Hernandez <i>et al.</i> (2009) Uliasz-Bocheńczyk <i>et al.</i> (2009) Jo <i>et al.</i> (2012) Ukwattage, Ranjith and Wang (2013)
Cinzas de Madeira	Produção de Energia	Gunning, Hills and Carey (2010)
Cinzas de CDR	Valorização de Resíduos /Produção de Energia	Baciocchi <i>et al.</i> (2010)
Cinzas de Incineração de RSU	Valorização de Resíduos /Produção de Energia	Holmberg <i>et al.</i> , (2003) Fernández Bertos <i>et al.</i> (2004) VanGerven <i>et al.</i> (2005) Rendek, Ducom and Germain (2006) Arickx, VanGerven and Vandecasteele (2006) Rendek, Ducom and Germain (2006) Li <i>et al.</i> (2007) Rendek, Ducom and Germain (2007) Gunning, Hills and Carey (2009) Gunning, Hills and Carey (2010) Wang, Jin and Nie (2010) Baciocchi <i>et al.</i> (2011)
Cinzas Siderurgia	Produção de Aço	Huijgen, Witkamp and Comans (2005) Stolaroff, Lowry and Keith (2005) Huijgen <i>et al.</i> (2006) Huijgen, Comans and Witkamp (2007) Teir <i>et al.</i> (2007a) Teir <i>et al.</i> , (2007b) Bonenfant <i>et al.</i> (2008a) Lekakh <i>et al.</i> , (2008) Eloneva <i>et al.</i> , (2008) Kodama <i>et al.</i> , (2008) Baciocchi <i>et al.</i> , (2009) Doucet, (2010) Gunning, Hills and Carey, (2010) Bao, Li and Zhang, (2010) Baciocchi <i>et al.</i> , (2011) Santos <i>et al.</i> , (2013)
Cinzas Volantes (Despoeiradores – APC)	-	Baciocchi <i>et al.</i> , (2006) Sun, Bertos and Simons, (2008) Baciocchi <i>et al.</i> , (2009a) Baciocchi <i>et al.</i> (2009b) Priglobbe, Polettini and Baciocchi, (2009) Cappai <i>et al.</i> , (2012)
Cinzas de Xisto Betuminoso	Produção de Energia	Velts <i>et al.</i> , (2009) Uibu, Velts and Kuusik, (2010)

Cinzas de Linhite	Produção de Energia	Soong <i>et al.</i> , (2006) Back <i>et al.</i> , (2008) Uliasz-Bocheńczyk <i>et al.</i> , (2009)
Resíduos da Produção de Papel	Indústria de Papel	Pérez-López <i>et al.</i> , (2008) Gunning, Hills and Carey, (2009) Gunning, Hills and Carey, (2010)
Resíduos de Cimento	Indústria Cimenteira	Teramura, Isu and Inagaki, (2000) Katsuyama <i>et al.</i> , (2005) Stolaroff, Lowry and Keith, (2005) Gunning, Hills and Carey, (2009) Huntzinger <i>et al.</i> , (2009) Gunning, Hills and Carey, (2010)
Resíduos de Minérios	Extração de Minérios	Baciocchi <i>et al.</i> , (2006) (Larachi, Daldoul and Beaudoin, (2010)
Resíduos de Níquel	Extração de Minérios	Teir <i>et al.</i> , (2007a) Teir <i>et al.</i> , (2007b) Teir <i>et al.</i> , (2009)
Cinzas de Lama de ETAR	Valorização de Resíduos /Produção de Energia	Gunning, Hills and Carey, (2010)
Lama Vermelha	Processamento de Bauxita	Bonenfant <i>et al.</i> (2008b) Johnston <i>et al.</i> , (2010) Yadav <i>et al.</i> , (2010) Sahu, Patel and Ray, (2010)
Escórias de Alto-forno	Produção de Aço	Teir <i>et al.</i> , (2007a) Eloneva <i>et al.</i> , (2007) Teir <i>et al.</i> , (2007b)

2.4.3. *Upgrading* de Biogás

O biogás é produzido pela decomposição da matéria orgânica presente nos mais diversos tipos de materiais, tais como resíduos, culturas energéticas ou aterros. É composto essencialmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), podendo conter quantidade inferiores de ácido sulfídrico (H₂S) e de amoníaco (NH₃), e quantidades vestigiais de outros gases. Normalmente, este gás encontra-se saturado em vapor de água e pode conter partículas suspensas (Baciocchi *et al.*, 2013a).

O poder calorífico do biogás é determinado praticamente pelo seu conteúdo em metano, sendo que após um *upgrading* adequado, i.e. remoção de CO₂ e de contaminantes, pode aumentar consideravelmente o seu poder calorífico (Baciocchi *et al.*, 2013a, 2013b).

No entanto as técnicas aplicadas na remoção do CO₂ do biogás, têm como fator comum a remoção do CO₂, sem a preocupação do seu destino final, sendo que na maior parte dos casos este CO₂ é reemitido para a atmosfera (Baciocchi *et al.*, 2013a).

Atualmente foram desenvolvidas técnicas com o mesmo fim, mas tendo em conta o destino final do CO₂, sendo o principal objetivo o armazenamento permanente do CO₂ numa forma sólida utilizando resíduos industriais alcalinos (Baciocchi *et al.*, 2013b).

Um exemplo destas técnicas é a Absorção Alcalina com Regeneração, discutida por Baciocchi *et al.* (2013b), consiste na absorção do CO₂ por soluções alcalinas (NaOH ou KOH),

seguida da recuperação da solução utilizada (contendo Na_2CO_3 ou K_2CO_3) através do contacto com o resíduo industrial alcalino, caracterizado por um conteúdo significativo de hidróxido de cálcio. A solução em contacto com o hidróxido de cálcio leva à precipitação do carbonato de cálcio, devido à reação de carbonatação e à regeneração dos reagentes alcalinos presentes na solução. O precipitado resultante permite o armazenamento na forma sólida e permanente do CO_2 .

2.5. Utilização dos Produtos Carbonatados

O destino dos produtos carbonatados depende das características iniciais dos materiais e após o processo e carbonatação, podendo ser utilizados como aditivos em cimentos e outros materiais de construção (Ahmaruzzaman, 2010; Huijgen and Comans, 2004). A estabilização de resíduos sólidos por carbonatação melhora as suas propriedades, permitindo a sua utilização nesse tipo de materiais. Sem este pré-tratamento, quando por exemplo, cinzas eram adicionadas a materiais de construção, eram consideradas como prejudiciais devido à absorção de água e à expansão associadas à hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio (Huijgen and Comans, 2004).

Como exemplo para o uso em materiais de construção, Gomez-Barea *et al.* sugeriu utilizações, tais como substituto de cimento em betões, como base na construção de estradas, estruturante e como base em asfaltos, incorporação em tijolos leves e agregandos sintéticos; ou a sua utilização na agricultura ou como combustível (James *et al.*, 2012).

As cinzas são consideradas como os nutrientes minerais constituintes da biomassa que ficaram retidos, sendo que a reciclagem destas cinzas nos solos florestais foi sugerida de forma a manter o balanço de nutrientes no solo. Para além de reconstituir o balanço de nutrientes, a cinza pode ser uma fonte de catiões, aumentando o pH do solo. Outro fator adicional na aplicação de cinzas no solo é o facto da remoção de biomassa das zonas florestais, conduzir a um empobrecimento do solo florestal, devido à remoção da camada em decomposição de resíduos florestais (manta morta) que repõem o balanço de nutrientes do solo (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

Considerado a possibilidade da aplicação deste material no solo, este processo pode reverter os problemas causados pela abundância de óxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos, que ao sofrerem um processo de hidratação *in-loco* podem causar danos nos tecidos das plantas; e pela existência de sais solúveis, que em contacto com o solo destabilizam o equilíbrio microbiológico (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

Comparando com outros tipos de cinzas, as cinzas de biomassa não foram alvo de investigação tão aprofundada, no entanto a investigação realizada baseia-se na aplicação de cinzas como absorvente, matéria-prima de materiais cerâmicos, cimentícios e betuminosos, e para a recuperação de materiais; devido às suas características (Ahmaruzzaman, 2010).

É de destacar também o trabalho desenvolvido no âmbito do projecto *RecAsh – Regular recycling of wood ash to prevent waste production* da Swedish Forest Agency, que decorreu nos anos de 2003 a 2006, e que tem como objetivo estudar e desenvolver metodologias de aplicação de cinzas da combustão de biomassa no solo.

A investigação da reutilização dos produtos carbonatados ainda carece de alguns estudos, de forma a perceber quais os métodos que são ambientalmente mais favoráveis, e que apresentem uma aplicação dos produtos resultantes com uma boa relação eficácia-custo. Isto permitiria aumentar a aceitação face às tecnologias de carbonatação mineral, bem como a diminuição dos custos associados ao sequestro (Olajire, 2013).

É importante referir que a captura de CO₂ a grande escala pode produzir uma quantidade considerável de produtos carbonatados, não existindo ainda aplicações suficientes, no mercado que permita o seu escoamento (Olajire, 2013).

CAPÍTULO III

MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS

3.1. Introdução

Na literatura consultada encontram-se diversos métodos usados na quantificação de carbono orgânico e inorgânico. Para o presente trabalho foram investigados com mais detalhe os métodos relativos à determinação de carbono inorgânico, mais propriamente na forma de carbonatos e hidrogenocarbonatos, doravante referidos apenas por “carbonatos”. Assim, na secção seguinte apresentam-se os principais métodos encontrados na literatura, na Secção 3.3. desenvolve-se o método selecionado para o presente trabalho, e na Secção 3.4. apresentam-se os resultados dos testes de validação do referido método.

3.2. Métodos de Determinação de Carbonatos

Os métodos de determinação de carbonatos utilizados no meio científico são diversos, de acordo com a pesquisa realizada, conforme se apresenta na Tabela 11. No entanto alguns destes métodos são bastante complexos e dispendiosos.

Os princípios dos métodos são diversos, por exemplo os gravimétricos e termogravimétricos baseiam-se, respetivamente na diferença gravimétrica das amostras antes e após a formação dos carbonatos, ou na diferença de massa das amostras quando sujeitas a um aumento contínuo de temperatura, atingindo patamares de destruição de certos compostos. No entanto, ambos os métodos podem estar sujeitos a inferências de outros compostos (Villain, Thiery and Platret, 2007). No método com base na Difração Raio-X, é quantificada a difração de raios-X pelas espécies minerais presentes na amostra, e tem como limitação o tamanho dos cristais. A Gamadensimetria tem como limitação a incapacidade de distinguir a proveniência do CO₂.

Tabela 11 - Tabela resumo dos diferentes métodos de determinação (quantitativa) de carbonatos.

Método de Análise	Referência
Gravimetria (ISO 925:1997)	Holmberg <i>et al.</i> (2003) Wang, Jin and Nie (2010)
Termogravimetria	Li <i>et al.</i> (2007) Baciocchi <i>et al.</i> (2009) Bouquet <i>et al.</i> (2009) Huntzinger <i>et al.</i> (2009) Villain, Thiery and Platret (2007) Yu <i>et al.</i> (2012) Lee <i>et al.</i> (2012) Montes-Hernandez <i>et al.</i> (2012) Cappai <i>et al.</i> (2012)
Calcimetria	Cappai <i>et al.</i> (2012)
Análise Térmica Diferencial	Li <i>et al.</i> (2007)
Gamadensimetria	Villain, Thiery and Platret (2007)
Difração Raio-X	Steenari and Lindqvist (1997) Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999) Li <i>et al.</i> (2007) Prigobbe <i>et al.</i> (2009) Baciocchi <i>et al.</i> (2010)
Medição do pH	Arickx, Gerven and Vandecasteele (2006)
Fluorescência Raio-X Método Complementar	Wilewska-Bien <i>et al.</i> (2007) Jo <i>et al.</i> (2012)
Diferença de pressão	Li <i>et al.</i> (2007)
Radiação infravermelha	Pereira (2013)

Dos métodos utilizados destaca-se o utilizado por Pereira (2013) que consiste no ataque das amostras de material carbonatado com ácido (ortofosfórico) concentrado, com a consequente libertação de CO₂, que é arrastado por um gás inerte até um analisador de CO₂ por infravermelhos (radiação). Porém, este método (doravante designado por Método I) é inadequado, por limitações instrumentais (limites de deteção), à gama de concentrações existente nas amostras caracterizadas no presente trabalho. Assim, foi necessário recorrer a outro método de quantificação do CO₂, libertado após ataque ácido, que se descreve na secção seguinte.

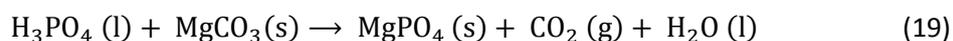
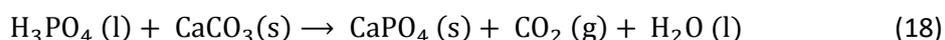
3.3. Método Aplicado

De acordo com o referido anteriormente, na ausência de instrumentação adequada à quantificação de CO₂, utilizou-se um método químico amplamente aplicado e estudado, e que se mostrou adequado às características das amostras a analisar, nomeadamente à sua granulometria e natureza heterogénea, que requereu a utilização de uma quantidade (em massa) significativa de amostra.

3.3.1. Fundamento Teórico

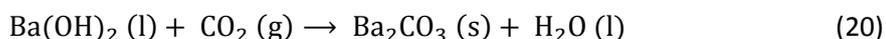
Para a determinação dos carbonatos adotou-se um método químico “molhado”, que consiste na reação de um ácido forte (ortofosfórico, H₃PO₄) com a amostra, de forma a libertar CO₂ na proporção estequiométrica. O dióxido de carbono é arrastado através de uma corrente de azoto, e conduzido para um borbulhador contendo uma solução absorvente de hidróxido de bário (Ba(OH)₂), com o qual reage formando um precipitado (BaCO₃). A quantidade de carbonatos formados é determinada indiretamente pela a contabilização do Ba(OH)₂ que reagiu.

As reações químicas que traduzem a etapa do ataque ácido às espécies carbonatadas (para o caso dos metais Ca e Mg), podem ser traduzidas pelas seguintes equações:

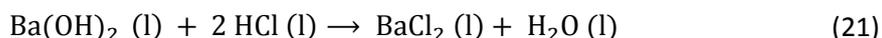


Nota: caso as amostras contenham carbonatos de metais alcalinos, as reações são similares.

O CO₂ libertado nestas reações é arrastado por uma corrente contínua de N₂ (gás inerte) por toda a montagem experimental, i.e. não reage com o CO₂ nem é absorvido pelo Ba(OH)₂. Esta corrente é então forçada a entrar em contacto com a solução de Ba(OH)₂ que reage com o CO₂, capturando-o devido à formação de um precipitado estável (Ba₂CO₃), de acordo com a seguinte equação:



Posteriormente titula-se o Ba(OH)₂ remanescente, i.e. que não reagiu com o CO₂, tendo em conta que se usou um volume preciso e conhecido de solução absorvente, sendo assim possível obter a quantidade de CO₂ capturada, de acordo com a estequiometria da reação. Esta titulação ácido-base é realizada utilizando o ácido clorídrico (HCl) como agente titulante, e a fenolftaleína como indicador do ponto de viragem, de acordo com a seguinte equação:



3.3.2. Montagem Experimental

Para a aplicação do método químico descrito anteriormente foi montado o seguinte esquema experimental:

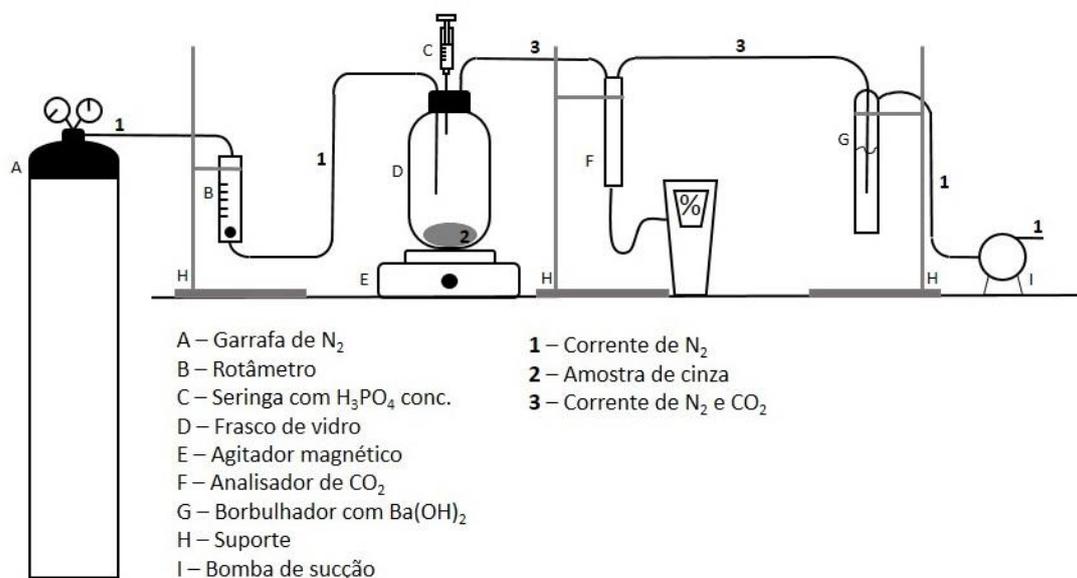


Figura 8- Montagem experimental para a determinação de carbonatos em amostras sólidas (Fonte própria).

O ataque da amostra (carbonatada) com o ácido fosfórico realizou-se num frasco de vidro (D) estanque com uma rolha de três portos:

- na primeira entrada, admite-se o N₂ (A) sendo previamente seu caudal medido com um rotâmetro (B) e regulado com uma válvula de agulha;
- na segunda entrada encontra-se uma seringa (C) contendo o ácido fosfórico concentrado;
- por fim a uma exaustão que permite a saída do frasco, do gás de arraste com o CO₂ libertado na reação.

Neste frasco é colocada a amostra (2) e água destilada em excesso, de forma a potenciar a reação com o ácido, e uma barra magnética que, com o auxílio de um agitador magnético (E), promove o contacto do ácido com os carbonatos.

No borbulhador (G) é colocada a solução de Ba(OH)₂, onde posteriormente a corrente de N₂ e de CO₂ é forçada a entrar, e o contacto gás/líquido é promovido através de um difusor. Antes do borbulhador encontra-se um analisador de infravermelhos (F), que permite observar a curva de CO₂ libertado, antes da sua absorção pela solução, e deste modo facilmente estabelecer o fim do ensaio.

Posteriormente procede-se à análise tritrimétrica de alíquotas (três) retiradas da solução absorvente, que são tituladas com HCl.

A jusante do sistema encontra-se num sistema de sucção (I), mais precisamente uma trompa de água, de forma a contrariar a perda de carga do sistema ao longo do período de ensaio.

3.3.3.Procedimento

O método de determinação de carbonatos adotado neste trabalho envolve a preparação e padronização de soluções, e o procedimento experimental em torno da quantificação de carbonatos e cálculos.

3.3.3.1. Preparação das Soluções

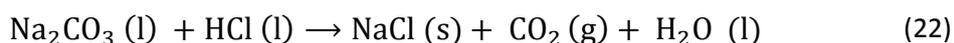
Solução de Ba(OH)₂ 0,05N

A solução de Ba(OH)₂ é preparada pela dissolução de 20g da substância comercial de Ba(OH)₂ (Ficher Chemical, 99,6%) em 1L de água destilada fervida e ainda quente; sendo necessário um período de repouso (12h) até que todo o precipitado formado decante (Mendhan *et al.*, [s.d.]).

Solução de HCl 0,2N e a sua Padronização

A solução de HCl é preparada com a dissolução de uma determinada quantidade de HCl concentrado (Riedel-de Haën, 37%), com concentração conhecida, num balão de diluição com água destilada.

A sua padronização da solução anterior é realizada com carbonato de sódio (Na₂CO₃), um padrão primário. O procedimento consiste na pesagem em balança analítica de 0,2g (±0.0001g) de Na₂CO₃ seco, e posterior dissolução em cerca de 5 ml de água destilada. Esta solução é titulada com HCl com o indicador verde de bromocresol, até à viragem de cor. A determinação da concentração da solução de HCl, é feita com base na estequiometria da seguinte reação:



3.3.3.2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental consiste nas seguintes tarefas:

1. Montar a instalação experimental de acordo com a Figura 1;
2. Titular o Ba(OH)₂ no momento inicial (3 réplicas de 10ml);
3. Pesar a amostra (exemplo: 3g para as cinzas volantes - CV e 6g para as cinzas de fundo - CF) em balança analítica (± 0.0001g);
4. Colocar a amostra a analisar no frasco de vidro juntamente com a barra magnética e cerca de 5 ml de água destilada;
5. Encher a seringa com ácido fosfórico concentrado, e selar o frasco;
6. Permitir a passagem de uma corrente de N₂ no sistema, com caudal constante e fazendo o *by-pass* ao borbulhador, para realizar a purga do CO₂ atmosférico, monitorizando através do analisador de CO₂, até obter como leitura um valor muito próximo de zero;
7. Colocar 100ml de Ba(OH)₂ no borbulhador, e conectá-lo ao restante sistema;
8. Ligar o sistema de agitação, abrir ligeiramente a trompa de água e injetar o ácido fosfórico no frasco que contém a amostra;

9. Manter a corrente de N₂ estável até que o analisador de CO₂ apresente um valor de concentração de CO₂ igual ao inicial, i.e. antes da libertação de CO₂ da amostra;
10. Desligar a corrente de N₂ e selar o borbulhador;
11. Retirar alíquotas de 20 ml da solução de Ba(OH)₂ e titular com HCl usando a fenolftaleína como indicador;
12. Contabilizar o volume de solução restante.

3.3.4. Cálculos

Os cálculos envolvidos na determinação da concentração de carbonatos nas amostras sólidas, baseiam-se na diferença entre o número de moles de Ba(OH)₂ na solução inicial e as que restam após a reação de absorção com o CO₂. Assim, com base nas Equações (20) e (21) desenvolveu-se a seguinte equação, para a quantificação do n^o de moles de dióxido de carbono libertadas e absorvidas:

$$n_{CO_2} [\text{mol}] = \left(\frac{V_1 \text{ HCl} \times V_1 \text{ Ba(OH)}_2 \times C_{\text{HCl}}}{2 \times 1000 \times V_2 \text{ Ba(OH)}_2} \right) - \left(\frac{V_2 \text{ HCl} \times V_3 \text{ Ba(OH)}_2 \times C_{\text{HCl}}}{2 \times 1000 \times V_4 \text{ Ba(OH)}_2} \right) \quad (23)$$

Onde:

$V_1 \text{ HCl}$ = Volume de HCl gasto na titulação inicial do Ba(OH)₂, em ml

$V_1 \text{ Ba(OH)}_2$ = Volume de Ba(OH)₂ colocado no borbulhador, em ml

C_{HCl} = Concentração do HCl, em M (mol/L)

$V_2 \text{ Ba(OH)}_2$ = Volume de Ba(OH)₂ titulado (10 ml)

$V_2 \text{ HCl}$ = Volume de HCl gasto na titulação final do Ba(OH)₂, em ml

$V_3 \text{ Ba(OH)}_2$ = Volume de Ba(OH)₂ contabilizado no final do ensaio, em ml

$V_4 \text{ Ba(OH)}_2$ = Volume da alíquota de Ba(OH)₂, em ml

Após o cálculo do número de moles de CO₂ é então possível contabilizar a quantidade de carbonatos que estavam presentes na amostra de acordo com a Equação (18) e (19), sendo que os valores são expressos na forma de CO₃²⁻, de acordo com a seguinte equação:

$$C_{CO_3^{2-}} [\text{g CO}_3^{2-} / \text{g Cinza bs}] = \frac{n_{CO_2} \times PM[CO_3^{2-}]}{m_{\text{Cinza}}} \quad (24)$$

Onde:

n_{CO_2} = Número de moles de CO₂ que reagiram

$PM[CO_3^{2-}]$ = Peso molecular do CO₃²⁻ (60,01 g/mol)

m_{Cinza} = Massa de cinza seca em gramas

Caso se pretenda exprimir a concentração de carbonatos em termos de massa de CO₂ por grama de cinza, procede-se a seguinte cálculo:

$$C_{CO_2} [\text{mg CO}_2 / \text{g Cinza bs}] = \frac{n_{CO_2} \times PM[CO_2]}{m_{\text{Cinza}}} \quad (25)$$

Onde $PM[CO_2]$ = Peso molecular do CO₂ (44,01 g/mol)

3.4. Validação do Método Aplicado

A validação do método descrito na secção anterior foi realizada de duas formas: (i) usando o sólido CaCO_3 puro, como “amostra”, na instalação experimental da Figura 8, efetuando posteriormente um balanço mássico e (ii) por comparação com o Método I na caracterização de uma mesma amostra.

3.4.1. Balanço Mássico de CaCO_3

Para proceder à validação do método proposto, realizaram-se ensaios com CaCO_3 puro e a verificação do balanço mássico de CaCO_3 , de forma a testar a capacidade de captura de CO_2 pela solução e a própria sensibilidade do método. Testaram-se diferentes concentrações da solução de Ba(OH)_2 e de HCl , volumes de Ba(OH)_2 a colocar em contacto com a corrente de gás e a utilização de um e dois borbulhadores em série. A Tabela 12 resume os resultados obtidos nestes ensaios teste.

Tabela 12 – Resultados da validação do método aplicado por balanço mássico de CaCO_3 .

Ba(OH) ₂ [M]	CaCO ₃ [g]	Titulação Inicial		Titulação Final		CO ₂ REAGIU [mol]	CaCO ₃ [g]	Média CaCO ₃ [g]	Coeficiente Variação [%]	Desvio Médio [%]
		V HCl [ml]	Média HCl	V Ba(OH) ₂ [ml]	V HCl [ml]					
0,025	0,2089	4,35	4,40	100	5,40	$1,8 \times 10^{-3}$	0,175	0,170	2,6	18,8
		4,40		100	5,55	$1,7 \times 10^{-3}$	0,167			
		4,45		100	5,55	$1,7 \times 10^{-3}$	0,167			
0,050	0,2334	5,10	5,20	98,6	6,20	$2,2 \times 10^{-3}$	0,220	0,217	1,1	7,0
		5,20		98,6	6,30	$2,2 \times 10^{-3}$	0,215			
		5,30		98,6	6,30	$2,2 \times 10^{-3}$	0,215			
0,10	0,2228	12,40	12,40	97,6	21,40	$2,0 \times 10^{-3}$	0,201	0,205	1,4	8,2
		12,40		97,6	21,30	$2,1 \times 10^{-3}$	0,206			
		12,40		97,6	21,30	$2,1 \times 10^{-3}$	0,206			

Para a validação do método foram realizados vários ensaios por tentativa-erro, de forma a avaliar a influência dos diferentes parâmetros. Inicialmente definiu-se com base nos resultados obtidos por Pereira (2013) qual o valor da concentração mínima de carbonatos detetada nas amostras de cinza, extrapolando esta concentração para uma amostra de 3g de cinza, tendo sido determinado um valor aproximado de 0,2g de CaCO_3 .

O cálculo da precisão do método traduz-se pelos valores do coeficiente de variação, enquanto a exatidão traduz-se pelo desvio médio da quantidade de CaCO_3 analisada em relação à quantidade de CaCO_3 calculada.

Inicialmente, com base na Equação (23) e (25) calculou-se a concentração mínima a utilizar para o Ba(OH)_2 , sendo que esta teria de ser de 0,02M, para a colocação de 100ml de solução no borbulhador. Assim testou-se uma concentração de Ba(OH)_2 de 0,025M e uma concentração de HCl de 0,2M, no entanto verificou-se que após a determinação da quantidade de CO_2 capturado pela solução era inferior à esperada, traduzindo-se numa exatidão de 18,8% e de uma precisão de 2,6%.

Verificou-se também que não ra necessário utilizar um segundo borbulhador, devido à inexistência de precipitado (BaCO_3). No entanto, após a titulação das alíquotas para o cálculo da concentração da solução de Ba(OH)_2 no segundo borbulhador, verifica-se que esta diminuiu, devido à evaporação da solução do primeiro borbulhador e à sua posterior condensação no segundo. Assim ponderou-se que esta perda poderia ser tida em consideração pela contabilização do volume da solução de Ba(OH)_2 no final do ensaio.

Posteriormente aumentou-se a concentração de Ba(OH)_2 para 0,05M de forma a aumentar a precisão e a exatidão verificada, sendo que resultados obtidos traduziram-se numa precisão de 1,1% entre o valor colocado de CaCO_3 e o determinado, e numa exatidão de 7,0%.

Por fim aumentou-se novamente a concentração de Ba(OH)_2 de forma a verificar se a captura se tornaria mais eficiente, verificando-se que a precisão obtida foi de 1,4 % e numa exatidão de 8,2%, não sendo considerados valores significativamente melhores que os obtidos nas condições experimentais anteriores.

Com base nos resultados obtidos de exatidão e precisão decidiu-se utilizar uma concentração de 0,05M de Ba(OH)_2 . No entanto, deve ter-se em atenção que a concentração desta solução deve ser adaptada de acordo com a quantidade espectável de carbonatos na amostra.

3.4.2. Comparação com o Método I

Para validar por outra via o método de determinação adotado neste trabalho, comparou-se os resultados obtidos através dele e pelo Método I numa análise a uma determinada amostra de cinza. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação de resultados obtidos para a mesma amostra com os dois métodos diferentes.

Método	Réplica	m Cinza [g]	mg CO_3^{2-} /g Cinza bs	Média	Desvio Padrão	Coefficiente Variação
Método I	1	0,01363	19,816	20,11	4,02	20,0%
	2	0,01374	24,272			
	3	0,01299	16,251			
Método Adotado	1	2,50431	19,283	19,17	0,58	3,0%
	2	2,49642	18,549			
	3	2,50310	19,689			

De forma a comparar a precisão entre os dois métodos foi realizado um teste F, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 14:

Tabela 14 – Valores obtidos para o teste F, para a comparação da precisão entre os dois métodos.

Teste F	$F_{\text{CALCULADO}}$	F (P= 0,05)
		48,353

Comparando ambos os métodos verifica-se que os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza, sendo que o resultado para o teste F, que compara a precisão entre dois métodos de análise diferentes, comprova que existem diferenças significativas com um nível de confiança de 5%, devido ao valor de $F_{\text{CALCULADO}}$ ser superior ao valor de F (P=0,05).

Verifica-se também que os valores obtidos com o método adotado apresentam precisão, o que é confirmado com a comparação dos valores obtidos para desvio padrão verificando-se um valor 4,019 mg CO₃²⁻/g Cinza bs para o Método I e de 0,578 mg CO₃²⁻/g Cinza bs para o método aplicado. Tal também se verifica para o coeficiente de variação, sendo que o valor obtido para o método aplicado é inferior (3,01%) comparativamente ao obtido para Método I (19,98%). Esta diferença na precisão dos resultados pode ser devida à representatividade da amostra, devido ao Método I utilizar quantidades na ordem dos miligramas, enquanto o método adotado utiliza uma quantidade de amostra na ordem dos gramas, permitindo a obtenção de uma amostra mais uniforme e representativa.

3.5. Conclusões

A seleção e validação de um método de quantificação da concentração de carbonatos constituíram uma etapa importante para a prossecução deste trabalho. O método adotado baseia-se num ataque ácido à amostra sólida, de modo a que os carbonatos (na fase sólida) sejam libertados para a fase gasosa, sob a forma de dióxido de carbono. Este gás é absorvido numa solução básica, cuja variação de concentração de soluto (a base) permite a determinação da massa de CO₂.

Este método foi validado de duas formas:

- Usando uma massa de carbonato de cálcio conhecida e determinando-a aplicando o procedimento experimental desenhado para o método a validar. O balanço mássico fecha com um desvio de 7% para a segunda condição experimental testada. Verifica-se que é importante adaptar a concentração da solução absorvente às amostras a analisar, i.e. à concentração de carbonatos expectável em cada amostra;
- Quantificando a concentração de carbonatos numa amostra (de cinza) pelo método adotado neste trabalho e pelo usado por Pereira (2013). Os valores de concentração obtidos são da mesma ordem de grandeza, com um desvio de 4,9% relativamente ao método adotado.

Os resultados obtidos validam o método selecionado. A sua aplicação na quantificação da concentração de carbonatos em amostras de cinza de biomassa encontra-se os Capítulos IV e V.

CAPÍTULO IV

CARBONATAÇÃO NATURAL

4.1. Introdução

A carbonatação natural consiste na ocorrência da reação de carbonatação dos óxidos e hidróxidos presentes numa matriz, às condições atmosféricas, isto é sem o controlo da pressão parcial de CO₂ e da humidade relativa da matriz.

No presente capítulo são apresentados resultados referentes a um trabalho iniciado por Pereira (2013), relativo à avaliação da carbonatação natural de cinzas volantes (CV) e de cinzas de fundo (CF), provenientes de uma unidade de queima de biomassa em leito fluidizado do grupo Portucel-Soporcel Cacia. O trabalho da referida autora iniciou-se a 19 de maio de 2012 em que foram monitorizadas as concentrações de carbonatos numa unidade experimental piloto (ver secção seguinte) durante um período de 3,5 meses. Após um ano, foi repetida a análise ao mesmo parâmetro e também a disponibilidade dos macronutrientes nas cinzas. Estes resultados apresentam-se nas secções 4.3.3., 4.3.4 e 4.3.5.

4.2. Metodologia Experimental

Nesta secção será apresentada a montagem experimental utilizada, bem como as metodologias de amostragem, preparação e caracterização das amostras.

4.2.1. Montagem Experimental

Para a avaliação da carbonatação natural foram usadas CV e CF, provenientes de um leito fluidizado de uma unidade de queima de biomassa, as quais foram expostas às condições atmosféricas. A montagem experimental à escala piloto, foi realizada por Pereira (2013) no âmbito da sua dissertação de mestrado. Detalhes sobre a mesma encontram-se na referida dissertação.

Resumidamente, foram construídas 6 pilhas (3 com CV + 3 com CF) de 15 cm de altura, em caixas (de madeira) quadrangulares de 1 m de lado, estando estas em contacto com o solo na parte inferior. Para cada tipo de cinza, foi definido um valor inicial de humidade para cada pilha de acordo com a Figura 9, de forma a avaliar a influência deste parâmetro na carbonatação.

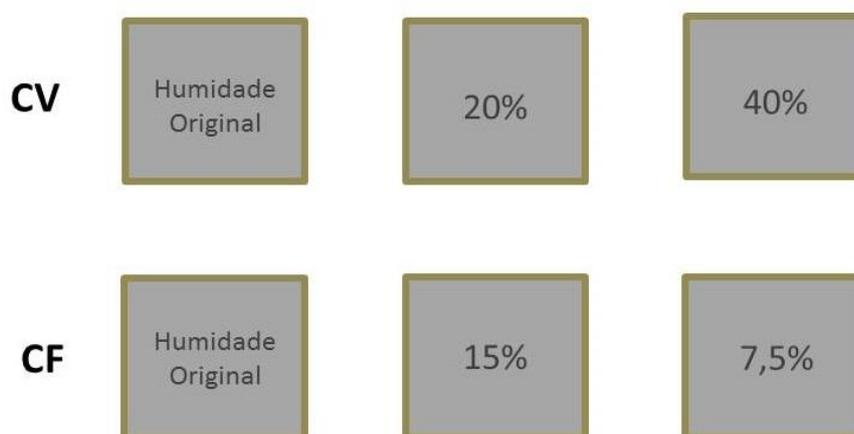


Figura 9 – Esquema da montagem experimental das pilhas com cinzas volantes e de fundo, para monitorização da sua carbonatação natural (Fonte própria).

As referidas pilhas encontravam-se expostas às condições atmosféricas, i.e., expostas à precipitação, temperatura, humidade relativa do ar, concentração atmosférica de CO₂, etc.

No presente trabalho, foram recolhidas amostras de cinza em cada uma das pilhas, ao final de 1 ano do período experimental, de forma a avaliar as diferenças na concentração de carbonatos e de disponibilidade de macronutrientes (metais alcalino e alcalinoterrosos), relativamente ao início do período experimental.

4.2.2. Amostragem e Preparação das Amostras

A amostragem nas pilhas foi realizada em profundidade ao longo do seu perfil vertical, com auxílio de um berbequim ao qual estava acoplado uma tubagem cilíndrica em aço inoxidável, com 2 cm de diâmetro interno e 15,5 cm de comprimento. De forma a obter amostras com representatividade e homogéneas, foram realizadas três perfurações aleatórias em cada pilha, sendo as amostras do tipo compostas.

Como foi referido anteriormente, a recolha das amostras foi realizada em profundidade, de forma a obter informação em termos de carbonatação em perfil (vertical), em 4 níveis diferentes: dois na camada superficial de 5 cm, um na camada intermédia e um na camada do fundo, de acordo com o esquema apresentado na figura seguinte:

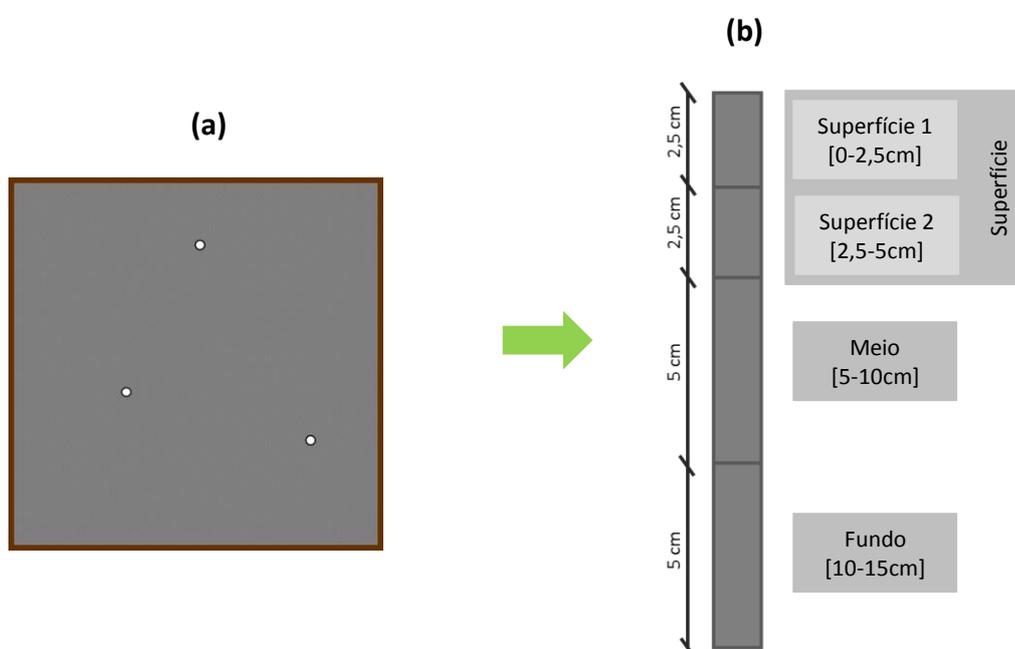


Figura 10 – Esquematização da amostragem das pilhas de biomassa. (a) – Pilha vista de topo, com esquematização de três amostragens aleatórias; (b) – Perfil da pilha e designações para os diferentes níveis (Adaptado de Pereira (2013)).

As amostras referentes à mesma profundidade (camada) de uma pilha foram misturadas, constituindo assim uma amostra composta, seguindo o mesmo procedimento de Pereira (2013). As amostras depois de desidratadas foram acondicionadas em caixas de Petri devidamente identificadas e previamente pesadas, para posterior tratamento e análise.

A Figura 11 esquematiza a nomenclatura utilizada ao longo desta dissertação, para as diferentes tipologias de cinza utilizadas.

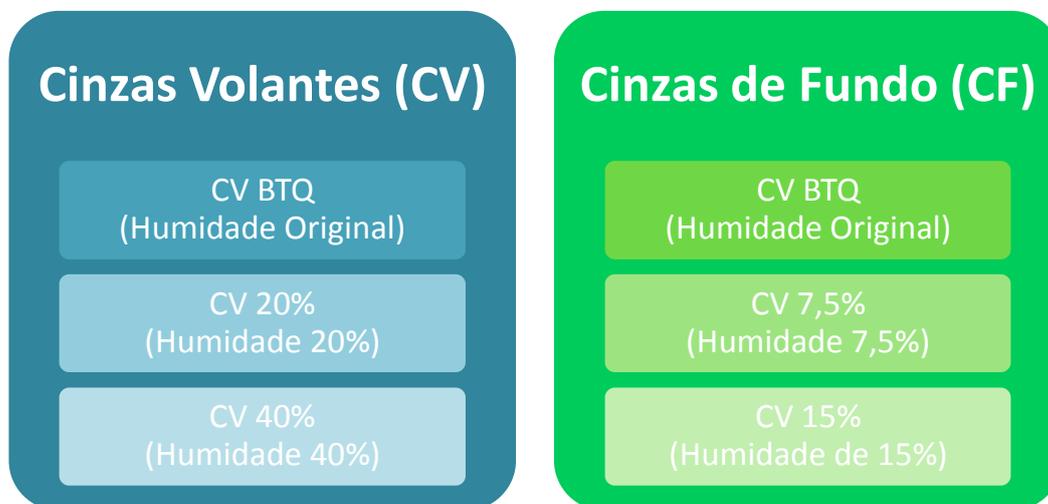


Figura 11 – Nomenclatura das diferentes tipologias de cinzas e humidades iniciais utilizadas nos ensaios.

4.4.3. Caracterização das Amostras

4.4.3.1. Determinação da Humidade

Na determinação da humidade foi adotado o método descrito pela norma CEN/TS 14774-3:2004, tendo sido usada uma balança analítica com uma precisão de $\pm 0,001g$, e uma temperatura de secagem de 103-105°C, até peso constante.

O teor de humidade calcula-se através da seguinte equação:

$$W_{WH}[\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg cinza btq}] = \frac{m_{\text{cinza}+\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{cinza}}}{m_{\text{cinza}+\text{H}_2\text{O}}} \quad (26)$$

Após a determinação da humidade, a amostra é uniformizada, pela sua moagem num almofariz de porcelana, onde também se procede a uma redução granulométrica, sendo as amostras armazenadas num exsiccador em caixas de Petri devidamente identificadas, e seladas até se proceder à sua caracterização.

4.4.3.2. Determinação de Carbonatos

A determinação de carbonatos é realizada de acordo com o procedimento descrito no Capítulo III do presente documento, sendo este diferente do adotado por Pereira (2013), como referido anteriormente.

4.4.3.3. Determinação de Macronutrientes

Os macronutrientes determinados nas CV e CF no início do período experimental e ao final de 1 ano foram: cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K). Esta determinação foi realizada com a adoção de um método de lixiviação aquosa, com o objetivo de determinar os macronutrientes solúveis disponíveis no início e no fim do ensaio; e com um método de digestão em água-régia, de forma a determinar os macronutrientes solúveis e insolúveis, quando sujeitos a um ataque ácido.

Lixiviação Aquosa

Os testes de lixiviação aquosa foram realizados de acordo com a norma EN 12452-2:2002, que corresponde a um ensaio em recipiente único com um rácio de líquido/sólido de 10 l/kg, para materiais com granulometria inferior a 4mm. Foi utilizada uma massa de amostra seca de $\cong 10$ g, e uma quantidade de água destilada de 100 ml.

Determinaram-se no eluato as concentrações dos macronutrientes referidos acima, sendo o Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atómica (EAA), e o Na e K por espectrofotometria de emissão atómica (EEA), de acordo como procedimento 13111-B presente no Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (Rand, Greenberg and Taras, 1976)

Digestão em Água-régia

As digestões em água-régia foram realizadas de acordo com a norma EN 13657:2002, tendo como objetivo a dissolução da parte mineral da amostra (cinzas) na solução. Esta digestão é realizada em recipientes de digestão equipados com um sistema de refluxo, de forma a evitar a perda de componentes.

Em termos de procedimento pesou-se 3 g (bs) de amostra para balões de digestão de fundo plano, numa balança analítica com uma precisão de ± 0.0001 g. Atendendo a que a amostra ser pouco rica em carbono orgânico optou-se pelo rácio de amostra/água-régia de 1:10, onde se adicionou 7,5 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e 22,5 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Posteriormente montaram-se os sistemas de refluxos, as colunas de condensação e os balões, os quais foram aquecidos com mantas de aquecimento. O aumento de temperatura foi gradual até se verificar a ebulição da solução e as condições de refluxo, mantendo-se estas condições durante 2h. Após este tempo, desligou-se o aquecimento, arrefecendo a amostra, e procedeu-se a uma lavagem do sistema de refluxo com HNO_3 diluído. A preparação da solução para posterior análise consistiu na sua filtragem e recuperação do filtrado em balões volumétricos com 100ml de capacidade, de modo a separar o material particulado que se encontrava em solução após a digestão. Os balões foram cheios, perfazendo o volume até ao traço (marca da capacidade) com HNO_3 diluído. Posteriormente, as soluções foram transferidas dos balões para frascos de plástico de forma a evitar a contaminação da solução em contacto com o vidro, e armazenadas até à sua análise à temperatura de 4°C, em termos da concentração de macronutrientes alcalino e alcalinoterrosos.

Assim, as concentrações de Ca e Mg, bem como de Na e K foram determinadas usando as técnicas e o procedimento referidos na secção anterior.

4.4.3.4. Composição elementar

Para a determinação da composição elementar das cinzas volantes e de fundo utilizadas no ensaio experimental, utilizou-se a técnica de Fluorescência Raio-X (FRX), que consiste numa técnica de determinação não-destrutiva de análise de elementos maioritários e minoritários, através a interação de um material quando incididos com Raios-X. Esta radiação ioniza os elementos presentes, fornecendo energia suficiente para ocorrer a troca de eletrões de cada elemento químico, existindo uma libertação energia. Esta energia emitida pela troca de eletrões do elemento tem menor valor energético que energia incidida, sendo conhecida como radiação fluorescente, e com a sua quantificação é possível conhecer a abundância dos elementos presentes na amostra.

A composição elementar das cinzas volantes e de fundo foi determinada no início do período experimental. Esta determinação foi realizada por um laboratório do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

4.4.3.5. Perda ao Rubro

Perda ao rubro ou em inglês Loss on ignition (LOI) indica a quantidade de carbono orgânico presente numa amostra, quando sujeita a combustão. A LOI das cinzas volantes e de fundo foi determinada no início do período experimental. Esta determinação foi realizada por um laboratório do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

4.3. Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos no ensaio de campo, no início do período experimental e ao final de 12 meses, no que concerne à composição elementar das cinzas de fundo e volantes (apenas no início), concentração de carbonatos ao longo do perfil vertical das várias pilhas (Figura 9), a concentração de metais alcalinoterrosos (Ca e Mg) e alcalinos (Na e K) nas CV, CF e os mobilizados num ensaio de lixiviação das cinzas em meio aquoso.

4.3.1. Composição Elementar

De acordo com Ahmaruzzaman (2010) as cinzas provenientes da queima de biomassa apresentam composições químicas bastante diversas, dependendo do tipo de biomassa utilizado, do tipo de solo de proveniência da biomassa e da forma de colheita da mesma.

Por limitações económicas, a composição elementar foi feita apenas para as cinzas no início do período experimental.

4.3.1.1. Elementos Maioritários

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos por análise FRX, traduzindo a caracterização química inicial das cinzas volantes e de fundo em forma de óxidos maioritários. São também apresentados os valores de perda ao rubro (LOI) das referidas cinzas.

Tabela 15 - Composição elementar dos elementos maioritários das cinzas volantes e de fundo, no início do período experimental.

Composição Química (%)	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Cinzas Volantes	2,090	1,181	2,253	13,702	56,04	1,323	2,252	0,783	4,515	11,283	0,597	3,555
Cinzas de Fundo	0,300	0,460	0,999	4,387	85,29	0,614	0,034	0,076	1,710	4,935	0,116	0,928

*LOI – Loss on ignition

A composição elementar das duas tipologias de cinza ilustra-se na Figura 12 em termos de massa de cada elemento por massa de cinza em base seca (bs).

Na Tabela 15 verifica-se que as cinzas volantes apresentam um valor de LOI superior às cinzas de fundo, sendo que este parâmetro traduz o teor de matéria orgânica (carbono inqueimado) presente. O baixo teor de matéria orgânica das cinzas de fundo comparativamente às cinzas volantes é justificável, devido à biomassa ser um combustível com um teor de matéria volátil elevado. Ou seja, o conteúdo volátil da biomassa é volatilizado durante a combustão, sendo que certa parte é retida nos sistemas de despoeiramento, cujos resíduos dão origem às cinzas volantes.

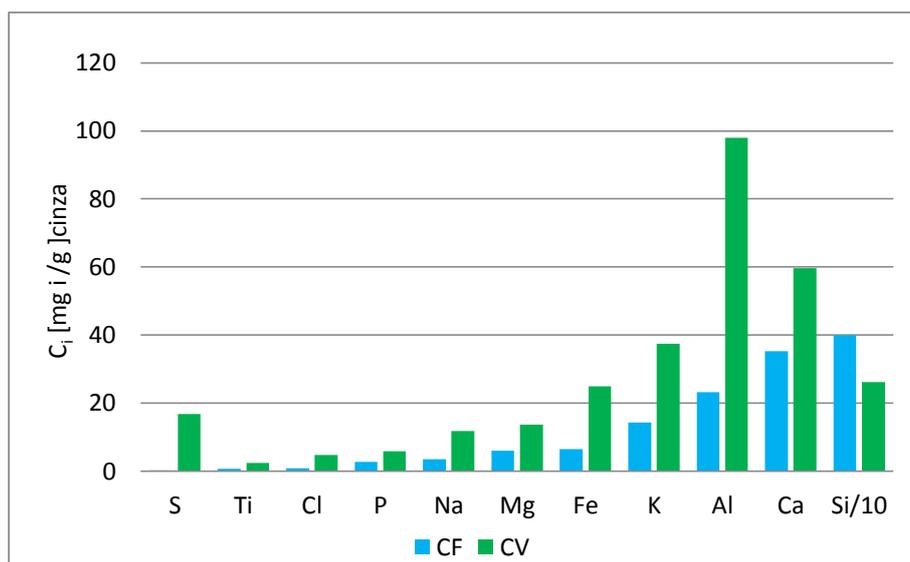


Figura 12 – Composição elementar, dos elementos maioritários, das cinzas de fundo (CF) e das cinzas volantes (CV) no início do período experimental.

Relativamente à composição química, verifica-se que o elemento em maior quantidade é o silício, em qualquer uma das tipologias de cinza. Destaca-se o valor das cinzas de fundo, que devido à sua natureza (constituídas sobretudo por areia do leito), apresentam uma concentração de silício superior às CV.

É de destacar também a presença de metais alcalinoterrosos, como Ca e Mg e metais alcalinos como o Na e o K, em ambos os tipos de cinzas, que possuem um grande potencial de carbonatação. Verifica-se que as CV apresentam mais quantidades destes metais relativamente à CF.

No entanto é de referir que os metais alcalinos dão origem a formas de carbonato pouco estáveis, devido a serem bastante solúveis. Contudo é de destacar a formação de carbonatos de Ca, devido a este elemento se apresentar em quantidades significativas em ambos os tipos de cinzas, apresentar uma grande aptidão para a reação de carbonatação e de formarem carbonatos pouco solúveis. Devido a estas características este elemento torna-se o mais significativo na formação de carbonatos, e consequentemente no sequestro de carbono.

4.3.1.2. Elementos Minoritários

Na Tabela 16 encontram-se os elementos minoritários presentes nas cinzas volantes e de fundo, no início do período experimental

Tabela 16 - Composição elementar dos elementos minoritários das cinzas volantes e de fundo, no início do período experimental.

Elemento	CV (ppm)	CF (ppm)	Elemento	CV (ppm)	CF (ppm)
Sc	8,9	nd	Cd	nd	nd
V	59,7	12,7	Sn	10,6	3,6
Cr	108,6	51,6	Sb	nd	nd
Mn	1507,7	624,6	Te	nd	nd
Co	4,7	nd	I	nd	nd
Ni	20,8	4,7	Cs	10,0	5,3
Cu	50,3	37,9	Ba	428,3	161,2
Zn	158,6	77,5	La	24,1	10,3
Ga	11,5	3,9	Ce	43,5	nd
Ge	nd	nd	Nd	21,1	nd
As	14,5	5,0	Sm	nd	nd
Se	1,0	nd	Yb	nd	nd
Br	23,7	3,8	Hf	nd	nd
Rb	126,7	46,0	Ta	nd	nd
Sr	178,3	105,5	W	4,9	6,3
Y	11,2	4,0	Tl	nd	nd
Zr	124,8	31,3	Pb	60,8	16,7
Nb	7,7	1,9	Bi	nd	nd
Mo	2,1	0,8	Th	8,5	nd
Ag	nd	nd	U	3,9	2,1

nd = não detetado

Da análise da tabela anterior verifica-se que os elementos minoritários que se encontram em maior quantidade em ambas as cinzas são: Manganês (Mn), Bário (Ba), Estrôncio (Sr), Zinco (Zn), Crómio (Cr) e o Zircónio (Zr). A abundância dos elementos minoritários, por ordem crescente nas cinzas volantes são Mn > Ba > Sr > Zn > Zr > Cr > Pb > V > Cu > Ce > La > Br > Nd > As > Ga > Y > Cs, enquanto nas cinzas de fundo Mn > Ba > Sr > Zn > Cr > Rb > Cu > Zr > Pb > V > La.

4.3.2. Humidade

Em termos de humidade, os resultados obtidos para as cinzas volantes e para as cinzas de fundo, para a amostragem realizada aos 12 meses do período experimental, encontram-se na Figura 14 e na Figura 13 respetivamente.

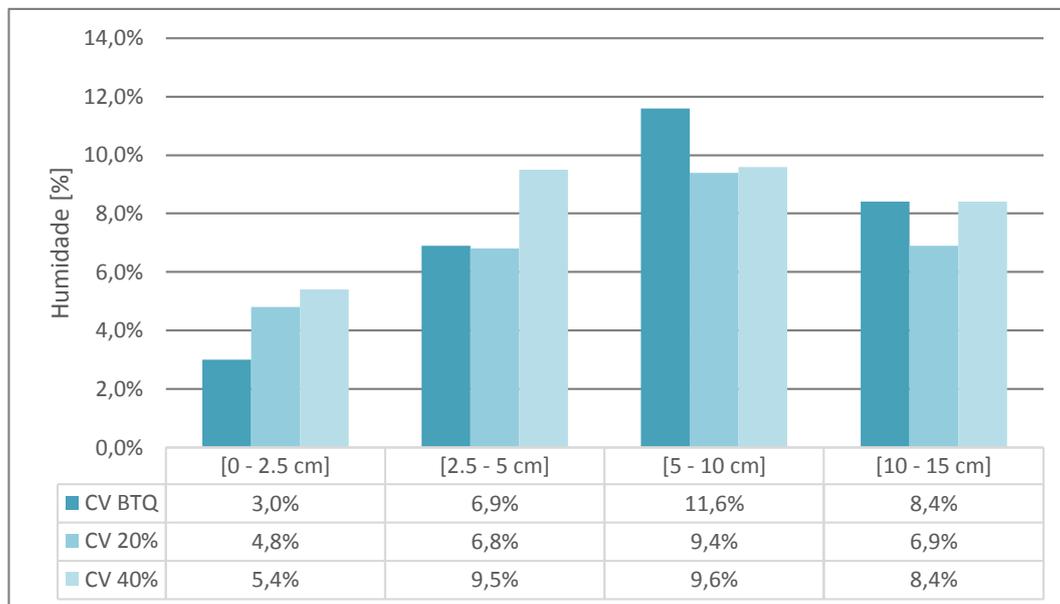


Figura 14 - Valores percentuais da humidade em diferentes camadas do perfil vertical das pilhas de cinzas volantes, aos 12 meses do período experimental, para três condições iniciais de humidade: original, 20% e 40%.

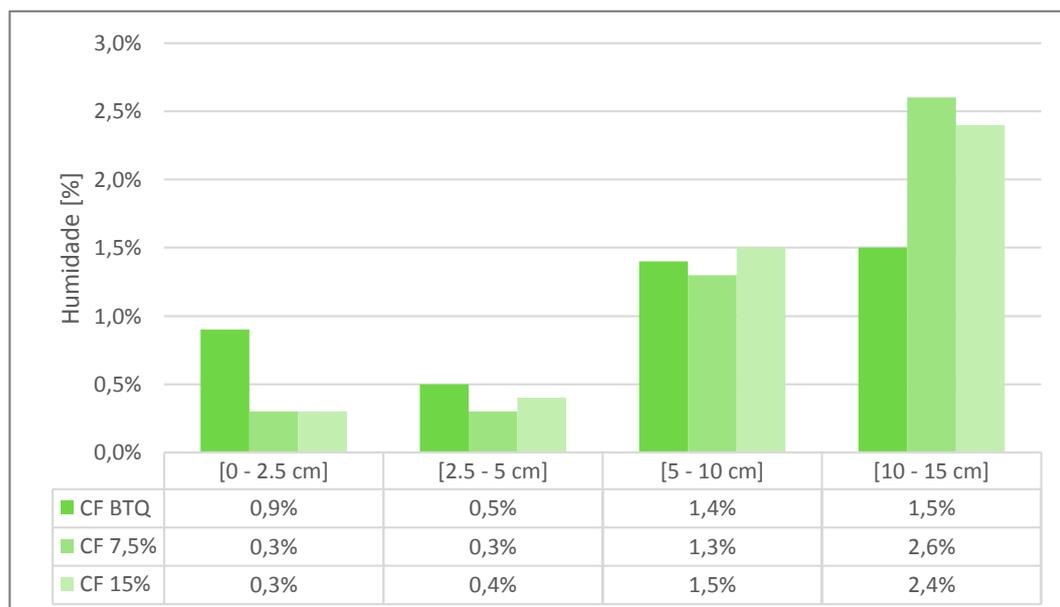


Figura 13 - Valores percentuais da humidade em diferentes camadas do perfil vertical das pilhas de cinzas volantes, no início e aos 12 meses do período experimental, para três condições iniciais de humidade: original, 20% e 40%

Observando os resultados obtidos, verificou-se que as cinzas volantes apresentam valores de humidade mais elevados, comparativamente às cinzas de fundo. Isto é fundamentado, devido às suas características higroscópicas comparativamente às cinzas de fundo, bem como as suas características granulométricas, que dificultam a percolação da água.

No caso das cinzas volantes é evidente o aumento de humidade com a profundidade, no entanto a camada que se encontra em contacto com o solo apresenta um ligeiro decréscimo da humidade em relação à camada anterior. Isto pode dever-se, à interação entre o solo e a cinza.

As cinzas de fundo também apresentam um aumento de humidade com o aumento da profundidade, evidenciando-se a interação entre o solo e a cinza.

De um modo geral, para ambos os tipos de cinzas, os valores observados de humidade são significativamente mais baixos comparando com a humidade inicial, conferida no início do período experimental.

4.3.3. Concentração de Carbonatos

Nesta secção apresentam-se os resultados da concentração de carbonatos ao longo do perfil vertical de cada pilha (CF e CV), e ao final de 12 meses de período experimental. Também se comparam estes valores com os iniciais, previamente determinados por Pereira (2013).

Anteriormente à análise e interpretação dos resultados considerou-se que:

1. A principal fonte de CO_2 é o ar atmosférico. Assim, as camadas mais superficiais das pilhas serão privilegiadas quanto à acessibilidade, por difusão, daquele gás. Contudo, a camada em contacto direto com o solo sofrerá influências deste, nomeadamente no fornecimento de água e de CO_2 resultante da atividade biológica que nele ocorre (Pereira, 2013).
2. A porosidade do meio constituído pela cinza (fundo ou volante) influencia a difusão do CO_2 para as camadas mais internas na pilha. Assim, é expectável que a concentração deste gás varie ao longo do perfil vertical de cada pilha, o que por sua vez terá consequências ao nível da carbonatação. Além disso, a formação dos carbonatos confere características de agregação das partículas, diminuindo a porosidade do meio, o que dificultará a difusão de CO_2 (Steenari and Lindqvist, 1997).
3. A quantidade de água presente nas diferentes camadas é influenciada pela pluviosidade, e pelo transporte (capilaridade ou difusão) de água proveniente do solo em contacto com a pilha.
4. A água existente nas pilhas desempenha várias funções que influenciam a concentração de carbonatos, nomeadamente: (i) é um reagente fundamental na hidratação dos óxidos dos metais alcalinos e alcalinoterrosos, (ii) constitui um meio onde o CO_2 se dissolve para o processo de carbonatação em fase aquosa, e (iii) é um meio de transporte de material solúvel por lixiviação e de material sólido.
5. Após a formação dos carbonatos, em condições de carbonatação natural estes não se dissociam, sendo que a sua diminuição ao longo do período experimental não pode ser fundamentado por este processo. No entanto as solubilidades das diferentes formas é um fator importante a considerar, tendo em conta que as pilhas

se encontram sujeitas às condições meteorológicas. A carbonatação ocorre preferencialmente na forma de CaCO_3 (calcite ou aragonite), devido às cinzas usadas possuírem uma concentração superior de Ca em relação a Mg, K e Na, de acordo com o observado na Figura 12. Estes carbonatos formados apresentam uma constante de solubilidade muito pequena, tornando este tipo de carbonato estável no ponto de vista do sequestro de CO_2 . O mesmo não acontece com os carbonatos dos metais alcalinos (Na_2CO_3 e K_2CO_3), devido a serem compostos solúveis. As constantes dos produtos de solubilidade a ter em conta são apresentados na seguinte Tabela 17:

Tabela 17 – Constantes de produto de solubilidade de espécies de cálcio e magnésio. (Adaptado de Generalic, (2013))

Espécie	Ks (a 25°C)
Ca(OH)_2	$5,02 \times 10^{-6}$
CaCO_3 (calcite)	$3,36 \times 10^{-9}$
CaCO_3 (aragonite)	$6,0 \times 10^{-9}$
Mg(OH)_2	$5,61 \times 10^{-12}$
MgCO_3	$6,82 \times 10^{-6}$

Os resultados obtidos de concentrações de carbonatos para ambos os tipos de cinzas, sofreram um tratamento estatístico com o uso do critério de Chauvenet. Este critério permite determinar se um valor amostral é discrepante em relação aos valores das estantes réplicas da amostra, considerando que essa amostra é retirada de uma distribuição normal.

4.3.3.1. Potencial de Captura de CO_2

De acordo com Bertos *et al.* (2004) e Gunning, Hills and Carey (2010) é possível calcular o potencial de captura de CO_2 de um material sólido, conhecendo a sua composição elementar. Para tal é usada a denominada fórmula de Steinour (Equação 27), baseada na percentagem (em termos de óxidos) mássica de cálcio, potássio, sódio e enxofre presentes no material sólido.

$$\text{Potencial Captura de CO}_2(\%) = 0,785(\text{CaO} - 0,7\text{SO}_3) + 1,091\text{Na}_2\text{O} + 0,935\text{K}_2\text{O} \quad (27)$$

Utilizando a Equação 27, estimou-se o potencial de captura de CO_2 das cinzas usadas no presente trabalho. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Estimativas do potencial de captura de CO_2 das cinzas volantes e de fundo, segundo o cálculo realizado com a fórmula de Steinour.

	Potencial de captura de CO_2 (%)	mg CO_2 /g Cinza
Cinzas Volantes	13,1	151,1
Cinzas de Fundo	6,0	63,3

Com base fórmula de Steinour, estima-se que as CV possuem um potencial de captura de CO_2 2,4 vezes superior ao das CF, correspondendo a um potencial de captura de 151,1 mg CO_2 /g Cinza para as CV e 63,3 mg CO_2 /g Cinza para as CF.

Uma outra estimativa do potencial teórico máximo de captura de CO₂ pelas cinzas pode ser calculada com base na suposição de que os metais alcalinos (Na e K) e alcalinoterrosos (Ca e Mg) presentes na matriz sólida são passíveis de carbonatar. Provavelmente esta suposição irá conduzir a uma sobrestimativa do potencial. Os valores obtidos por esta via encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Cálculos para o potencial teórico máximo de captura de CO₂.

	i	(%)	[m/m] (g i/g cinza)	mol i	mol CO ₂	mol total CO ₂	mg CO ₂ /g Cinza
Cinzas Volantes	MgO	2,253	0,023	0,9×10 ⁻³	0,9×10 ⁻³	4,0×10 ⁻³	210,5
	CaO	11,283	0,113	2,8×10 ⁻³	2,8×10 ⁻³		
	Na ₂ O	1,181	0,012	0,5×10 ⁻³	0,3×10 ⁻³		
	K ₂ O	4,515	0,045	1,2×10 ⁻³	0,6×10 ⁻³		
Cinzas de Fundo	MgO	0,999	0,010	0,4×10 ⁻³	0,4×10 ⁻³	2,0×10 ⁻³	90,2
	CaO	4,935	0,049	1,2×10 ⁻³	1,2×10 ⁻³		
	Na ₂ O	0,460	0,005	0,2×10 ⁻³	0,1×10 ⁻³		
	K ₂ O	1,710	0,017	0,4×10 ⁻³	0,2×10 ⁻³		

Mais uma vez a estimativa do potencial de captura de CO₂ das CV é sensivelmente o dobro das CF. Mais especificamente, determinou-se que as CV apresentam um potencial de captura teórico máximo de CO₂ de 210,5 mg de CO₂/g Cinza bs, enquanto as CF apresentam um potencial de 90,2 mg CO₂/g Cinza bs. Comparando estes valores com os estimados pela fórmula de Steinour, verifica-se que por esta última via os valores são superiores, sendo a diferença de 1,8% (em valor absoluto) nas CF e 2,57% nas CV.

4.3.3.2. Cinzas Volantes

Na Figura 15 apresentam-se os resultados das concentrações de carbonatos presentes nas diferentes pilhas de cinzas volantes (BTQ, 20% e 40%), por camada ([0-2,5 cm], [2,5-5 cm], [5-10cm], e [10-15 cm]), ao final de 12 meses de experiência e também no início do período experimental.

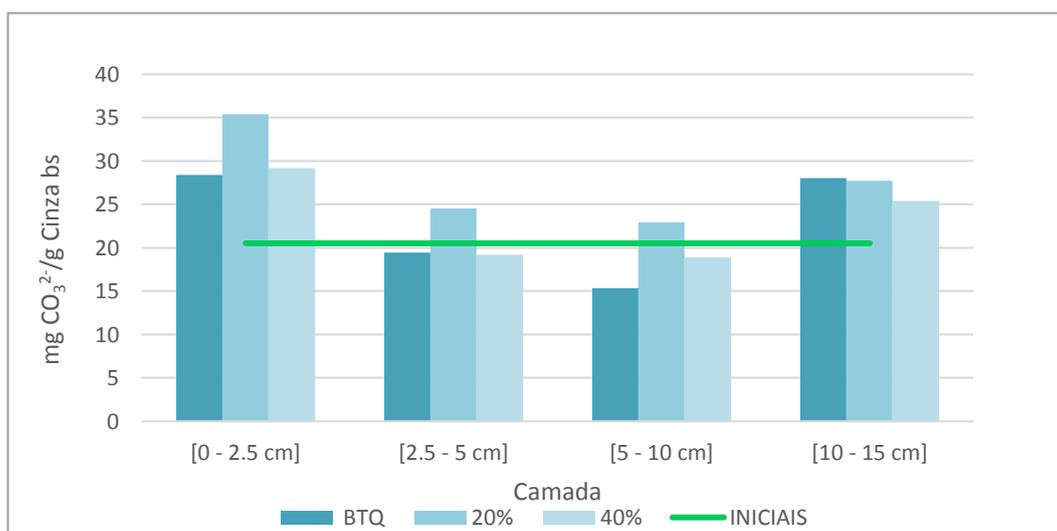


Figura 15 – Concentração de carbonatos em diferentes camadas do perfil vertical das pilhas de cinzas volantes, no início e aos 12 meses do período experimental, para três condições iniciais de humidade: original (BTQ), 20% (m/m) e 40% (m/m).

Em termos gerais verifica-se que as camadas onde ocorreram maiores níveis de carbonatação correspondem à [0-2,5 cm] e à [10-15 cm], para qualquer uma das humidades iniciais testadas. E de entre estas duas, a que apresenta concentrações maiores de carbonatos é a mais superficial, sendo essa diferença mais notória ($\approx 28\%$) para a pilha com humidade de 20%.

Verifica-se que a camada [0-2,5cm] apresenta valores de carbonatos superiores para todas as pilhas. O facto de esta camada ser a mais superficial, é mais favorável maior disponibilidade e acessibilidade de CO_2 e H_2O necessários à reação de carbonatação.

É expectável que ao final de 12 meses de período experimental, a maioria, senão todas, das espécies passíveis de carbonatar, se encontrem na forma de carbonatos. Esta transformação química conduz a compostos quimicamente mais estáveis (i.e. menos solúveis, vide Tabela 17), e a uma alteração da estrutura física do meio, agregando as partículas e dificultando a difusão de CO_2 e de H_2O para as camadas inferiores.

O efeito destes processos pode ser observado pela análise dos valores de carbonatos nas camadas [2,5-5cm] e [5-10cm], onde se registam os valores menores e em algumas pilhas abaixo do valor inicial. Entre estas duas camadas mais internas da pilha verifica-se uma diminuição da quantidade de carbonatos da mais superficial para a mais interna, o que corrobora as dificuldades de acessibilidade do CO_2 e da H_2O referidas anteriormente. Para a camada [10-15cm] observa-se que esta apresenta valores de carbonatos superiores às duas camadas superiores adjacentes, o que pode ser explicado pela transferência de CO_2 e H_2O do solo.

Comparando os valores obtidos ao final de 12 meses, com o valor inicial de carbonatos nas cinzas, verifica-se que nas camadas [0-2,5cm] e [10-15cm], estes são superiores ao inicial, enquanto nas camadas de [2,5-5cm] e [5-10cm] são inferiores. Uma possível explicação para a suposta perda de material é a ocorrência de lixiviação ao longo do perfil vertical das pilhas, com a consequente da perda de material para a última camada e/ou solo. A ocorrer lixiviação, a camada superficial também a sofrerá, contudo não se verifica o decréscimo na concentração de carbonatos porque esta camada encontra-se numa posição favorável de exposição ao CO_2 atmosférico.

A resistência à transferência de massa, incluindo de CO_2 , deve ocorrer ao longo do perfil da pilha de cinzas volantes, que é agravada pela formação de carbonatos. Este facto também foi observado por Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999), que verificaram que a difusão do CO_2 em profundidade numa pilha de cinza era dificultada pela formação de carbonatos à superfície.

Comparando os valores médios de concentração de carbonatos obtidos entre as diferentes pilhas, aparentemente os valores não apresentam diferenças significativas, podendo-se dizer que neste ponto do período experimental as pilhas podem ser consideradas réplicas umas das outras. Tal foi verificado com a utilização de uma ANOVA de uma via, de forma a verificar se estatisticamente se estas apresentam diferenças significativas. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da humidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes.

Grupo	Contagem	Média	Variância	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
		mg CO ₃ ²⁻ /g cinzas bs				
BTQ	36	0,0227	3,91×10 ⁻⁵			
20%	36	0,0276	4,41×10 ⁻⁵	7,42	1,0×10⁻³	3,08
40%	36	0,0231	2,19×10 ⁻⁵			

Verificou-se então que existem diferenças significativas entre as três pilhas de cinzas volantes, com nível de confiança de 5%, tendo em conta que o valor de F_{CALCULADO} é superior ao valor de F_{CRÍTICO}. Isto significa que os valores das três pilhas não são estatisticamente semelhantes.

De forma a realizar uma análise estatística de forma a comparar o efeito da humidade inicial e da profundidade na concentração de carbonatos, realizou-se uma ANOVA de 2 vias, a um nível de significância de 5%. A Tabela 21 apresenta os valores obtidos.

Tabela 21 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da profundidade e da humidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes.

Fonte da variação	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
Profundidade	76,6	2,27×10⁻²⁵	2,70
Humidade Inicial	24,4	2,78×10⁻⁹	3,09
Profundidade vs Humidade Inicial	3,12	7,81×10⁻³	2,19

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que para ambos os fatores a hipótese nula é rejeitada, devido ao valor de F_{CALCULADO} ser superior ao valor de F_{CRÍTICO}. Isto significa que ambos os fatores (humidade inicial e profundidade) apresentam influência no valor da concentração de carbonatos observada.

Verifica-se também que a interação entre os dois fatores é inexistente, devido à rejeição da hipótese nula, sendo que a concentração de carbonatos responde de forma independente à influência de cada fator.

Em suma a humidade inicial da cinza não tem influência na carbonatação das cinzas ao final de um ano de exposição, às condições atmosféricas.

4.3.3.3. Cinzas de Fundo

Na Figura 16 apresentam-se os resultados da quantidade de carbonatos presentes nas diferentes pilhas de cinzas de fundo (BTQ, 7,5% e 15%), por camada ([0-2,5 cm], [2,5-5 cm], [5-10cm], e [10-15 cm]), comparativamente à existente no início do período experimental.

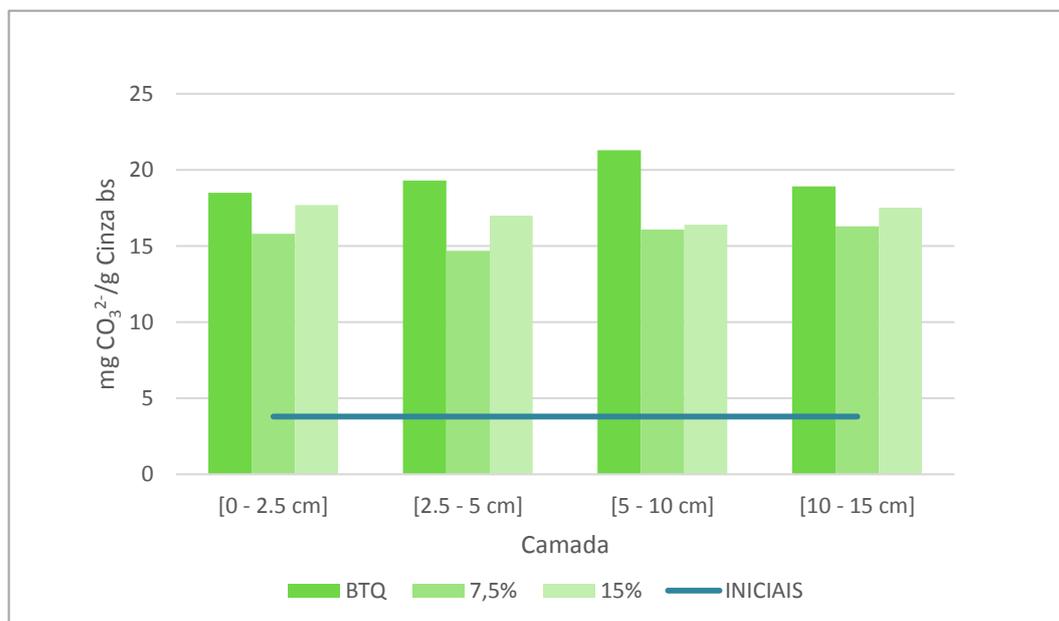


Figura 16 - Concentração de carbonatos aos 12 meses de ensaio, para as pilhas de CF, por camada, comparativamente com o valor de carbonatos iniciais.

Em termos gerais verifica-se que a quantidade de carbonatos presentes nas três pilhas e nas quatro camadas é idêntica, não apresentando aparentemente grandes diferenças significativas entre elas.

Contrariamente às CV, as CF são constituídas essencialmente por areia correspondendo a um diâmetro médio de partícula muito superior, e conseqüentemente a porosidade do meio é bastante superior. Este facto permite uma difusão de CO₂ mais facilitada relativamente às CV, bem como a percolação de água ao longo do perfil da pilha, daí que neste tipo de cinzas não se verifiquem diferenças notórias entre as várias camadas.

Em todas as camadas verifica-se que a concentração de carbonatos é superior ao valor de inicial, e que as pilhas com a humidade inicial de 7,5% e 15% apresentam valores próximos entre elas em cada pilha, enquanto a com a humidade original apresenta valores superiores.

Estas cinzas apresentam uma baixa higroscopicidade e capacidade de campo, ou seja não têm capacidade para reter grandes quantidades de água nos interstícios. Teoricamente, este facto pode também potenciar a lixiviação de material para camadas contíguas e para o solo. Porém, em todas das camadas das três pilhas verifica-se um significativo incremento da carbonatação relativamente ao momento em que a experiência arrancou.

De forma a verificar as diferenças entre as diferentes pilhas, realizou-se uma ANOVA de uma via, apresentando-se os valores obtidos na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da humidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas de fundo.

Grupo	Contagem	Média	Variância	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
		mg CO ₃ ²⁻ /g cinzas bs				
BTQ	36	0,0194	3,55×10 ⁻⁶			
7,5%	36	0,0158	2,23×10 ⁻⁶	44,8	8,5×10⁻¹⁵	3,08
15%	36	0,0171	2,80×10 ⁻⁶			

Observa-se então que existem diferenças significativas entre as três pilhas de cinzas volantes, com nível de confiança de 5%, tendo em conta que o valor de F_{CALCULADO} é superior ao valor de F_{CRÍTICO}. Isto significa que os valores das três pilhas não são estatisticamente semelhantes.

Para comparar o efeito da humidade inicial e da profundidade na concentração de carbonatos, realizou-se uma ANOVA de 2 vias, a um nível de significância de 5%, apresentando-se na Tabela 23 os valores obtidos.

Tabela 23 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da profundidade e da humidade inicial na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes

Fonte da variação	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
Profundidade	1,65	0,181	2,69
Humidade Inicial	51,8	5,28×10⁻¹⁶	3,09
Profundidade vs Humidade Inicial	3,43	4,10×10⁻³	2,19

Analisando os resultados obtidos verifica-se que o fator profundidade não apresenta influência na formação de carbonatos, devido a não se rejeitar a hipótese nula, pois o valor de F_{CALCULADO} é inferior ao valor de F_{CRÍTICO}. Isto significa que a profundidade não tem influência na concentração de carbonatos. O mesmo não se verifica para a humidade inicial, pois dá-se a rejeição da hipótese nula, significando que a humidade apresenta influência na concentração de carbonatos.

Verifica-se também que a interação entre ambos os fatores é inexistente, devido à rejeição da hipótese nula, não existindo assim relação entre a profundidade e a humidade inicial na formação de carbonatos.

4.3.4. Evolução Temporal de Carbonatos

Nesta secção será avaliado a evolução da concentração média de carbonatos ao longo de um ano, onde os resultados apresentados até aos 3,5 meses são integrantes do trabalho realizados por Pereira (2013) no âmbito da sua dissertação.

As diferenças observadas na concentração de carbonatos até aos 3,5 meses foram analisadas e discutidas por Pereira (2013) no âmbito da sua dissertação, tendo sido verificado em termos gerais que as diferenças são justificadas pela influência das condições meteorológicas de precipitação e a consequente disponibilidade ou falta de água e difusão do CO₂ atmosférico ao longo do perfil da pilha.

Foi verificado também por Pereira (2013) que a humidade inicial das cinzas tem uma influência na carbonatação numa fase inicial do período experimental. Com a influência das condições meteorológicas este efeito deixa de ser evidente ao longo do tempo. A pluviosidade

para além de ser fonte de H₂O (indispensável à hidratação dos óxidos presentes), quando é intensa e prolongada pode promover o transporte de material de camadas subjacentes para camadas inferiores e para o solo.

Uma descrição mais detalhada, nos primeiros 3,5 meses, da evolução da concentração de carbonatos pode ser consultada em Pereira (2013).

Nas figuras apresentadas nesta secção, as linhas que unem os pontos pretendem apenas facilitar a leitura dos gráficos, não representando por isso a evolução da concentração de carbonatos nos períodos que medeiam os momentos de amostragem.

4.3.4.1. Cinzas Volantes

Na Figura 17 apresenta-se a evolução dos valores médios de concentração de carbonatos obtidos para cada pilha de cinzas volantes, durante 12 meses.

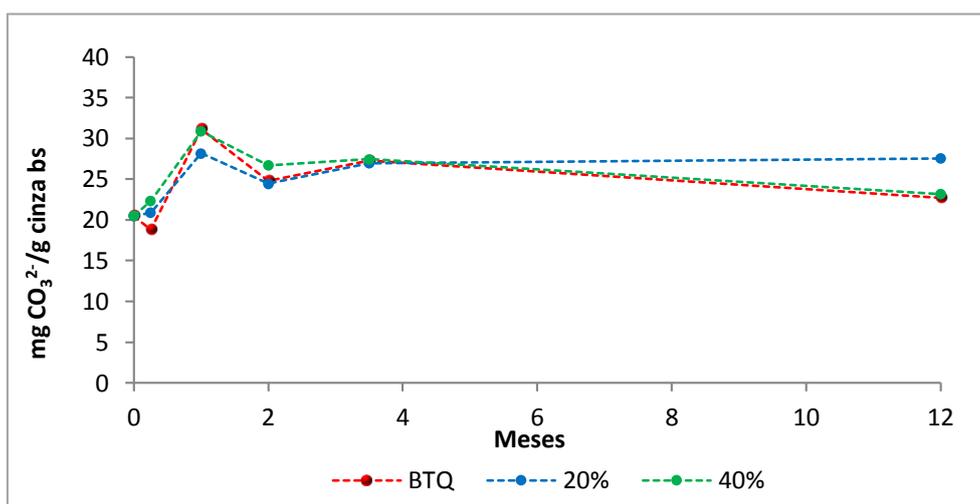


Figura 17 - Evolução temporal da concentração média de carbonatos nas pilhas de cinzas volantes durante um ano.

Da análise da figura anterior, verifica-se em termos gerais que o comportamento das três pilhas durante os primeiros 2 meses foi relativamente uniforme, em termos da evolução das concentrações até que todas atingem um valor idêntico ao final de 3,5 meses.

Comparando os valores registados aos 3,5 meses com os de 12 meses, verifica-se que há um decréscimo na concentração de carbonatos nas pilhas BTQ e 40%, enquanto na pilha 20% não sofreu alterações.

As diminuições verificadas nas pilhas BTQ e 40% podem ser justificadas pela perda de material para o solo, devido à precipitação que ocorreu durante o período experimental, principalmente nos meses de outono/inverno. Contudo, a pilha com humidade inicial de 20% deveria ter sofrido o mesmo tipo de ação, e por isso exibir uma tendência semelhante às restantes pilhas de CV.

Referindo-se às primeiras semanas do período experimental, Pereira (2013) escreveu: “registou-se um maior endurecimento nas cinzas com 40% de humidade e uma maior aglomeração nas cinzas com 20% de humidade”. Esta observação leva a crer que a água, até uma certa quantidade, promove a aglomeração das partículas de CV, mas quando excedida endurece as cinzas, e por isso torna o meio menos poroso e conseqüentemente menos favorável à transferência de massa.

No decorrer dos 12 meses as três pilhas receberam água proveniente da precipitação, que deve ter desencadeado alterações no meio constituído pelas CV, nomeadamente um incremento da colmatção e/ou endurecimento. De facto, aquando a recolha das amostras ao final de 12 meses não se observaram diferenças significativas no endurecimento entre as pilhas de CV; o meio revelou-se duro dificultando inclusive a recolha das amostras pelo método adotado (vide secção 4.2.2.).

Perante estes factos, não se encontram razões que justifiquem a diferença de concentração de carbonatos registada entre a pilha de 20% de humidade e as restantes duas.

4.3.4.2. Cinzas de Fundo

A evolução da concentração média de carbonatos, durante o período experimental, nas pilhas com cinza de fundo é ilustrada na Figura 18.

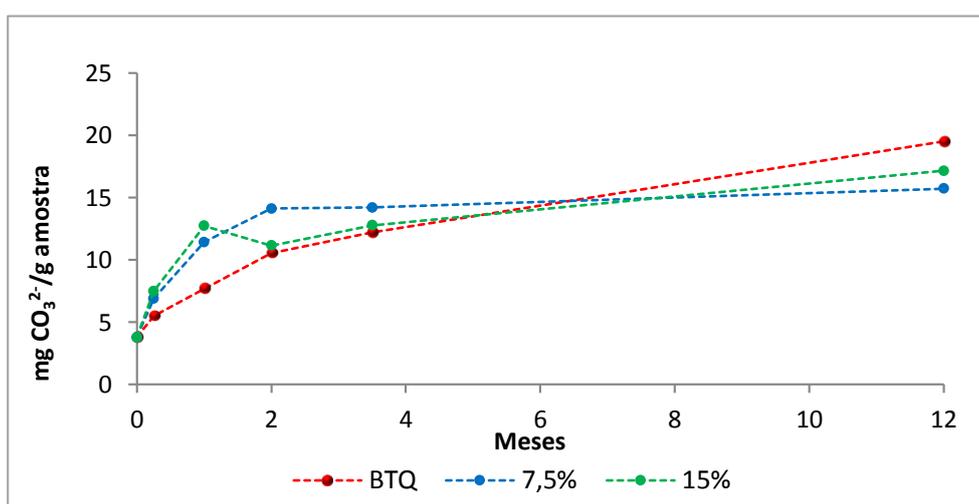


Figura 18 - Evolução temporal da concentração média de carbonatos nas pilhas de cinzas de fundo durante um ano.

Na Figura 18 observa-se uma evolução (incremento) similar na evolução da concentração média de carbonatos nas três pilhas de CF. Contudo verifica-se que os aumentos de concentrações deram-se a diferentes velocidades para cada pilha, mas no último ponto (3,5 meses) determinado por Pereira (2013) os valores para todas as pilhas eram bastante próximos.

Comparando este valor registado aos 12 meses, verificou-se que em todas as pilhas houve um aumento da concentração, no entanto esta foi superior na pilha BTQ, seguida da pilha 15% e por fim a de 7,5%.

Esta tendência pode ser justificada pelo facto das CF serem maioritariamente constituídas por areia, e por isso constituírem um meio bastante poroso. Esta característica facilita a difusão do CO₂ ao longo do perfil da pilha, e aumenta a capacidade de carbonatação ao longo do perfil, compensando as possíveis perdas de materiais por lixiviação das camadas superiores para as inferiores, e para o solo. É também de considerar que a constituição destas cinzas confere-lhe menor capacidade higroscópica relativamente à das cinzas volantes, o que pode retardar o processo de hidratação dos óxidos presentes. Ao longo do período experimental a água necessária para a hidratação das cinzas provém da pluviosidade e da humidade relativa do ar; se as CF são menos higroscópicas que as CV, tenderão a fixar menos água e consequentemente a carbonatação observada neste tipo de cinzas é mais lenta.

Foi observado por Pereira (2013) que a pilha de cinzas de fundo com melhores resultados de concentração, seria a de humidade inicial de 7,5%, contudo observou-se que no fim de 12 meses esta pilha apresenta resultados inferiores na concentração de carbonatos, que as restantes.

O meio constituído com cinzas de fundo aparenta não sofrer alterações significativas na sua estrutura (aglomeração ou endurecimentos) na presença de água. Assim as eventuais (crescentes) dificuldades da difusão de CO₂ e H₂O que se supõem ocorrer nas CV, nas CF não se devem verificar.

4.3.5. Concentração de Macronutrientes

4.3.5.1. Mobilização para a Fase Aquosa

A realização das lixiviações aquosas nas amostras de cinza referentes ao início do período experimental e ao final de 12 meses, teve como objetivo a avaliação da influência da carbonatação na mobilização das espécies alcalinas (Sódio-Na e Potássio-K) e alcalinoterrosas (Cálcio-Ca e Magnésio-Mg).

A seleção destes quatro elementos deveu-se a serem os mais comuns envolvidos nas reações de carbonatação e também os mais abundantes neste tipo de amostras.

Não foram realizadas determinações das concentrações de metais pesados, devido ter sido verificado por Barbosa *et al.* (2012), que as cinzas provenientes das cinzas de biomassa não apresentam níveis significativos destes metais. Para além disso, o estudo da influência da carbonatação na mobilidade dos metais pesados em cinzas de biomassa, foi realizado por vários autores (vide Tabela 9).

4.3.5.1.1. Cálcio

Como verificado na secção 4.3.1 do presente capítulo, o Ca é um dos principais constituintes destas cinzas, e por isso dever ser (dos 4 em análise) o principal elemento envolvido na captura de CO₂ atmosférico. Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atómica, da concentração de cálcio mobilizado para a fase aquosa, por grama de cinza (bs) usada encontram-se na Figura 19 para as três camadas do perfil vertical das pilhas e para as seis pilhas do ensaio de campo. Na mesma figura encontram-se os valores medidos de pH e condutividade dos lixiviados (ou eluatos).

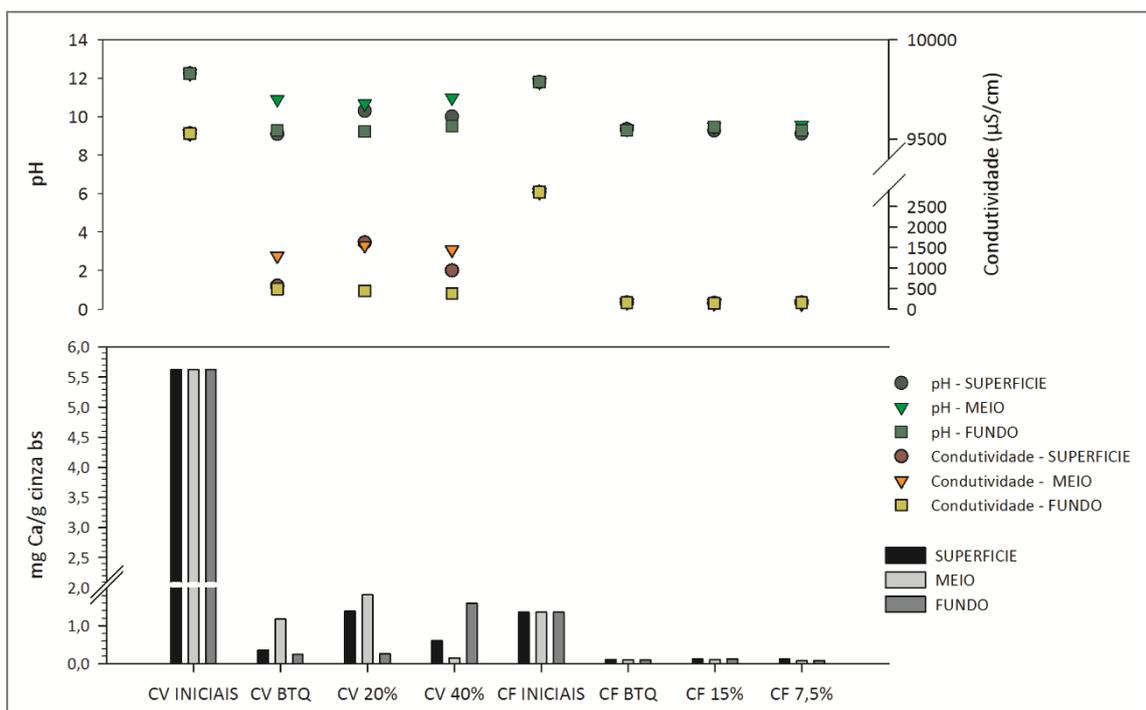


Figura 19 - Evolução da mobilização de cálcio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.

Os resultados das CV, no início do ensaio apresentam uma quantidade de Ca na forma solúvel de 5,624 mg Ca/g cinza bs, pH de 12,25 e uma condutividade de 9527 $\mu\text{S/cm}$, dando indícios de uma predominante presença de cálcio na forma de hidrato (Ca(OH)_2) ou óxido (CaO), devido ao valor básico do pH, associado à sua solubilidade comparativamente às outras formas de cálcio. Para o caso das CF, verifica-se que o valor de cálcio solúvel inicial é de cerca de 1,3545 mg Ca/g cinza bs, pH de 11,79 e condutividade de 2853 $\mu\text{S/cm}$. É evidente a diferença na concentração do cálcio solúvel entre as CV e as CF no início do período experimental, apresentando um valor quatro vezes superior.

Relativamente à situação inicial, para ambos os tipos de cinzas, observou-se uma queda significativa na mobilidade do Ca após 12 meses, o que pode significar que houve a conversão do Ca de formas mais solúveis para formas menos solúveis, como é o exemplo do carbonato. A descida do pH corrobora este resultado, uma vez que, havendo conversão do Ca(OH)_2 , que confere basicidade elevada às cinzas, em CaCO_3 , espécie mais insolúvel (sobretudo a pH básico), é expectável que o pH diminua. Regista-se também uma diminuição da condutividade, o que significa uma diminuição da quantidade de espécies iónicas presentes no eluato.

Nas CV verifica-se pouca coerência entre a mobilidade do Ca determinada para as diferentes camadas de cada pilha, não existindo uma tendência lógica entre cada camada, e entre cada pilha. Mais pormenorizadamente verifica-se que na pilha de CV BTQ houve uma descida significativa da mobilidade do Ca comparativamente à inicial, sendo a descida mais significativa na camada superficial e na do fundo. Verificou-se o mesmo comportamento na pilha CV 20%, embora só se registre uma descida mais significativa na camada do fundo. No caso da pilha CV 40% também se verificou uma descida significativa da mobilidade do cálcio nas três camadas, sendo mais significativa na camada do meio e ligeiramente menos expressiva na camada superficial.

Na camada do meio das CV BTQ observa-se a presença de cálcio em formas químicas menos estáveis no ponto de vista de mobilidade, i.e. espécies mais solúveis. Este dado é consistente com os níveis de carbonatação registados nesta camada (vide Figura 15), sendo estes inferiores aos das restantes camadas. Isto significa que existir uma maior quantidade de carbonatos, o Ca deixa de estar numa forma mais solúvel (hidróxidos), para se apresentar na forma de carbonatos, que é uma espécie menos solúvel. Assim, na camada do meio onde se verificou uma menor concentração de carbonatos, existe maior mobilidade do Ca. Comprando os valores das concentrações de Ca mobilizado, para a fase aquosa e com os valores de pH e condutividade do eluato, conclui-se que os resultados são consistentes, i.e. na camada onde a concentração de Ca é mais elevada também o são os valores de pH e de condutividade. Isto acontece mais do que uma vez na camada mais interna de cada pilha.

Na pilha CV 20% , os resultados da concentração de Ca mobilizado levam a crer que ele se encontra em formas mais disponíveis/solúveis nas camadas da superfície e do meio. Todavia este resultado não é consistente com a concentração relativa de carbonatos observada nestas duas camadas (vide Figura 15); a camada superficial apresenta um valor superior de carbonatos relativamente à camada do meio. Analisando os valores de pH e condutividade verifica-se uma consistência dos seus valores, com observadas concentrações de cálcio mobilizado para a fase aquosa: nas camadas com maiores valores de pH e condutividade, registam-se igualmente os maiores valores de concentração de Ca.

Na pilha CV 40% as concentrações de carbonatos aos 12 meses (vide Figura 15) são semelhantes aos registados na pilha CV BTQ, no entanto as concentrações de Ca mobilizado não são similares nas duas pilhas. Verifica-se que nas camadas da superfície e do fundo é onde existe uma maior quantidade de Ca em formas solúveis, no entanto é nelas onde se regista a maior concentração de carbonatos nesta pilha. A incoerência dos resultados estende-se aos valores de pH e condutividade, verificando-se valores mais elevados para ambos os parâmetros para a camada do meio, todavia é a camada que apresenta menor concentração de Ca mobilizado para a fase aquosa. Uma possível justificação para estes resultados é a influência no pH que outras espécies têm e que não foram quantificadas; por outras palavras, nesta discussão, as diferenças de pH têm sido atribuídas exclusivamente interconversão das várias formas químicas do cálcio, no entanto existem outras espécies químicas que interferem nos valores de pH, para além das do Ca.

As cinzas de fundo apresentam valores muito semelhantes, verificando-se uma diminuição do Ca mobilizado entre o início e os 12 meses, indiciando a ocorrência de carbonatação observada na Figura 16. Os valores de pH e de condutividade corroboram estes resultados, apresentando valores semelhantes para todas as pilhas e todas as camadas.

4.3.5.1.2. Magnésio

A quantificação do magnésio mobilizado para a fase aquosa, nas diferentes pilhas por camada, foi realizada por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados encontram-se na figura seguinte, bem como os valores de pH e condutividade dos eluatos.

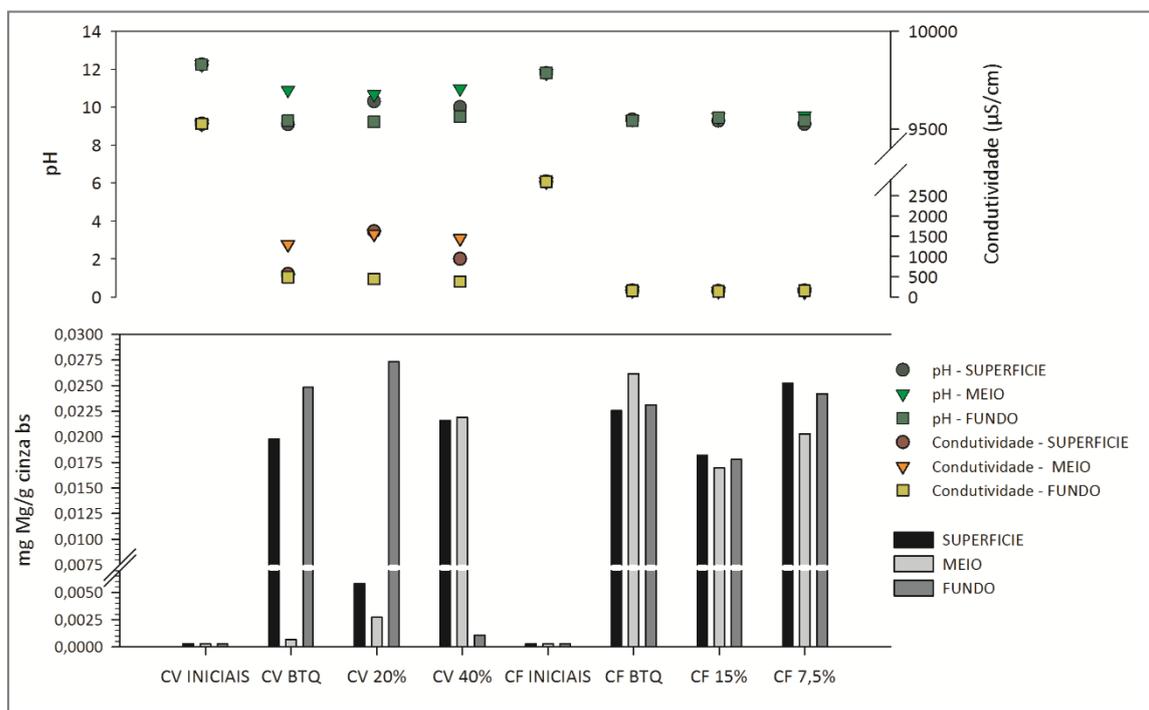


Figura 20 - Mobilização de magnésio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.

No início do ensaio experimental a concentração de Mg nas CV e nas CF era de 0,003 mg Mg/g cinza bs. Ao contrário do que se verificou com o Ca, no Mg deu-se um aumento na mobilidade em todas as pilhas e nos diferentes tipos de cinza após os 12 meses. No entanto, estes aumentos não ocorreram de forma uniforme nas CV, enquanto nas CF se verifica alguma uniformidade nos resultados obtidos.

Este aumento na mobilidade do Mg deve-se essencialmente à conversão do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hidróxido de magnésio) para MgCO_3 (carbonato de magnésio), sendo que o último é mais solúvel que o primeiro (vide Tabela 17). Conclui-se assim que o Mg também capturou CO_2 atmosférico, carbonatando.

Nas pilhas de CV verificou-se que na CV BTQ deu-se um aumento bastante significativo, da quantidade de Mg mobilizado, na camada superficial e na do fundo, e aumento pouco expressivo na camada do meio. Na CV 20% verificou-se um ligeiro aumento daquele parâmetro na camada superficial e do meio, e mas muito mais notório na camada em contacto com o solo. Na pilha CV 40% observa-se precisamente o oposto da pilha anterior.

Avaliando a mobilidade do Mg, para a fase aquosa, nas diferentes camadas de cada pilha, na CV BTQ verifica-se que ela é maior nas camadas superficial e de fundo. Este resultado está concordante com os valores registados de concentração de carbonatos em cada camada. Havendo carbonatação dos óxidos/hidróxidos de Mg, a espécie química formada é o MgCO_3 , que é mais solúvel que as anteriores, e é exatamente isso a que se assiste nesta pilha: a camada

que apresenta menor carbonatação é simultaneamente aquela onde é menor a mobilização do Mg.

Na pilha CV 20%, verifica-se que nas duas camadas onde se observam maiores quantidades de Mg mobilizado são também aquelas onde a concentração de carbonatos é maior. Contudo, nelas a relação entre estes parâmetros não é a mesma observada na pilha anterior, não se encontrando uma justificação plausível para o facto.

Na pilha CV 40% verifica-se que há maior mobilidade nas camadas da superfície e do meio o que não é coincidente com a quantidade de carbonatos observada para esta pilha, na medida em que a camada do fundo apresenta valores de mobilidade do Mg bastante pequenos, sendo a camada que apresenta maior quantidade de carbonatos.

Para as CF, verifica-se que o aumento da quantidade Mg mobilizado foi significativo em todas as pilhas e em todas as camadas, havendo ligeiras diferenças entre as camadas das diferentes pilhas.

4.3.5.1.3. Sódio

A concentração de sódio foi determinada por espectroscopia de emissão atómica, apresentando-se os resultados por pilha e por camada, e dos valores de pH e de condutividade dos eluatos na Figura 21:

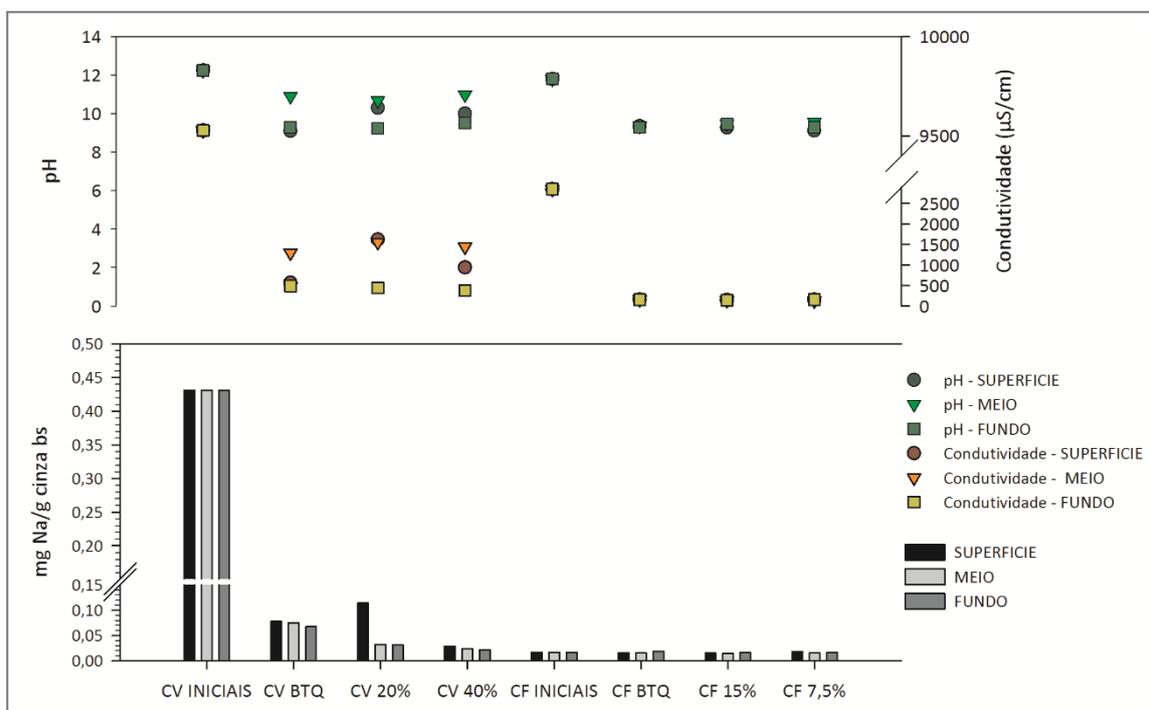


Figura 21 - Mobilização de sódio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.

No início do período experimental, a massa de Na mobilizada por massa de CV é de 0,431 mg/g cinza bs, e nas CF de 0,017 mg/g cinza bs, ou seja cerca de 25 vezes superior. Além disso, concentração de Na nas CV é 3.5 vezes superior à nas CF (vide Figura 12).

Em termos gerais, relativamente ao momento inicial, verifica-se um decréscimo, aos 12 meses, da massa de sódio mobilizada para fase aquosa, em todas as pilhas de CV. Nas CF os valores mantiveram-se praticamente na mesma ordem de grandeza do valor inicial, sendo que os valores entre as diferentes camadas das três pilhas são similares.

Os sais de sódio são muito solúveis (em água), o que torna este elemento muito suscetível a ser lixiviado ao longo do perfil das pilhas, nos períodos em que se regista pluviosidade. Esta lixiviação pode mesmo conduzir à remoção de Na das cinzas para o solo. Provavelmente esta poderá ser uma das justificações a tendência observada Figura 26 entre a situação inicial e aos 12 meses. No entanto, a hipótese apresentada podia ser confirmada se tivesse sido feita uma análise elementar às cinzas (por FRX, semelhante à apresentada na secção 4.3.1) aos 12 meses. Os resultados apresentados na secção 4.3.5.2.3. podem fundamentar esta hipótese.

Na pilha CV BTQ verificou-se um decréscimo gradual da massa de sódio mobilizada, ao longo do perfil vertical. Na pilha CV 20%, verificou-se que na camada superficial a massa de sódio, por grama de cinza, é superior à mobilizada nas outras duas camadas, sendo que estas muito semelhantes. Na pilha CV 40% verifica-se um comportamento igual à da pilha CV BTQ, embora com valores de concentrações inferiores.

Nas pilhas de CF verificou-se valores muito próximos entre as diferentes camadas das diferentes pilhas, sendo de destacar um ligeiro aumento na concentração de sódio na camada do fundo da pilha CF BTQ e na camada superficial da pilha CF 7,5%. No entanto, todas as pilhas apresentam um comportamento uniforme, registando-se uma concentração de sódio superior nas camadas superficiais e de fundo, comparativamente às do meio.

4.3.5.1.4. Potássio

Os resultados obtidos das massas de potássio mobilizadas (por grama de cinza) nos ensaios de lixiviação aquosa, para cada camada das diferentes pilhas, e os valores de pH e de condutividade dos eluatos são representados na Figura 22:

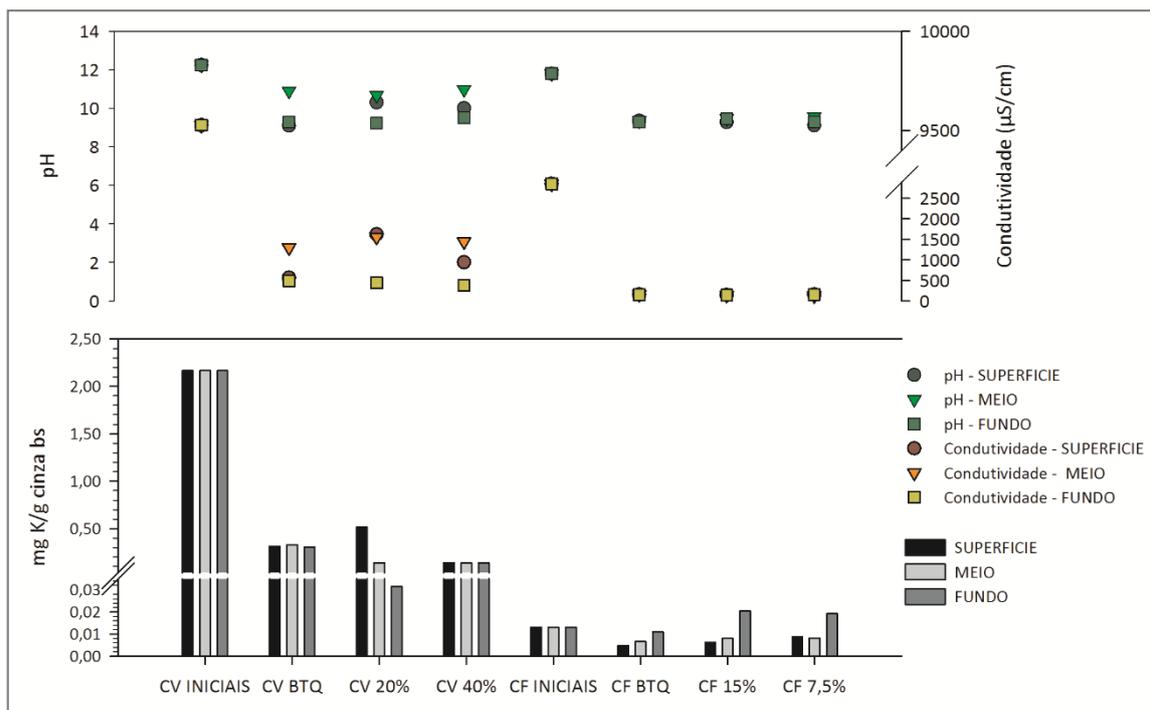


Figura 22- Evolução da mobilização de potássio, pH e condutividade, obtidos por lixiviação aquosa, por camada e por pilha.

Os valores de K no início do período experimental são de 2,1643 g/g cinzas bs para as CV, e de 0,0131 g/g cinzas bs para as CF, sendo de salientar que a concentração de potássio nas CV é cerca de 165 vezes superior à das CF, devido às formas de K presentes na biomassa serem facilmente volatilizados durante a combustão, sendo posteriormente retidos nos sistemas de despoeiramento e consequentemente nas CV (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

Em termos gerais nas CV, verificou-se um decréscimo da massa de K mobilizada na cinza inicial comparativamente às observadas após os 12 meses. Na pilha CV BTQ verificou-se um ligeiro decréscimo nas concentrações das três camadas, embora sejam valores da mesma ordem de grandeza. Na pilha de CV 20% verificou-se que os valores das concentrações apresentam um decréscimo gradual da camada superficial para a de fundo, sendo de destacar a diferença significativa de valores entre as camadas. Na pilha de CV 40% os valores apresentam um decréscimo em relação ao inicial, sendo bastante uniformes entre as três camadas, tal como aconteceu na pilha CV BTQ, mas com valores inferiores. A diminuição registada, do K transferido da cinza para a solução aquosa, entre o período inicial e os 12 meses pode ser justificado pelo transporte das formas de K formadas ao longo do perfil e para o solo.

Nas pilhas de CF o decréscimo da concentração de potássio foi muito pouco significativo, em relação ao valor inicial de potássio, no entanto verificou-se que nas camadas do fundo das pilhas CF 15% e CF 7,5% existiu um aumento na concentração de potássio em relação ao valor inicial, sendo que os restantes valores das restantes camadas são bastante uniformes. Podendo inferir-se que houve o transporte de K das camadas superiores para a do fundo.

Steenari, Karlsson and Lindqvist (1999) verificaram que, a lixiviação de K a longo tempo em cinzas de biomassa diminui com o aumento do tamanho das partículas. Esta observação pode fundamentar as diferenças de mobilização de K observadas no presente trabalho, i.e. percentualmente o decréscimo na mobilização do K é maior nas CV (partículas menores) do que nas CF (partículas maiores).

4.3.5.2. Na Cinza

Devido a se verificar diferenças significativas na quantidade de carbonatos ao longo do período experimental, e admitir-se a existência de perdas de material para camadas contíguas por lixiviação, determinou-se a concentração de espécies alcalinoterrosas (Ca e Mg) e alcalinas (Na e K), presentes nas cinzas iniciais e nas cinzas ao fim de 12 meses de ensaio, através de uma digestão com água-régia.

Por se considerar que ao fim de 12 meses as diferenças observadas entre as diferentes pilhas do mesmo tipo de cinzas, não seriam significativas, só se procedeu à análise de uma pilha para ambos os tipos de cinzas, sendo selecionada a BTQ. Nas CF usou-se uma amostra composta compreendendo as várias camadas do perfil vertical da pilha, por se ter verificado anteriormente que não existem diferenças significativas, entre as três camadas, nas concentrações de carbonatos.

4.3.5.2.1. Cálcio

Na Figura 23 estão representados os valores das concentrações de Ca na cinza, determinadas por espectrometria de absorção atômica.

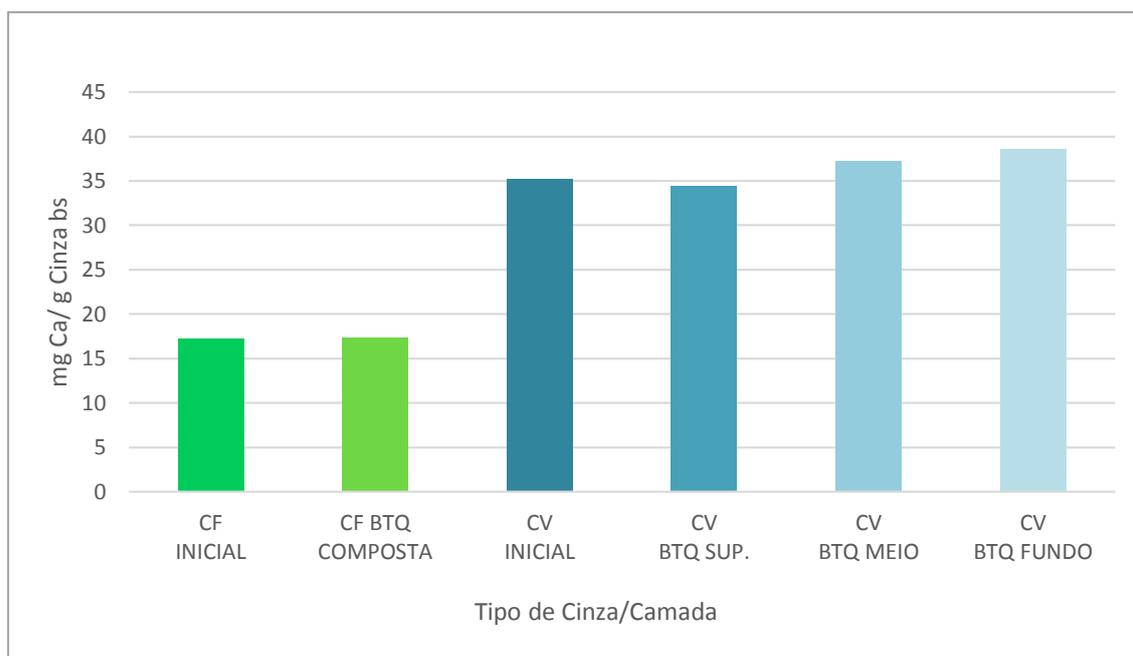


Figura 23 – Concentrações de Cálcio presentes nas CF e CV, com humidade original.

Observando os resultados obtidos para as CF, verifica-se que o valor da concentração de Ca na amostra inicial é igual ao obtido para a amostra respeitante aos 12 meses de ensaio. Assim, considera-se que não há perda de Ca nas CF entre o início e o fim do período experimental.

De forma a testar estatisticamente este resultado, realizou-se um teste T, sendo determinado que não há diferenças significativas entre este resultado, com um nível de confiança de 5%.

Analisando os resultados obtidos para as CV, verifica-se que os valores relativos aos 12 meses tendem a aumentar ao longo do perfil da pilha. Esta tendência pode indicar a existência de transporte de material das camadas superiores para as inferiores.

4.3.5.2.2. Magnésio

Na Figura 24 estão representados os valores das concentrações de Mg determinadas por espectrometria de absorção atômica, após digestão da amostra em água-régia.

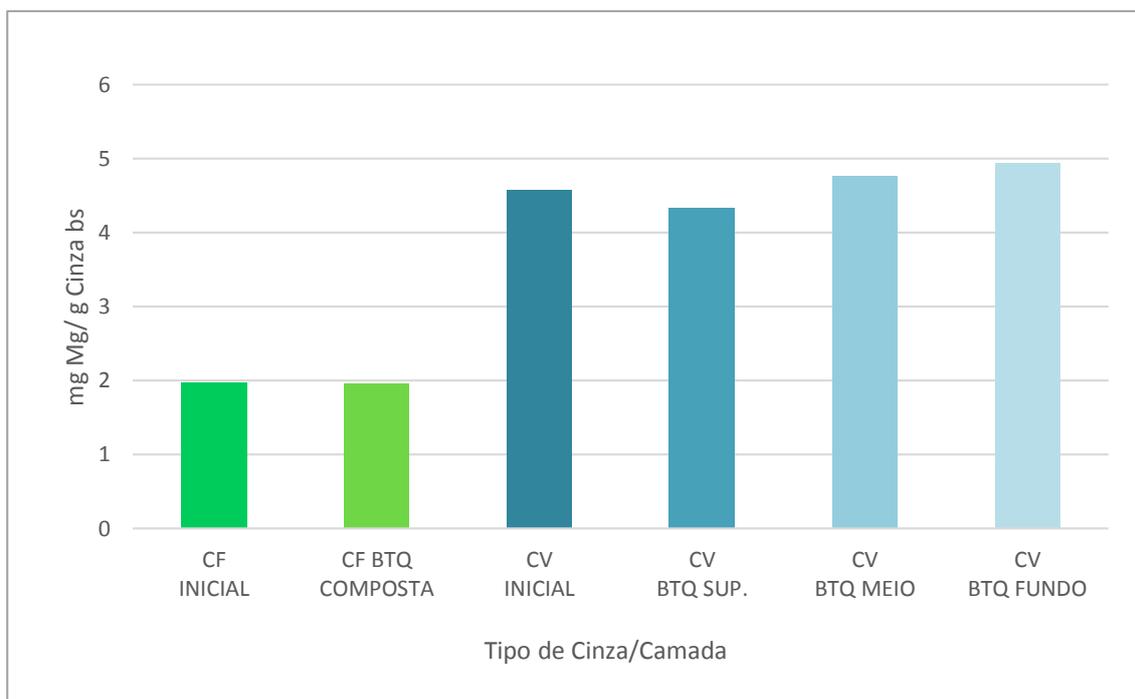


Figura 24 - Concentrações de Magnésio presentes nas CF e CV, com humidade original.

Tal como observado anteriormente para o Ca, nas CF não se verifica discrepâncias entre os valores das concentrações de Mg no início e no fim do período experimental, podendo-se concluir que não houve perda de Mg durante o período experimental. Com a realização de um teste T foi possível verificar estatisticamente que não há diferenças significativas entre estes valores, com um nível de significância de 5%.

Nas CV, o comportamento observado para as concentrações de Mg, é idêntico ao do Ca, verificando-se uma concentração crescente em profundidade. Registam-se valores superiores nas camadas do meio e do fundo e inferior para a camada superficial, comparativamente ao valor da concentração nas cinzas no início do período experimental. Estas diferenças podem ser devidas ao transporte de elementos de camadas superiores para inferiores.

4.3.5.2.3. Sódio

Na Figura 25 estão representados os valores das concentrações de Na determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, após digestão da amostra em água-régia.

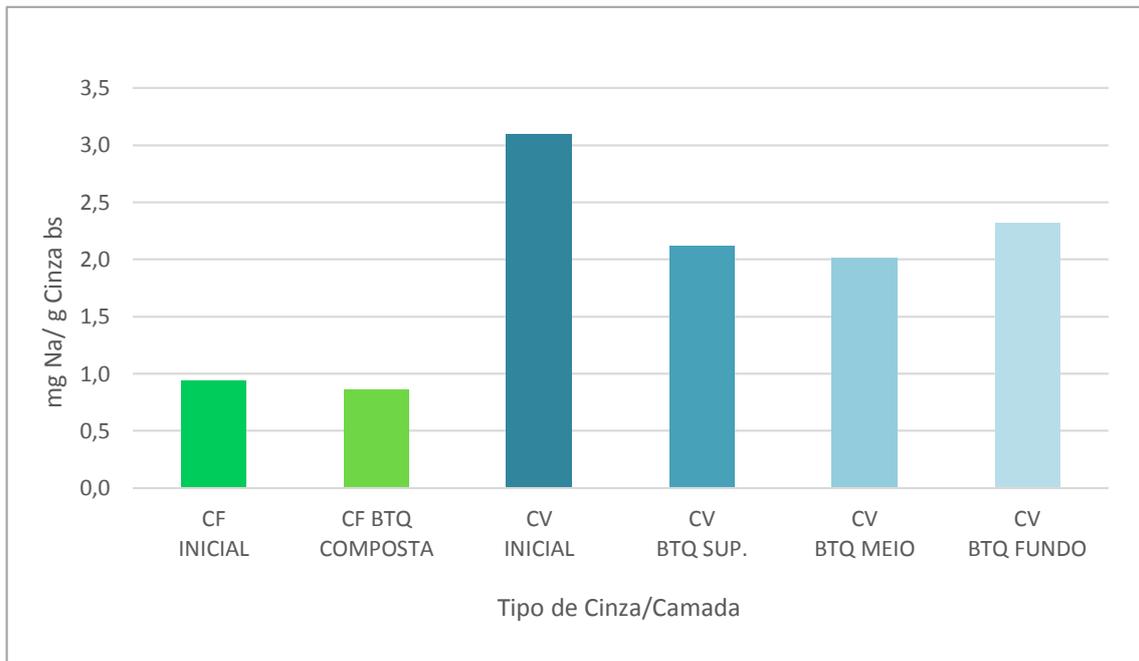


Figura 25 - Concentrações de Sódio presentes nas CF e CV, com humidade original.

Analisando as concentrações de Na obtidas para as CF, verifica-se que houve um decréscimo (cerca de 8%) na concentração ao fim dos 12 meses, comparativamente com o valor inicial, podendo ser um indicador da ocorrência de perda de elementos por transporte para o solo.

As perdas de Na também devem ocorrer nas CV, onde há uma diminuição mais significativa nas concentrações no início do período experimental para os 12 meses, comparativamente com as CF. As perdas na camada superficial em relação ao valor inicial traduzem-se em 32%, enquanto na camada do meio de 35% e na camada do fundo em 25%. Estas perdas podem ser justificadas pelo transporte de Na ao longo do perfil da pilha, até o solo.

No caso do Na verifica-se que a tendência das concentrações não é crescente com a profundidade como acontecia nos casos do Ca e Mg, registando-se os menores valores na camada do meio.

4.3.5.2.4. Potássio

A Figura 26 apresenta os valores das concentrações de K determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, após digestão da amostra em água-régia.

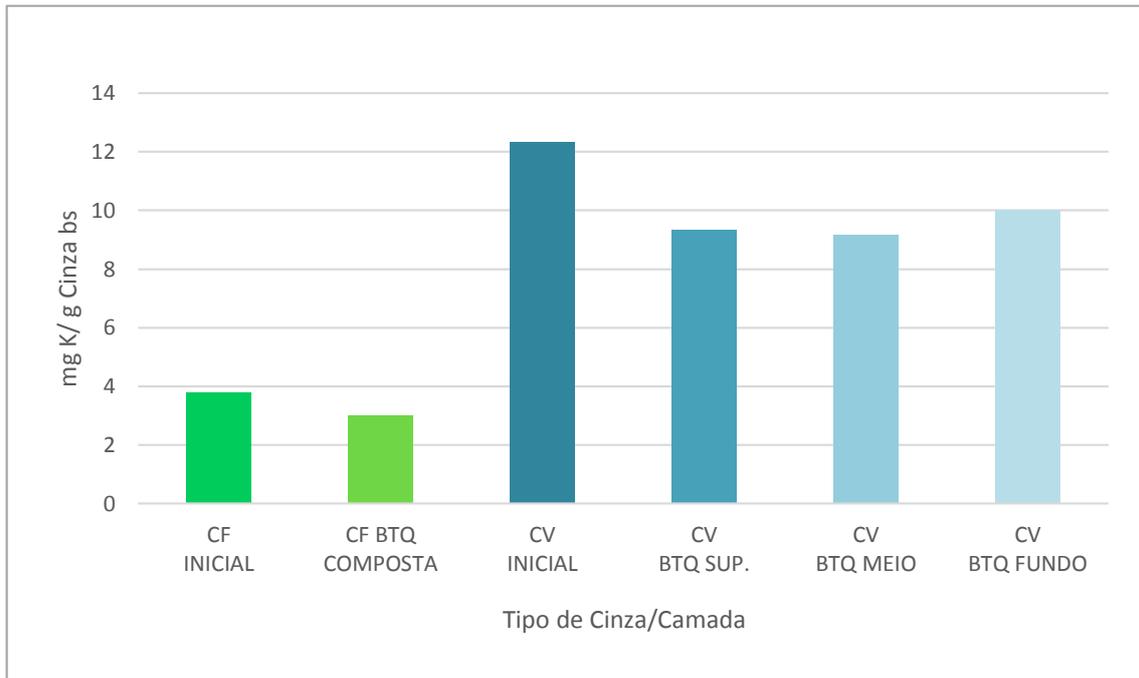


Figura 26 - Concentrações de Potássio presentes nas CF e CV, com humidade original.

Observando a evolução das concentrações de K para ambos os tipos de cinzas, verifica-se uma tendência semelhante à observada para o Na.

Nas CF regista-se uma diminuição de cerca de 20% entre início e os 12 meses. Nas CV, comparando os valores das camadas com o do início do ensaio, constata-se uma redução de 24% na camada superficial, de 26% na camada do meio e de 19% na camada do fundo. Mais uma vez, pensa-se que existiu uma perda de material por transporte das formas de K ao longo do perfil e para o solo.

4.4. Conclusões

As principais conclusões que se podem retirar dos ensaios de carbonatação natural, são:

- Nas pilhas de CV, a camada superficial das CV é a que apresenta maiores concentrações de carbonatos, apesar de ser aquela que sofre mais influência das condições atmosféricas. Na camada de fundo os valores obtidos de carbonatos também são consideráveis devido à influência do solo no fornecimento de humidade, enquanto na camada do meio verificam-se as menores concentrações, devido à dificuldade na difusão de CO_2 . Verifica-se um aumento ligeiro em relação da quantidade de carbonatos inicial nas camadas da superfície e do fundo.
- Nas CF, a concentração de carbonatos toma um comportamento idêntico entre as diferentes pilhas, sendo os valores “finais” bastante superiores ao inicial, traduzindo uma maior dificuldade no arraste de material nestas cinzas do que nas CV e maior acessibilidade do CO_2 e H_2O a camadas mais profundas do perfil.
- Em relação evolução temporal da concentração de carbonatos, a pilha que apresenta melhores resultados das CV é a de 20% de humidade inicial, enquanto nas CF é a pilha BTQ, contrariamente ao concluído por Pereira (2013).
- Em termos do balanço os metais alcalinoterrosos, verificou-se alguma consistência nos resultados para os dois elementos analisados. Quanto mais carbonatada se encontrava a cinza, o Ca deixava de se apresentar em formas mais solúveis para passar a estar presente em formas menos solúveis, verificando-se o contrário para o Mg.
- Para os metais alcalinos, Na e K, o comportamento de ambos também foi semelhante devido a se verificar a diminuição da mobilidade do início do ensaio para o fim e devido a presumíveis perdas destes elementos para o solo.

A humidade inicial das cinzas tem um papel determinante da velocidade com que a carbonatação natural se dá. A longo prazo verifica-se que esta humidade tem influência na estrutura química e física da cinza volante, o que acaba por influenciar o decorrer do ensaio. Uma destas alterações é a promoção do endurecimento das cinzas volantes, e a consequente difusão de CO_2 ao longo do perfil.

As cinzas de fundo apresentam uma carbonatação mais gradual devido a serem pouco higroscópicas, ou seja a humidade inicial teve menos influência em termos químicos e físicos, sendo que a carbonatação acaba por ocorrer por influência da humidade relativa do ar, devido à granulometria que estas apresentam permitir uma difusão do ar ao longo do perfil e consequentemente também do CO_2

CAPÍTULO V

CARBONATAÇÃO ACELERADA

5.1. Introdução

A carbonatação acelerada consiste na ocorrência da reação de carbonatação numa matriz rica em elementos alcalinos e alcalinoterrosos, controlando os fatores de influência da reação, tais como a pressão parcial de CO₂, a humidade relativa e a temperatura.

Assim, tendo em conta os fatores de influência anteriormente descritos no Capítulo II (Secção 2.2.2.), entende-se por carbonatação acelerada, quando um fenómeno de carbonatação ocorre numa atmosfera enriquecida em CO₂, em contrariamente ao fenómeno de carbonatação natural. Pode-se dizer então que a carbonatação acelerada consiste numa versão controlada do processo natural, onde uma mistura sólida é carbonatada sobre ação de uma mistura gasosa enriquecida em CO₂ (Bertos *et al.*, 2004).

O objetivo destes ensaios de carbonatação acelerada foi avaliar a extensão da reação de carbonatação dos dois tipos de cinza de biomassa, quando expostas a uma atmosfera enriquecida em CO₂. Para além da concentração de CO₂, foi também avaliado o efeito da temperatura e da humidade da amostra na reação de carbonatação. O mecanismo de reação de carbonatação dos óxidos presentes na cinza foi anteriormente descrito no Capítulo II, secção 2.1.1.2.

5.2. Metodologia Experimental

Nas seguintes secções será descrita a planificação, a montagem e o procedimento experimental utilizado.

5.2.1. Planificação Experimental

Um dos possíveis interesses no processo de carbonatação mineral é a sua aplicação a nível industrial, com a finalidade de se aproveitar o potencial das cinzas na remoção do CO₂ de efluentes provenientes da queima de biomassa. Neste contexto, utilizaram-se valores de concentração de CO₂ próximas das encontradas neste tipo de efluentes, sendo estas na ordem dos 15 a 7,5 % de CO₂.

Inicialmente procedeu-se à planificação dos ensaios a realizar, apresentando-se na Figura 27 a planificação dos ensaios realizados.

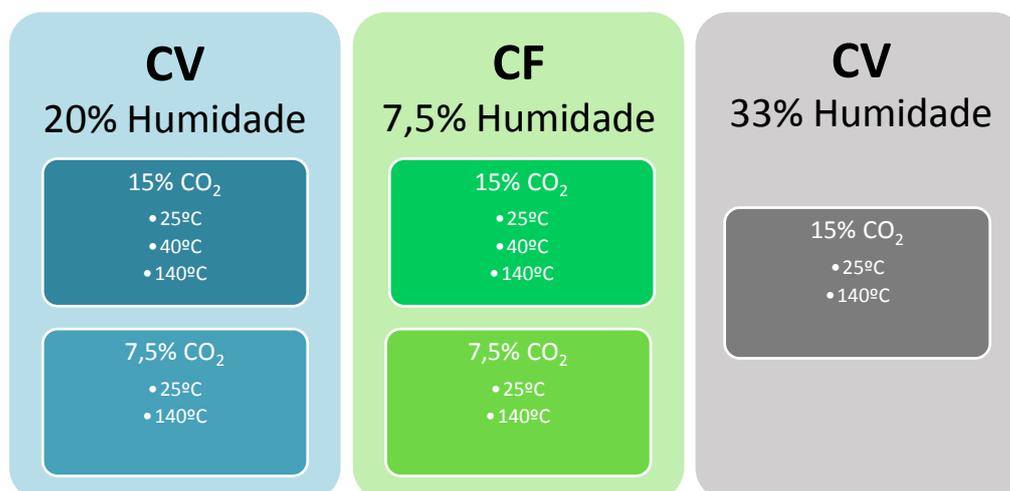


Figura 27 – Planificação dos ensaios realizados de carbonatação acelerada.

A seleção das humidades para cada tipo de cinza, foi baseada no observado por Pereira (2013) nos ensaios realizados em laboratório. Essas experiências revelaram que os valores obtidos para as CV com 40% de humidade foram os maiores, contudo, também foi verificado que o teor de humidade dessa ordem de grandeza foi superior à capacidade de campo das cinzas.

Este facto poderia ser um impedimento à difusão de CO_2 nas cinzas, tendo em conta que o tempo de exposição das cinzas à atmosfera enriquecida em CO_2 iria ser substancialmente inferior, o que não permitiria a evaporação da água em excesso em tempo útil. Assim, adotou-se uma humidade de 20% para as CV. Testou-se também uma humidade ligeiramente superior (33%) de forma a avaliar o efeito da humidade na reação de carbonatação.

Para as CF escolheu-se a humidade de 7,5% uma vez que se verificou favorecer o aumento de carbonatos no ensaio laboratorial realizado por Pereira (2013).

O efeito do parâmetro temperatura foi avaliado nas condições da temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), 40°C e 140°C .

O sistema de contacto do meio reacional consistiu num reator fechado gás/sólido, integrado numa montagem experimental.

5.2.2. Montagem Experimental

A Figura 28 representa a montagem experimental concebida para realizar os ensaios de carbonatação acelerada.

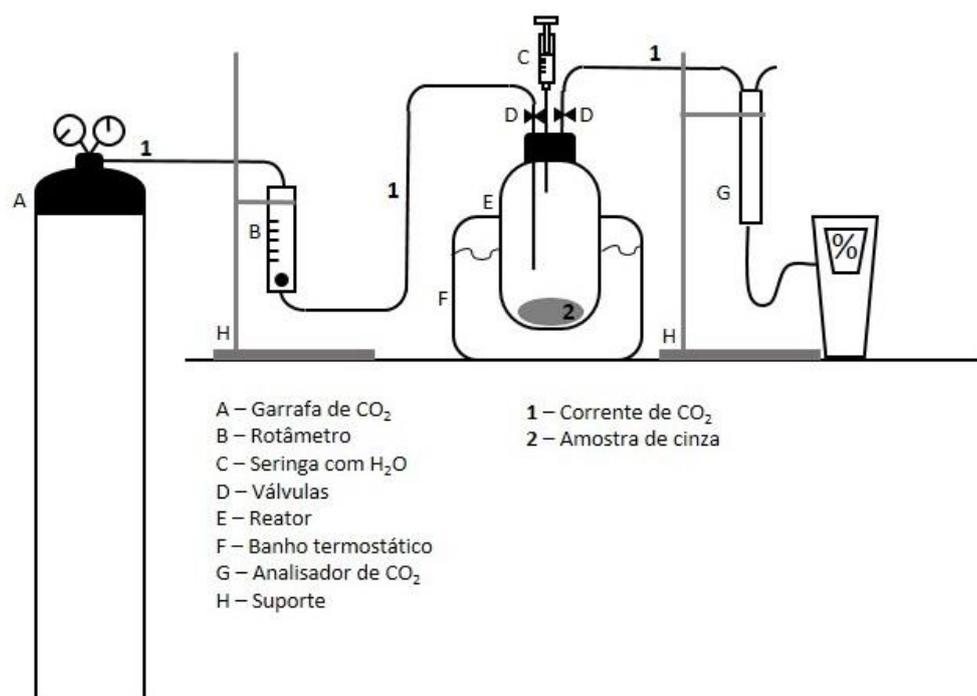


Figura 28 – Montagem experimental para a realização das experiências de carbonatação acelerada das cinzas de biomassa.

Utilizou-se como reator um frasco de vidro de 250 ml (E), que permite obter estanquicidade, apetrechado com uma rolha de três portos:

- Uma entrada para a admissão da atmosfera enriquecida em CO₂ (A) sendo o caudal de entrada controlado com uma válvula de agulha acoplada a um rotâmetro (B);
- Uma segunda entrada com uma seringa para a alimentação de H₂O (C),
- Por fim uma exaustão que, permite a saída da corrente gasosa de CO₂, enquanto se faz a purga do sistema.

Nos portos de entrada e de saída estão presentes válvulas (D) que permitem o fecho da corrente gasosa.

As amostras de cinza seca (2) são colocadas no reator, e realiza-se a purga do sistema com a atmosfera de CO₂, verificando-se a concentração de saída com um analisador de CO₂ de infravermelhos - Vaisala M170 - (G). Quando a concentração pré-estabelecida para o ensaio é atingida, fecha-se as válvulas (D) interrompendo as correntes gasosas, e procede-se à hidratação da amostra com a injeção do volume de H₂O necessário para conferir o teor de humidade desejado para a experiência.

A temperatura constante foi assegurada através de um banho termostático (F) no qual o reator se encontrava imerso, de água ou silicone no caso de se utilizar temperaturas acima do ponto de ebulição da água.

Após o término do tempo do contacto definido, realizou-se o *quenching* da reação, com a injeção de uma quantidade excessiva de água, de forma a interromper a reação por aumento da resistência à transferência de massa do CO₂ até aos locais ativos da amostra. Posteriormente o reator era desacoplado do sistema, e procedia-se à determinação dos carbonatos de acordo com o método descrito no Capítulo III do presente documento.

5.2.3. Procedimento Experimental

O procedimento experimental consiste nas seguintes tarefas:

- A. Determinar quantidade de carbonatos presentes na amostra inicial;
- B. Montar a instalação experimental de acordo com a Figura 28;
- C. Pesar a amostra (exemplo: 3g de amostra para as CV, e 6g para as CF);
- D. Transferir a amostra para o reator (frasco de vidro);
- E. Encher a seringa com água destilada, e selar o frasco;
- F. Abrir a corrente de CO₂ a caudal constante ($\approx 200 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) de forma a realizar a purga do sistema, até que o valor de saída lido no analisador corresponda ao introduzido;
- G. Fechar as válvulas;
- H. Injetar a quantidade de água, necessária para conferir a humidade a testar à amostra;
- I. Após o término do período de contacto estabelecido, realizar o *quenching* da amostra, com a injeção da água restante na seringa;
- J. Determinação da quantidade de carbonatos formada.

5.3. Resultados e Discussão

Na presente secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na realização dos ensaios de carbonatação acelerada para as cinzas volantes e de fundo, considerando a influência da concentração de CO₂, da temperatura e da humidade. São apresentados também os resultados obtidos para a definição do tempo de ensaio definido.

5.3.1. Tempo de Ensaio

Inicialmente, verificou-se a necessidade de estabelecer um tempo de ensaio comum a todas as experiências, que garantisse um grau de extensão da reação perfeitamente quantificável. Assim, realizaram-se ensaios com diferentes períodos experimentais para as mesmas condições de operação, com cinzas volantes onde concentração de CO₂ de 15% (v/v), a 25°C e a humidade de 20% (m/m). Os resultados obtidos ilustram-se na Figura 29.

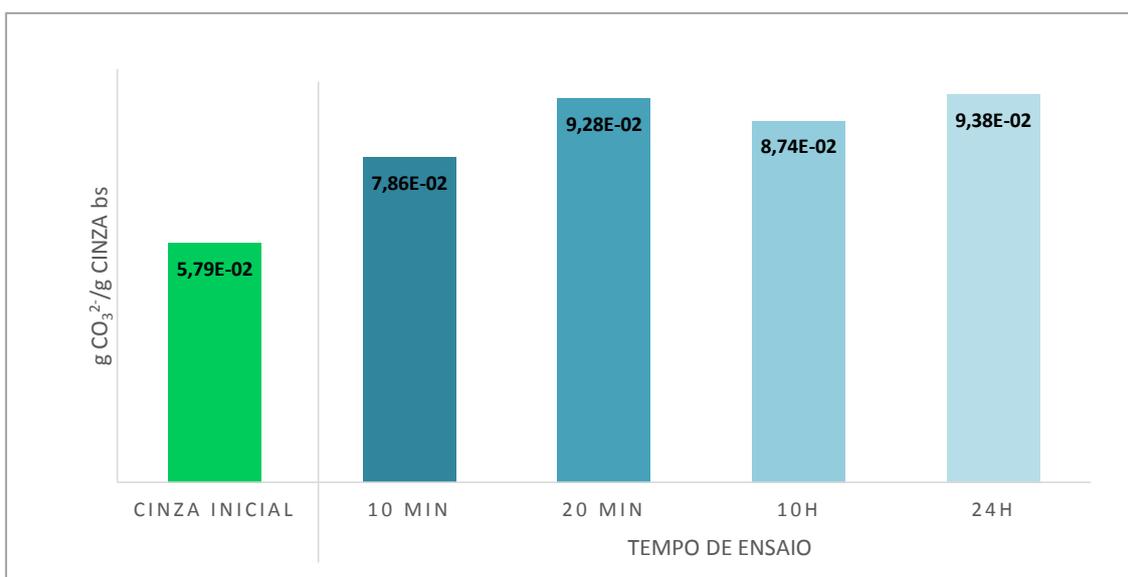


Figura 29 – Influência do tempo de reação na concentração de carbonatos para 15% CO₂ (v/v), humidade de 20% (m/m) e 25°C.

A cinza volante utilizada nestes ensaios possuía uma concentração inicial de carbonatos de $5,79 \times 10^{-2}$ g CO₃²⁻/g cinza bs.

Em termos gerais analisando os resultados obtidos, verifica-se que há uma tendência no aumento da concentração de carbonatos à medida que aumenta o tempo reação. No entanto, verifica-se que não existem diferenças significativas na concentração de carbonatos formados entre os ensaios de 20 min, 10h e 24h. Posto isto, optou-se por realizar ensaios com a duração de 20 min.

5.3.2. Cinzas Volantes

Na presente secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os ensaios de carbonatação acelerada para as cinzas volantes.

5.3.2.1. Influência da Concentração de CO₂ e da Temperatura

Na Tabela 24 apresentam-se os resultados determinados de acordo com os cálculos realizados no Capítulo III, sendo os resultados completos apresentados no Anexo B. e os cálculos efetuados para os ensaios realizados com CV a diferentes temperaturas e concentrações de CO₂, para uma humidade de 20% (m/m).

Tabela 24 – Quantificação da carbonatação à concentração de CO₂ a 15% e 7,5% (v/v), para diferentes temperaturas (25º, 40ºC e 140ºC) e humidade de 20% (m/m) para as cinzas volantes.

Condição	m _{Cinza} [g]	Concentração Média [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Coef.V ¹ [%]	Valor Médio Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Desv. Pad [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Coef.V ¹ [%]	Valor Médio CO ₂ Capturado [mg CO ₂ /g CINZA bs]
CINZA INICIAL	#1	2,517	0,064	1,1			
	#2	2,533	0,054	1,3	0,058	0,0048	8,2
	#3	2,511	0,055	0,0			42
15% CO ₂ 20% Hum ≈25ºC	#1	3,144	0,097	0,0			
	#2	3,159	0,091	0,7	0,093	0,0032	4,0
	#3	3,166	0,090	0,0			68
15% CO ₂ 20% Hum 40ºC	#1	3,017	0,087	0,8			
	#2	3,073	0,087	0,0	0,086	0,0019	2,1
	#3	3,013	0,083	0,0			62
15% CO ₂ 20% Hum 140ºC	#1	3,011	0,081	0,9			
	#2	3,064	0,078	0,0	0,078	0,0020	2,5
	#3	3,159	0,076	0,9			57
7,5% CO ₂ 20% Hum ≈25ºC	#1	3,032	0,064	1,1			
	#2	3,012	0,064	0,0	0,064	0,0008	1,1
	#3	3,026	0,065	1,1			44
7,5% CO ₂ 20% Hum 140ºC	#1	3,041	0,077	0,9			
	#2	3,012	0,078	0,0	0,077	0,0009	1,2
	#3	3,034	0,076	0,0			56

¹ Coeficiente de Variação

É necessário ter em consideração que os resultados apresentados resultaram de ensaios em triplicado para cada condição experimental, sendo que para cada réplica foram realizadas 3 tomas. Assim, os valores apresentados para a concentração média de carbonatos consistem numa média ponderal dos valores obtidos para as tomas.

Com a análise dos dados obtidos, verifica-se que existem condições de repetibilidade, uma vez que os resultados das três réplicas de cada ensaio apresentam coeficientes de variação baixos, sendo na ordem dos 2 a 4%.

Analisando a Tabela 24 verifica-se que o valor de CO₂ capturado mais elevado ocorre às condições de concentração de CO₂ de 15% (v/v) e à temperatura ambiente (≈25°C), apresentando um valor de 68 mg de CO₂/g cinza bs.

Apresenta-se na Figura 30 os resultados obtidos para o valor médio da concentração de carbonatos determinada nas diferentes condições experimentais, o desvio padrão associado, comparativamente ao valor de carbonatos inicial.

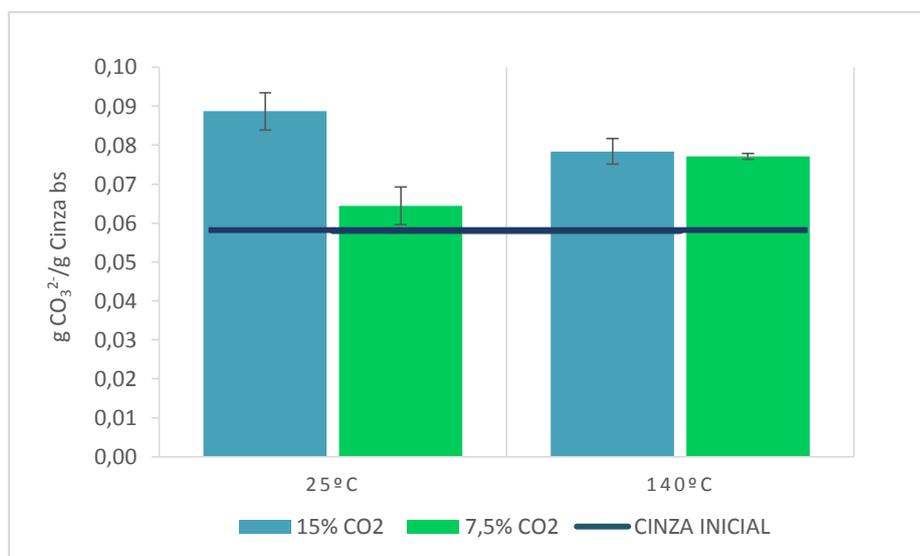


Figura 30 - Influência da concentração de CO₂ e da temperatura na carbonatação de cinzas volantes com humidade de 20% (m/m), para ensaios de duração de 20 min.

Avaliando a influência da temperatura, observa-se que para a concentração de 15% de CO₂, obteve-se resultados superiores para a temperatura ambiente (25°C) do que para a temperatura de 140°C. Para a concentração de 7,5% de CO₂, verifica-se o contrário, onde se obteve resultados de concentração de carbonatos superiores à temperatura de 140°C do que na temperatura de 25°C. No entanto, verifica-se que a concentração de carbonatos é superior para ambas as temperaturas quando se utiliza uma maior concentração de CO₂.

A Tabela 25 traduz o acréscimo da carbonatação em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial, de forma a complementar os dados anteriores.

Tabela 25 – Acréscimo da carbonatação em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial, para uma humidade de 20% (m/m).

15% CO ₂ 20% Hum ≈25°C	15% CO ₂ 20% Hum 140°C	7,5% CO ₂ 20% Hum ≈25°C	7,5% CO ₂ 20% Hum 140°C
37,6%	26,1%	4,0%	24,9%

Atendendo aos resultados apresentados na Tabela 25, verifica-se que na concentração de CO₂ de 7,5% (v/v) o parâmetro temperatura revelou diferenças, no entanto não se pode afirmar o mesmo, com clareza relativamente aos resultados de 15% (v/v). Simultaneamente, verifica-se que o acréscimo da carbonatação nunca é superior a 50%, significando que se tem em mão pequenas variações. Optou-se por efetuar a análise estatística dos dados obtidos, realizando-se inicialmente uma ANOVA de 1 via, de forma a testar o efeito da temperatura na quantidade de carbonatos formados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 26:

Tabela 26 – Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da temperatura na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para as condições de 20% (m/m) de humidade e 15% CO₂ (v/v).

Grupo	Contagem	Média	Variância	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
		mg CO ₃ ²⁻ /g cinza bs				
25°C	9	0,0927	1,05×10 ⁻⁵			
40°C	9	0,0855	3,49×10 ⁻⁶	78,2	3,10×10⁻¹¹	3,40
140°C	9	0,0783	3,90×10 ⁻⁶			

Com a análise dos resultados, verifica-se que comparando as médias das três amostras estas apresentam diferenças estatísticas significativas entre elas num nível de significância de 5%. O valor do parâmetro estatístico F_{CALCULADO} superior ao F_{CRÍTICO}, e o valor do P-value muito inferior ao valor do intervalo de confiança (α=0,05), leva à rejeição da hipótese nula (igualdade de médias ou variâncias). Com estes resultados pode concluir-se que a temperatura tem efetivamente efeito na concentração de carbonatos determinada.

Devido a este teste demonstrar que a temperatura tem efeito na concentração de carbonatos, realizaram-se testes t de forma a identificar a existência ou não de igualdade entre amostras, apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados dos testes t realizados para a comparação das amostras obtidas para as três temperaturas testadas, para os 15% de CO₂ (v/v) e 20% (m/m) de humidade.

Teste t	t _{CALCULADO}	One-tailed		Two-tailed	
		P-value	t _{CRÍTICO}	P-value	t _{CRÍTICO}
25°C vs 40°C	5,81	2,99×10⁻⁵	1,77	5,98×10⁻⁵	2,16
25°C vs 140°C	11,4	1,97×10⁻⁸	1,77	3,93×10⁻⁸	2,16
40°C vs 140°C	7,87	3,43×10⁻⁷	1,75	6,87×10⁻⁷	2,12

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que para os três testes t realizados, todas as amostras apresentam diferenças significativas a um nível de significância de 5%. Isto é devido à rejeição da hipótese nula, pois os valores dos três testes de t_{CALCULADO} são superiores aos valores de t_{CRÍTICO}. Isto é verificado também devido ao valor do P-value dos três testes, apresentar valores muito inferiores ao valor do intervalo de confiança (α=0,05), significando que não existem semelhanças entre as três amostras.

De seguida realizou-se um teste t de forma a comparar as experiências realizadas para a concentração de 7,5% (v/v) de CO₂, apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultado do Teste t realizado para a comparação das amostras obtidas para as duas temperaturas testadas, para as condições 7,5% de CO₂ (v/v) e 20% (m/m) de humidade.

Teste t	t _{CALCULADO}	One-tailed		Two-tailed	
		P-value	t _{CRÍTICO}	P-value	t _{CRÍTICO}
25°C vs 140°C	31,3	2,23×10⁻¹⁵	1,75	4,47×10⁻¹⁵	2,13

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as amostras apresentam diferenças significativas, devido ao valor de t_{CALCULADO} ser superior ao t_{CRÍTICO}, levando à rejeição da hipótese nula. O mesmo é reforçado quando se observa os valores obtidos para os P-values, sendo que estes são inferiores ao valor do intervalo de confiança (5%).

Posteriormente procedeu-se à realização de uma ANOVA de 2 vias, de forma a comparar a influência da concentração de CO₂ e da temperatura na concentração de carbonatos formados, onde os resultados obtidos são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da temperatura (25°C e 140°C) e da concentração (15% CO₂ (v/v) e 7,5% CO₂ (v/v)) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para as condições de 20% (m/m) de humidade.

Fonte da variação	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
Concentração	384	2,13×10⁻¹⁹	4,15
Temperatura	0,0696	0,794	4,15
Concentração vs Temperatura	384	2,13×10⁻¹⁹	4,15

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a concentração do CO₂ apresenta em termos estatísticos diferenças significativas, devido a se rejeitar a hipótese nula, podendo-se concluir que a concentração do CO₂ tem uma influência considerável na formação de carbonatos. O mesmo não acontece para a temperatura, onde se verifica que o valor de F_{CALCULADO} é inferior ao valor de F_{CRÍTICO}, não havendo a rejeição da hipótese nula, podendo-se considerar estatisticamente que a temperatura não tem um efeito significativo na concentração de carbonatos formados. Neste caso pode considerar-se que o fator de influência com mais domínio na formação de carbonatos é a concentração de CO₂.

Na interação da concentração com a temperatura, verifica-se que se dá a rejeição da hipótese nula, ou seja, não há interação entre estes dois fatores. É possível concluir que a formação de carbonatos responde similarmente às mudanças de concentração de CO₂, o que não acontece quando existem mudanças na temperatura.

5.3.2.2. Influência da Humidade e da Temperatura

Na Tabela 30 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados com CV às diferentes temperaturas (25°C e 140°C) e humidades - 20% e 33% (m/m) – para uma concentração de 15% CO₂ (v/v).

Tabela 30 - Quantificação da carbonatação para ensaios à concentração de 15% de CO₂, para as diferentes temperaturas e humidades para as cinzas volantes.

Condição	m _{Cinza} [g]	Concentração Média [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Coef. V ¹ . [%]	Valor Médio Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Desv. Pad [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Coef. V ¹ . [%]	Valor Médio CO ₂ Capturado [mg CO ₂ /g CINZA bs]
CINZA INICIAL	#1	2,518	0,064	1,1			
	#2	2,533	0,054	1,3	0,058	0,0048	42
	#3	2,511	0,055	0,0			
15% CO ₂ 20% Hum ≈25°C	#1	3,144	0,097	0,0			
	#2	3,159	0,091	0,7	0,093	0,0032	68
	#3	3,166	0,090	0,0			
15% CO ₂ 20% Hum 140°C	#1	3,011	0,081	0,9			
	#2	3,064	0,078	0,0	0,078	0,0020	57
	#3	3,159	0,076	0,9			
15% CO ₂ 33% Hum 25°C	#1	3,054	0,131	0,6			
	#2	3,002	0,137	0,6	0,134	0,0028	98
	#3	3,047	0,132	0,6			
15% CO ₂ 33% Hum 140°C	#1	3,038	0,122	0,0			
	#2	3,065	0,118	0,7	0,121	0,0018	88
	#3	3,014	0,122	0,7			

¹ Coeficiente de Variação

Tal como referido na secção anterior, os resultados apresentados foram realizados em triplicado para cada condição experimental, sendo que para cada réplica foram realizadas 3 tomas, sendo o valor apresentado uma média ponderal da concentração de carbonatos. A repetibilidade também se verifica, tendo em conta os valores do coeficiente de variação obtidos.

Observando os resultados obtidos verifica-se que se obteve melhores resultados para os ensaios onde foi utilizada a humidade de 33%, para ambas as temperaturas, relativamente aos realizados para a humidade de 20%. Destaca-se o resultado obtido para os 33% de humidade e 25°C, apresentando um valor de captura de CO₂ de 98 mg de CO₂/g Cinza bs.

Para uma melhor percepção dos resultados, na Figura 31 apresentam-se os resultados anteriores tendo em conta a média da concentração dos carbonatos determinados e os respetivos desvios padrões, comparativamente ao valor da concentração de carbonatos na cinza inicial.



Figura 31 - Influência da humidade e da temperatura na carbonatação de cinzas volantes com uma concentração de 15% de CO₂ (v/v) para ensaios de duração de 20 min.

Comparando os valores obtidos verifica-se que a humidade de 33% (m/m) dá origem a concentrações de carbonatos maiores nas CV, em ambas as temperaturas quando comparados com os valores de concentração de carbonatos obtidos para a humidade de 20% (m/m). Isto pode ser justificável, devido a uma maior quantidade de água permitir a hidratação de uma maior quantidade de óxidos, e uma consequente maior formação de carbonatos, bem como a existência de um filme liquido mais abundante, sem inibir as trocas gasosas.

Verifica-se também que para ambas as condições de humidades, as concentrações de carbonatos obtidas nas CV foram superiores para a temperatura de 25°C, do que para a temperatura de 140°C. Isto pode dever-se ao facto de à temperatura de 140°C, como é uma temperatura superior ao ponto de ebulição da água, promove a sua evaporação, não permitindo a existência de um filme liquido tão abundante como nos ensaios a 25°C, limitando a reação na dissolução do CO₂ e a formação do ácido carbónico. A dissolução do CO₂ também é afetada com o aumento de temperatura, reforçando os resultados obtidos.

Comparativamente ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial, verifica-se que se obteve um maior acréscimo na carbonatação à temperatura de 25°C do que aos 140°C para os 20% e os 33% de humidade, no entanto o acréscimo dos ensaios com 33% de humidade são superiores às obtidas para os 20% de humidade de acordo com os resultados apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Acréscimo de carbonatos, com uma concentração de 15% CO₂ (v/v) em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial.

15% CO ₂ 20% Hum ≈25°C	15% CO ₂ 20% Hum 140°C	15% CO ₂ 33% Hum 25°C	15% CO ₂ 33% Hum 140°C
37,6%	26,2%	56,7%	52,0%

É de destacar os valores obtidos pra a humidade de 33%, sendo que estes tomam valores de acréscimo de conversão superiores a 50%

Para sustentar as observações anteriores, recorreu-se à análise estatística dos resultados, aplicando-se um teste t de forma a comparar os dois ensaios realizados para 33% (m/m) de humidade e para as duas temperaturas testadas (25°C e 140°C), apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultado do teste t realizado para a comparação das amostras obtidas para as duas temperaturas testadas, para os 15% de CO₂ (v/v) e 33% (m/m) de humidade.

TESTE t	t _{ESTATÍSTICO}	One-tailed		Two-tailed	
		P-value	t _{CRÍTICO}	P-value	t _{CRÍTICO}
25°C vs 140°C	11,6	1,63×10⁻⁸	1,77	3,27×10⁻⁸	2,16

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as amostras apresentam diferenças significativas, devido ao valor de t_{CALCULADO} ser superior ao t_{CRÍTICO}. O mesmo é concluído quando se observa os valores obtidos para os valores do P-value, tendo em conta que estes são inferiores ao valor do intervalo de confiança (5%).

Posteriormente realizou-se de uma ANOVA de 2 vias, de forma a comparar a influência da humidade e da temperatura na concentração de carbonatos quando se utiliza uma concentração de 15% (v/v) de CO₂, sendo que os resultados obtidos se encontram na Tabela 33.

Tabela 33 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da temperatura (25°C e 140°C) e da humidade (20% (m/m) e 33% (m/m)) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para uma concentração de 15% CO₂ (v/v).

Fonte da variação	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
Humidade	2425	9,61×10⁻³²	4,15
Temperatura	262	5,75×10⁻¹⁷	4,15
Humidade vs Temperatura	0,717	0,403	4,15

Com a análise dos resultados obtidos, verifica-se que para a humidade e para a temperatura o teste estatístico apresenta diferenças significativas, devido a valor de F_{CALCULADO} ser superior ao valor de F_{CRÍTICO}, e ao valor dos P-value ser inferior ao valor do intervalo de confiança (α=0,05). Isto significa que ambos os fatores apresentam uma influência significativa na formação de carbonatos nestas condições.

Analisando o valor da interação da humidade com a temperatura, verifica-se que não se dá a rejeição da hipótese nula, devido ao valor de F_{CALCULADO} ser inferior ao valor de F_{CRÍTICO}, e de o valor do P-value ser inferior ao valor do intervalo de confiança (α=0,05). Isto significa que existe interação entre os dois fatores, sendo que a formação de carbonatos depende tanto da humidade como da temperatura.

5.3.3. Cinzas de Fundo

5.3.3.1. Influência da Concentração de CO₂ e Temperatura

Na Tabela 34 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados com CF às diferentes temperaturas (25°C, 40°C e 140°C) e concentrações (15% e 7,5% de CO₂ (v/v)) e uma de humidade 7,5% (m/m).

Não se testou outros valores de humidade devido às características de baixa higroscopicidade das CV.

Tabela 34 - Quantificação da carbonatação à concentração de 15% e 7,5% de CO₂ (v/v), para diferentes temperaturas (25°, 40°C e 140°C) e humidade de 7,5% (m/m) para as cinzas de fundo.

Condição	m _{Cinza} [g]	Concentração Média [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Coef. V ¹ [%]	Valor Médio Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Desv. Pad [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA bs]	Coef. V ¹ [%]	Valor Médio CO ₂ Capturado [mg CO ₂ /g CINZA bs]
CINZA INICIAL	#1	4,461	0,0028	7,3			
	#2	4,499	0,0032	6,3	0,0028	0,0004	13,7
	#3	4,531	0,0023	0,0			2,1
15% CO ₂ 7,5% Hum ≈25°C	#1	6,015	0,0059	5,5			
	#2	6,011	0,0064	0,0	0,0065	0,0006	9,7
	#3	6,012	0,0073	0,0			4,8
15% CO ₂ 7,5% Hum 40°C	#1	6,190	0,0061	0,0			
	#2	6,144	0,0053	0,0	0,0053	0,0004	6,5
	#3	6,319	0,0055	0,0			4,1
15% CO ₂ 7,5% Hum 140°C	#1	6,119	0,0036	8,9			
	#2	6,247	0,0030	0,0	0,0033	0,0003	10
	#3	6,232	0,0032	9,7			2,4
7,5% CO ₂ 7,5% Hum ≈25°C	#1	6,099	0,0069	0,0			
	#2	6,204	0,0057	0,0	0,0060	0,0007	12
	#3	6,059	0,0054	6,0			4,4
7,5% CO ₂ 7,5% Hum 140°C	#1	6,155	0,0027	11,8			
	#2	6,016	0,0023	14,4	0,0029	0,0003	9,7
	#3	6,162	0,0023	14,0			2,2

¹ Coeficiente de Variação

Analisando os resultados obtidos para as CF, verifica-se que comparando com as CV estas têm uma capacidade de captura de CO₂ bastante inferior, sendo que o valor máximo de captura obtido encontra-se dentro de valores de 4,8 mg CO₂/g CINZA bs para as condições de 15%CO₂ (v/v), 7,5% (m/m) de humidade e ≈25°C de temperatura.

Como o observado para as CV, verificou-se que para a temperatura de 40°C não existia uma diferença significativa quando comparativamente com os resultados obtidos para a temperatura de 25°C, decidindo-se que não seria necessário testar o efeito desta temperatura para uma concentração inferior de CO₂.

Tal como observado anteriormente para as CV, nas CF verifica-se que também se obtém uma maior concentração de carbonatos quando se utiliza uma maior concentração de CO₂ para ambas as temperaturas. No entanto verifica-se que a 25°C há uma maior formação de carbonatos para ambas as concentrações de CO₂, do que para 140°C, como se ilustra na Figura 32. Este facto pode se justificado pela evaporação da água que confere humidade à amostra, devido à temperatura ser superior ao seu ponto de ebulição, não permitindo a dissolução do CO₂ no filme de água e a conseqüente formação de carbonatos.

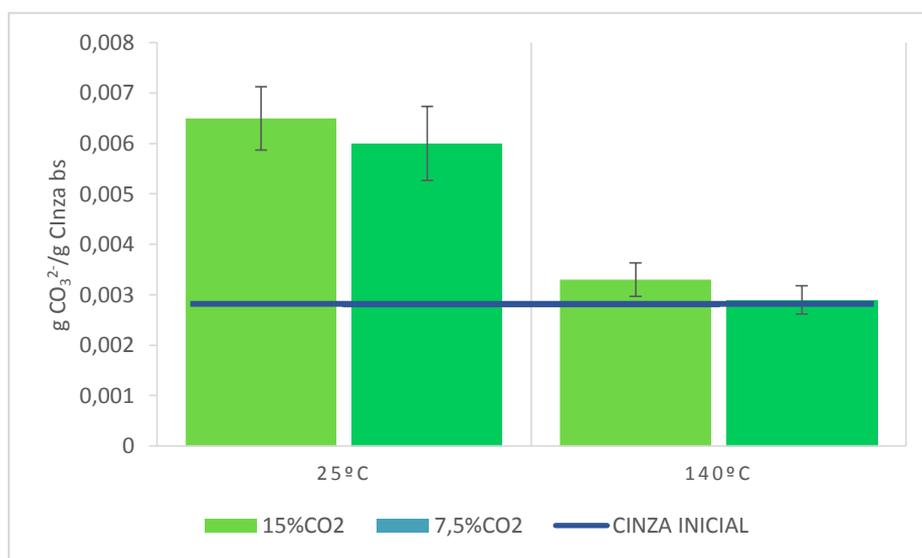


Figura 32 - Influência da concentração de CO₂ e da temperatura na carbonatação de cinzas volantes com uma humidade de 7,5% (m/m) para ensaios de duração de 20 min.

Com os resultados obtidos, calculou-se o acréscimo na carbonatação relativamente ao valor de carbonatos inicial, apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 35.

Tabela 35 - Acréscimo de carbonatos, às condições de 7,5% de humidade (m/m) em relação ao valor de carbonatos presentes na cinza inicial.

15% CO ₂ 7,5% W _{WH} ≈25°C	15% CO ₂ 7,5% W _{WH} 140°C	7,5% CO ₂ 7,5% W _{WH} ≈25°C	7,5% CO ₂ 7,5% W _{WH} 140°C
56,92%	15,15%	53,33%	3,45%

Comparando os valores do acréscimo de carbonatos, verifica-se que se obteve maiores taxas de conversão nos ensaios realizados à temperatura ambiente (≈25°C), para ambas as concentrações de CO₂, sendo que os valores diminuem significativamente com o aumento da temperatura. Verifica-se também que os valores para 25°C apresentam um acréscimo na carbonatação superior a 50%, para ambas as condições de CO₂.

Em termos de análise estatística realizou-se uma ANOVA de 1 via, de forma a testar o efeito da temperatura na quantidade de carbonatos formados, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 - Resultados da ANOVA para a avaliação estatística do efeito da temperatura na quantidade de carbonatos formados nas cinzas de fundo para as condições de 7,5% (m/m) de humidade e 15% CO₂ (v/v).

Grupo	Contagem	Média	Variância	F _{CALCULADO}	P-value	F _{CRÍTICO}
Mg CO ₃ ²⁻ /g cinza bs						
25°C	9	0,0065	3,96×10 ⁻⁷			
40°C	9	0,0056	1,33×10 ⁻⁷	119	3,39×10⁻¹³	3,40
140°C	9	0,0032	1,09×10 ⁻⁷			

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que estes traduzem que as três amostras apresentam diferenças estatísticas significativas a um nível de significância de 5%, devido ao valor de F_{CALCULADO} ser superior ao F_{CRÍTICO}. Isto também é verificado devido ao valor do P-value ser inferior ao valor do intervalo de confiança ($\alpha=0,05$), podendo-se concluir que existe uma influência da temperatura na concentração de carbonatos.

De forma a identificar as diferenças entre os diferentes grupos, realizaram-se teste t entre as amostras, apresentando-se os resultados na Tabela 37.

Tabela 37 - Resultados dos testes t realizados para a comparação das amostras obtidas para as três temperaturas testadas, para os 15% de CO₂ (v/v) e 7,5% (m/m) de humidade.

Teste t	t _{ESTATÍSTICO}	One-tailed		Two-tailed	
		P-value	t _{CRÍTICO}	P-value	t _{CRÍTICO}
25°C vs 40°C	3,65	1,50×10⁻⁵³	1,77	2,90×10⁻³	2,16
25°C vs 140°C	13,7	5,40×10⁻⁹	1,78	1,08×10⁻⁸	2,18
40°C vs 140°C	14,4	6,88×10⁻¹¹	1,75	1,38×10⁻¹⁰	2,12

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que para os três testes realizados, apresentam diferenças significativas, devido à rejeição da hipótese nula, de acordo com os valores de t_{CALCULADO} e dos P-value, concluindo-se que não existem semelhanças entre nenhum dos ensaios realizados para as diferentes temperaturas.

Posteriormente realizou-se um teste t de forma a comparar as mostras realizadas para a concentração de 7,5% (v/v) de CO₂, apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 38.

Tabela 38 - Resultado do teste t realizado para a comparação das amostras obtidas para as duas temperaturas testadas, para os 7,5% de CO₂ (v/v) e 7,5% (m/m) de humidade.

Teste t	t _{ESTATÍSTICO}	One-tailed		Two-tailed	
		P-value	t _{CRÍTICO}	P-value	t _{CRÍTICO}
25°C vs 140°C	13,3	2,01×10⁻⁸	1,80	4,02×10⁻⁸	2,20

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as amostras apresentam diferenças significativas, devido ao valor de t_{CALCULADO} ser superior ao t_{CRÍTICO} significando que se rejeita a hipótese nula. O mesmo é reforçado quando se observa os valores obtidos para o P-value, sendo que estes são inferiores ao valor do intervalo de confiança (5%).

Posteriormente realizou-se de uma ANOVA de 2 vias, de forma a comparar a influência da concentração e da temperatura na concentração de carbonatos quando se utiliza uma humidade de 33% (m/m), sendo que os resultados obtidos se encontram na Tabela 39.

Tabela 39 - Resultados da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito da temperatura (25°C e 140°C) e da concentração (15% CO₂ (v/v) e 7,5% CO₂ (v/v)) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas de fundo para as condições de 7,5% (m/m) de humidade.

Fonte da variação	F_{CALCULADO}	P-value	F_{CRÍTICO}
Concentração	13,9	0,70×10⁻³	4,15
Temperatura	363	5,10×10⁻¹⁹	4,15
Concentração vs Temperatura	0,872	0,357	4,15

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que o teste apresenta diferenças estatísticas significativas para a concentração e para a temperatura, devido a se rejeitar a hipótese nula em ambos os testes, de acordo com os valores calculados de F_{CALCULADO} e dos P-value, concluindo-se que ambos os fatores apresentam uma influência significativa na formação de carbonatos.

Com a análise do valor da interação da concentração de CO₂ com a temperatura, verifica-se que não se rejeita a hipótese nula, de acordo com os valores obtidos de F_{CALCULADO} e do P-value, significando que existe interação entre os dois fatores, e que a formação de carbonatos depende de ambos.

5.4. Conclusões

As considerações finais, que se podem retirar da análise imediata dos resultados dos ensaios de carbonatação acelerada, constam:

- Para os valores utilizados de humidades e de concentração de CO₂, a temperatura de 25°C apresenta resultados de formação de carbonatos superiores às temperaturas de 40°C e de 140°C, para ambos os tipos de cinzas. Isto pode ser justificável devido à captura de CO₂ aumentar com o aumento de temperatura até aos 60°C, sendo que a temperaturas superiores a solubilidade do CO₂ diminui (Bobicki *et al.*, 2011).
- A formação de carbonatos aumenta com o aumento da concentração de CO₂, para ambos os tipos de cinzas, sendo os valores de 15% (v/v) de CO₂ os que apresentam maior formação de carbonatos. Este facto verifica-se devido a quanto maior a quantidade de CO₂ na fase gasosa, maior será a concentração de CO₂ nos locais ativos das partículas de cinzas.
- Verificou-se que os resultados do acréscimo de carbonatos eram superiores para a humidade de 33% comparativamente aos valores obtidos para a humidade de 20%, no caso das cinzas volantes. Isto é devido a uma maior quantidade de água permitir a hidratação de uma maior quantidade de óxidos, e uma consequente maior formação de carbonatos, bem como a existência de um filme líquido mais abundante que permite uma maior dissolução do CO₂ a bicarbonato.

Em termos de análise estatística, verificou-se o seguinte para as CV:

- Quando se analisou a influência da concentração de CO₂ e da temperatura na formação de carbonatos, determinou-se que a concentração apresentava influência na formação dos carbonatos, enquanto o mesmo não se verificava para o fator temperatura. Adicionalmente, verifica-se que a interação entre estes dois fatores não é significativa.
- Para a influência da humidade e da temperatura, verificou-se que ambos os fatores apresentam uma influência significativa na formação de carbonatos, bem como existe interação entre ambos os fatores, concluindo-se que a formação de carbonatos depende da humidade da amostra e da temperatura do ensaio.

Para as cinzas de fundo, analisando a influência da concentração de CO₂ e a temperatura, verificou-se:

- Ambos os fatores apresentam uma influência significativa na formação de carbonatos, verificando-se que também existe uma interação entre estes dois fatores, significando que a formação de carbonatos depende de ambos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

6.1. Conclusões

Em termos da revisão bibliográfica realizada, verificou-se que a carbonatação mineral é uma reação complexa e dependente de fatores como a pressão parcial de CO_2 , humidade relativa e a temperatura. Em termos de efeitos sobre o material, verifica-se que esta afeta as propriedades físicas e químicas, tais como a porosidade, volume, pH e a mobilização dos elementos presentes.

A carbonatação mineral é a única forma conhecida de armazenamento permanente de CO_2 , sendo considerada uma técnica de CAC importante, devido à simplicidade intrínseca ao processo. Podem ser utilizados vários tipos de matérias-primas minerais ricas em elementos alcalinos, no entanto a possibilidade de utilização de resíduos industriais alcalinos ricos em cálcio e magnésio, proporcionam uma alternativa ambientalmente favorável. Para além da captura de CO_2 , esta técnica permite a estabilização do material, devido à sua influência na mobilização de elementos (i.e. metais pesados), e a sua posterior aplicação no solo. Existem também estudos para a sua utilização como técnica de *upgrading* de biogás.

Deste panorama surge a utilização de cinzas de biomassa como matéria-prima para tecnologias de armazenamento de CO_2 , no entanto a investigação deste tipo de material para este fim está pouco explorada. Uma vez que este trabalho tem como objetivo principal avaliar a potencialidade de captura de CO_2 , por reações de carbonatação dos óxidos presentes nas cinzas de biomassa, vem complementar o conhecimento nesta área.

Para o cumprimento do objetivo proposto, a seleção e validação do método de quantificação de carbonatos utilizado constituiu uma etapa fulcral na realização deste trabalho.

O método adotado baseia-se num ataque ácido à amostra sólida, de modo a que os carbonatos (na fase sólida) sejam libertados para a fase gasosa, sob a forma de dióxido de carbono. Este gás é absorvido numa solução básica, cuja variação de concentração de soluto (a base) permite a determinação da massa de CO_2 . A sua validação foi realizada de duas formas, onde, os resultados obtidos validam o método selecionado.

Em termos da avaliação da evolução temporal da carbonatação natural ao longo do período experimental de um ano, verificou-se que em termos gerais ambos os tipos de cinzas (volantes e de fundo) sofreram um aumento da concentração de carbonatos ao longo do período experimental.

Apurou-se que as CV sofrem uma grande influência da hidratação inicial realizada, em termos das características químicas e físicas. Isto afeta os níveis de carbonatação em perfil, devido à natureza granulométrica e higroscópica deste tipo de cinzas, dificultar a difusão do CO_2 ao longo do perfil, disponibilizando os elementos à lixiviação e transporte. Verificaram-se também diferenças notórias na concentração de carbonatos ao longo do perfil da pilha, onde a camada de topo apresentou valores superiores, em relação à seguinte e à do meio, devido à influência das condições atmosféricas no fornecimento de CO_2 e H_2O . A camada de fundo também apresenta valores superiores em relação às restantes, evidenciando a influência do solo no fornecimento de CO_2 e H_2O .

O mesmo não foi verificado para as CF, onde a concentração de carbonatos nas camadas em perfil se demonstram bastante semelhantes, apresentando uma carbonatação mais uniforme. Isto é devido a serem pouco higroscópicas, ou seja a humidade inicial teve menos influência em termos químicos e físicos, sendo que a carbonatação acaba por ocorrer por

influência da humidade relativa do ar, devido à granulometria que estas apresentam facilitar a difusão do CO₂.

As CF apresentam um acréscimo no valor de concentração de carbonatos, ao fim de 12 meses de período experimental, relativamente ao valor inicial. Este acréscimo é significativamente superior ao observado para as CV. Estes resultados associados ao diâmetro médio das partículas evidenciam que a reação de carbonatação poderá ocorrer de forma intra-partícula nas CF, dificultando o arraste dos carbonatos por percolação. Por outro lado, a granulometria das CF cria porosidade inter-partícula facilitando a difusão do CO₂.

Em relação à evolução temporal da concentração de carbonatos, nas CV a condição que apresenta melhores resultados é a de 20% de humidade inicial, enquanto que nas CF é a condição de humidade BTQ (0,01%), contrariamente ao concluído, para 3,5 meses, por Pereira (2013).

Em termos do balanço os metais alcalinoterrosos, verificou-se alguma consistência nos resultados para os dois elementos analisados. Quanto mais carbonatada se encontrava a cinza, mais o Ca deixava de se apresentar em formas solúveis para passar a estar presente em formas menos solúveis, verificando-se o contrário para o Mg. Para os metais alcalinos, Na e K, o comportamento foi semelhante entre ambos, uma vez que se verificou a diminuição da mobilidade do início do ensaio para o fim, devido a presumíveis perdas destes elementos para o solo.

A análise dos resultados obtidos da carbonatação acelerada permitiu concluir que a formação de carbonatos é favorecida a temperaturas próximas da ambiente, devido à influência da temperatura na solubilidade de CO₂. Permite também concluir que pressões parciais de CO₂ superiores à atmosférica potenciam a reação de carbonatação. Os resultados foram superiores para o nível de humidade de 33%, comparativamente aos valores obtidos para 20%, devido a uma maior abundância de H₂O para a reação de hidratação dos óxidos presentes, e para a formação do filme líquido que permite a dissolução do CO₂.

A análise estatística dos resultados obtidos para as CV, permitiu sustentar as considerações anteriores, e ainda evidenciar a interação entre os fatores de influência na formação de carbonatos. Determinou-se que a formação de carbonatos não depende da interação da concentração de CO₂ e da temperatura, mas depende da interação da humidade presente e da temperatura. Isto é, a concentração de CO₂ não depende da temperatura, mas no entanto a humidade da amostra depende da temperatura. Para as CF, verificou-se que existe uma interação entre a concentração de CO₂ e a temperatura.

Em termos gerais, conclui-se que as cinzas de biomassa têm potencial para sequestrar CO₂, no entanto as condições experimentais necessitam de um estudo mais pormenorizado de forma a identificar a condições ótimas para a reação de carbonatação.

6.2. Proposta de Trabalhos Futuros

Após a análise dos resultados obtidos, chegaram-se a algumas conclusões que validam a continuação do trabalho experimental. Assim sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

Efetuar ensaios de carbonatação acelerada de forma a testar os parâmetros fundamentais à carbonatação, de forma a determinar os valores ótimos:

- Humidade - realizando diferentes ensaios com um aumento gradual da humidade, de forma a verificar a sua verdadeira influência na carbonatação, até atingir o valor limite até ao qual esta passa a ser um fator limitante à reação de carbonatação;
- Pressão - tentar contabilizar a pressão exercida no reator, devido a ser um fator de influência na dissolução do CO₂ na água, afetando a formação de ácido carbónico.
- Temperatura – fazer ensaios de graduais de temperatura, de forma a identificar a temperatura ideal de carbonatação.

Efetuar-se ensaios de carbonatação natural e acelerada com uma mistura de cinzas volantes e de fundo, de forma a potenciar o poder de carbonatação conferido pelas características de ambas; pois as cinzas volantes têm um maior potencial de carbonatação enquanto as cinzas de fundo têm uma granulometria mais favorável à difusão de CO₂.

BIBLIOGRAFIA

AHMARUZZAMAN, M. - A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**. ISSN 03601285. Vol.36, n°3 (2010) p. 327–363. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.003.

ARICKX, S.; VANGERVERN, T.; VANDECASTEELE, C. - Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 0304-3894. Vol.137, n°1 (2006a) p. 235–43. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.059.

ARICKX, S.; VANGERVERN, T.; VANDECASTEELE, C. – Effect of carbonation on leaching of organic carbon and of copper from MSWI bottom ash. **Waste Management**. ISSN 1879-2456. 30:7 (2010) p. 1296-1302. doi: 10.1016/j.wasman.2009.10.016

AYDIN, Gokhan; KARAKURT, Izzet; AYDINER, Kerim - Evaluation of geologic storage options of CO₂: Applicability, cost, storage capacity and safety. **Energy Policy**. ISSN 03014215. Vol.38, n°9 (2010) p. 5072–5080. doi: 10.1016/j.enpol.2010.04.035.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; LATEGANO, E.; MARINI, C.; POLETTINI, A.; POMI, R.; POSTORINO, P.; ROCCA, S. - Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration. **Waste Management**. Vol.30 (2010) p. 1310–1317. doi: 10.1016/j.wasman.2009.11.027.

BACIOCCHI, R.; POLETTINI, A.; POMI, R.; PRIGIOBBE, V.; ZEDWITZ, V.; STEINFELD, A. - CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of Air Pollution Control (APC) residues. **Energy & Fuels**. Vol.20, n°4 (2006) p. 1933–1940.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; POLETTINI, A.; POMI, R. - Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. **Energy Procedia**. ISSN 18766102. Vol.1, n°1 (2009a) p. 4859–4866. doi: 10.1016/j.egypro.2009.02.314.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; POLETTINI, A.; POMI, R.; PRIGIOBBE, V. - Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues. **Energy Procedia**. ISSN 18766102. Vol.1, n°1 (2009b) p. 4851–4858. doi: 10.1016/j.egypro.2009.02.313.

BACIOCCHI, R.; COSTA, G.; DI BARTOLOMEO, E.; POLETTINI, A.; POMI, R. - The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues. **Waste management**. ISSN 1879-2456. Vol.29, n°12 (2009c) p. 2994–3003. doi: 10.1016/j.wasman.2009.07.012.

BACIOCCHI, R.; CORTI, A.; COSTA, G.; LOMBARDI, L.; ZINGARETTI, D. - Storage of carbon dioxide captured in a pilot-scale biogas upgrading plant by accelerated carbonation of industrial residues. **Energy Procedia**. ISSN 18766102. Vol.4 (2011) p. 4985–4992. doi: 10.1016/j.egypro.2011.02.469.

BACIOCCHI, R.; CARNEVALE, E.; CORTI, A.; COSTA, G.; LOMBARDI, L.; OLIVIERI, T.; ZANCHI, L.; ZINGARETTI, D. - Innovative process for biogas upgrading with CO₂ storage: Results from pilot plant operation. **Biomass and Bioenergy**. ISSN 09619534. Vol.53 (2013a) p. 128–137. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.11.016.

BACIOCCHI, R.; CARNEVALE, E.; COSTA, G.; GAVASCI, R.; LOMBARDI, L.; OLIVIERI, T.; ZANCHI, L.; ZINGARETTI, D. - Performance of a biogas upgrading process based on alkali absorption with regeneration using air pollution control residues. **Waste management**. ISSN 1879-2456. Vol.33, n°12 (2013b) p. 2694–705. doi: 10.1016/j.wasman.2013.08.022.

BACK, M.; KUEHN, M.; STANJEK, H.; PEIFFER, S. - Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO₂ in water. **Environmental Science & Technology**. ISSN 0013-936X. Vol.42; n°12 (2008) p. 4520–4526.

BALDYGA, Jerzy; HENCZKA, Marek; SOKOLNICKA, Katarzyna - Mineral carbonation accelerated by dicarboxylic acids as a disposal process of carbon dioxide. **Chemical Engineering Research and Design**. ISSN 02638762. Vol.89; n°9 (2011) p. 1841–1854. doi: 10.1016/j.cherd.2011.02.034.

BAO, Weijun; LI, Huiquan; ZHANG, Yi - Selective Leaching of Steelmaking Slag for Indirect CO₂ Mineral Sequestration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. (2010) p. 2055–2063.

BARBOSA, Rui; DIAS, Diogo; LAPA, Nuno; LOPES, Helena; MENDES, Benilde - Chemical and ecotoxicological properties of size fractionated biomass ashes. **Fuel Processing Technology**. ISSN 03783820. Vol.109 (2012) p. 124–132. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.048.

BERTOS, F. M.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. - A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 0304-3894. Vol.112; n°3 (2004) p. 193–205. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.019.

BERTOS, F. M.; LI, X.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. - Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. **Green Chemistry**. ISSN 1463-9262. Vol.6; n°8 (2004) p. 428. doi: 10.1039/b401872a.

BHATTACHARYA, S. C. - State of the Art of Biomass Combustion. **Energy Sources**. ISSN 0090-8312. Vol.20; n°2 (1998) p. 113–135. doi: 10.1080/00908319808970051.

BOBICKI, Erin R.; LIU, Qingxia; XU, Zhenghe; ZENG, Hongbo - Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**. ISSN 03601285. Vol.38; n°2 (2011) p. 302–320. doi: 10.1016/j.pecs.2011.11.002.

BONEN, David; SARKAR, Shondeep L. - The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.40; n°3 (1995) p. 321-335. doi: 10.1016/0304-3894(94)00091-T.

BONENFANT, Danielle; KHAROUNE, Lynda; SAUVÉ, Sébastien; HAUSLER, Robert; NIQUETTE, Patrick; MIMÉAULT, Murielle; KHAROUNE, Mourad - CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol. 47 (2008a) p. 7610–7616.

BONENFANT, Danielle; KHAROUNE, Lynda; SAUVÉ, Sébastien; HAUSLER, Robert; NIQUETTE, Patrick; MIMÉAULT, Murielle; KHAROUNE, Mourad - CO₂ sequestration by aqueous red mud carbonation at ambient pressure and temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol.47 (2008b) p. 7617–7622.

BOUQUET, Eric; LEYSSENS, Gontrand; SCHÖNNENBECK, Cornelius; GILOT, Patrick - The decrease of carbonation efficiency of CaO along calcination–carbonation cycles: Experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**. ISSN 00092509. Vol.64; n°9 (2009) p. 2136–2146. doi: 10.1016/j.ces.2009.01.045.

CAPPAL, G.; CARA, S.; MUNTONI, A.; PIREDDA, M. - Application of accelerated carbonation on MSW combustion APC residues for metal immobilization and CO₂ sequestration.

Journal of Hazardous Materials. ISSN 1873-3336. Vol. 207-208 (2012) p. 159–64. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.013.

COELHO, Ana Margarida Santiago L. - Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa. Aveiro: Universidade de Aveiro – Departamento de Ordenamento e Território. 2010. Tese de Mestrado.

DEMIRBAS, Ayhan - Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science.** ISSN 03601285. Vol.30; nº2 (2004) p. 219–230. doi: 10.1016/j.pecs.2003.10.004.

DEMIRBAS, Ayhan - Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science.** ISSN 03601285. Vol.31; nº2 (2005) p. 171–192. doi: 10.1016/j.pecs.2005.02.002.

DEMIRBAS, M. Fatih; BALAT, Mustafa; BALAT, Havva - Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management.** ISSN 01968904. Vol.50; nº7 (2009) p. 1746–1760. doi: 10.1016/j.enconman.2009.03.013.

DGEG [Direção Geral da Energia e Geologia] - Política Energética [Em linha] [Consult. 15 de fevereiro. 2013]. Disponível em WWW: <URL:www.dgeg.pt>.

DGEG [Direção Geral da Energia e Geologia] - Balanço Energético – Sintético [Em linha] [Consult. 15 de outubro 2013]. Disponível em WWW: <URL:www.dgeg.pt>.

DGEG [Direção Geral da Energia e Geologia] - Combustíveis Fósseis - Estatísticas Rápidas nº 101 - Setembro 2013 [Em linha] [Consult. 15 de outubro 2013]. Disponível em WWW: <URL:www.dgeg.pt>.

DOUCET, Frédéric J. - Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation. **Minerals Engineering.** ISSN 08926875. Vol.23; nº3 (2010) p.262–269. doi: 10.1016/j.mineng.2009.09.006.

DOUCET, Frédéric J. - Scoping Study on CO₂ Mineralization Technologies. África do Sul: Council for Geoscience, 2011. Preparado para South African Centre for Carbon Capture and Storage (Report No CGS – 2011 – 007).

ELONEVA, Sanni; TEIR, Sebastian; SALMINEN, Justin; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron - Co-utilisation of CO₂ and calcium silicate-rich slags for precipitated calcium carbonate production (Part II). In Proceeding of ECOS 2007, Padova, Italy

ELONEVA, Sanni; TEIR, Sebastian; SALMINEN, Justin; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron - Steel converter slag as a raw material for precipitation of pure calcium carbonate. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** ISSN 0888-5885. Vol.47; nº18 (2008) p. 7104–7111. doi: 10.1021/ie8004034.

EMILSSON, Stig - **International Handbook: From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling**. [Em linha] 1ª Edição. Suécia: Swedish Forest Agency, 2006. Disponível na internet: <URL: http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=Recash_International_Handbook_Final2006_EN.pdf>. ISBN 91-975555-1-7.

FERNANDES, U.; COSTA, M. - Potential of biomass residues for energy production and utilization in a region of Portugal. **Biomass and Bioenergy.** ISSN 09619534. Vol.34; nº:5 (2010) p. 661–666. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.01.009.

GENERALIC, Eni - **Solubility Product Constants** [Em linha] EniG. Periodic Table of the Elements. 28 Sep. 2013. KTF-Split. [Consult. 9 oct. 2013]. Disponível em WWW:<URL:http://www.periodni.com/solubility_product_constants.html>.

GUNNING, Peter J.; HILLS, Colin D.; CAREY, Paula J. - Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. **Waste Management**. ISSN 1879-2456. Vol.29; nº10 (2009) p. 2722–8. doi: 10.1016/j.wasman.2009.05.021.

GUNNING, Peter J.; HILLS, Colin D.; CAREY, Paula J. - Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. **Waste management**. ISSN 1879-2456. Vol.30; nº6 (2010) p. 1081–90. doi: 10.1016/j.wasman.2010.01.005.

HAGLUND, Nina - Guideline for Classification of Ash from Solif Biofuels and Peat Utilised for Recycling and Fertilizing in Forestry and Agriculture. Oslo, Norway : Nordic Innovation Center, 2008. ISSN 0283-7234. (TR 613)

HOLMBERG, S.L.; CLAEISSON, T.; ABUL-MILH, M.; STEENARI, B.-M. - Drying of granulated wood ash by flue gas from saw dust and natural gas combustion. **Resources, Conservation and Recycling**. ISSN 09213449. Vol.38; nº4 (2003) p.301–316. doi: 10.1016/S0921-3449(02)00165-9.

HUIJGEN, W. J. J.; COMANS, R. N. J. - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation (Literature Review Update 2003-2004). Petten, Netherlands : Energy Research Centre of the Netherlands, 2004. (ECN-C-05-022).

HUIJGEN, Wouter J. J.; RUIJG, Gerrit Jan; COMANS, Rob N. J.; WITKAMP, Geert-Jan; - Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol.45 (2006) p. 9184–9194.

HUIJGEN, Wouter J. J.; COMANS, Rob N. J.; WITKAMP, Geert-Jan - Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. **Energy Conversion and Management**. ISSN 01968904. Vol.48; nº7 (2007) p. 1923–1935. doi: 10.1016/j.enconman.2007.01.035.

HUIJGEN, Wouter J. J.; WITKAMP, Geert-Jan; COMANS, Rob N. J. - Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science & Technology**. ISSN 0013-936X. Vol.39; nº 24 (2005) p. 9676–82.

HUNTZINGER, Deborah N.; GIERKE, John S.; SUTTER, Lawrence L.; KAWATRA, S. Komar; EISELE, Timothy C. - Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 1873-3336. Vol.168; nº1 (2009) p. 31–37. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.122.

IEA [International Energy Agency]- CO₂ Capture and Storage: a key carbon abatement option. França (2008). ISBN 9789264041400.

IPCC [International Panel for Climate Changing]- **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Preparado por Grupo de Trabalho III do Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK and New York, USA : Cambridge University Press, 2005

IPCC [Intergovernmental Panel on Climate Change] – **Carbon Dioxide Capture and Storage**. [Em linha] 1ª Edição. Cambridge, UK e Nova Iorque, USA: Metz, Bert; Davidson, Ogunlade; Coninck, Heleen; Loos, Manuela; Meyer, Leo. Cambridge University Press; 2005. [Consultado em março de 2013] Disponível na internet: <URL: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/_reports_carbon_dioxide.htm>. ISBN 13 978-0-521-68551-1.

JAMES, Adrian; THRING, Ronald; HELLE, Steve; GHUMAN, Harpuneet - Ash Management Review—Applications of Biomass Bottom Ash. **Energies**. ISSN 1996-1073. Vol.5; nº12 (2012) p. 3856–3873. doi: 10.3390/en5103856.

JO, Ho Young; KIM, Jin Ha; LEE, Young Jae; LEE, Meehye; CHOH, Suk-Joo - Evaluation of factors affecting mineral carbonation of CO₂ using coal fly ash in aqueous solutions under ambient conditions. **Chemical Engineering Journal**. ISSN 13858947. Vol.183 (2012) p.77–87. doi: 10.1016/j.cej.2011.12.023.

JOHNSTON, M.; CLARK, M. W.; MCMAHON, P.; WARD, N. - Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 1873-3336. Vol.182; nº1-3 (2010) p.710–5. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.091.

KATSUYAMA, Yasuro; YAMASAKI, Akihiro; IIZUKA, Atsushi; FUJII, Minoru; KUMAGAI, Kazukiyo; YANAGISAWA, Yukio - Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂. **Environmental Progress**. ISSN 0278-4491. Vol.24; nº2 (2005) p.162–170. doi: 10.1002/ep.10080.

KODAMA, Satoshi; NISHIMOTO, Taiki; YAMAMOTO, Naoki; YOGO, Katsunori; YAMADA, Koichi - Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. **Energy**. ISSN 03605442. Vol.33; nº5 (2008) p. 776–784. doi: 10.1016/j.energy.2008.01.005.

LARACHI, Faïçal; DALDOUL, Insaf; BEAUDOIN, Georges - Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. ISSN 00167037. Vol.74; nº11 (2010) p.3051–3075. doi: 10.1016/j.gca.2010.03.007.

LEE, Myung Gyu; JANG, Young Nam; RYU, Kyung Won; KIM, Wonbeak; BANG, Jun-Hwan - Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO₂ sequestration. **Energy**. ISSN 03605442. Vol. 47; nº1 (2012) p.370–377. doi: 10.1016/j.energy.2012.09.009.

LEKAKH, S.N.; RAWLINS, C.H.; ROBERTSON, D.G.C.; RICHARDS, V.L.; PEASLEE, K.D. - Kinetics of aqueous leaching and carbonization of steelmaking slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**. ISSN 1073-5615. Vol.39; nº1 (2008) p.125–134. doi: 10.1007/s11663-007-9112-8.

LI, Xiaomin; BERTOS, Marta Fernández; HILLS, Colin D.; CAREY, Paula J.; SIMON, Stef - Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. **Waste Management**. ISSN 0956-053X. Vol.27; nº9 (2007) p.1200–1206. doi: 10.1016/j.wasman.2006.06.011.

LOO, S. V.; KOPPEJAN, J. - The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing [Em linha]. Reino Unido e EUA : Earthscan, 2008 [Consultado em Março de 2013] Disponível em WWW: <URL: http://www.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=KE565zmFumQC&oi=fnd&pg=PR5&dq=handbook+of+biomass+combustion+and+c+ofiring&ots=wlyLa9klt&sig=yyQ3WwtITM6xsr8ggd51ZIQMJ4I&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false>. ISBN 978-1-84407-249-1.

KÜÇÜK, M. M.; DEMIRBAS, A. - Biomass conversion processes. **Energy Conversion and Management**. Vol.38; nº2 (1997) p.151–165.

MATEUS, T. - O potencial energético da floresta portuguesa : análise do potencial energético disponível para as centrais termoeléctricas a biomassa florestal lançadas a concurso. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2007.

MATOS, Manuel A. A. - Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos - Valorização e Eliminação Termoquímica de Resíduos. Aveiro : 2009.

MENDHAN, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. - Vogel - Análise Química Quantitativa

MOBINI, Mahdi; SOWLATI, Taraneh; SOKHANSANJ, Shahab - Forest biomass supply logistics for a power plant using the discrete-event simulation approach. **Applied Energy**. ISSN 03062619. Vol.88; nº4 (2011) p. 1241–1250. doi: 10.1016/j.apenergy.2010.10.016.

MONTES-HERNANDEZ, G.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; RENARD, F.; NIETO, J. M.; CHARLET, L. - Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. **Journal of hazardous materials**. ISSN 0304-3894. Vol. 161; nº2-3 (2009) p. 1347–54. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.104.

MONTES-HERNANDEZ, G.; CHIRIAC, R.; TOCHE, F.; RENARD, F. - Gas–solid carbonation of Ca(OH)₂ and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: Implications for CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. ISSN 17505836. Vol.11 (2012) p. 172–180. doi: 10.1016/j.ijggc.2012.08.009.

OLAJIRE, Abass A. - A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. ISSN 09204105. Vol.109 (2013) p. 364–392. doi: 10.1016/j.petrol.2013.03.013.

PELS, Jan R.; NIE, Danielle S. De; KIEL, Jacob H. A. - Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. Paris, França: 14th European Biomass Conference & Exhibition, 2005.

PEREIRA, Vânia Graciete Alves Dias- Avaliação do Potencial das Cinzas de Biomassa no Sequestro de Carbono. Aveiro: Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro, 2013. 125 f. Tese de Mestrado.

PÉREZ-LÓPEZ, R.; MONTES-HERNANDEZ, G.; NIETO, J.M.; RENARD, F.; CHARLET, L. - Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. **Applied Geochemistry**. ISSN 08832927. Vol. 23; nº8 (2008) p. 2292–2300. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.04.016.

PINTO, João Carlos Ferreira - Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado. Aveiro: Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro, 2011. 133 f. Tese de Mestrado.

PRIGIOBBE, V.; HÄNCHEN, M.; WERNER, M.; BACIOCCHI, R.; MAZZOTTI, M. - Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. **Energy Procedia**. ISSN 18766102. Vol. 1; nº1 (2009) p. 4885–4890. doi: 10.1016/j.egypro.2009.02.318.

PRIGIOBBE, Valentina; POLETTINI, Alessandra; BACIOCCHI, Renato - Gas–solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage. **Chemical Engineering Journal**. ISSN 13858947. Vol. 148; nº 2-3 (2009) p. 270–278. doi: 10.1016/j.cej.2008.08.031.

RAND, M. C.; GREENBERG, Arnold E.; TARAS, Michael J. - Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. [S.l.] : Prepared and published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, 1976

RENDEK, Eva; DUCOM, Gaëlle; GERMAIN, Patrick - Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. **Journal of hazardous materials**. ISSN 0304-3894. Vol. 128; n°1 (2006) p. 73–9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.033.

RENDEK, Eva; DUCOM, Gaëlle; GERMAIN, Patrick - Influence of waste input and combustion technology on MSWI bottom ash quality. **Waste Management**. ISSN 0956-053X. Vol. 27; n°10 (2007) p. 1403–7. doi: 10.1016/j.wasman.2007.03.016.

SAHU, Ramesh Chandra; PATEL, Raj Kishore; RAY, Bankim Chandra - Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of hazardous materials**. ISSN 1873-3336. Vol.179; n°1-3 (2010) p. 28–34. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.052.

SAMUELSSON, Hans - Recommendations for the extraction of forest fuel and compensation fertilising. Sweden : National Board of Forestry, 2002.

SANTOS, Rafael M.; VAN BOUWEL, Jens; VANDEVELDE, Ellen; MERTENS, Gilles; ELSSEN, Jan; VAN GERVEN, Tom - Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. ISSN 17505836. Vol.17 (2013) p. 32–45. doi: 10.1016/j.ijggc.2013.04.004.

SERUP, H.; KOFMAN, P. D. - Wood for Energy Production - Irish Edition. Dublin: COFORD - National Council for Forest Research and Development, 2005. 1 – 72 p. ISBN 1 902696 43 3.

SIPILÄ, Johan; TEIR, Sebastian; ZEVENHOVEN, Ron - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005 – 2007. Turku, Finland: Abo Akademi University, Faculty of Technology, Heat Engineering Laboratory, 2008.

SOONG, Y.; FAUTH, D.L.; HOWARD, B.H.; JONES, J.R.; HARRISON, D.K.; GOODMAN, A.L.; GRAY, M.L.; FROMMELL, E.A. - CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. **Energy Conversion and Management**. ISSN 01968904. Vol.47; n°13-14 (2006) p. 1676–1685. doi: 10.1016/j.enconman.2005.10.021.

STEENARI, B. M.; LINDQVIST, O. - Stabilization of biofuel ashes for recycling to forest soil. **Biomass and Bioenergy**. Vol.13; n°97 (1997) p. 39–50.

STEENARI, B-M; KARLSSON, L. G.; LINDQVIST, O. - Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. **Biomass and Bioenergy**. Vol.16 (1999) p. 119–136.

STOLAROFF, Joshua K.; LOWRY, Gregory V.; KEITH, David W. - Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. **Energy Conversion and Management**. ISSN 01968904. Vol.46; n°5 (2005) p.687–699. doi: 10.1016/j.enconman.2004.05.009.

SUN, Jia; BERTOS, Marta Fernández; SIMONS, Stefaan J. R. - Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO₂. **Energy & Environmental Science**. ISSN 1754-5692. Vol.1; n°3 (2008) p.370. doi: 10.1039/b804165m.

TARELHO, L. A. C.; NEVES, D. S. F.; MATOS, M. A. A. - Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidised bed combustor. **Biomass and Bioenergy**. ISSN 09619534. Vol.35; n°4 (2011) p. 1511–1523. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.12.052.

TEIR, Sebastian; ELONEVA, Sanni; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron - Carbonation of minerals and industrial by-products for CO₂ sequestration. In Proceedings of IGEC-III, The Third International Green Energy Conference. ISBN 9789185485536

TEIR, Sebastian; ELONEVA, Sanni; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron - Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. **Energy**. ISSN 03605442. Vol.32; n^o4 (2007) p.528–539. doi: 10.1016/j.energy.2006.06.023.

TEIR, Sebastian; REVITZER, Hannu; ELONEVA, Sanni; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron - Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**. ISSN 03017516. Vol.83; n^o1-2 (2007a) p. 36–46. doi: 10.1016/j.minpro.2007.04.001.

TEIR, Sebastian; KUUSIK, Rein; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN - Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. **International Journal of Mineral Processing**. ISSN 03017516. Vol.85; n^o1-3 (2007b) p. 1–15. doi: 10.1016/j.minpro.2007.08.007.

TEIR, Sebastian; ELONEVA, Sanni; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron - Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**. ISSN 03062619. Vol.86; n^o2 (2009) p.214–218. doi: 10.1016/j.apenergy.2008.03.013.

TERAMURA, Satoshi; ISU, Norifumi; INAGAKI, Kenji - New building material from waste concrete by carbonation. **Journal of Materials in Civil Engineering**. Vol.12 (2000) p. 288–293.

TORRÓNTEGUI, Mabel - Assessing the Mineral Carbonation Science and Technology. Zurich: Institute of Process Engineering, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2010. Tese de Mestrado.

UIBU, M.; VELTS, O.; KUUSIK, R. - Developments in CO₂ mineral carbonation of oil shale ash. **Journal of hazardous materials**. ISSN 1873-3336. Vol.174; n^o1-3 (2010) p. 209–14. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.038.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; WANG, S. H. - Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation. **Energy**. ISSN 03605442. Vol.52 (2013) p. 230–236. doi: 10.1016/j.energy.2012.12.048.

ULIASZ-BOCHEŃCZYK, Alicja; MOKRZYCKI, Eugeniusz; PIOTROWSKI, Zbigniew; POMYKAŁA, Radosław - Estimation of CO₂ sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland. **Energy Procedia**. ISSN 18766102. Vol.1; n^o1 (2009) p.4873–4879. doi: 10.1016/j.egypro.2009.02.316.

UNIÃO EUROPEIA - Energia competitiva, sustentável e segura [Em linha] [Consult. 18 Fevereiro 2013]. Disponível em WWW:<URL:http://europa.eu/pol/ener/index_pt.htm>.

VANGERVEN, T.; VANKEER, E.; ARICKX, S.; JASPERS, M.; WAUTERS, G.; VANDECASTEELE, C. - Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling. **Waste Management**. ISSN 0956-053X. Vol. 25; n^o3 (2005) p. 291–300. doi: 10.1016/j.wasman.2004.07.008.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G. - An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**. ISSN 00162361. Vol.105 (2013) p. 40–76. doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.041.

VELTS, O.; UIBU, M.; RUDJAK, I.; KALLAS, J.; KUUSIK, R. - Utilization of oil shale ash to prepare PCC: Leachability dynamics and equilibrium in the ash-water system. **Energy Procedia**. ISSN 18766102. Vol.1; nº1 (2009) p. 4843–4850. doi: 10.1016/j.egypro.2009.02.312.

VILLAIN, Géraldine; THIERY, Mickaël; PLATRET, Gérard - Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**. ISSN 00088846. Vol.37; nº8 (2007) p. 1182–1192. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.04.015.

WANG, Lei; JIN, Yiyang; NIE, Yongfeng - Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca. **Journal of Hazardous Materials**. . ISSN 1873-3336. Vol.174; nº1-3 (2010) p. 334–43. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.055.

WANG, Qiang; LUO, Jizhong; ZHONG, Ziyi; BORGNA, Armando - CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. **Energy & Environmental Science**. ISSN 1754-5692. Vol.4; nº1 (2011) p. 42. doi: 10.1039/c0ee00064g.

WERKELIN, Johan; SKRIFVARS, Bengt-Johan; ZEVENHOVEN, Maria; HOLMBOM, Bjarne; HUPA, Mikko - Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. **Fuel**. ISSN 00162361. Vol.89; nº2 (2010) p. 481–493. doi: 10.1016/j.fuel.2009.09.005.

WILDBACHER, Dipl Norbert - Project “ Biomass Energy for Heating and Hot Water Supply in Belarus ” - Fact sheet ash utilisation. Graz, Austria: Bioenergiesysteme; Research, Development and Design of Plants for Heat and Power Production from Biomass; 2007.

WILEWSKA-BIEN, M.; LUNDBERG, M.; STEENARI, B.-M.; THELIANDER, H. - Treatment process for MSW combustion fly ash laboratory and pilot plant experiments. **Waste Management**. . ISSN 0956-053X. Vol.27; nº9 (2007) p. 1213–24. doi: 10.1016/j.wasman.2006.09.011.

YADAV, Vishwajeet S.; PRASAD, Murari; KHAN, Jeeshan; AMRITPHALE, S. S.; SINGH, M.; RAJU, C. B. - Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 1873-3336. Vol.176; nº1-3 (2010) p. 1044–50. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.146.

YU, Y. S.; LIU, W. Q.; AN, H.; YANG, F. S.; WANG, G. X.; FENG, B.; ZHANG, Z. X.; RUDOLPH, V. - Modeling of the carbonation behavior of a calcium based sorbent for CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. Vol.10 (2012) p.510–519.

Legislação Portuguesa Consultada

Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro. “Diário da República, 1ª Série”. Nº171 (05/09/2006) p. 6526.

Decreto-Lei nº 183/2009 de 10 de Agosto. “Diário da República, 1ª Série”. Nº153 (10/08/2009) p. 5170.

Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho “Diário da República, 1ª Série”. Nº116 (17/06/2011) p. 3251.

Portaria nº 209/2004 de 3 de Março. “Diário da República, 1ª Série (1-B)”. Nº53 (03/03/2004) p. 1188.

ANEXOS

Anexo A – Determinação de Carbonatos nos Ensaio de Carbonatação Natural

Tabela A.40 – Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CV – BTQ.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS																
AMOSTRA	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{Graxa} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INDIALBI(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂			Titulação Final Ba(OH) ₂			CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA.BS]	Média Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA.BS]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g C _{INZA.BS}]	Coef. V. [%]
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]	Média	V _{Ba(OH)2} [mL]	V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]						
CV BTQ SUP 1	0,1	2,80025	0,2213	100	10	12,00	99,20	20	21,50	1,33E-03	0,02852	0,02970	10,48%	0,0284	12,25%	
		2,80025	0,2213	100	10	11,80	99,20	20	21,10	1,55E-03	0,03323					
		2,80025	0,2213	100	10	11,80	99,20	20	21,60	1,28E-03	0,02734					
	0,05	2,60701	0,2213	100	10	6,00	99,40	20	9,60	1,25E-03	0,02875	0,03086	5,92%	0,0284	12,25%	
		2,60701	0,2213	100	10	5,90	99,40	20	9,35	1,39E-03	0,03192					
		2,60701	0,2213	100	10	5,80	99,40	20	9,35	1,39E-03	0,03192					
0,05	2,54495	0,2213	100	10	6,00	99,20	20	10,05	1,05E-03	0,02475	0,02475	7,84%	0,0284	12,25%		
	2,54495	0,2213	100	10	5,90	99,20	20	9,90	1,13E-03	0,02669						
	2,54495	0,2213	100	10	5,90	99,20	20	10,20	9,67E-04	0,02281						
CV BTQ SUP 2	0,05	2,50262	0,2213	100	10	5,90	99,00	20	10,30	8,50E-04	0,02038	0,01841	9,44%	0,0194	12,40%	
		2,50262	0,2213	100	10	5,80	99,00	20	10,50	7,40E-04	0,01776					
		2,50262	0,2213	100	10	5,90	99,00	20	10,55	7,13E-04	0,01710					
	0,05	2,51399	0,2213	100	10	6,00	99,40	20	10,50	7,91E-04	0,01888	0,01757	7,47%	0,0194	12,40%	
		2,51399	0,2213	100	10	6,00	99,40	20	10,60	7,36E-04	0,01757					
		2,51399	0,2213	100	10	5,80	99,40	20	10,70	6,81E-04	0,01626					
0,05	2,63692	0,2213	100	10	6,10	99,10	20	10,40	9,92E-04	0,02257	0,02216	3,25%	0,0194	12,40%		
	2,63692	0,2213	100	10	6,00	99,10	20	10,40	9,37E-04	0,02132						
	2,63692	0,2213	100	10	5,90	99,10	20	10,30	9,92E-04	0,02257						
CV BTQ MEIO	0,05	2,71576	0,1993	100	10	6,20	99,40	20	10,90	6,80E-04	0,01503	0,01430	4,42%	0,0153	20,48%	
		2,71576	0,1993	100	10	6,00	99,40	20	11,00	6,31E-04	0,01394					
		2,71576	0,1993	100	10	6,10	99,40	20	11,00	6,31E-04	0,01394					
	0,05	2,58885	0,1993	100	10	6,20	99,60	20	11,30	5,04E-04	0,01169	0,01245	5,33%	0,0153	20,48%	
		2,58885	0,1993	100	10	6,10	99,60	20	11,20	5,54E-04	0,01284					
		2,58885	0,1993	100	10	6,10	99,60	20	11,20	5,54E-04	0,01284					
0,05	2,54046	0,1993	100	10	6,60	98,00	20	11,70	8,64E-04	0,02041	0,01925	5,99%	0,0153	20,48%		
	2,54046	0,1993	100	10	6,60	98,00	20	11,80	8,15E-04	0,01925						
	2,54046	0,1993	100	10	6,60	98,00	20	11,90	7,66E-04	0,01810						
CV BTQ FUNDO	0,05	2,73542	0,1993	100	10	6,60	99,20	20	10,50	1,29E-03	0,02824	0,02861	2,19%	0,0280	4,69%	
		2,73542	0,1993	100	10	6,40	99,20	20	10,50	1,29E-03	0,02824					
		2,73542	0,1993	100	10	6,50	99,20	20	10,40	1,34E-03	0,02933					
	0,05	2,68087	0,1993	100	10	6,50	99,60	20	10,70	1,13E-03	0,02539	0,02650	4,19%	0,0280	4,69%	
		2,68087	0,1993	100	10	6,50	99,60	20	10,60	1,18E-03	0,02650					
		2,68087	0,1993	100	10	6,40	99,60	20	10,50	1,23E-03	0,02761					
0,05	2,60686	0,1993	100	10	6,40	99,60	20	10,50	1,27E-03	0,02916	0,02878	2,29%	0,0280	4,69%		
	2,60686	0,1993	100	10	6,50	99,60	20	10,50	1,27E-03	0,02916						
	2,60686	0,1993	100	10	6,60	99,60	20	10,60	1,22E-03	0,02801						

Tabela A.41 – Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CV – 20%.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS															
AMOSTRA	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{Graxa} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INDICAR Ba(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂			Titulação Final Ba(OH) ₂			CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA.BS]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA.BS]	Coef. V. [%]
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{H2O} [mL]	Média	V _{Ba(OH)2} [mL]	V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]					
CV 20% SUP 1	0,05	2,78383	0,2004	100	10	6,00	5,90	20	97,40	8,70	1,67E-03	0,03593	4,43%	0,03628	2,81%
					10	5,80		20	97,40	8,50	1,76E-03	0,03803			
					10	5,90		20	97,40	8,80	1,62E-03	0,03488			
					10	5,80		20	98,60	8,80	1,50E-03	0,03407			
					10	5,80		20	98,60	8,80	1,50E-03	0,03407			
					10	5,90		20	98,60	8,70	1,55E-03	0,03519			
CV 20% SUP 2	0,05	2,63886	0,2004	100	10	5,90	5,87	20	98,60	8,60	1,63E-03	0,03705	3,65%	0,03555	
					10	5,80		20	98,60	8,80	1,53E-03	0,03480			
					10	5,90		20	98,60	8,80	1,53E-03	0,03480			
					10	5,70		20	98,20	9,70	1,01E-03	0,02398			
					10	5,80		20	98,20	9,80	9,57E-04	0,02281			
					10	5,80		20	98,20	9,90	9,08E-04	0,02163			
CV 20% MEIO	0,05	2,56534	0,2004	100	10	5,90	5,93	20	98,60	10,00	1,01E-03	0,02352	2,88%	0,02468	6,88%
					10	5,90		20	98,60	9,90	1,05E-03	0,02468			
					10	6,00		20	98,60	9,80	1,10E-03	0,02583			
					10	4,60		20	99,20	6,70	1,11E-03	0,02650			
					10	4,40		20	99,20	6,70	1,11E-03	0,02650			
					10	4,30		20	99,20	6,80	1,06E-03	0,02531			
CV 20% FUNDO	0,05	2,59175	0,2004	100	10	3,80	4,03	20	98,90	6,40	8,37E-04	0,01938	3,03%	0,01921	21,65%
					10	4,10		20	98,90	6,35	8,62E-04	0,01995			
					10	4,10		20	98,90	6,30	8,87E-04	0,02053			
					10	4,10		20	99,60	6,40	8,48E-04	0,01980			
					10	4,10		20	99,60	6,45	8,23E-04	0,01921			
					10	3,90		20	99,60	6,50	7,98E-04	0,01863			
CV 20% FUNDO	0,05	2,49636	0,2213	100	10	4,10	3,88	20	99,80	5,90	1,21E-03	0,02897	5,67%	0,03228	27,72%
					10	4,10		20	99,80	5,80	1,26E-03	0,03030			
					10	3,90		20	99,80	5,90	1,21E-03	0,02897			
					10	3,90		20	99,20	5,10	1,50E-03	0,03321			
					10	3,95		20	99,20	5,30	1,39E-03	0,03078			
					10	3,80		20	99,20	5,00	1,55E-03	0,03443			
CV 20% FUNDO	0,1	2,76758	0,2213	100	10	3,80	11,73	20	99,20	5,25	1,42E-03	0,03070	4,64%	0,03228	21,55%
					10	3,90		20	99,20	5,00	1,55E-03	0,03367			
					10	3,95		20	99,20	5,10	1,50E-03	0,03248			
					10	11,70		20	99,50	20	9,27E-04	0,02124			
					10	11,70		20	99,50	20	8,17E-04	0,01872			
					10	11,80		20	99,50	20	5,97E-04	0,01368			

Tabela A.42 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CV – 40%.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS														
AMOSTRA	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{CINZA} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂		Titulação Final Ba(OH) ₂		CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA _{ba}]	Média Concentração [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA _{ba}]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA _{ba}]	Coef. V. [%]
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]	Média	V _{ALICOTA} [mL]						
CV 40% SUP 1	0,05	2,63703	0,2213	100	10	6,30	99,40	20	10,20	1,44E-03	0,03267	2,16%	0,03350	11,71%
		2,63703	0,2213	100	10	6,40	99,40	20	10,10	1,49E-03	0,03392			
		2,63703	0,2213	100	10	6,40	99,40	20	10,10	1,49E-03	0,03392			
	0,05	2,50301	0,2213	100	10	6,30	99,80	20	10,20	1,41E-03	0,03387	2,23%	0,03431	
		2,50301	0,2213	100	10	6,40	99,80	20	10,20	1,47E-03	0,03520			
		2,50301	0,2213	100	10	6,40	99,80	20	10,20	1,41E-03	0,03387			
0,05	2,49988	0,1993	100	10	6,30	99,40	20	10,60	1,09E-03	0,02628	2,57%	0,02667		
	2,49988	0,1993	100	10	6,40	99,40	20	10,60	1,09E-03	0,02628				
	2,49988	0,1993	100	10	6,40	99,40	20	10,50	1,14E-03	0,02747				
CV 40% SUP 2	0,05	2,50431	0,1993	100	10	6,80	99,60	20	12,10	8,05E-04	0,01928	0,00%	0,01928	3,63%
		2,50431	0,1993	100	10	6,80	99,60	20	12,10	8,05E-04	0,01928			
		2,50431	0,1993	100	10	6,90	99,60	20	12,10	8,05E-04	0,01928			
	0,05	2,49642	0,1993	100	10	6,80	99,60	20	12,10	8,05E-04	0,01934	3,71%	0,01855	
		2,49642	0,1993	100	10	6,80	99,60	20	12,20	7,55E-04	0,01815			
		2,49642	0,1993	100	10	6,90	99,60	20	12,20	7,55E-04	0,01815			
0,05	2,50310	0,1993	100	10	6,80	99,60	20	12,00	8,54E-04	0,02048	3,49%	0,01969		
	2,50310	0,1993	100	10	6,80	99,60	20	12,10	8,05E-04	0,01929				
	2,50310	0,1993	100	10	6,90	99,60	20	12,10	8,05E-04	0,01929				
CV 40% MEIO	0,05	2,54208	0,1993	100	10	6,10	99,40	20	10,40	8,62E-04	0,02034	3,26%	0,02073	7,87%
		2,54208	0,1993	100	10	6,00	99,40	20	10,30	9,11E-04	0,02151			
		2,54208	0,1993	100	10	6,00	99,40	20	10,40	8,62E-04	0,02034			
	0,05	2,57579	0,1993	100	10	6,10	99,60	20	10,50	8,02E-04	0,01867	3,73%	0,01790	
		2,57579	0,1993	100	10	6,00	99,60	20	10,60	7,52E-04	0,01752			
		2,57579	0,1993	100	10	6,00	99,60	20	10,60	7,52E-04	0,01752			
0,05	2,62136	0,1993	100	10	6,10	99,20	20	10,60	7,73E-04	0,01770	3,61%	0,01807		
	2,62136	0,1993	100	10	6,00	99,20	20	10,60	7,73E-04	0,01770				
	2,62136	0,1993	100	10	6,00	99,20	20	10,50	8,22E-04	0,01883				
CV 40% FUNDO	0,05	2,52933	0,1993	100	10	6,30	98,60	20	10,60	1,04E-03	0,02461	2,82%	0,02383	7,57%
		2,52933	0,1993	100	10	6,20	98,60	20	10,70	9,88E-04	0,02344			
		2,52933	0,1993	100	10	6,30	98,60	20	10,70	9,88E-04	0,02344			
	0,05	2,60172	0,1993	100	10	6,30	99,00	20	10,50	1,07E-03	0,02457	0,00%	0,02457	
		2,60172	0,1993	100	10	6,20	99,00	20	10,50	1,07E-03	0,02457			
		2,60172	0,1993	100	10	6,30	99,00	20	10,50	1,07E-03	0,02457			
0,05	2,49940	0,1993	100	10	6,10	99,20	20	10,10	1,09E-03	0,02609	4,95%	0,02767		
	2,49940	0,1993	100	10	6,10	99,20	20	9,90	1,19E-03	0,02846				
	2,49940	0,1993	100	10	6,10	99,20	20	9,90	1,19E-03	0,02846				

Tabela A.43 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CF – BTQ.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS														
AMOSTRA	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{CINZA} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIALBa(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂		Titulação Final Ba(OH) ₂		CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA IS.]	Média Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA IS.]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA IS.]	Coef. V. [%]
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]	Média	V _{Ba(OH)2} [mL]						
CF BTQ SUP 1	0,05	4,19467	0,1678	100	10	6,10	99,20	20	9,90	9,98E-04	0,01428	2,37%	0,01448	16,52%
		4,19467	0,1678	100	10	6,10	99,20	20	9,90	9,98E-04	0,01428			
		4,19467	0,1678	100	10	6,10	99,20	20	9,80	1,04E-03	0,01487			
	0,05	4,54878	0,2017	100	10	7,70	99,30	20	12,40	1,56E-03	0,02053	1,84%	0,02075	16,52%
		4,54878	0,2017	100	10	7,70	99,30	20	12,30	1,61E-03	0,02119			
		4,54878	0,2017	100	10	7,70	99,30	20	12,40	1,56E-03	0,02053			
0,05	4,52431	0,2017	100	10	7,70	99,40	20	12,50	1,50E-03	0,01989	1,89%	0,02034		
	4,52431	0,2017	100	10	7,70	99,40	20	12,40	1,55E-03	0,02056				
	4,52431	0,2017	100	10	7,70	99,40	20	12,40	1,55E-03	0,02056				
CF BTQ SUP 2	0,05	4,50638	0,2017	100	10	7,70	99,40	20	12,60	1,45E-03	0,01931	3,34%	0,01997	
		4,50638	0,2017	100	10	7,70	99,40	20	12,40	1,55E-03	0,02064			
		4,50638	0,2017	100	10	7,70	99,40	20	12,50	1,50E-03	0,01997			
	0,05	4,59080	0,2017	100	10	7,70	99,20	20	12,50	1,48E-03	0,01933	1,97%	0,01911	3,46%
		4,59080	0,2017	100	10	7,60	99,20	20	12,50	1,48E-03	0,01933			
		4,59080	0,2017	100	10	7,70	99,20	20	12,60	1,43E-03	0,01868			
0,05	4,54133	0,2017	100	10	6,10	99,00	20	9,40	1,46E-03	0,01928	2,02%	0,01884		
	4,54133	0,2017	100	10	6,10	99,00	20	9,50	1,41E-03	0,01862				
	4,54133	0,2017	100	10	6,10	99,00	20	9,50	1,41E-03	0,01862				
CF BTQ MEIO	0,05	4,54521	0,2017	100	10	6,20	98,40	20	9,30	1,66E-03	0,02185	0,00%	0,02185	
		4,54521	0,2017	100	10	6,25	98,40	20	9,30	1,66E-03	0,02185			
		4,54521	0,2017	100	10	6,20	98,40	20	9,30	1,66E-03	0,02185			
	0,05	4,49538	0,2017	100	10	6,20	98,20	20	9,60	1,52E-03	0,02024	1,85%	0,02068	2,69%
		4,49538	0,2017	100	10	6,25	98,20	20	9,50	1,57E-03	0,02090			
		4,49538	0,2017	100	10	6,20	98,20	20	9,50	1,57E-03	0,02090			
0,05	4,74613	0,2017	100	10	6,20	98,60	20	9,20	1,70E-03	0,02144	1,71%	0,02123		
	4,74613	0,2017	100	10	6,25	98,60	20	9,20	1,70E-03	0,02144				
	4,74613	0,2017	100	10	6,20	98,60	20	9,30	1,65E-03	0,02081				
CF BTQ FUNDO	0,05	4,53545	0,2017	100	10	6,20	99,80	20	9,50	1,49E-03	0,01970	2,00%	0,01925	
		4,53545	0,2017	100	10	6,25	99,80	20	9,60	1,44E-03	0,01903			
		4,53545	0,2017	100	10	6,20	99,80	20	9,60	1,44E-03	0,01903			
	0,05	4,44941	0,2017	100	10	6,50	99,40	20	10,20	1,41E-03	0,01901	2,03%	0,01923	3,35%
		4,44941	0,2017	100	10	6,40	99,40	20	10,10	1,46E-03	0,01968			
		4,44941	0,2017	100	10	6,50	99,40	20	10,20	1,41E-03	0,01901			
0,05	4,63492	0,2017	100	10	6,50	99,20	20	10,20	1,42E-03	0,01838	2,06%	0,01816		
	4,63492	0,2017	100	10	6,40	99,20	20	10,30	1,37E-03	0,01773				
	4,63492	0,2017	100	10	6,50	99,20	20	10,20	1,42E-03	0,01838				

Tabela A.44 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CF – 7,5%.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS														
AMOSTRA	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{CINZA} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)2} [mL]	Títulação Inicial Ba(OH) ₂		Títulação Final Ba(OH) ₂		CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA BS]	Média Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA BS]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA BS]	Coef. V. [%]
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]	Média	V _{Ba(OH)2} [mL]						
CF 7,5% SUP 1	0,05	4,52687	0,2017	100	10	6,50	99,80	20	10,20	1,42E-03	0,01885	0,00%	0,01885	0,00%
					10	6,50	99,80	20	10,20	1,42E-03	0,01885			
					10	6,50	99,80	20	10,20	1,42E-03	0,01885			
	0,05	4,50946	0,2017	100	10	6,50	99,20	20	10,90	1,10E-03	0,01468	0,00%	0,01468	0,00%
					10	6,50	99,20	20	10,90	1,10E-03	0,01468			
					10	6,50	99,20	20	10,90	1,10E-03	0,01468			
0,05	4,63968	0,2017	100	10	6,50	99,60	20	10,90	1,08E-03	0,01398	0,00%	0,01398	0,00%	
				10	6,50	99,60	20	10,90	1,08E-03	0,01398				
				10	6,50	99,60	20	10,90	1,08E-03	0,01398				
CF 7,5% SUP 2	0,05	4,64032	0,2017	100	10	6,50	99,80	20	10,70	1,17E-03	0,01514	2,56%	0,01470	2,56%
					10	6,50	99,80	20	10,80	1,12E-03	0,01449			
					10	6,50	99,80	20	10,80	1,12E-03	0,01449			
	0,05	4,56698	0,2017	100	10	6,40	99,60	20	10,60	1,13E-03	0,01486	2,49%	0,01530	2,49%
					10	6,40	99,60	20	10,50	1,18E-03	0,01552			
					10	6,40	99,60	20	10,50	1,18E-03	0,01552			
0,05	4,46983	0,2017	100	10	6,40	99,40	20	10,80	1,04E-03	0,01398	2,74%	0,01420	2,74%	
				10	6,40	99,40	20	10,70	1,09E-03	0,01465				
				10	6,40	99,40	20	10,80	1,04E-03	0,01398				
CF 7,5% MEIO	0,05	4,52614	0,2017	100	10	6,40	99,40	20	10,70	1,09E-03	0,01447	0,00%	0,01447	0,00%
					10	6,40	99,40	20	10,70	1,09E-03	0,01447			
					10	6,40	99,40	20	10,70	1,09E-03	0,01447			
	0,05	4,62008	0,2017	100	10	6,40	99,60	20	10,30	1,28E-03	0,01664	2,29%	0,01643	2,29%
					10	6,40	99,60	20	10,40	1,23E-03	0,01599			
					10	6,40	99,60	20	10,30	1,28E-03	0,01664			
0,05	4,63281	0,2017	100	10	6,40	99,20	20	10,20	1,35E-03	0,01752	0,00%	0,01752	0,00%	
				10	6,40	99,20	20	10,20	1,35E-03	0,01752				
				10	6,40	99,20	20	10,20	1,35E-03	0,01752				
CF 7,5% FUNDO	0,05	4,50403	0,2017	100	10	6,40	99,40	20	10,40	1,24E-03	0,01654	2,27%	0,01699	2,27%
					10	6,40	99,40	20	10,30	1,29E-03	0,01721			
					10	6,40	99,40	20	10,30	1,29E-03	0,01721			
	0,05	4,60642	0,2017	100	10	6,40	99,60	20	10,30	1,28E-03	0,01669	0,00%	0,01669	0,00%
					10	6,40	99,60	20	10,30	1,28E-03	0,01669			
					10	6,40	99,60	20	10,30	1,28E-03	0,01669			
0,05	4,52437	0,2017	100	10	6,40	99,80	20	10,60	1,12E-03	0,01486	2,52%	0,01530	2,52%	
				10	6,40	99,80	20	10,50	1,17E-03	0,01552				
				10	6,40	99,80	20	10,50	1,17E-03	0,01552				

Tabela A.45 - Determinação de Carbonatos por camada, na pilha de CF – 15%.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS																
AMOSTRA	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{C_{INZA}} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂			Titulação Final Ba(OH) ₂			CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA BS]	Média Concentração [g CO ₃ ²⁻ / g CINZA BS]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ / g C _{INZA BS}]	Coef. V. [%]
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{Hd} [mL]	Média	V _{Ba(OH)2} [mL]	V _{ALICOTA} [mL]	V _{Hd} [mL]						
CF 15% SUP 1	0,05	4,51555	0,2017	100	10	6,40	6,47	99,40	20	10,50	1,26E-03	0,01673	0,01717	2,24%	0,0177	3,08%
					10	6,50		99,40	20	10,40	1,31E-03	0,01739				
					10	6,50		99,40	20	10,40	1,31E-03	0,01739				
	0,05	4,57501	0,2017	100	10	6,40	6,47	99,80	20	10,20	1,39E-03	0,01821	0,01799	2,12%	0,0177	3,08%
					10	6,50		99,80	20	10,30	1,34E-03	0,01755				
					10	6,50		99,80	20	10,20	1,39E-03	0,01821				
0,05	4,52088	0,2017	100	10	6,40	6,47	100,00	20	10,20	1,38E-03	0,01830	0,01807	2,14%	0,0177	3,08%	
				10	6,50		100,00	20	10,30	1,33E-03	0,01763					
				10	6,50		100,00	20	10,20	1,38E-03	0,01830					
CF 15% SUP 2	0,05	4,52838	0,2017	100	10	6,40	6,47	99,60	20	10,00	1,50E-03	0,01987	0,01943	1,98%	0,0170	16,82%
					10	6,50		99,60	20	10,10	1,45E-03	0,01920				
					10	6,50		99,60	20	10,10	1,45E-03	0,01920				
	0,05	4,52135	0,2017	100	10	6,40	6,47	99,80	20	10,20	1,39E-03	0,01843	0,01821	2,12%	0,0170	16,82%
					10	6,50		99,80	20	10,20	1,39E-03	0,01843				
					10	6,50		99,80	20	10,30	1,34E-03	0,01776				
0,05	4,82459	0,2017	100	10	6,40	6,47	99,60	20	10,90	1,05E-03	0,01303	0,01323	2,73%	0,0170	16,82%	
				10	6,50		99,60	20	10,80	1,10E-03	0,01365					
				10	6,50		99,60	20	10,90	1,05E-03	0,01303					
CF 15% MEIO	0,05	4,53676	0,2017	100	10	6,40	6,47	99,60	20	10,60	1,20E-03	0,01585	0,01585	0,00%	0,0164	4,75%
					10	6,50		99,60	20	10,60	1,20E-03	0,01585				
					10	6,50		99,60	20	10,60	1,20E-03	0,01585				
	0,05	4,50283	0,2017	100	10	6,60	6,53	99,60	20	10,80	1,16E-03	0,01552	0,01597	2,42%	0,0164	4,75%
					10	6,50		99,60	20	10,70	1,21E-03	0,01619				
					10	6,50		99,60	20	10,70	1,21E-03	0,01619				
0,05	4,53368	0,2017	100	10	6,60	6,53	99,60	20	10,50	1,32E-03	0,01741	0,01741	0,00%	0,0164	4,75%	
				10	6,50		99,60	20	10,50	1,32E-03	0,01741					
				10	6,50		99,60	20	10,50	1,32E-03	0,01741					
CF 15% FUNDO	0,05	4,50968	0,2017	100	10	6,50	6,50	99,40	20	10,20	1,44E-03	0,01920	0,01875	2,05%	0,0175	8,04%
					10	6,50		99,40	20	10,30	1,39E-03	0,01853				
					10	6,50		99,40	20	10,30	1,39E-03	0,01853				
	0,05	4,53337	0,2017	100	10	6,50	6,50	99,40	20	10,40	1,34E-03	0,01777	0,01799	2,13%	0,0175	8,04%
					10	6,50		99,40	20	10,30	1,39E-03	0,01843				
					10	6,50		99,40	20	10,40	1,34E-03	0,01777				
0,05	4,55849	0,2017	100	10	6,50	6,50	99,40	20	10,70	1,19E-03	0,01569	0,01569	0,00%	0,0175	8,04%	
				10	6,50		99,40	20	10,70	1,19E-03	0,01569					
				10	6,50		99,40	20	10,70	1,19E-03	0,01569					

Anexo B – Determinação de Carbonatos nos Ensaio de Carbonatação Acelerada

Tabela B.46 - Determinação de carbonatos nos ensaios de CV, com uma concentração de 15% (v/v) de CO₂ e 20% (m/m) de umidade.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS																		
AMOSTRA	Rép.	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{Grav} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIALBa(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂		Titulação Final Ba(OH) ₂		CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA ₁₅]	Média Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA ₁₅]	Coef. V. Carbonatos [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ ²⁻ /g CINZA ₁₅]	Desv. Pad	Coef. V. [%]		
					V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]	Média V _{Ba(OH)2} [mL]	V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]									
CINZA INICIAL	#1	0,05	2,51757	0,2096	100	10	6,00	20	7,00	2,68E-03	0,06386							
						10	6,00	20	6,90	2,73E-03	0,06509							
						10	6,00	20	6,90	2,68E-03	0,06386							
	#2	0,05	2,53328	0,2096	100	10	6,00	20	7,80	2,26E-03	0,05350							
						10	6,00	20	7,70	2,31E-03	0,05472							
						10	6,00	20	7,70	2,31E-03	0,05472							
	#3	0,05	2,51110	0,2096	100	10	6,00	20	7,70	2,31E-03	0,05520							
						10	6,00	20	7,70	2,31E-03	0,05520							
						10	6,00	20	7,70	2,31E-03	0,05520							
CINZA FINAL 15% CO ₂ 20% Hum (0,75 ml H ₂ O) 25°C	#1	0,05	3,144	0,2096	100	10	5,70	20	3,70	4,07E-03	0,09701							
						10	5,70	20	3,70	4,07E-03	0,09701							
						10	5,70	20	3,70	4,07E-03	0,09701							
	#2	0,05	3,159	0,2096	100	10	5,70	20	4,20	3,80E-03	0,09033							
						10	5,70	20	4,10	3,86E-03	0,09156							
						10	5,70	20	4,10	3,86E-03	0,09156							
	#3	0,05	3,166	0,2096	100	10	5,70	20	4,20	3,80E-03	0,09013							
						10	5,70	20	4,20	3,80E-03	0,09013							
						10	5,70	20	4,20	3,80E-03	0,09013							
CINZA FINAL 15% CO ₂ 20% Hum (0,75 ml H ₂ O) 40°C	#1	0,05	3,017	0,2096	100	10	6,00	20	5,40	3,51E-03	0,08739							
						10	6,00	20	5,50	3,46E-03	0,08612							
						10	6,00	20	5,50	3,46E-03	0,08612							
	#2	0,05	3,073	0,2096	100	10	6,00	20	5,30	3,56E-03	0,08693							
						10	6,00	20	5,30	3,56E-03	0,08693							
						10	6,00	20	5,30	3,56E-03	0,08693							
	#3	0,05	3,013	0,2096	100	10	6,00	20	5,70	3,34E-03	0,08309							
						10	6,00	20	5,70	3,34E-03	0,08309							
						10	6,00	20	5,70	3,34E-03	0,08309							
CINZA FINAL 15% CO ₂ 20% Hum (0,75 ml H ₂ O) 140°C	#1	0,05	3,011	0,2096	100	10	6,00	20	6,00	3,21E-03	0,07989							
						10	6,00	20	5,90	3,26E-03	0,08117							
						10	6,00	20	5,90	3,26E-03	0,08117							
	#2	0,05	3,064	0,2096	100	10	6,00	20	6,00	3,19E-03	0,07806							
						10	6,00	20	6,00	3,19E-03	0,07806							
						10	6,00	20	6,00	3,19E-03	0,07806							
	#3	0,05	3,159	0,2096	100	10	6,00	20	6,00	3,19E-03	0,07806							
						10	6,00	20	5,90	3,23E-03	0,07679							
						10	6,00	20	5,90	3,23E-03	0,07679							

Tabela B.47- Determinação de carbonatos nos ensaios de CV, com uma concentração de 15% (v/v) de CO₂ e 33% (m/m) de humidade.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS															
AMOSTRA	Rép.	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{CINZA} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂		V _{Ba(OH)2} [mL]	V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]	V _{HCl} [mL]	V _{HCl} [mL]	Coef. V		
						V _{ALICOTA} [mL]	V _{HCl} [mL]							Média	Concentração
CINZA FINAL 15% CO ₂ 33% Hum (0,75 ml H ₂ O) 25°C	#1	0,05	3,054	0,2096	100	10	6,40	97,60	20	4,40	4,46E-03	0,13071	0,66%	0,13121	
												0,13071			
												0,13221			
	#2	0,05	3,002	0,2096	100	10	6,40	97,40	20	4,10	4,62E-03	0,13770	0,64%	0,13719	
												0,13770			
												0,13618			
	#3	0,05	3,047	0,2096	100	10	6,40	98,60	20	4,20	4,54E-03	0,13339	0,66%	0,13238	
												0,13187			
												0,13187			
	CINZA FINAL 15% CO ₂ 33% Hum (0,75 ml H ₂ O) 140°C	#1	0,05	3,038	0,2096	100	10	5,95	98,40	20	4,10	4,12E-03	0,12153	0,00%	0,12153
													0,12153		
													0,12153		
#2		0,05	3,065	0,2096	100	10	5,95	98,40	20	4,20	4,07E-03	0,11895	0,73%	0,11845	
												0,11895			
												0,11745			
#3		0,05	3,014	0,2096	100	10	5,95	98,40	20	4,20	4,07E-03	0,12097	0,73%	0,12199	
												0,12250			
												0,12250			

Tabela B.48- Determinação de carbonatos nos ensaios de CV, com uma concentração de 7,5% (v/v) de CO₂ e 20% (m/m) de umidade.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS																		
AMOSTRA	Rep.	C _{Ba(OH)2} [M]	m _{Cinza} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)2} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂			Titulação Final Ba(OH) ₂			CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₃ /g CINZA LB]	Média Concentração [g CO ₃ /g CINZA LB]	Coef. V. Carbonatos [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ /g CINZA LB]	Desv. Pad	Coef. V. [%]
						V _{ALICORÁ} [mL]	V _{HCl} [mL]	V _{BALCOTÁ} [mL]	V _{BALCOTÁ} [mL]	V _{HCl} [mL]	V _{BALCOTÁ} [mL]							
CINZA INICIAL	#1	0,05	2,51757	0,2096	100	10	6,00	98,40	20	7,00	2,68E-03	0,06386	0,06427	1,10%	0,0579	0,0048	8,29%	
						10	6,00	98,40	20	6,90	2,73E-03	0,06509						
						10	6,00	98,40	20	7,00	2,68E-03	0,06386						
	#2	0,05	2,53328	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	7,80	2,26E-03	0,05350	0,05431	1,30%	0,0579	0,0048	8,29%	
						10	6,00	98,60	20	7,70	2,31E-03	0,05472						
						10	6,00	98,60	20	7,70	2,31E-03	0,05472						
	#3	0,05	2,51110	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	7,70	2,31E-03	0,05520	0,05520	0,00%	0,0579	0,0048	8,29%	
						10	6,00	98,60	20	7,70	2,31E-03	0,05520						
						10	6,00	98,60	20	7,70	2,31E-03	0,05520						
CINZA FINAL 7,5% CO2 20% Hum (0,75 ml H2O) 25°C	#1	0,05	3,032	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	6,50	2,62E-03	0,06470	0,06428	1,15%	0,0644	0,0008	1,18%	
						10	5,70	98,60	20	6,60	2,56E-03	0,06342						
						10	5,70	98,60	20	6,60	2,56E-03	0,06385						
	#2	0,05	3,012	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	6,60	2,56E-03	0,06385	0,06385	0,00%	0,0644	0,0008	1,18%	
						10	5,70	98,60	20	6,60	2,56E-03	0,06385						
						10	5,70	98,60	20	6,60	2,56E-03	0,06385						
	#3	0,05	3,026	0,2096	100	10	5,70	98,80	20	6,50	2,61E-03	0,06467	0,06510	1,14%	0,0644	0,0008	1,18%	
						10	5,70	98,80	20	6,50	2,61E-03	0,06467						
						10	5,70	98,80	20	6,40	2,66E-03	0,06596						
CINZA FINAL 7,5% CO2 20% Hum (0,75 ml H2O) 140°C	#1	0,05	3,041	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	6,10	3,14E-03	0,07736	0,07694	0,96%	0,0771	0,0009	1,23%	
						10	6,00	98,60	20	6,10	3,14E-03	0,07736						
						10	6,00	98,60	20	6,20	3,08E-03	0,07609						
	#2	0,05	3,012	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	6,10	3,14E-03	0,07812	0,07812	0,00%	0,0771	0,0009	1,23%	
						10	6,00	98,60	20	6,10	3,14E-03	0,07812						
						10	6,00	98,60	20	6,10	3,14E-03	0,07812						
	#3	0,05	3,034	0,2096	100	10	6,00	98,80	20	6,20	3,08E-03	0,07612	0,07612	0,00%	0,0771	0,0009	1,23%	
						10	6,00	98,80	20	6,20	3,08E-03	0,07612						
						10	6,00	98,80	20	6,20	3,08E-03	0,07612						

Tabela B.49- Determinação de carbonatos nos ensaios de CF, com uma concentração de 15% (v/v) de CO₂ e 7,5% (m/m) de humidade.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS-HB7.T46																		
AMOSTRA	Rep.	C _{Ba(OH)₂} [M]	m _{Cinza} [g]	C _{H₂O} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)₂} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂			Titulação Final Ba(OH) ₂			CO ₂ REAGU [mol]	Concentração [g CO ₂ / g CINZA (b)]	Média Concentração [g CO ₂ / g CINZA (b)]	Coef. V. Carbonatos [g CO ₂ / g C _{INZA} (b)]	Concentração Carbonatos [g CO ₂ / g C _{INZA} (b)]	Desv. Pad	Coef. V. [%]
						V _{ALICORNA} [mL]	V _{H₂O} [mL]	V _{H₂O} [mL]	V _{ALICORNA} [mL]	V _{H₂O} [mL]	V _{H₂O} [mL]							
CINZA INICIAL	#1	0,05	4,46170	0,2096	100	10	5,80	98,60	20	11,35	2,14E-04	0,00288	0,00277	7,25%				
			4,46170	0,2096	100	10	5,80	98,60	20	11,35	2,14E-04	0,00288						
			4,46170	0,2096	100	10	5,80	98,60	20	11,40	1,88E-04	0,00253						
CINZA INICIAL	#2	0,05	4,49930	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,25	2,54E-04	0,00339	0,00316	6,31%	0,00280	0,00038	13,69%	
			4,49930	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,30	2,28E-04	0,00304						
			4,49930	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,30	2,28E-04	0,00304						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 25°C	#3	0,05	4,53120	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234	0,00234	0,00%				
			4,53120	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234						
			4,53120	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 25°C	#1	0,05	6,015	0,2096	100	10	5,80	99,00	20	10,60	5,80E-04	0,00625	0,00588	5,50%				
			6,015	0,2096	100	10	5,80	99,00	20	10,70	5,28E-04	0,00569						
			6,015	0,2096	100	10	5,80	99,00	20	10,70	5,28E-04	0,00569						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 25°C	#2	0,05	6,011	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	10,60	5,91E-04	0,00638	0,00638	0,00%	0,00650	0,00063	9,68%	
			6,011	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	10,60	5,91E-04	0,00638						
			6,011	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	10,60	5,91E-04	0,00638						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 40°C	#3	0,05	6,012	0,2096	100	10	5,90	98,60	20	10,80	6,73E-04	0,00726	0,00726	0,00%				
			6,012	0,2096	100	10	5,90	98,60	20	10,80	6,73E-04	0,00726						
			6,012	0,2096	100	10	6,00	99,00	20	11,00	5,82E-04	0,00610						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 40°C	#1	0,05	6,190	0,2096	100	10	6,00	99,00	20	11,00	5,82E-04	0,00610	0,00610	0,00%				
			6,190	0,2096	100	10	6,00	99,00	20	11,00	5,82E-04	0,00610						
			6,190	0,2096	100	10	6,00	99,00	20	11,00	5,82E-04	0,00610						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 40°C	#2	0,05	6,144	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	11,20	5,01E-04	0,00529	0,00529	0,00%	0,00560	0,00036	6,51%	
			6,144	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	11,20	5,01E-04	0,00529						
			6,144	0,2096	100	10	6,00	98,60	20	11,20	5,01E-04	0,00529						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 40°C	#3	0,05	6,319	0,2096	100	10	6,00	99,20	20	11,10	5,18E-04	0,00547	0,00547	0,00%				
			6,319	0,2096	100	10	6,00	99,20	20	11,10	5,18E-04	0,00547						
			6,319	0,2096	100	10	6,00	99,20	20	11,10	5,18E-04	0,00547						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 140°C	#1	0,05	6,119	0,2096	100	10	5,70	99,00	20	10,90	3,19E-04	0,00338	0,00357	8,90%				
			6,119	0,2096	100	10	5,70	99,00	20	10,80	3,71E-04	0,00393						
			6,119	0,2096	100	10	5,70	99,00	20	10,90	3,19E-04	0,00338						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 140°C	#2	0,05	6,247	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	11,00	2,90E-04	0,00302	0,00302	0,00%	0,00330	0,00033	9,99%	
			6,247	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	11,00	2,90E-04	0,00302						
			6,247	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	11,00	2,90E-04	0,00302						
CINZA FINAL 15% CO2 7,5% Hum (0,50 ml H2O) 140°C	#3	0,05	6,232	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	10,90	3,42E-04	0,00355	0,00319	9,70%				
			6,232	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	11,00	2,90E-04	0,00302						
			6,232	0,2096	100	10	5,70	98,60	20	11,00	2,90E-04	0,00302						

Tabela B.50- Determinação de carbonatos nos ensaios de CF, com uma concentração de 7,5% (v/v) de CO₂ e 7,5% (m/m) de humidade.

DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS																		
AMOSTRA	Rep.	C _{Ba(OH)₂} [M]	m _{CINZA} [g]	C _{HCl} [M]	V _{INICIAL Ba(OH)₂} [mL]	Titulação Inicial Ba(OH) ₂			Titulação Final Ba(OH) ₂			CO ₂ REAGIU [mol]	Concentração [g CO ₂ / g CINZA _{1b}]	Média Concentração [g CO ₂ / g CINZA _{1b}]	Coef. V. [%]	Concentração Carbonatos [g CO ₃ / g CINZA _{1b}]	Desv. Pad	Coef. V. [%]
						V _{AUCORA} [mL]	V _{HCl} [mL]	Média	V _{Ba(OH)₂} [mL]	V _{AUCORA} [mL]	V _{HCl} [mL]							
CINZA INICIAL	#1	0,05	4,46170	0,2096	100	10	5,80	98,60	20	11,35	2,14E-04	0,00288	0,00277	7,25%	0,00280	0,00038	13,69%	
						10	5,80	98,60	20	11,35	2,14E-04	0,00288						
						10	5,80	98,60	20	11,40	1,88E-04	0,00253						
	#2	0,05	4,49930	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,25	2,54E-04	0,00339	0,00316	6,31%	0,00280	0,00038	13,69%	
						10	5,80	98,80	20	11,30	2,28E-04	0,00304						
						10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234						
	#3	0,05	4,53120	0,2096	100	10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234	0,00234	0,00%	0,00280	0,00038	13,69%	
						10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234						
						10	5,80	98,80	20	11,40	1,77E-04	0,00234						
CINZA FINAL 7,5% CO ₂ 7,5% Hum (0,50 ml H ₂ O) 25°C	#1	0,05	6,099	0,2096	100	10	6,00	99,60	20	10,80	6,51E-04	0,00693	0,00693	0,00%	0,00600	0,00073	12,16%	
						10	6,00	99,60	20	10,80	6,51E-04	0,00693						
						10	6,00	99,60	20	10,80	6,51E-04	0,00693						
	#2	0,05	6,204	0,2096	100	10	6,00	99,60	20	11,00	5,47E-04	0,00572	0,00572	0,00%	0,00600	0,00073	12,16%	
						10	6,00	99,60	20	11,00	5,47E-04	0,00572						
						10	6,00	99,60	20	11,00	5,47E-04	0,00572						
	#3	0,05	6,059	0,2096	100	10	6,00	99,80	20	11,00	5,36E-04	0,00573	0,00536	6,03%	0,00600	0,00073	12,16%	
						10	6,00	99,80	20	11,10	4,83E-04	0,00517						
						10	6,00	99,80	20	11,10	4,83E-04	0,00517						
CINZA FINAL 7,5% CO ₂ 7,5% Hum (0,50 ml H ₂ O) 140°C	#1	0,05	6,155	0,2096	100	10	5,60	99,80	20	10,70	2,73E-04	0,00288	0,00270	11,80%	0,00240	0,00035	14,50%	
						10	5,60	99,80	20	10,70	2,73E-04	0,00288						
						10	5,60	99,80	20	10,80	2,21E-04	0,00233						
	#2	0,05	6,016	0,2096	100	10	5,60	99,40	20	10,80	2,44E-04	0,00263	0,00225	14,40%	0,00240	0,00035	14,50%	
						10	5,60	99,40	20	10,90	1,91E-04	0,00207						
						10	5,60	99,40	20	10,90	1,91E-04	0,00207						
	#3	0,05	6,162	0,2096	100	10	5,60	99,60	20	10,80	2,32E-04	0,00250	0,00232	14,03%	0,00240	0,00035	14,50%	
						10	5,60	99,60	20	10,80	2,32E-04	0,00250						
						10	5,60	99,60	20	10,90	1,80E-04	0,00194						