



**Jorge Miguel Esteves**  
**Temporão Reis**

**Caraterísticas da cinza de combustão de**  
**biomassa em leito fluidizado**





**Jorge Miguel Esteves  
Temporão Reis**

**Caraterísticas da cinza de combustão de  
biomassa em leito fluidizado**

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

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “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 nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez."

*George Bernard Shaw*



## **O júri**

### **Presidente**

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

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

### **Orientador**

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

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

### **Arguente**

Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues

Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro





## **Agradecimentos**

Ao Professor Doutor Luís Tarelho, pela orientação, disponibilidade, partilha de conhecimento e críticas construtivas, que proporcionaram uma melhor aprendizagem.

À Elisabete Teixeira, por toda a disponibilidade, paciência e partilha de conhecimento que possibilitaram uma melhor realização deste trabalho.

À Doutora Diana Patoilo e à Dona Manuela, pela constante disponibilidade e auxílio no decorrer do trabalho experimental desenvolvido.

À Catarina, à Rita e à Sara, pela ajuda e companheirismo ao longo da elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas que me apoiaram incondicionalmente neste desafio, em especial, o Diogo Lopes, a Elisabete Novais, a Estela Vicente e o João Peres.

À Joana Esteves, um agradecimento muito especial pela paciência e pelo apoio incondicional, principalmente em períodos menos bons.

Aos meus pais e aos meus irmãos, pela oportunidade de prosseguir os estudos nas melhores condições possíveis e por todo o apoio e confiança que sempre depositaram em mim.

A todos que de alguma forma contribuíram em todo o percurso académico, um sentido agradecimento.



**Palavras-chave** Biomassa, Cinza, Combustão, Elementos Químicos, Leito Fluidizado, Lixiviação

## **Resumo**

A biomassa surge, atualmente, como uma fonte “limpa” de produção de energia. A combustão de biomassa em leito fluidizado apresenta uma das soluções mais vantajosas para a conversão energética de biomassa. Contudo, os processos de conversão energética de biomassa geram um resíduo, as cinzas, pelo que é necessário uma gestão sustentável para promover a devida valorização.

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização das cinzas resultantes do processo de combustão de biomassa para uma instalação de combustão de leito fluidizado borbulhante (LFB) à escala piloto e para três instalações industriais (LF1, LF2 e LF3) de combustão de biomassa em LFB.

Nas experiências de combustão de biomassa em LFB à escala piloto, variou-se a biomassa (Eucalipto e Pinheiro) e a percentagem de O<sub>2</sub> na câmara de combustão. Em relação às cinzas provenientes de três instalações industriais distintas, as amostras foram recolhidas de formas distintas entre estas, no entanto, sofreram análises químicas e físicas semelhantes.

Em termos de elementos químicos maioritários das cinzas resultantes da combustão em LFB à escala piloto, observa-se que as cinzas volantes (CV) são, maioritariamente, constituídas por elementos químicos característicos das biomassas, apresentando o Ca como o elemento com concentrações mais elevadas.

Os valores de concentração de Ca apresentam uma proximidade entre as experiências do Pinheiro e do Eucalipto tronco, no entanto, nas experiências do Eucalipto os valores de concentração são superiores.

Relativamente às cinzas provenientes do LF1, as CV e as cinzas de fundo (CF), são constituídas maioritariamente por Si, observando-se nas CF as concentrações mais elevadas. O Ca, o Al e o K, são os elementos maioritários que se seguem ao Si. Os elementos químicos minoritários com concentrações mais elevadas para a maioria das amostras de cinzas do LF1 são o Mn e o Ba.

Na análise dos valores de pH e condutividade das soluções aquosas resultantes da lixiviação amostras dos diferentes LF, observam-se valores alcalinos de pH e valores elevados condutividade.

Em termos de elementos solúveis maioritários observa-se, que o Ca é o elemento presente em concentrações mais elevadas, na maioria das amostras dos três LF. Os elementos químicos minoritários presentes em concentrações mais elevadas são o Al e o Fe.



**Keywords**

Ash, Biomass, Chemical elements, Combustion, Fluidized Bed, Leaching

**Abstract**

Biomass, currently, appears as a clean source of energy production. The combustion of biomass in fluidized-bed, presents one of the most advantageous solutions for the energy conversion of biomass. However, the biomass energy conversion processes generate a residue, ashes, which are mostly sent to landfill, which is necessary to a sustainable management to promote proper appreciation.

The present work aims to characterize the ash from the biomass combustion process to a combustion bubbling fluidized bed pilot scale and three industrial (LF1, LF2 e LF3) combustion of biomass in bubbling fluidized bed (BFB).

In experiments with biomass combustion in LFB pilot scale ranged to biomass (pine and eucalyptus) and the percentage of O<sub>2</sub> in the combustion chamber. Regarding ash from three different manufacturing facilities, samples were collected in different ways between these, however, have suffered similar chemical and physical analyzes.

In terms of majority elements of the ashes resulting from the combustion BFB scale process, it is observed that fly ash (FA) are mostly constituted by chemical elements characteristic of biomass, with Ca as the element higher concentration.

The concentration values of Ca present proximity between the experiences of Pine and Eucalyptus trunk, however, experiments on Eucalyptus concentration values are higher.

Regarding the ashes from the LF1, the FA and the bottom ash (BA), are constituted mostly by Si, observing in the BA higher concentrations. The Ca, the Al and the K, are the majority following the elements Si. The minor chemical elements with higher concentrations for most samples of ash from LF1 are the Mn and Ba.

The analysis of pH and conductivity of aqueous solutions resulting from the leaching of samples from different LF are observed alkaline pH values and high conductivity values.

In terms of majority soluble components is observed that the Ca is present in higher concentrations in most samples of the three LF elements. The minor chemical elements present in higher concentrations are Al and Fe.



## Índice

Índice .....	i
Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas .....	v
Lista de abreviaturas .....	vii
Nomenclatura .....	ix
1 Introdução .....	10
2 Biomassa .....	13
2.1 Classificação da biomassa como combustível .....	13
2.2 Propriedades da biomassa .....	14
2.3 Conversão energética de biomassa .....	19
2.3.1 Combustão de biomassa .....	20
2.3.1.1 Fases de combustão de partículas de biomassa .....	21
2.3.2 Diferentes tecnologias de combustão de biomassa .....	23
2.3.3 Leito Fluidizado Borbulhante .....	25
3 Cinzas .....	27
3.1 Caracterização química das cinzas .....	27
3.2 Gestão das cinzas .....	32
3.3 Objetivos da presente dissertação .....	33
4 Metodologia experimental .....	34
4.1 Metodologia de Combustão em Leito Fluidizado à escala Piloto .....	34
4.1.1 Infraestrutura experimental .....	34
4.1.1.1 Sistema de Alimentação do combustível .....	37
4.1.1.2 Sistema de alimentação de ar .....	37
4.1.1.3 Sistema de Refrigeração .....	38
4.1.1.4 Sistema de amostragem e análise gasosa .....	38
4.1.1.5 Sistema de despoejamento .....	39
4.1.1.6 Operação da instalação .....	40
4.1.2 Leito do reator .....	40
4.1.3 Biomassa .....	41
4.1.3.1 Seleção de combustíveis .....	41
4.1.3.2 Pré-Tratamento da biomassa .....	41
4.1.4 Condições experimentais .....	42
4.1.5 Amostras de cinzas .....	44
4.2 Cinzas resultantes da combustão de biomassa em instalações industriais com fornalha de leito fluidizado borbulhante .....	45
4.2.1 Caracterização das amostras de cinzas .....	46

5	Resultados e Discussão .....	48
5.1	Experiências de Combustão em LFB à escala piloto .....	48
5.1.1	Teor de Inqueimados .....	48
5.1.2	Análise de Elementos Totais das cinzas .....	49
5.2	Caracterização de cinzas provenientes da combustão de biomassa em instalações industriais com fornalha de LFB.....	52
5.2.1	LF1 .....	52
5.2.1.1	Distribuição granulométrica .....	52
5.2.1.2	Teor de Inqueimados .....	54
5.2.1.3	Composição química.....	56
5.2.1.4	Soluções de lixiviação.....	60
5.2.2	LF 2.....	67
5.2.2.1	Distribuição Granulométrica.....	67
5.2.2.2	Teor de Inqueimados .....	69
5.2.2.3	Soluções de lixiviação.....	71
5.2.3	LF3.....	78
5.2.3.1	Distribuição Granulométrica.....	78
5.2.3.2	Análise do Teor de Inqueimados .....	80
5.2.3.3	Soluções de lixiviação.....	82
6	Conclusões e sugestões.....	89
6.1	Conclusões sobre os resultados obtidos .....	89
6.2	Sugestões de trabalho futuro .....	92
	Referências bibliográficas .....	93
	Anexo A – Caracterização das cinzas.....	98
	A1 – Determinação do teor de inqueimados.....	98
	B – Lixiviação Aquosa .....	100
	C – Método do elétrodo seletivo de ião cloreto.....	102
	D – Determinação dos elementos químicos solúveis e totais .....	104
	E – Curvas de Calibração das análises químicas.....	106



## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Consumo de energia a nível mundial: a) Recursos energéticos totais; b) Recursos energéticos renováveis .....	10
Figura 1.2. Uso/Ocupação do solo – Portugal (AFN, 2010). .....	12
Figura 2.1. Processo de combustão de biomassa (Khan et al., 2009) .....	21
Figura 2.2 - Diferentes mecanismos na formação de cinzas na combustão de biomassa (Adaptado de Loo e Koppejan, 2008) .....	23
Figura 2.3 - Esquema representativo de um LFB (Adaptado de Khan et al., 2009).....	26
Figura 4.1. Reator de Leito Fluidizado à escala piloto .....	34
Figura 4.2. Conjunto de órgãos de comando e controlo (UCC2).....	36
Figura 4.3. Sistema de alimentação de biomassa .....	37
Figura 4.4. Sistema de amostragem gasosa .....	39
Figura 4.5. Sistema de despoejamento. (a)-Ciclone; (b) - Filtro de mangas.....	40
Figura 4.6. (a) Triturador de biomassa; (b) Biomassa a secar às condições atmosféricas.....	42
Figura 4.7. Pontos de amostragem de cinzas no RLFB à escala piloto .....	44
Figura 4.8. Esquema da instalação industrial de combustão em leito fluidizado borbulhante (RLFB .....	45
Figura 5.1. Teor de Inqueimados das cinzas resultantes dos diferentes trabalhos experimentais (Tabela 11) em RLFB à escala piloto.....	49
Figura 5.2 - Concentração de elementos totais nas cinzas resultantes da combustão de diferentes biomassas em RLFB à escala piloto. Condições de operação segundo a Tabela 11.....	51
Figura 5.3 - Distribuição Granulométrica relativa, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF1. Legenda de acordo com Tabela 9. ....	53
Figura 5.4 - Distribuição Granulométrica acumulada, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF1. Legenda de acordo com Tabela 9.....	54
Figura 5.5 – Teor de Inqueimados, %m, das diferentes classes granulométricas das cinzas recolhidas no LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) ECO+SOB+PPEL. ....	55
Figura 5.6 - Elementos químicos maioritários das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) ECO+SOB+PPEL.....	58
Figura 5.7 - Elementos químicos minoritários das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) ECO+SOB+PPEL.....	59
Figura 5.8 – Valores de pH obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL..	61
Figura 5.9 - Valores de condutividade obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL..	62

Figura 5.10 – Elementos químicos maioritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL.....	65
Figura 5.11 - Elementos químicos minoritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL.....	66
Figura 5.12 - Distribuição de frequências, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na instalação LF2. Legenda de acordo com Tabela 9.....	68
Figura 5.13 - Distribuição Granulométrica acumulada, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF 2. Legenda de acordo com Tabela 9.....	69
Figura 5.14 - Teor de Inqueimados, %m, das diferentes classes granulométricas das cinzas recolhidas no LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.....	70
Figura 5.15. - Valores de pH obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.....	72
Figura 5.16 - Valores de condutividade obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.....	73
Figura 5.17 - Elementos químicos maioritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.....	76
Figura 5.18 - Elementos químicos minoritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.....	77
Figura 5.19 - Distribuição Granulométrica relativa, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF3. Legenda de acordo com Tabela 9.....	79
Figura 5.20 - Distribuição Granulométrica acumulada, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF3. Legenda de acordo com Tabela 9.....	80
Figura 5.21 - Teor de inqueimados, %m, das diferentes classes granulométricas das cinzas recolhidas no LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.....	81
Figura 5.22 - Valores de pH obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas de LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.....	83
Figura 5.23 - Valores de condutividade obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas de LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.....	84
Figura 5.24 - Elementos químicos maioritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.....	87
Figura 5.25 - Elementos químicos minoritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.....	88

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Classificação da biomassa com base nas classes primárias (Adaptado de Khan et al., 2009) .....	13
Tabela 2. Análise estrutural de biomassas distintas .....	14
Tabela 3. Diferentes propriedades da Biomassa (Adaptado de Demirbas, 2004) .....	15
Tabela 4. Composição elementar, aproximada, de diferentes Biomassas.....	16
Tabela 5. Análise imediata de diferentes tipos de biomassa.....	17
Tabela 6.Composição das cinzas de diferentes biomassas .....	18
Tabela 7. Vantagens e desvantagens de uma Grelha e de um LF, na conversão de biomassa (Adaptado de Yin et al., 2008).....	24
Tabela 8 - Concentração de elementos solubilizados nas CF e CV (Dahl et al., 2009).....	28
Tabela 9 - Concentração de metais pesados [Adaptada de Dahl et al., 2009] .....	29
Tabela 10 – Efeitos da lixiviação da biomassa nos problemas de Incrustação/Aglomeração (D. Vamvuka, D. Zografos, G. Alevizos, 2008) .....	30
Tabela 11. Condições experimentais .....	43
Tabela 12. Local e composição das cinzas recolhidas .....	46
Tabela 13. Métodos de determinação de elementos químicos analisados .....	47
Tabela 14 - Curvas de calibração para a análise de Ca e Mg das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto. ....	106
Tabela 15 - Curvas de calibração para a análise de K e Na das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto. ....	107
Tabela 16 - Curvas de calibração para a análise de Fe e Al das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto. ....	108
Tabela 17 – Curvas de calibração para a análise de cloretos dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.....	109
Tabela 18 - Curvas de calibração para a análise de Ca dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1. ....	109
Tabela 19 - Curvas de calibração para a análise de Mg dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1. ....	110
Tabela 20 - Curvas de calibração para a análise de Na dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1. ....	111
Tabela 21 - Curvas de calibração para a análise de K dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1. ....	113
Tabela 22 - Curvas de calibração para a análise dos elementos Cd, Zn, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe e Al dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1. ....	114
Tabela 23 - Curvas de calibração para a análise de cloretos dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 2 e 3.....	115

Tabela 24 - Curvas de calibração para a análise dos elementos Ca, Mg, Na e K dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 2 e 3. .... 115

Tabela 25 - Curvas de calibração para a análise dos elementos Cd, Zn, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe, Al e Co dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 2 e 3..... 117

### **Lista de abreviaturas**

AFN	- Autoridade Florestal Nacional
CF	- Cinzas de Fundo
CV	- Cinzas Volantes
ECO	- Economizador
EI	- Elemento químico
EU	- União Europeia
FAS	- Free air space
FRX	- Fluorescência de raio-X
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
LF	- Leito Fluidizado
LFB	- Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	- Leito Fluidizado Circulante
LOI	- Perda ao Rubro
PPEL	- Precipitador Electroestático
SOB.	- Sobreaquecedor

### **Símbolos e Compostos Químicos**

Al	- Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Óxido de Alumínio
As	- Arsénio
B	- Boro
Ba	- Bário
Br	- Bromo
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
Cd	- Cádmi
Ce	- Cério
CH <sub>4</sub>	- Metano
Cl	- Cloro
Cl <sup>-</sup>	- Cloretos
Co	- Cobalto
CO	- Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono

Cr	- Crómio
Cu	- Cobre
Fe	- Ferro
H	- Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	- Água
HCl	- Ácido Clorídrico
Hg	- Mercúrio
K	- Potássio
K <sub>2</sub> O	- Óxido de Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de Magnésio
Mn	- Manganês
Mo	- Molibdenio
N	- Azoto
Na	- Sódio
Na <sub>2</sub> O	- Óxido de Sódio
Ni	- Níquel
O <sub>2</sub>	- Oxigénio
P	- Fósforo
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- Pentóxido de Fósforo
Rb	- Rubídio
PAH	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
S	- Enxofre
Sb	- Antimónio
Si	- Silício
SiO <sub>2</sub>	- Dióxido de Silício
SO <sub>2</sub>	- Dióxido de Enxofre
SO <sub>3</sub>	- Trióxido de Enxofre
SO <sub>x</sub>	- Óxidos de Enxofre
Sr	- Estrôncio
Th	- Tório
Ti	- Titânio
TiO <sub>2</sub>	- Dióxido de Titânio
U	- Urânio
V	- Vanádio
Y	- Ítrio
Zn	- Zinco
Zr	- Zircónio

## Nomenclatura

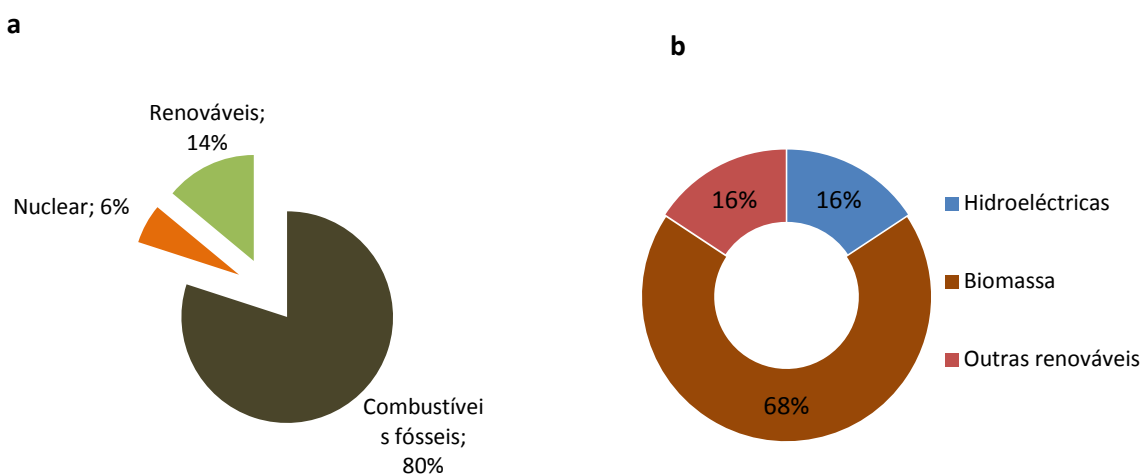
- $a_1$  - Coeficientes do polinómio de calibração
- $a_2$  - Coeficientes do polinómio de calibração
- $a_3$  - Coeficientes do polinómio de calibração
- Abs - Absorvância
- b - Valor da ordenada na origem da reta de calibração
- bs Base seca
- $C_A$  - Teor em cinzas [%, bs]
- $C_e$  - Concentração do elemento químico pretendido na amostra [mg/kg, bs]
- $C_o$  - Concentração do elemento químico calculada pela equação dada pela análise no espectrómetro [mg EI/L]
- Int. - Intensidade
- M - Massa de cinza usada na lixiviação da amostra [kg]
- m - Valor do declive da reta de calibração
- $m_c$  - massa do cadinho [g]
- $m_1$  - massa do cadinho mais amostra antes de ir à mufla [g, bs]
- $m_2$  - massa do cadinho mais amostra após ir à mufla [g, bs]
- V - Volume [L]
- x - Log da concentração de  $Cl^-$  (ppm)
- $x_1$  -  $C_o$  [mg EI/L]
- y - Leitura dada pelo eléctrodo (mV)
- $y_1$  - Absorvância/intensidade da amostra dada pelo espectrómetro

## 1 INTRODUÇÃO

A energia é considerada um agente primordial na geração de riqueza e um fator essencial para o desenvolvimento económico-social e melhoria da qualidade de vida. No entanto, o setor económico-social, na última e nas próximas décadas, foi e será afetado, devido à mudança radical no padrão de consumo de energia do mundo.

O consumo de energia tem aumentado de forma considerável, principalmente, devido ao forte crescimento dos países em desenvolvimento. Nos países desenvolvidos, o consumo energético, cresce a uma taxa de cerca de 1% por ano, por outro lado, nos países em desenvolvimento, cresce a uma taxa de 5% por ano. No caso europeu, a dependência de energia importada pelos países da Europa dos 27, de 2000 (46,7%) a 2010 (52,7%), teve um incremento de 6% (Eurostat, 2012), o que leva a um aumento da produção de energia.

Contudo, a insustentabilidade da produção-consumo de energia por parte dos principais recursos energéticos atuais (petróleo, gás natural e carvão, (Figura 1.1), devido ao elevado ritmo de consumo destas fontes finitas, assim como a inerente degradação ambiental provocada por estes, despertam uma busca urgente de fontes de energia alternativas e sustentáveis. Este facto, leva à criação de novas estratégias e adoção de novas políticas capazes de responder às necessidades, tanto a nível económico, como a nível ambiental.



**Figura 1.1 - Consumo de energia a nível mundial: a) Recursos energéticos totais; b) Recursos energéticos renováveis**



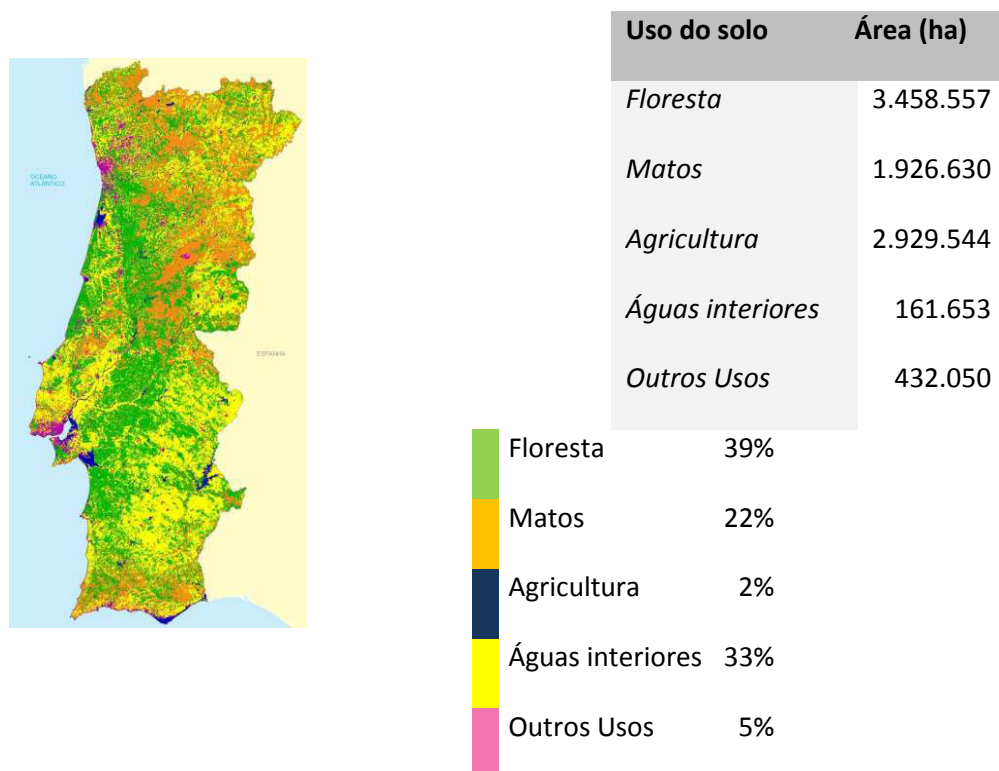
Os horizontes energéticos focaram-se assim, nos recursos naturais infinitos com potencial energético, ou de outra forma, recursos renováveis, uma alternativa com potencial para ser solução, com a ajuda da evolução tecnológica e científica. Neste contexto, surge a biomassa como uma fonte “limpa” de energia, vista por muitos como a fonte renovável com maior potencial para substituir os combustíveis fósseis na produção de energia. Esta fonte de energia é particularmente atraente, nos dias de hoje, por ser “amiga” do ambiente, renovável, disponível e com potencial de criação de emprego local.

A biomassa como recurso energético encontra-se atualmente familiarizada na população a nível mundial. Da energia produzida a nível mundial, como citado por Saidur et al. (2011), 10 a 15% é oriunda da utilização da biomassa como combustível.

Na produção de energia através de recursos renováveis, em 2010 na União Europeia, destaca-se a biomassa com 67,6% do total da energia produzida. Em Portugal, a produção de energia através de biomassa, representa 55,1% do total da energia obtida através de recursos renováveis (Eurostat, 2013).

A mera utilização tradicional da biomassa como aquecimento, em pequenas lareiras caseiras, evoluiu visivelmente, passando também a ser uma clara opção nos sectores dos transportes, do aquecimento doméstico e da produção de eletricidade. Contudo, é neste sector (eletricidade) que a utilização da biomassa apresenta os maiores benefícios, não apenas por ser uma forma barata de obtenção de energia, mas essencialmente pela redução de emissão de gases de efeito de estufa (GEE), não só no que toca às emissões de CO<sub>2</sub>, mas também na emissão de SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre) (Demirbas, 2004).

A produção de energia através da biomassa não apresenta apenas vantagens, é relevante frisar que a utilização deste recurso causa impactes ao nível do solo, da água, perda da biodiversidade e desflorestação (Ayhan, 2009), a que podemos somar os problemas associados com os incêndios florestais, que ano após ano se multiplicam, nomeadamente em Portugal. Estes problemas conjuntamente, podem ameaçar seriamente a disponibilidade da biomassa, sobretudo as espécies autóctones, que associadas às outras espécies, ainda representam no uso/ocupação de solo 39% (Figura 1.2 (AFN, 2010)).



**Figura 1.2. Uso/Ocupação do solo – Portugal (AFN, 2010).**

Conforme se observa na Figura 1.2, Portugal tem potencialidades enormes para produção de energia através de biomassa, desde que exista uma boa gestão para o efeito na fileira agro-florestal.

## 2 BIOMASSA

A biomassa é uma mistura heterógena de matéria orgânica e, em menor quantidade, inorgânica, podendo derivar de material vegetal ou animal. A biomassa, seja vegetal, animal ou em resíduos produzidos por estes, armazena energia solar, podendo esta ser recuperada através da sua conversão.

Existem variados processos de conversão para rentabilizar esta energia. A escolha do processo depende do tipo e quantidade de biomassa disponível, do transportador de energia, das normas ambientais, das condições económicas e de outros fatores relevantes (Saidur et.al., 2011).

### 2.1 CLASSIFICAÇÃO DA BIOMASSA COMO COMBUSTÍVEL

A forma da biomassa depende de processos naturais e antropogénicos, de acordo com o processo, mecanismo, sítio e o tempo de formação. Pode derivar de variadas atividades e ter formas e aspetos bastantes distintos. A Tabela 1, representa a classificação de biomassa com base nas classes primárias.

**Tabela 1 - Classificação da biomassa com base nas classes primárias (Adaptado de Khan et al., 2009)**

Categoria	Descrição
<i>Resíduos Primários</i>	Subprodutos da produção de alimentos e produtos florestais, como é o caso da madeira ( <i>hardwood</i> ou <i>softwood</i> ), da palha, dos cereais, do milho, entre outros)
<i>Resíduos Secundários</i>	Os subprodutos do processamento de biomassa na produção de produtos alimentares ou materiais de biomassa (indústrias de produção de papel, indústrias alimentares, etc.)
<i>Resíduos Terciários</i>	Os subprodutos de biomassa utilizada em variados processos (desperdícios e demolição de madeira, etc.)
<i>Culturas Energéticas</i>	Culturas de biomassa para fins energéticos (Plantações de Eucalipto, Cana de Açúcar, entre outros.)

A biomassa, em termos estruturais, é composta essencialmente por celulose, hemicelulose, lenhina, água e compostos inorgânicos (Saidur et al., 2011). A concentração destes varia de biomassa para biomassa, dependendo do tipo, do estágio e condições de crescimento. A composição estrutural da biomassa pode ser usada para classificar a biomassa com base nos seus componentes principais (Tabela 2), celulose, hemicelulose e lenhina. Contudo, como este sistema não contabiliza possíveis reações entre os componentes, é um sistema de classificação grosseiro (Khan et al., 2009).

**Tabela 2. Análise estrutural de biomassas distintas**

Combustível	Hemicelulose	Celulose	Lenhina	Ref
<i>SoftWood</i>	24,4	45,8	28	R. Saidur et al., 2011
<i>HardWood</i>	31,3	45,3	21,7	R. Saidur et al., 2011
<i>Biomassa</i>	20-40	40-60	10-25	Zhang L,Xu C et al., 2010
<i>Madeira de Faia</i>	31,2	45,3	21,9	R. Saidur et al., 2011
<i>Casca de Amêndoa</i>	28,9	50,7	20,4	R. Saidur et al., 2011

## 2.2 PROPRIEDADES DA BIOMASSA

O conhecimento das propriedades químicas e físicas da biomassa, como exemplificado na Tabela 3, é fundamental na caracterização e determinação da qualidade e potenciais aplicações, na escolha dos processos de conversão, nos possíveis impactes ambientais e dificuldades de operação durante a conversão da biomassa (Khan et al., 2009). As principais propriedades da biomassa são classificadas na análise imediata, análise elementar e na análise elementar das cinzas. Para além destas propriedades, a densidade volúmica a granel e o poder calorífico são também importantes na caracterização da biomassa.

**Tabela 3. Diferentes propriedades da Biomassa (Adaptado de Demirbas, 2004)**

<b>Propriedades</b>	<b>Biomassa</b>
<i>Densidade</i>	≈500
<i>Tamanho das partículas</i>	≈3mm
<i>Conteúdo de C (em %m de combustível seco)</i>	42-54
<i>Conteúdo de O (em %m de combustível seco)</i>	35-45
<i>Conteúdo de S (em %m de combustível seco)</i>	< 0,5
<i>Conteúdo de SiO<sub>2</sub> (em %m de combustível seco)</i>	23-49
<i>Conteúdo de K<sub>2</sub>O (em %m de combustível seco)</i>	4-48
<i>Conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em %m de combustível seco)</i>	2,4-9,5
<i>Conteúdo de F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em %m de combustível seco)</i>	1,5-8,5
<i>Temperatura de Ignição (K)</i>	560-575
<i>Friabilidade</i>	Baixa
<i>Valor de aquecimento seco (MJ/kg)</i>	14-21

A composição elementar (Tabela 4), expressa o conteúdo ponderado dos elementos químicos: Carbono (C), Hidrogénio (H), Oxigénio (O), Azoto (N) e Enxofre (S) presentes na biomassa. De uma forma genérica, a biomassa florestal, tipo de biomassa mais utilizado na conversão energética em Portugal, expressa uma composição elementar média de 30 a 60 % bs de C, 30 a 40 % bs de O e 5 a 6 % bs H (Jenkins *et al.*, 1998).

**Tabela 4. Composição elementar, aproximada, de diferentes Biomassas**

Biomassa	Elemento (%m em base seca)					Ref
	C	H	O	N	S	
<i>Eucalipto</i>	48,6	6,20	44,30	0,16	n/d	C. Gonçalves et al., 2011
<i>Pinheiro Marítimo</i>	51,4	6,20	41,90	0,16	n/d	C. Gonçalves et al., 2011
<i>Madeira de Oliveira</i>	49,00	5,40	44,90	0,70	0,03	R. Saidur et al., 2011
<i>Carvalho Português</i>	50,30	7,32	41,8	0,19	n/d	C. Alves et al., 2011
<i>Combustível derivado de resíduos</i>	55,79	7,93	36,27	n/d	n/d	Ryu C. et al., 2006
<i>Resíduos de Madeira</i>	49,90	5,73	42,93	1,45	n/d	Obernberger I., 2006
<i>Resíduos Florestais</i>	53,20	6,20	40,00	0,30	0,09	D. Vamvuka, E. Kakaras, 2011

A composição imediata da biomassa (Tabela 5), traduz-se pelos valores do teor de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas.

O teor de humidade, expressa a quantidade de água existente na biomassa, que depende do tipo de biomassa e do seu armazenamento. Elevado teor de humidade pode causar problemas ao nível da ignição e reduzir a temperatura de combustão, que afetará a qualidade de conversão dos produtos. Provoca também, a emissão de grandes quantidades de partículas com o gás de exaustão, requerendo assim um sistema de despoeiramento mais eficiente.

A biomassa em geral contém elevados teores de voláteis, que, através dos diferentes processos de conversão, se subdividem em gases, tais como, hidrocarbonetos leves, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, humidade e alcatrões. A conversão destes subprodutos depende da taxa de aquecimento, temperatura, espécie, localização no interior da biomassa, condições de crescimento da biomassa e condições de combustão. A elevada quantidade de matéria orgânica aumenta o valor calorífico das biomassas, contudo, pode causar uma grande quantidade de emissão de vapores inorgânicos, assim como, elevados teores de carbono fixo, que é a parte da matéria orgânica que não se converteu, fixando-se na cinza resultante de um processo de combustão incompleta da biomassa (Khan et al., 2009).

**Tabela 5. Análise imediata de diferentes tipos de biomassa**

<b>Biomassa</b>	<b>Análise próxima (%m em base seca)</b>			<b>Ref</b>
	<i>Carbono Fixo</i>	<i>Matéria Volátil</i>	<i>Cinzas</i>	
<i>Pinheiro</i>	21,70	77,30	1,00	R. Saidur et al., 2011
<i>Poda de Pinheiro</i>	15,10	82,20	2,70	R. Saidur et al., 2011
<i>Madeira de Carvalho</i>	21,9	77,6	0,5	A. Demirbas, 2004
<i>Combustível derivado de resíduos</i>	9,8	69,6	18,7	Ryu C. et al., 2006
<i>Resíduos Florestais</i>	20	79,8	0,2	D. Vamvuka, E. Kakaras, 2011

As cinzas, são uma das características da biomassa mais estudadas, mas, infelizmente, continuam por não se entender na totalidade. Este problema deve-se, essencialmente, às suas complexas características (Vassilev, 2012). O teor em cinzas de um material corresponde à fração inorgânica não combustível, que permanece no final da sua combustão.

O elevado teor em cinzas, pode causar dificuldades no processo de combustão da biomassa (escorificação e aglomeração) e a jusante da combustão, no transporte, armazenamento, utilização e eliminação, pelo que, em termos de valorização energética, um combustível com baixo teor de cinzas será mais adequado (Loo & Koppejan, 2008).

Além da composição das cinzas variar de biomassa para biomassa (Tabela 6), varia também em diferentes partes de uma mesma biomassa. No caso de uma biomassa constituída por madeira, casca e folha, a composição de forma isolada das três frações será distinta. As diferentes características são cruciais na tomada de escolha do combustível a utilizar. Genericamente as cinzas de biomassa apresentam, ao nível das características dos elementos químicos, como principais elementos o Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e P (Khan et al., 2008).

Tabela 6.Composição das cinzas de diferentes biomassas

Biomassa	%m em cinzas										Ref.
	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cl	
<i>Madeira de carvalho vermelho</i>	49	17,5	9,5	1,8	9,5	1,1	8,5	0,5	-	0,8	Ayhan Demirbas, 2004
<i>Casca de Oliveira</i>	32,7	14,5	4,3	2,5	8,4	4,2	6,3	26,2	0,3	0,2	Ayhan Demirbas, 2004
<i>Estrume</i>	42	13	12,3	5,5	6,0	4,5	1,9	4,9	0,2	-	D. Vamvuka, 2011
<i>CDR</i>	51	12,7	1,7	1,4	15,2	1,7	5,1	5,0	2,0	-	D. Vamvuka, 2011
<i>Pinheiro</i>	32,5	49,2	2,5	0,3	4,5	0,4	3,5	0,4	0,4	-	D. Vamvuka, 2011
<i>Eucalipto</i>	2,82	59,47	10,67	3,53	0,27	5,79	0,94	3,40	-	0,098	Zevenhoven-Onderwater et al., 2001; Basu, 2006
<i>Madeira e biomassa lenhosa</i>	22,22	43,03	10,75	3,48	5,09	6,07	3,44	2,78	2,85	0,29	Stanislav V. Vassilev, 2011
<i>Herbáceos e biomassa agrícola</i>	33,39	14,86	26,65	6,48	3,66	5,62	3,26	3,61	2,29	0,18	Stanislav V. Vassilev, 2011
<i>Palhas</i>	43,94	14,13	24,49	4,13	2,71	4,66	1,42	3,01	1,35	0,16	Stanislav V. Vassilev, 2011
<i>Pellets de madeira</i>	4,30	55,90	16,80	3,90	1,30	8,50	1,50	0,60	0,10	-	R. Saidur, 2011

A análise às cinzas em termos de elementos químicos, permite ter uma noção da biomassa a utilizar consoante o fim que lhes pretendemos dar, e/ou, qual a melhor biomassa para as condições operatórias numa determinada instalação. Por exemplo, as cinzas agrícolas e de resíduos florestais, devido ao elevado teor em Si, Ca e K, apresentam um baixo ponto de fusão, que pode causar escorificação ou aglomeração nos reatores. As cinzas destas biomassas apresentam um teor em Mg baixo, que é conhecido por ser um nutriente necessário para as plantas e como agente de melhoria de solos (B.M. Steenari, 1997). A baixa concentração em Fe e Al, nestas cinzas, sugere que a biomassa não contém partículas do solo (argilas e areias) (López et. al., 2000).



De forma a avaliar o conteúdo de energia de um determinado combustível, analisa-se o seu poder calorífico. Este pode ser expresso em poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI) dependendo da forma como a água se encontra nos produtos, ou seja, se esta se encontra, respetivamente, em estado líquido ou gasoso. Um dos fatores mais condicionantes do poder calorífico de um combustível é o teor de humidade, quanto maior o teor de humidade menor o poder calorífico de um combustível. Um outro fator que está intimamente ligado ao poder calorífico é o teor em cinzas da biomassa, quanto maior o teor de cinzas menor será o poder calorífico. Este fato deve-se à relação entre as cinzas e a matéria orgânica, se o teor em cinzas é mais alto a matéria orgânica é menor, logo o poder calorífico será menor.

Todas estas propriedades, tornam-se importantes a quando da escolha do tipo de biomassa para o processo de conversão energética pretendido. Uma variedade de biomassa indica uma variedade de propriedades, pelo que, para a conversão ser o mais rentável possível, a escolha da biomassa tem que ser feita com alguma cautela e análise prévia.

### **2.3 CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA**

A tipos diferentes de biomassa, como combustível, vêm associados também, diferentes processos de conversão, pois, os processos e as formas de aplicação mais apropriadas, no ponto de vista de eficiência, não serão os mesmos para os diferentes tipos e características.

O método mais utilizado, atualmente, é a conversão termoquímica, onde a combustão, gasificação e pirólise são os principais processos. Um método distinto deste, mas também bastante utilizado, é um método bioquímico, onde os microrganismos durante a fermentação, digestão anaeróbica ou esterificação libertam energia aproveitável da biomassa. Este método é utilizado, usualmente, em biomassa que apresente uma elevada percentagem de água. Por fim temos a conversão química, onde se converte biomassa em energia através da utilização de várias reações químicas.

A tecnologia predominante na área da conversão energética de biomassa é a combustão, sendo esta objetivo em estudo.

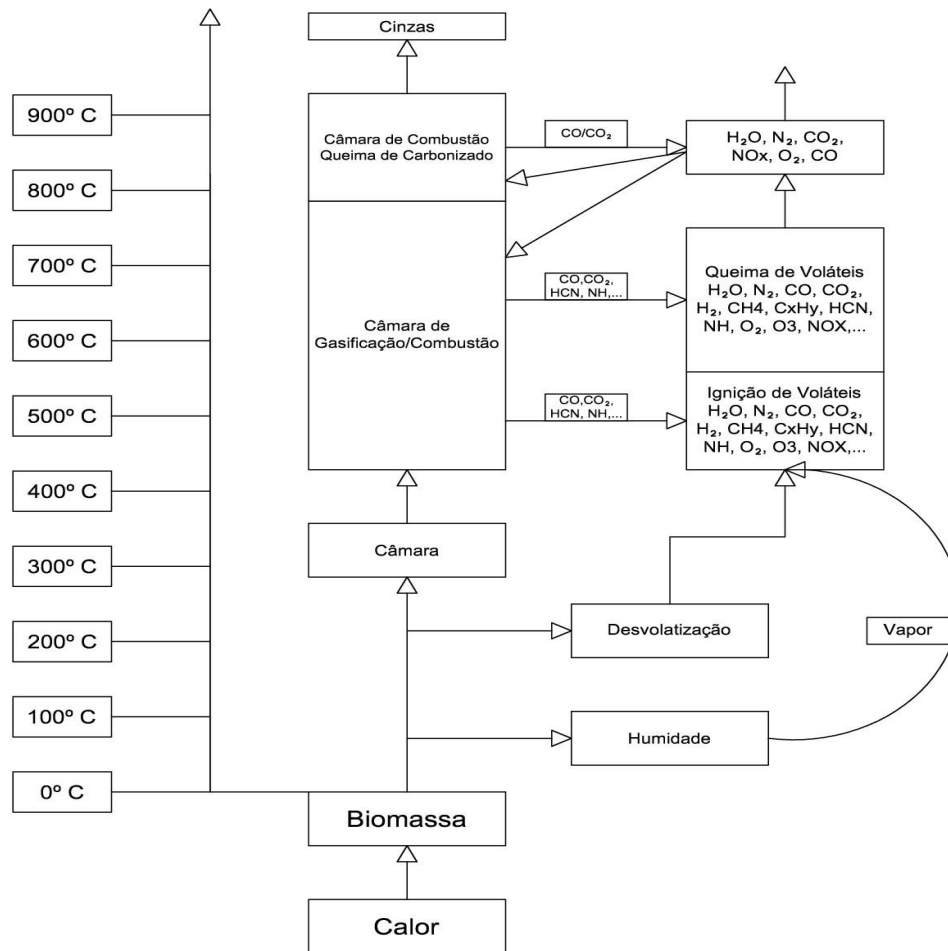
### 2.3.1 COMBUSTÃO DE BIOMASSA

A biomassa pode ser queimada diretamente para produção de energia sem que seja necessário adicionar qualquer químico, pelo processo de combustão direta ou co combustão. A produção de eletricidade a partir de biomassa, é um método com interesse devido à simplicidade de operação e a eficientes taxas de combustão. Além desta utilização, este método pode ser utilizado também para aquecimento doméstico e industrial.

O processo de combustão, depende tanto das propriedades do combustível como da sua aplicação, envolvendo consecutivas reações heterogêneas e homogêneas e pode ser dividido em diferentes fases: aquecimento e secagem, desvolatilização, fragmentação das partículas, combustão de voláteis, combustão do carbonizado e reações gasosas (Khan et al., 2009).

A combustão pode ser um processo contínuo, utilizado em escalas médias ou grandes, ou um processo de combustão em fornalha, em pequena escala. O ar adicionado para garantir uma combustão completa, pode ser tanto natural como forçado. De uma forma simplificada, a Figura 2.1 descreve as diferentes etapas que uma biomassa sofre, neste caso a madeira, num processo de combustão.

A regra dos 3T's, Tempo, Temperatura e Turbulência, afigura-se como o principal parâmetro para um bom processo de combustão (Loo e Koppejan, 2008). Este fato deve-se à necessidade destas componentes para as reações que ocorrem durante a combustão serem mais completas possíveis. Promovendo assim uma combustão mais eficiente e completa. Os principais produtos deste processo de conversão de biomassa são as cinzas, escórias, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.



**Figura 2.1. Processo de combustão de biomassa (Khan et al., 2009)**

### 2.3.1.1 FASES DE COMBUSTÃO DE PARTÍCULAS DE BIOMASSA

As partículas de biomassa, no processo de combustão, sofrem uma sequência de fases distintas (Figura 2.2), em paralelo ou de forma sequencial:

- Aquecimento e Secagem;
- Desvolatilização;
- Fragmentação das partículas do combustível;
- Combustão dos voláteis;
- Combustão do carbonizado.

Na secagem, a água evapora a temperaturas baixas (<100 °C); uma vez que a vaporização utiliza energia libertada do processo de combustão, a temperatura na câmara de combustão reduz, o que retarda o processo de combustão. Contudo, esta

situação pode não ser um inconveniente, porque contribui para o controlo da temperatura de combustão do reator (Loo e Koppejan, 2008).

Nas caldeiras de lenha, por exemplo, o processo de combustão não se mantém se a humidade contida na madeira exceder 60%. A madeira molhada requer muita energia para evaporar a humidade que contem, e conseqüentemente para aquecer o vapor de água, levando as temperaturas a baixar para níveis inferiores à temperatura mínima necessária para sustentar a combustão (Tarelho, 2008).

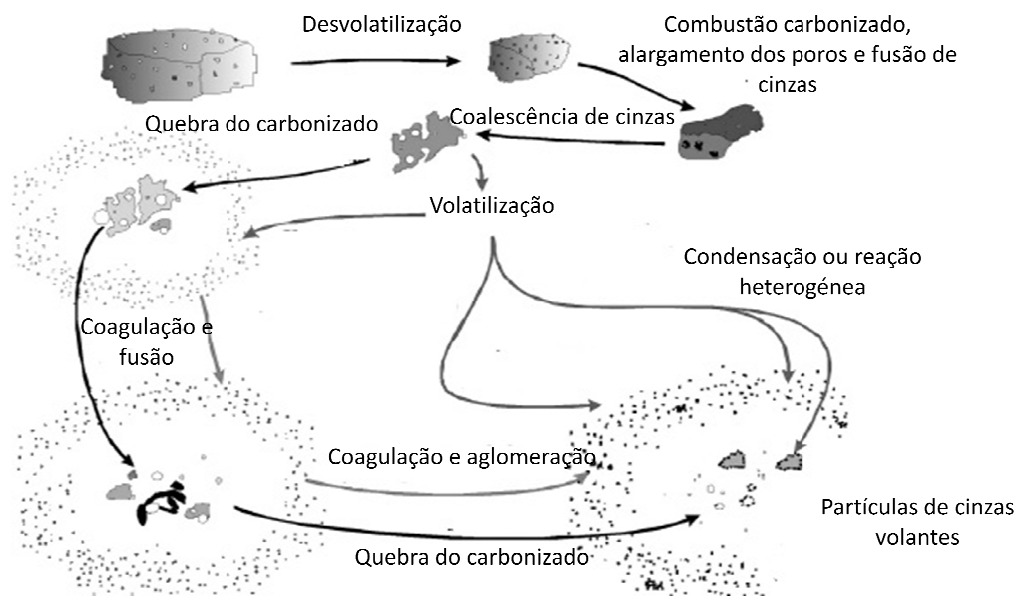
A desvolatilização pode ser definida como a degradação térmica na ausência de um agente externo oxidado. Nesta fase pode-se originar o carbonizado e principalmente alcatrão e gases de baixo peso molecular. Além destes, o CO e o CO<sub>2</sub> podem ser formados em quantidades relevantes, especialmente, em combustíveis ricos em oxigénio, como a biomassa.

O fenómeno de fragmentação das partículas surge em resultado do choque térmico, secagem e libertação de partículas voláteis. A fragmentação das partículas está relacionada com a oxidação destas, podendo ser uma oxidação total ou parcial das partículas. No caso de ser parcial, as partículas são arrastadas para fora do sistema de combustão, diminuindo a eficiência térmica e a conversão do carbono. Este processo leva à perda de energia, pois, emitem-se partículas com poder calorífico para o ambiente (Tarelho, 2008).

A combustão dos voláteis envolve a oxidação das espécies libertadas na fase de desvolatilização, ocorrendo em fase homogénea. Compreende também a oxidação das espécies gasosas como o CO formado em resultado da gasificação do carbonizado (quer pelo O<sub>2</sub>, quer pelo CO<sub>2</sub>) (Basu, 2006; Tarelho, 2008).

O carbonizado é a matriz sólida, resultante do processo de decomposição térmica da partícula resultante da desvolatilização, com uma composição em função do tipo de material original e do processo de pirólise. O processo de oxidação do carbonizado ocorre em fase heterogénea e origina emissão de gases (essencialmente CO e CO<sub>2</sub>) e cinzas.

A eficiência destes processos não depende apenas da ocorrência das condições de conversão e do tipo de biomassa utilizado na conversão, mas também é largamente dependente da tecnologia escolhida para a conversão térmica da biomassa.



**Figura 2.2 - Diferentes mecanismos na formação de cinzas na combustão de biomassa (Adaptado de Loo e Koppejan, 2008)**

### 2.3.2 DIFERENTES TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA

As tecnologias mais utilizadas atualmente, para a combustão de biomassa, são o sistema de combustão em grelha e os leitos fluidizados. A opção por estes sistemas prende-se principalmente, pela sua variedade de combustíveis e pela sua alimentação inteiramente por biomassa ou co combustão com carvão (Yin et al., 2008).

A combustão em grelha foi o primeiro sistema usado para combustíveis sólidos, e atualmente é usado para queima de biomassa, para queima de resíduos sólidos e também em algumas camaras de carvão de pequena dimensão. A nível europeu, é um dos sistemas de combustão de biomassa mais utilizados.

Por sua vez, a aplicação dos sistemas de combustão em Leito Fluidizado (LF) iniciou-se no ano de 1960, para combustão de resíduos urbanos e industriais. Desde então, mais de 300 instalações comerciais foram vendidas por todo o mundo (Loo e Koppejan, 2008). Dentro desta tecnologia, destacam-se duas formas distintas, Leito Fluidizado Borbulhante (LFB) e Leito Fluidizado Circulante (LFC).

A decisão da escolha e comparação entre estas duas tecnologias de conversão continua atual, pelo que é importante conhecer as principais vantagens associadas e desvantagens entre elas (Tabela 7).

Tabela 7. Vantagens e desvantagens de uma Grelha e de um LF, na conversão de biomassa (Adaptado de Yin et al., 2008)

Pontos de Comparação	Sistema de Grelha	Sistema de LF
<b>Flexibilidade de Combustível</b>	Tamanho de partículas grande	Ampla variedade;
	Elevado teor de humidade	Tamanho, forma e poder calorífico variado Teor de humidade ( $\leq 65\%$ ) Boa mistura do material do leito e do combustível
<b>Intensidade de mistura e de combustão de sólidos</b>	Instabilidade de combustão no leito do combustível	Distribuição de temperatura uniforme
		Boa intensidade de combustão Temperaturas baixas Grande área de troca gás-sólido
<b>Aglomerção no Leito</b>	Não suscetível a aglomerção	Sensível para alguns combustíveis, provocando a desfluidização do leito
<b>Desgaste dos componentes do leito</b>	Baixa	Elevado desgaste devido à elevada velocidade do leito
<b>Emissões</b>	Baixas emissões de $\text{NO}_x$ usando um bom sistema de ar secundário	Baixas emissões de $\text{NO}_x$ usando um bom sistema de ar secundário
		Adicionar calcário ao leito de forma a reduzir as emissões de $\text{SO}_x$ Quantidade de material no gás de combustão superior ao da Grelha, devido ao arrastamento de partículas do leito
<b>Cinzas volantes</b>	Elevado teor de inqueimados	Baixo teor de inqueimados
	Requer um sistema de separação de partículas eficiente	Fixação de tóxicos nas cinzas, dependendo do combustível Requer um sistema de separação de partículas eficiente
<b>Operação de carga parcial</b>	Boa operação	Requer tecnologia especializada para uma boa operação
<b>Custo bruto</b>	Médio a Baixo	Superior ao da Grelha
<b>Custos de operação e manutenção</b>	De médio a baixo, dependendo do tipo de Grelha	Elevados custos (Elevada erosão das paredes da caldeira)

Em termos de uso industrial, o Leito Fluidizado Borbulhante (LFB) é a tecnologia mais promissora, pois garante condições técnicas e económicas mais rentáveis, principalmente, para sistemas com a capacidade nominal de caldeira superior a 20MW (Loo e Koppejan, 2008).

### 2.3.3 LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Os reatores de leito fluidizado borbulhante (Figura 2.3) permitem uma operação com um leito localizado na parte inferior do reator. O leito, normalmente de areia de sílica, é fluidificado através da injeção de ar primário. A injeção é feita através da placa de distribuição situada na base do reator, sendo que, a velocidade do ar deve ser inferior à velocidade de transporte das partículas. A combustão da biomassa, ocorre essencialmente no leito fluidizado, que promove uma boa mistura entre o gás de combustão e o combustível, impulsionando assim uma combustão mais completa, de forma às temperaturas se manterem numa gama de 800-900 °C. Sempre que a transferência de calor pelas paredes do reator não é suficiente, é necessário colocar um permutador imerso no leito ou algo que dissipe o calor em excesso. Para reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> e assegurar uma boa mistura dos gases de combustão é necessário injetar o ar secundário na parte superior da camara de combustão.

Na combustão de biomassa em LFB, é necessário realizar um pré-aquecimento do reator, até aos 400-500 °C dependendo das propriedades do tipo de biomassa, antes de se iniciar o processo de combustão; para o efeito usa-se normalmente gás industrial. Após o aquecimento a temperatura do leito é aumentada de forma continua, com a introdução do combustível sólido, até se atingir a temperatura de operação, cerca de 850°C, podendo variar na gama dos 800-900°C (Tarelho, 2001). A temperatura de combustão mantém-se relativamente baixa, a fim de impedir a sinterização de cinzas no leito e promover uma combustão completa, que se pode conseguir através de superfícies internas de permuta de calor, através da recirculação de gases de combustão, injeção de água ou por operação com leito subestequiométrico.

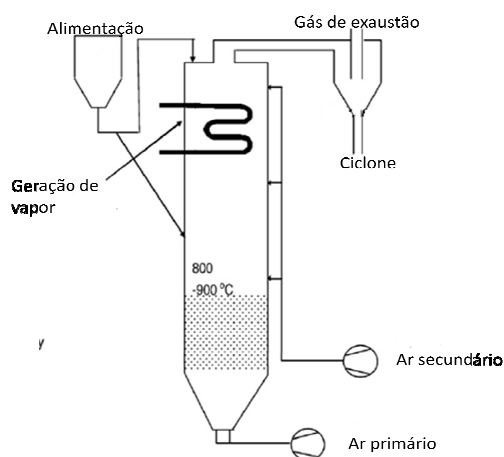
Apesar da eficiência de combustão e da retenção de poluentes por parte dos sistemas de despoejamento normalmente serem elevadas, é inevitável a emissão de poluentes, podendo-se distinguir, na combustão de biomassa em LFB, dois tipos de emissões de poluentes:

- Poluentes não queimados ou inqueimados;
- Poluentes produzidos com a combustão.

A categoria de poluentes não queimados inclui o CO, os hidrocarbonetos, alcatrões, PAH e partículas carbonizadas. Estes poluentes são causados, geralmente, devido á combustão incompleta resultante de temperaturas de combustão baixas, insuficiente mistura do combustível com o ar de combustão e pouco tempo de residência dos gases do combustível na zona de combustão. Pode-se esperar a geração destes em todas as categorias de combustível, dependendo do desenho da fornalha e das condições de funcionamento dos sistemas de queima. É essencial então, assegurar uma boa mistura do ar de combustão com os combustíveis, temperaturas adequadas e tempo de residência adequado (Loo e Koppejan, 2008).

A segunda categoria de poluentes, inclui as cinzas e emissões gasosas. Estes poluentes estão criticamente relacionados com as propriedades da biomassa, sendo alguns destes gerados durante a combustão, como é o caso das matérias particuladas (PM), dos óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ , principalmente NO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ), e dos óxidos de sulfato ( $\text{SO}_x$ , principalmente como  $\text{SO}_2$ ). Gases ácidos, como o HCl, e metais pesados (condensados nas cinzas finas ou na fase gasosa) podem ser também emitidos. A formação de espécies gasosas pode ser afetada também por outros parâmetros da combustão (estequiometria, temperatura, entre outros.).

A composição das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB, é um fator importante tanto para o bom funcionamento do processo de combustão, como para o encaminhamento e aproveitamento adequado destas.



**Figura 2.3 - Esquema representativo de um LFB (Adaptado de Khan et al., 2009)**



### **3 CINZAS**

Na combustão de biomassa em LFB, é gerado um resíduo sólido, a cinza, que se divide, essencialmente, em dois tipos: cinza de fundo (CF) e cinza volante (CV).

As CF são, maioritariamente, compostas por partículas de areia de quartzo provenientes do leito original e também, em quantidade reduzida, por compostos inorgânicos oriundos do combustível. Podendo ainda ser constituídas por uma fração pequena de inqueimados, resultantes de combustão incompleta (Lind et al., 2000). A monitorização e substituição destas cinzas devem ser feitas periodicamente, de forma a assegurar a renovação do leito (manter altura do leito e distribuição do tamanho de partículas igual ao inicial) e evitar problemas de aglomeração e desfluidização do leito (Modolo et. al., 2013).

As cinzas volantes são o resultado da volatilização de partículas, da formação de cinza residual e da fragmentação do material do leito. São compostas, predominantemente, por material inorgânico e por uma fração menor de material orgânico (inqueimados). A proporção destes diferentes materiais, depende dos parâmetros e condições de combustão, bem como do tipo de biomassa (Girón et al., 2012). As diferentes partículas são de tamanho muito reduzido e são encaminhadas para o exterior pelo gás de exaustão. Pelo que se requer equipamentos de despoeiramento, a jusante, de forma a emissão de partículas para a atmosfera ser a mais reduzida possível.

Para uma boa gestão das cinzas obtidas em LFB é necessário o conhecimento das suas características químicas.

#### **3.1 CARATERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS**

Os elementos químicos presentes nas cinzas de combustão de biomassas em LFB, dependem, essencialmente, do tipo de biomassa, da tecnologia e condições de combustão.

Os principais elementos constituintes da cinza são elementos inorgânicos, que na sua maioria pertencem à estrutura orgânica do combustível, no entanto, podem também ser derivados de contaminação nas operações de recolha e transporte. Essa contaminação fará com que a fração de cinzas nos combustíveis aumente.

Os elementos típicos presentes em maioria nas cinzas de combustão de biomassa são o Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Ti, O, e os elementos minoritários são o Cd Co,

Cu, Ni, Th, Ti, U, V, Zn. Uma característica comparativa destes elementos é a sua solubilidade em água, um parâmetro importante na decisão de uma posterior utilização destas cinzas. Na Tabela 8, apresenta-se alguns dos elementos solúveis, da análise das cinzas de combustão de biomassa em leito fluidizado (Dahl et al., 2009).

**Tabela 8 - Concentração de elementos solubilizados nas CF e CV (Dahl et al., 2009)**

Tipo de Cinza	Concentração de elementos solubilizados (g/kg bs)								
	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>
<b>Cinza Volante</b>	140	1,4	9,7	17	0,6	17,3	0,022	0,041	1,51
<b>Cinza de Fundo</b>	19	0,1	0,09	2,1	0,4	0,2	0,004	0,37	0,18

Nas cinzas de fundo, o mineral predominante é o quartzo, seguido por outros minerais silicatos. Este facto deve-se à utilização de leito composto por areia de sílica. De forma geral, as cinzas de fundo, apresentam compostos não voláteis e partículas fundidas. Por outro lado, a principal característica das cinzas volantes, é ser constituída predominantemente, por minerais de cálcio, devido aos níveis elevados de cálcio nas biomassas florestais e ao seu grau elevado de vaporização (Dahl et al., 2009).

Os metais pesados (Tabela 9) são em geral pouco solúveis, no entanto, a sua concentração, principalmente nas cinzas volantes, pode ser elevada. É típico destes metais, concentrarem-se nas cinzas volantes, o que possibilita a remoção destes com o resto dos poluentes (Dahl et al., 2009). No entanto, no caso das pequenas unidades de combustão, que normalmente não se encontram devidamente equipadas com precipitadores electrostáticos ou filtro de mangas, podem tornar-se potencialmente perigosas ao nível da poluição do ambiente.

Para minimizar riscos ambientais e para uma gestão sustentável das cinzas, é aconselhável a monitorização permanente da concentração de metais.

**Tabela 9 - Concentração de metais pesados [Adaptada de Dahl et al., 2009]**

Tipo de Cinza	Concentração de metais pesados (mg /kg bs)														
	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	SB	V	Zn	Hg	Al	Si
Cinza de Fundo	<3	330	<0,3	2.5	15	<10	<1	19	<3	<4	95	160	<0,03	9200	281
Cinza Volante	16	2000	3	8	24	60	2	67	49	<4	140	480	0,3	13500	64,9

A quantidade e o tipo de metais nas cinzas dependem de vários fatores, incluindo a temperatura em diferentes locais de combustão, a distribuição do ar de combustão, a forma física e química dos compostos que contêm estes metais, assim como, o tamanho das partículas das cinzas volantes e da atmosfera gasosa no local de precipitação (Khan et al., 2009).

Contudo, as cinzas de LFB, apresentam outras problemáticas, nomeadamente, no processo de operação da combustão, ao nível da corrosão, aglomeração, incrustação e deposição.

Estas situações causadas pelas cinzas de combustão de biomassa estão diretamente relacionada com a composição da biomassa. Em geral, combustíveis herbáceos produzem uma quantidade elevada de cinzas, ao contrário de resíduos de madeira que produzem menor quantidade de cinzas, logo estes são menos problemáticos.

Os principais responsáveis pelo processo de deposição, corrosão e incrustação são os metais alcalinos (potássio e sódio, principalmente) presentes nas cinzas. Este facto deve-se a estes metais, que surgem na biomassa com concentração elevada, serem facilmente vaporizados na combustão de biomassa, formando silicatos alcalinos com ponto de fusão de baixa temperatura, promovendo assim a deposição de cinzas.

A complexa química que envolve o Cl, o S, o Si e metais alcalinos, pode causar problemas graves de corrosão. O Cl, assume um papel crucial no sucesso das reações

entre estes elementos, servindo de transporte dos elementos entre o combustível e as paredes do equipamento (Khan, et al., 2009).

As variáveis com elevada influência no processo de aglomeração são a temperatura de operação, as propriedades dos combustíveis e o tamanho das areias do leito. O reator trabalha a temperaturas relativamente elevadas, quando comparado com o ponto de fusão baixo das partículas existentes no processo de combustão, causando deste modo aglomeração (Fabrizio Scala and Riccardo Chirone, 2008).

A aglomeração dá-se através da formação de várias camadas de cinzas, libertadas no processo de combustão, à volta de partículas inertes (normalmente areia de quartzo). Em casos extremos de aglomeração, pode levar à desfluidização do leito (Khan, et al., 2009). A principal causa da aglomeração é o elevado conteúdo em metais alcalinos e também a relação de proporção entre o Si, o Ca, o K e o Al que são componentes das cinzas de biomassa (Fabrizio Scala and Riccardo Chirone, 2008).

A lixiviação dos combustíveis antes do processo de combustão é uma solução para o combate da aglomeração (Tabela 10), já que remove quantidades consideráveis de metais alcalinos e metais ricos em cloro, bem como enxofre, fosforo e elementos formadores de cinzas (Arvelakis et al., 2001; Davidsson et al., 2002; Jenkins et al., 1998; Ohman na Nordin, 2000), e é um processo eficiente, rápido e de baixo custo.

**Tabela 10 – Efeitos da lixiviação da biomassa nos problemas de Incrustação/Aglomeração (D. Vamvuka, D. Zografos, G. Alevizos, 2008)**

Amostra	Composição da cinza (%)												Tendência de Incrustação/Aglomeração
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	Cl	
Caroço de Azeitona	10,7	2,7	1,7	3	22	3,4	24,7	0,2	14,7	0,1	3,5	1,2	Certa
Caroço de Azeitona lixiviado	21,4	4,4	7,9	3,7	33	0,6	2,7	0,3	2,3	0,2	4,4	0,03	Baixa
Lenha de Oliveira	8,1	1,6	0,7	2,4	32,8	2,9	19,9	-	8,5	0,1	2,1	0,08	Provável
Lenha de Oliveira lixiviada	2,7	1,4	2,1	2,7	52,3	0,1	1,5	0,1	1,5	0,1	2,6	0,02	Baixa/Provável

Uma outra alternativa, para combater a aglomeração, passa pela adição de diferentes tipos de minerais, como são os casos, da dolomite, da calcite, de óxidos de cálcio, magnésio, alumínio e ferro, entre outros (Khrullar, 1995; Lighthart et al., 1998; Manzoori and Linjewile, 1997;Uberoi et al., 1990). Estes minerais provocam um aumento do ponto de fusão dos compostos existentes, minimizando os problemas de operação.

Em todos estes tratamentos, deve-se ter em atenção as características das cinzas, pois, o aproveitamento sustentável das cinzas está largamente dependente da composição química das mesmas, tanto as cinzas de fundo como as cinzas volantes.

### 3.2 GESTÃO DAS CINZAS

Atualmente, o principal destino das cinzas de biomassa são o aterro, e conseqüente desperdício de nutrientes (Pels et al., 2005); como citado por Dahl et al. (2009), uma indústria municipal de aquecimento urbano que produz cerca de 2774 toneladas de cinzas por ano (227 ton de cinzas de fundo e 2047 ton de cinzas volantes), apenas aproveita cerca de 20% das mesmas, o que é manifestamente pouco e notório o desperdício. Estes factos obrigam a encontrar formas, economicamente viáveis, de valorizar as cinzas desperdiçadas, até pelo facto de a sua produção estar a aumentar acentuadamente e também pelo elevado custo de deposição em aterros e à falta de espaço disponível para construção de novos aterros. Rigorosas legislações ambientais, quer nacionais quer comunitárias, obrigam-nos a repensar o destino a dar às cinzas que não podem de forma nenhuma contribuir para a degradação do ambiente, mas podem e devem, devido à sua elevada potencialidade, ser utilizadas na área agrícola, florestal e industrial.

O teor significativo em metais pesados ou poluentes orgânicos, pode ser um fator limitante na utilização de cinzas resultantes da combustão de biomassa, pelo que devem ser estudadas e definidas estratégias de gestão de cinzas de biomassa, para valorização das mesmas por incorporação em materiais e também a possibilidade de reciclagem das mesmas.

O encaminhamento das cinzas produzidas na combustão de biomassa representam um problema para o detentor, que é responsável pela gestão adequada dos resíduos que produz. O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Outubro, que estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos, define as prioridades de gestão de resíduos. A valorização/reciclagem é a melhor escolha, seguida da reutilização, a prevenção e por fim, quando não se consegue conferir nenhum destes destinos, de forma economicamente viável, a deposição em aterro.

A aplicação de cinzas nos solos, quer seja CF ou CV, deve obrigar previamente a uma recolha separada das mesmas, principalmente devido às cinzas volantes; depois de analisadas e caracterizadas devem ser misturadas para uma posterior aplicação no solo. A sua aplicação tem vantagens em vários aspetos, já que, para além de compensar as perdas na recolha de biomassa, contribui para o aumento da produção florestal e por outro lado a deposição de cinzas em aterro será diminuta (Emilson e Bergström, 2006). Refira-se no entanto, que a utilização de cinzas nos solos só se deverá efetuar após o

cumprimento de determinados requisitos, nomeadamente em termos de quantidades de metais pesados e de contaminantes orgânicos (Steenari and Lindqvist, 1997).

Em Portugal, grande parte das cinzas de biomassa produzidas em centrais termoelétricas ou de cogeração, são depositadas em aterro e recicladas/depositadas na fileira agro-florestal, normalmente sem grande controlo. É expectável, que se verifique num futuro próximo o aumento de produção de cinzas, pelo que é urgente criar e definir um sistema sustentável de gestão, que permita fechar o ciclo, devolvendo aos solos os nutrientes removidos durante a extração da biomassa (Coelho, 2010).

Além de Portugal, a utilização de cinzas de biomassa nos solos é prática corrente em alguns países, como é o caso da Suécia, da Finlândia, da Áustria e da Dinamarca, que optaram até por criar legislação própria para a reciclagem de cinzas de biomassa nos solos. No caso da Suécia, é utilizada uma mistura de cinzas de fundo e cinzas volantes do ciclone, sendo exigida uma estabilização antes da aplicação nas florestas. Como exemplo, a legislação sueca, estabelece limites máximos de metais pesados nas cinzas, mas exige também a presença de quantidades mínimas de nutrientes (Samuelsson, 2002; Emilson e Bergström, 2006).

A utilização das cinzas de biomassa, como material de construção ou como inerte no fabrico de materiais de construção, pode ser entendida como uma forma sustentável de utilização, sendo vista como uma alternativa com elevado interesse, uma vez que o uso de cinzas evita o consumo de fontes não renováveis. Para o efeito é necessário que os produtos resultantes tenham boas propriedades mecânicas, longa duração e baixa libertação de elementos perigosos (Maschio et al., 2011). As cinzas de fundo do leito fluidizado são as cinzas mais utilizadas como material de construção, uma vez que são constituídas por uma grande percentagem de areias, podendo substituir outros tipos de areias na construção de estradas ou terraplanagem (Pels et al., 2005).

### **3.3 OBJETIVOS DA PRESENTE DISSERTAÇÃO**

Caracterizar e analisar a influência das diferentes condições de operação e dos diferentes tipos de biomassa, nas características das cinzas produzidas durante a combustão de biomassa, num reator de leito fluidizado à escala piloto.

Caraterizar as cinzas provenientes de três instalações industriais distintas (termoelétricas a biomassa).

## **4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Este trabalho experimental foi desenvolvido em duas vertentes: i) caracterização de cinzas provenientes da combustão de biomassa num reator de leito fluidizado borbulhante (LFB) à escala piloto; ii) caracterização de cinzas provenientes da combustão de biomassa num LFB à escala industrial.

Na secção 4.1 (experiências de combustão de biomassa à escala piloto), descreve-se a infraestrutura experimental, as condições de operação, as características dos combustíveis, o leito usado e as amostras de cinzas recolhidas.

Na secção 4.2 (caracterização das cinzas de combustão de biomassa à escala industrial), descreve-se o local de amostragem e as análises realizadas para a sua caraterização.

### **4.1 METODOLOGIA DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO À ESCALA PILOTO**

As experiências de combustão foram realizadas num reator de Leito Fluidizado Borbulhante à escala piloto, instalado num laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

#### **4.1.1 INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL**



**Figura 4.1. Reator de Leito Fluidizado à escala piloto**



A instalação experimental é constituída pelo reator de Leito Fluidizado (Figura 4.1) e um conjunto de órgãos de comando e controlo (UCC2) (Figura 4.2), que manipulam a operação do sistema reativo e de sistemas auxiliares, designadamente, os alimentadores de combustível, os sistemas de refrigeração, alimentação do ar de combustão, de amostragem de gases e de despoejamento. No apoio ao aquecimento inicial da camara de combustão, está instalado, sob o reator, um forno elétrico.

O reator com 0,25 m de diâmetro interno e 3 m de altura, contém um conjunto de 19 injetores localizados na base da camara de combustão, numa placa de distribuição, para injeção do ar primário. Esta instalação contém ainda um conjunto de portos que suportam o queimador de gás propano, o injetor de gás combustível, sondas de arrefecimento e de amostragem.

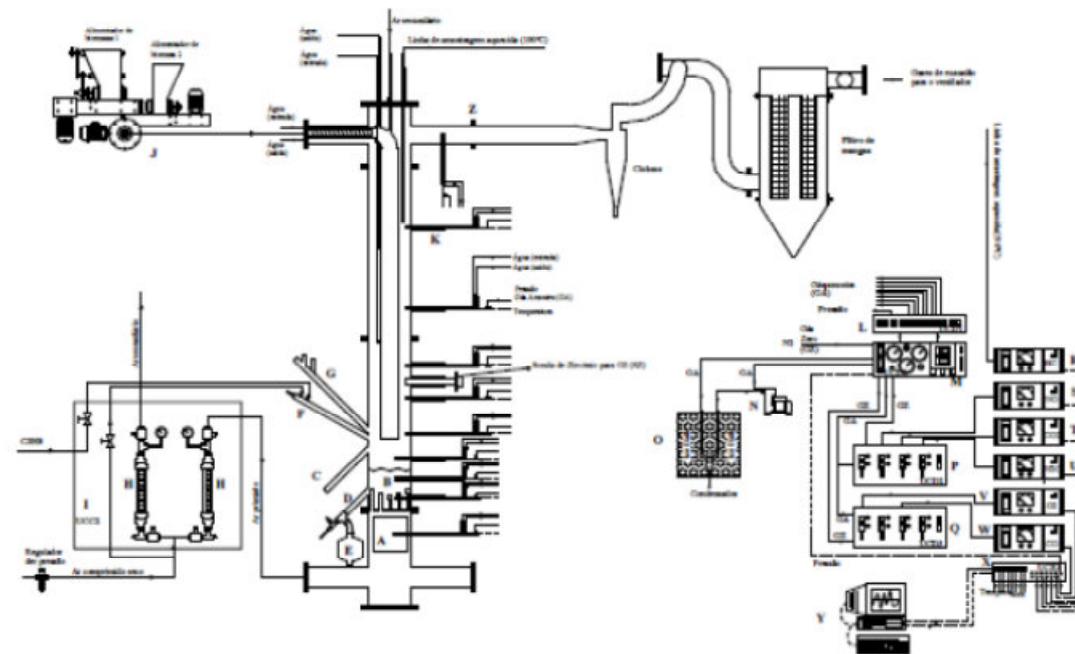


Figura 3 - Esquema da instalação experimental à escala piloto.

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

Figura 4.2. Conjunto de órgãos de comando e controlo (UCC2)

#### 4.1.1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO COMBUSTÍVEL

O sistema de alimentação de combustível (Figura 4.3), localiza-se na parte superior do reator (aproximadamente à altura da tampa, 240 cm), é constituído por dois reservatórios, (permitindo a alimentação de dois combustíveis distintos ao mesmo tempo) e um conjunto de parafusos sem-fim, que permitem o controlo e a regulação do caudal de alimentação. O controlo do combustível é realizado através de motores controladores de velocidade, especificamente calibrados para este tipo de combustíveis. A curva de calibração do caudal de alimentação é representada pela *Equação 1* (Silva, 2012).

Equação 1. Equação de calibração do alimentador

$$Qm \left[ \frac{kg}{h} \right] = 0,0976 * Ind + 0,0003$$



**Figura 4.3. Sistema de alimentação de biomassa**

#### 4.1.1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR

A alimentação do ar de combustão é realizada em dois locais: no leito, onde é injetado o ar primário (placa de distribuição), no *freeboard* o ar secundário e terciário, respetivamente, a 136 e a 23,5 centímetros da placa de distribuição.

O caudal de ar adicionado ao reator, visto ser uma variável com elevada importância, é controlado por três rotâmetros devidamente calibrados. A *Equação 2* e a *Equação 3*, apresentam a curva de calibração do rotâmetro do ar primário e secundário (Pinto, 2011), respetivamente, e a *Equação 4* a curva do ar terciário (Silva, 2012).

Equação 2 - Curva de calibração do rotâmetro do ar primário

$$Qs = 1,833 * h + 19,32$$

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

Equação 3 - Curva de calibração do rotâmetro do ar secundário

$$Q_s = 1,736 * h + 24,78$$

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

Equação 4 - Curva de calibração do rotâmetro do ar terciário

$$Q_s = 1,1973 * h + 2,72$$

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

#### 4.1.1.3 SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO

O aumento de temperatura resultante das reações exotérmicas e a pretensão de trabalho a condições isotérmicas, leva a empregar formas de extrair calor do reator, com a introdução de sondas arrefecidas no meio reativo e o arrefecimento das sondas de amostragem, que promovem o congelamento imediato das reações gasosas (“quenching”).

O sistema de arrefecimento usado, é composto por um depósito de água exposto às condições atmosféricas, por uma bomba de água, por um depósito de amortecimento e por uma torre de refrigeração. O sistema atua em forma de circuito fechado, aproveitando assim uma grande parte do líquido usado na refrigeração (água).

#### 4.1.1.4 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O sistema de amostragem e análise gasosa, apresentado na Figura 4.4, é composto por nove termopares, um sensor de pressão, nove sondas arrefecidas com água de amostragem de gás de combustão localizadas ao longo do reator, uma bomba de amostragem, uma unidade de arrefecimento, um conjunto de analisadores automáticos de gás (Figura 4.4), que são calibrados antes da sua utilização, e por um conjunto de unidades de controlo e distribuição de gás. O conjunto de analisadores de gás é constituído por um analisador paramagnético (ADC modelo RF558G) para a análise do  $O_2$ , um analisador multigás por infravermelho (MIR 9000, Environnement) para o CO e  $CO_2$  e por uma sonda de zircónio para análise *in situ* do  $O_2$  no interior do reator (a 71 cm da placa distribuidora).

As sondas de amostragem contêm um filtro de lã cerâmica localizado na extremidade para a filtração de partículas, um filtro de partículas arrefecido em gelo na parte posterior e possuem ainda, um termopar para a leitura da temperatura nos diferentes pontos do reator. A amostragem do gás de combustão pode ser feita ao longo do reator, no entanto, neste trabalho apenas foi realizada a amostragem de gás de combustão no porto de amostragem localizado na exaustão.

A amostragem de gases é realizada com aparelhos de amostragem de gases secos. Para possibilitar a amostragem sem danificar o equipamento, o fluxo gasoso antes de analisado passa por um banho de gelo, que é constituído por um sistema de condensação mergulhado em água e gelo, que condensa a água e alcatrões que vêm juntamente com os gases.



**Figura 4.4. Sistema de amostragem gasosa**

#### 4.1.1.5 SISTEMA DE DESPOEIRAMENTO

O sistema de despoeiramento instalado no reator de leito fluidizado inclui um ciclone (Figura 4.5) e a jusante deste, um filtro de mangas (Figura 4.5), que permitem a amostragem de cinzas para posterior análise.



(a)



(b)

Figura 4.5. Sistema de despoejamento. (a)-Ciclone; (b) - Filtro de mangas

#### 4.1.1.6 OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO

A operação da instalação deste tipo de reator ocorre essencialmente em duas fases distintas: fase de pré-aquecimento e fase de combustão da biomassa. A fase de pré-aquecimento ocorre até a temperatura ao nível do leito se encontrar nos 500 °C, e até se atingir uma condição de fluidização, pelo que é necessário monitorizar a temperatura em contínuo. Para tal, é introduzida uma mistura de gás propano-ar através de um queimador piloto no leito, que permite a combustão do gás e o aumento da temperatura. Aliado a este processo, um forno elétrico aquece o ar de fluidização, para possibilitar um aquecimento mais rápido e eficaz.

Ao atingir os 500 °C, adiciona-se biomassa ao reator até chegar aos 750°C, temperatura que nos permite desligar os queimadores auxiliares (forno elétrico e o gás propano), passando o sistema a operar apenas com o combustível sólido.

#### 4.1.2 LEITO DO REATOR

O leito do reator era constituído por um leito de areia siliciosa (a superfície a 26 cm da placa de distribuição), composta maioritariamente por quartzo, com diâmetro <0,710 mm.

#### 4.1.3 BIOMASSA

O estudo desenvolvido incidiu sobre 2 tipos de biomassa: resíduos de abate de Eucalipto e resíduos de abate de Pinheiro (Silva, 2012) e foram recolhidas em zona de abate para uso industrial; no caso do Eucalipto foram efetuadas duas recolhas distintas: uma recolha realizada por Silva (2012), e outra realizada no decorrer deste trabalho. O local de recolha da biomassa foi selecionado com o propósito de o tipo de biomassa utilizada nas experiências à escala piloto seja semelhante ao tipo de biomassa utilizado nas instalações industriais.

##### 4.1.3.1 SELEÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

A seleção de combustíveis para a realização das experiências teve como base a disponibilidade geográfica, as suas características de combustão e principalmente a utilização a nível industrial como combustível.

##### 4.1.3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

O Eucalipto, recolhido neste trabalho, foi submetido a um processo manual de triagem, de forma a separar os troncos do restante, o que originou dois tipos de biomassa derivada de eucalipto: o tronco de eucalipto e os finos de eucalipto. Sendo que, apenas foi usado neste trabalho experimental o tronco de Eucalipto.

De forma a produzir partículas de biomassa com tamanho adequado ao sistema de alimentação do reator de leito fluidizado à escala piloto, foi realizado o destroçamento da biomassa recolhida (Eucalipto troncos) (Figura 4.6). Numa fase posterior, o tronco de eucalipto, sofreu um processo de secagem às condições atmosféricas. Foi também efetuada uma caracterização granulométrica das amostras de biomassa destroçadas, com recurso a crivagem manual e posteriormente, selecionaram-se as frações de tamanho com interesse para as experiências de combustão (Tabela 11).

Os pré-tratamentos realizados ao Eucalipto e ao Pinheiro (Silva, 2012), apresentam-se descritos em Silva (2012).





(a)



(b)

**Figura 4.6. (a) Triturador de biomassa; (b) Biomassa a secar às condições atmosféricas**

#### 4.1.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Nas experiências de combustão (Tabela 11), o reator de leito fluidizado, foi operado com uma temperatura do leito na gama de 812 a 837°C, e a um caudal de ar de combustão constante (ar primário, secundário e terciário). A utilização de um caudal de ar constante tem como objetivo garantir condições de hidrodinâmica no reator aproximadamente iguais nas diferentes experiências realizadas. A percentagem de O<sub>2</sub> nos gases de exaustão variou na gama 2 a 7 %O<sub>2</sub> (gases secos), para as diferentes experiências. Uma descrição detalhada da biomassa utilizada como combustível e das experiências de combustão na instalação de leito fluidizado à escala piloto pode ser encontrada em Teixeira (2013).



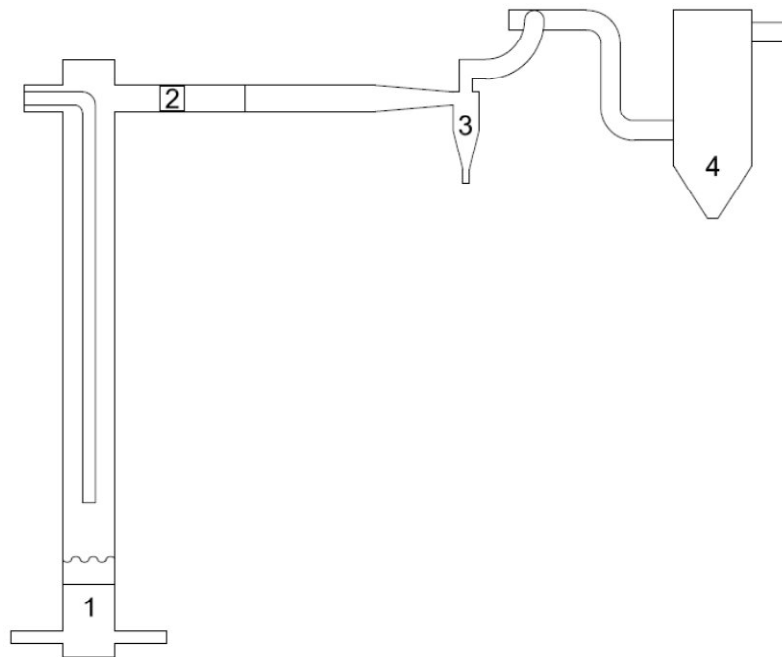
**Tabela 11. Condições experimentais**

<b>Trabalho Experimental</b>	<b>Biomassa Fração [mm]</b>	<b>Caudal mássico médio [kg/h]</b>	<b>Temperatura média, leito [°C]</b>	<b>O<sub>2</sub> seco, médio [%]</b>
<i>E +P - 4</i>	E <4,75; P <10 (50% E+50%P)	4,8	832	4
<i>P - 4</i>	P <10	4,2	814	4
<i>P - 7</i>	P <10	3,8	812	7
<i>P - 2</i>	P <10	4,5	814	2
<i>E t - 7</i>	E tronco 1-4,75	3,1	837	7
<i>E - 5</i>	E tq 1-4,75	3,8	827	5

#### 4.1.5 AMOSTRAS DE CINZAS

As amostras de cinzas provenientes da combustão dos diferentes tipos de biomassa foram recolhidas em diferentes localizações ao longo do sistema experimental (Figura 4.7), com o objetivo de comparar o comportamento dos elementos maioritários (Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Si). A recolha de cinzas foi feita nos seguintes pontos: cinzas de fundo (1) e cinzas volantes (da exaustão (2), do ciclone (3) e do filtro de mangas (4)).

As amostras recolhidas nos ensaios experimentais foram sujeitas a determinação de inqueimados (Anexo A1) e de elementos químicos maioritários. A determinação de elementos químicos maioritários foi efetuada com recurso a uma digestão ácida das amostras e posterior análise de espectroscopia de Absorção/Emissão atômica (Anexo D).

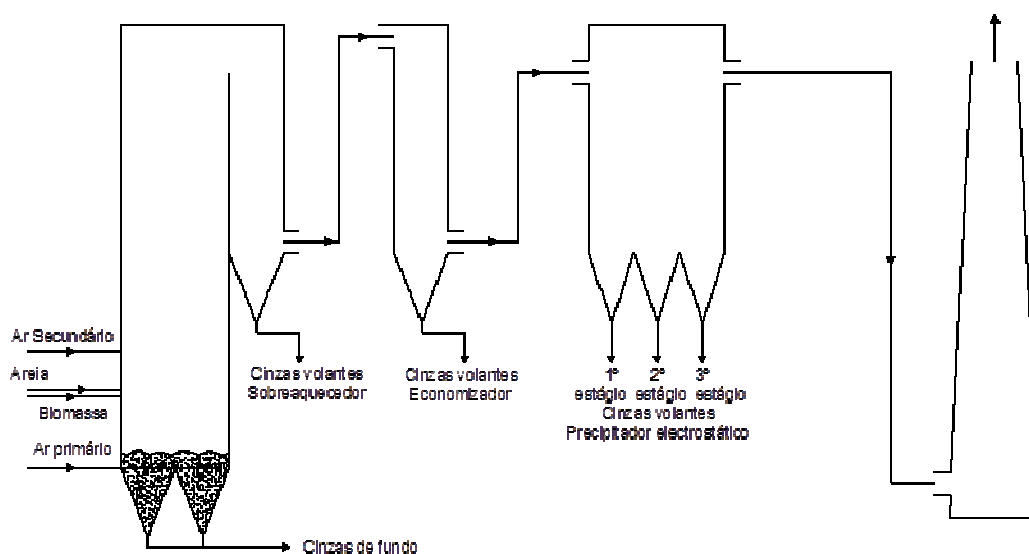


**Figura 4.7. Pontos de amostragem de cinzas no RLF à escala piloto**

## 4.2 CINZAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO DE BIOMASSA EM INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS COM FORNALHA DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

As cinzas caracterizadas a nível industrial resultam da combustão de biomassa (essencialmente Pinheiro e Eucalipto), em leito fluidizado, de três instalações industriais distintas, nomeadas: Leito Fluidizado 1 (LF1), Leito Fluidizado 2 (LF2) e Leito Fluidizado 3 (LF 3).

O sistema de despoeiramento das diferentes instalações industriais é semelhante, sendo a amostragem feita nos seguintes pontos: cinzas de fundo (CF), sobreaquecedor (SOB), economizador (ECO) e precipitador electrostático (PPEL), consoante a Figura 4.8.



**Figura 4.8. Esquema da instalação industrial de combustão em leito fluidizado borbulhante (RLFB)**

A recolha das cinzas nas três instalações industriais, foi feita de forma diferente (Tabela 12). As amostras foram recolhidas diretamente dos pontos de recolha. Após arrefecimento, aproximadamente 4kg de cada amostra, foram secas a 105 °C (Segundo a Norma CEN/TS 14774 – 3:2004) para a posterior análise e isoladas de forma a não entrarem em contacto com o ar ambiente.

Tabela 12. Local e composição das cinzas recolhidas

Indústria	Local de recolha	Distribuição Granulométrica [mm]
<b>LF 1</b>	CF	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,0
	SOB	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0
	ECO	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0
	PPEL	<0,125; 0,125-0,25; 0,25-0,5; 0,5-1
	SOB+ECO+PPEL	<0,125; 0,125-0,25; 0,25-0,5; 0,5-1
<b>LF 2</b>	CF + SOB + ECO	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,0
	CF	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,0
	SOB	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0
	ECO	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0
	PPEL	<0,125; 0,125-0,25; 0,25-0,5; 0,5-1
<b>LF 3</b>	CF+SOB	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,0
	CF	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,0
	SOB	<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0
	ECO+PPEL	<0,125; 0,125-0,25; 0,25-0,5; 0,5-1

#### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CINZAS

A caracterização físico-química das amostras de cinzas recolhidas nas três instalações industriais, foi realizada utilizando o mesmo conjunto de procedimentos.

A distribuição granulométrica, foi realizada manualmente com o auxílio de peneiros (malha quadrada, ASTM), sendo o conjunto de classes granulométricas selecionada de acordo com a tipologia de cinzas (Tabela 12).

A determinação de inqueimados nas várias frações de cinzas das três instalações industriais, foi realizada de acordo com o protocolo descrito no Anexo A1.

A composição química elementar foi determinada apenas às amostras de cinzas recolhidas na instalação industrial 1; para o efeito foi utilizada Fluorescência de Raios X (FRX).

A determinação dos elementos solúveis das cinzas, foi realizada às várias amostras de cinzas recolhidas nas três instalações industriais, e respetivas classes granulométricas, através de ensaios de lixiviação com água destilada (Anexo B). Para além dos elementos solúveis foi ainda determinado o pH e a condutividade das soluções de lixiviação. Os elementos químicos analisados e respetivos métodos utilizados para a sua determinação, são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13. Métodos de determinação de elementos químicos analisados**

<i><b>Elemento químico</b></i>	<i><b>Método analítico</b></i>	<i><b>Anexo</b></i>
Ca, K, Mg, Na, Fe, Al, Si, Zn, Mn, Cu, Ni e Cr	Espectrofotometria de Absorção/Emissão atômica	D
Cl <sup>-</sup>	Método do eletrodo seletivo (ião cloreto)	C

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos no decorrer do trabalho experimental. Na primeira secção (5.1) são apresentados e analisados os resultados relativos à caracterização das cinzas obtidas durante as experiências de combustão de biomassa no reator de leito fluidizado à escala piloto. Na segunda secção (5.2), são apresentadas os resultados relativos à caracterização das cinzas recolhidas nas instalações industriais.

### 5.1 EXPERIÊNCIAS DE COMBUSTÃO EM LFB À ESCALA PILOTO

Nesta secção, são apresentados os resultados relativos à caracterização das cinzas obtidas durante as experiências de combustão de biomassa, no reator de leito fluidizado à escala piloto.

#### 5.1.1 TEOR DE INQUEIMADOS

O teor de inqueimados (%m, bs) das cinzas resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado à escala piloto, é apresentado na Figura 5.1.

As cinzas de fundo apresentam, em todas as experiências realizadas, valores de inqueimados inferiores a 0,1%m, contrariamente aos valores das cinzas volantes, que se observa para todas as experiências, valores superiores a 1%m. Os valores baixos do teor de inqueimados nas cinzas de fundo, são justificados por uma eficiente conversão do combustível, devido às elevadas temperaturas na zona do leito.

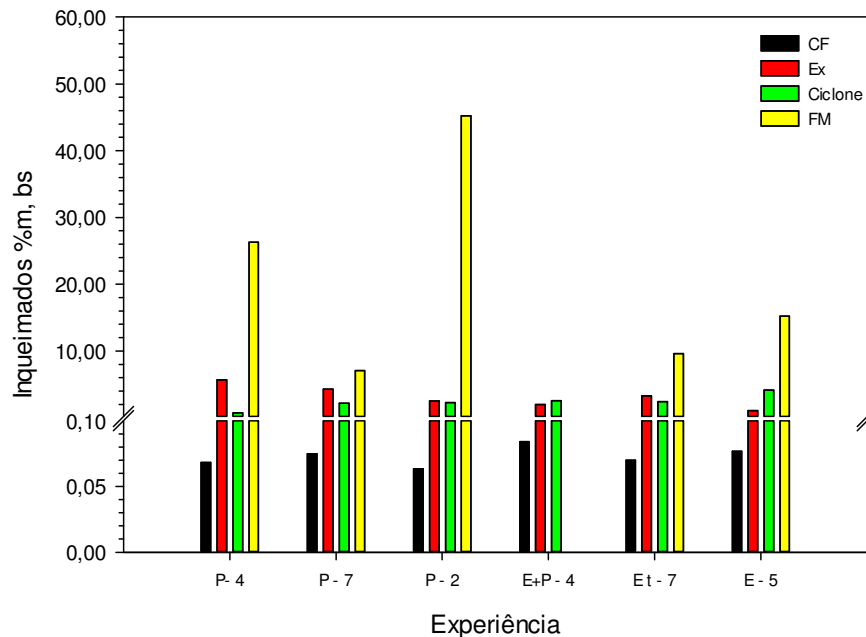
O teor de inqueimados nas cinzas de exaustão e nas cinzas de ciclone, apresentam valores compreendidos entre 1-6%m. Contudo é nas amostras de cinzas do filtro de mangas que o teor de inqueimados é mais elevado, devido a uma quantidade superior de carbono nas partículas mais finas.

Numa análise global, observa-se um aumento do teor de inqueimados com a diminuição da estequiometria.

Em termos de combustão de diferentes biomassas observa-se, comparando a experiência P-7 e Et-7, que o teor de inqueimados nas cinzas de exaustão da combustão de pinheiro é ligeiramente superior à do eucalipto tronco, no entanto, para as cinzas

volantes do filtro de mangas as cinzas do Et apresentam valores mais elevados. Por outro lado as cinzas de fundo e as cinzas do ciclone apresentam valores próximos.

Numa análise comparativa entre a experiência P-4 e a E+P-4, observa-se que as cinzas da P-4 apresentam valores superiores para as cinzas de exaustão, contudo, no caso das cinzas de fundo e cinzas do ciclone o valor de teor de inqueimados da experiência E+P-4 é ligeiramente superior.



**Figura 5.1. Teor de Inqueimados das cinzas resultantes dos diferentes trabalhos experimentais (Tabela 11) em RLFB à escala piloto.**

### 5.1.2 ANÁLISE DE ELEMENTOS TOTAIS DAS CINZAS

Os elementos químicos totais determinados às cinzas obtidas na combustão de biomassa em LFB à escala piloto, são apresentados na Figura 5.2.

Analisando as diferentes experiências de combustão, observa-se que as cinzas volantes são constituídas, maioritariamente, por elementos químicos característicos das biomassas (principalmente o Ca). As amostras de cinzas de fundo, não apresentam a mesma tendência, uma vez que, estas cinzas são constituídas essencialmente por areia siliciosa do leito, que devido a impossibilidade de análise do Silício não foi possível observar a maioria deste elemento.

Observa-se que o cálcio é o elemento com concentração mais elevada nas cinzas volantes, contudo, o teor de inqueimados da amostra, pode influenciar a sua

concentração, assim como a dos restantes elementos químicos das cinzas. Na Figura 5.2, observa-se na experiência P-4, uma redução dos elementos químicos caraterísticos da biomassa, essencialmente no Ca, facto que pode ter como causa o elevado teor de inqueimados.

O Mg e o K apresentam valores próximos entre eles para as cinzas da exaustão e do ciclone, no entanto, em todas as experiências, nas cinzas de fundo, o K é visivelmente superior ao Mg. O mesmo se observa para as cinzas do filtro de mangas, onde a concentração de K aumenta de forma notória, atingindo nestas cinzas o seu valor de concentração mais elevado (em todas as experiências realizadas). Facto que pode estar relacionado com o elevado teor de inqueimados nas cinzas volantes do filtro de mangas.

O Fe, em todas as experiências para todas as cinzas, apresenta valores de concentração inferiores a 9930 mg Fe/kg cinza. A presença de concentrações de Al nas cinzas volantes, inferiores a 22258 mg Al/kg cinza, pode dever-se a degradação térmica das tubagens do sistema de despoeiramento (os valores de Al não detetados encontram-se abaixo do limite de deteção do método Al <0,6 mg Al/L).

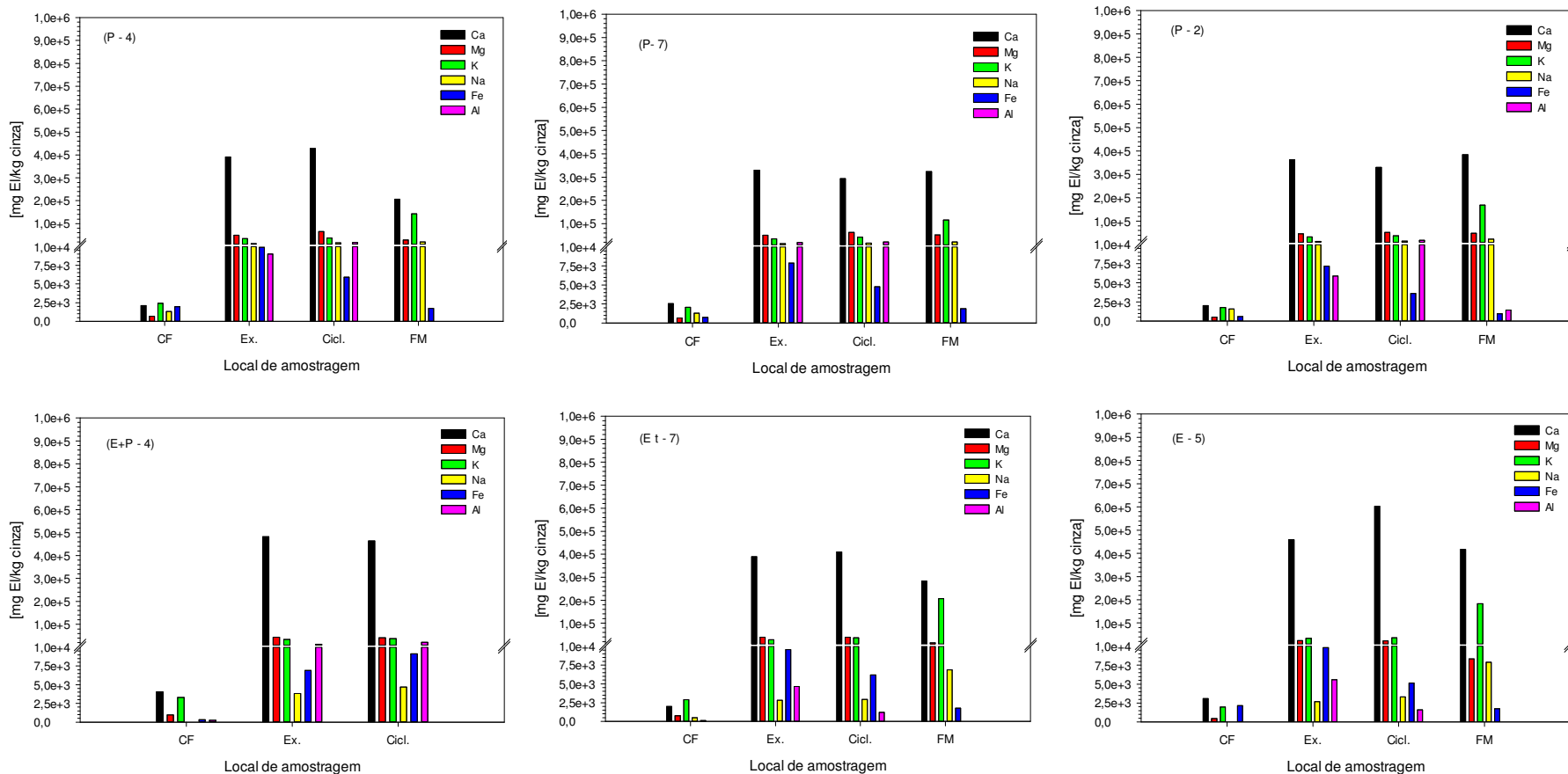
Analisando as cinzas das diferentes experiências de combustão com o Pinheiro (P-2, P-4 e P-7), observa-se, com a exceção das cinzas do filtro de mangas da experiência P-4, que apesar das diferentes estequiometrias os valores de concentração dos elementos químicos nas cinzas são relativamente próximos.

No caso das experiências de combustão com o Eucalipto (E-5) e Eucalipto tronco (Et-7), observa-se que os valores de concentração do Mg, Na e K nas cinzas são relativamente próximos, o mesmo não se observa no Ca, onde os valores de concentração deste elemento químico são notoriamente superiores para o caso da experiência E-5. Facto que pode dever-se à parte mais fina do eucalipto.

A experiência E+P-4, apresenta valores de concentração dos elementos químicos nas cinzas mais próxima com os valores de concentração das experiências do E-5 e Et-7.

Numa análise comparativa entre as cinzas resultantes das experiências de combustão do Pinheiro, do Eucalipto e do Eucalipto tronco, observa-se que os valores de concentração de Mg e K nas cinzas são próximos, por outro lado, os valores de concentração de Na são mais elevados nas cinzas das experiências com o Pinheiro. Em relação aos valores de concentração de Ca, observa-se uma proximidade entre as experiências do Pinheiro e do Eucalipto tronco, no entanto, nas experiências do Eucalipto (E+P-4 e E-5) os valores de concentração são superiores.





**Figura 5.2 - Concentração de elementos totais nas cinzas resultantes da combustão de diferentes biomassas em RLFB à escala piloto. Condições de operação segundo a Tabela 11.**

## **5.2 CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE BIOMASSA EM INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS COM FORNALHA DE LFB**

Os resultados obtidos são apresentados nas três secções seguintes, para cada uma das instalações industriais LF1, LF2 e LF3.

### *5.2.1 LF1*

#### 5.2.1.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica das amostras de cinzas do LF1 é representada na Figura 5.3 (distribuição de frequências) e na Figura 5.4 (distribuição cumulativa inferior).

Observa-se que as cinzas de fundo apresentam partículas com tamanho superior ao observado para qualquer uma das outras amostras de cinzas. A maioria das partículas encontra-se na classe granulométrica 710-1000  $\mu\text{m}$ , o que resulta do facto de as cinzas de fundo serem constituídas maioritariamente por partículas do leito original. Observa-se uma diminuição no tamanho médio das partículas de cinza, no sentido  $\text{CF} < \text{SOB} < \text{ECO} < \text{SOB} + \text{ECO} + \text{PPEL} < \text{PPEL}$ .

As cinzas volantes, têm como fração mássica mais abundante para as cinzas do SOB na gama de 355-500  $\mu\text{m}$ , para as cinzas do ECO na gama de 500-710  $\mu\text{m}$ , para as cinzas do ESP 1 e ESP 2 na gama de 90-125  $\mu\text{m}$ . Por fim, a amostra de cinzas composta por SOB+ECO+PPEL apresenta a fração mássica mais abundante na gama de 63-90  $\mu\text{m}$ .

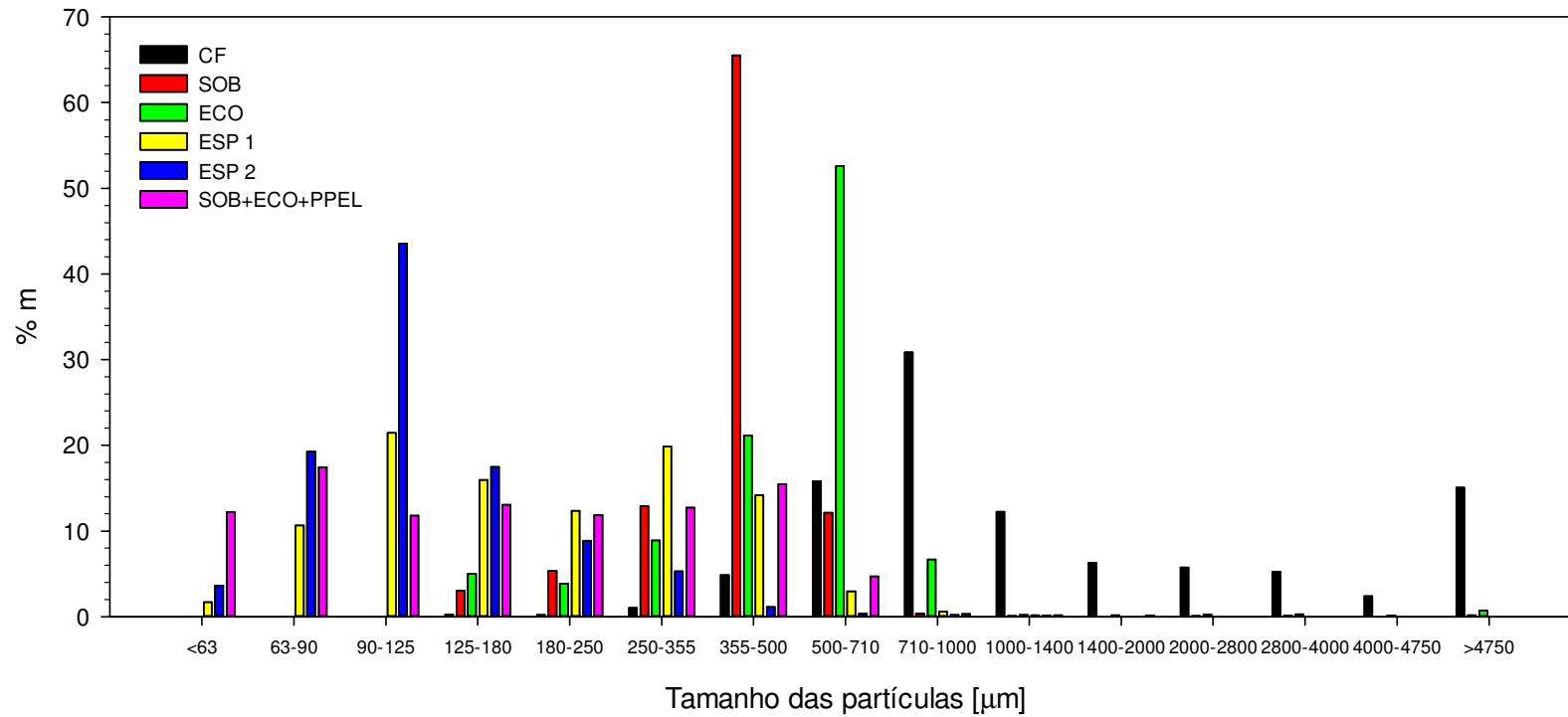
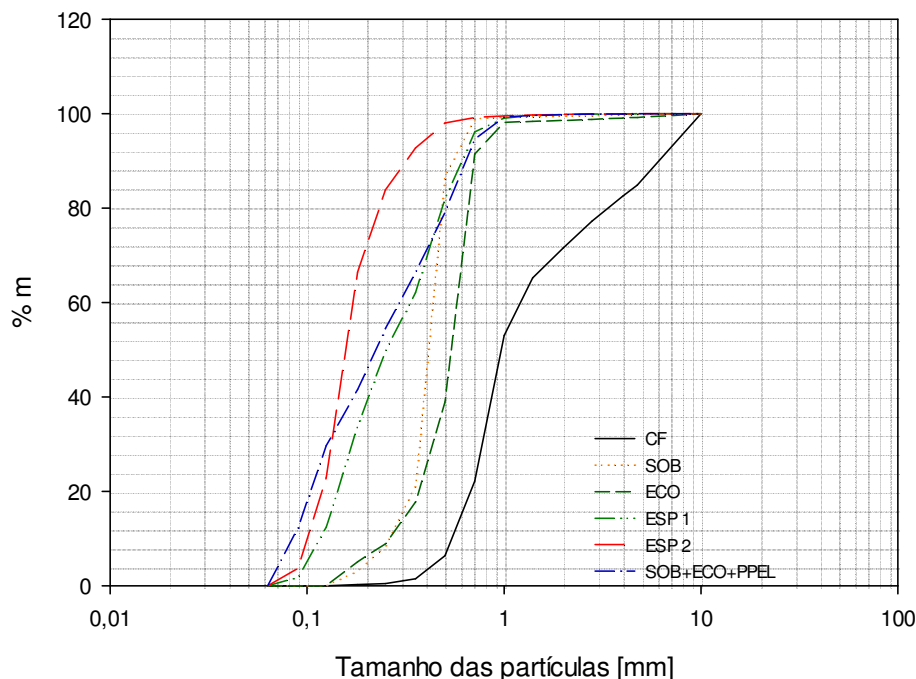


Figura 5.3 - Distribuição Granulométrica relativa, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF1. Legenda de acordo com Tabela 9.



**Figura 5.4 - Distribuição Granulométrica acumulada, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF1. Legenda de acordo com Tabela 9.**

#### 5.2.1.2 TEOR DE INQUEIMADOS

O teor de inqueimados das diferentes classes granulométricas das amostras de cinzas relativas ao LF1 (Tabela 12), é representado na Figura 5.5.

Observa-se que o valor de teor de inqueimados para todas as classes das CF, ECO e SOB é inferior a 1%. Obtendo o máximo valor nas CF para a classe <0,250 mm, onde a quantidade de compostos inorgânicos caraterísticos da biomassa é mais elevada nesta amostra. No caso das cinzas do ECO e SOB a classe com maior valor de teor de inqueimados é de 0,500-1,000 mm.

Relativamente às cinzas do PPEL, o valor de teor de inqueimados apresenta o valor mais elevado para a classe 0,500-1,000 mm, observando-se nas restantes classes granulométricas valores próximos. No caso das cinzas do SOB+ECO+PPEL, sendo esta amostra uma mistura de todas as cinzas volantes, observa-se o valor mais elevado na classe de 0,500-1,000 mm e o menor valor para <0,250 mm.

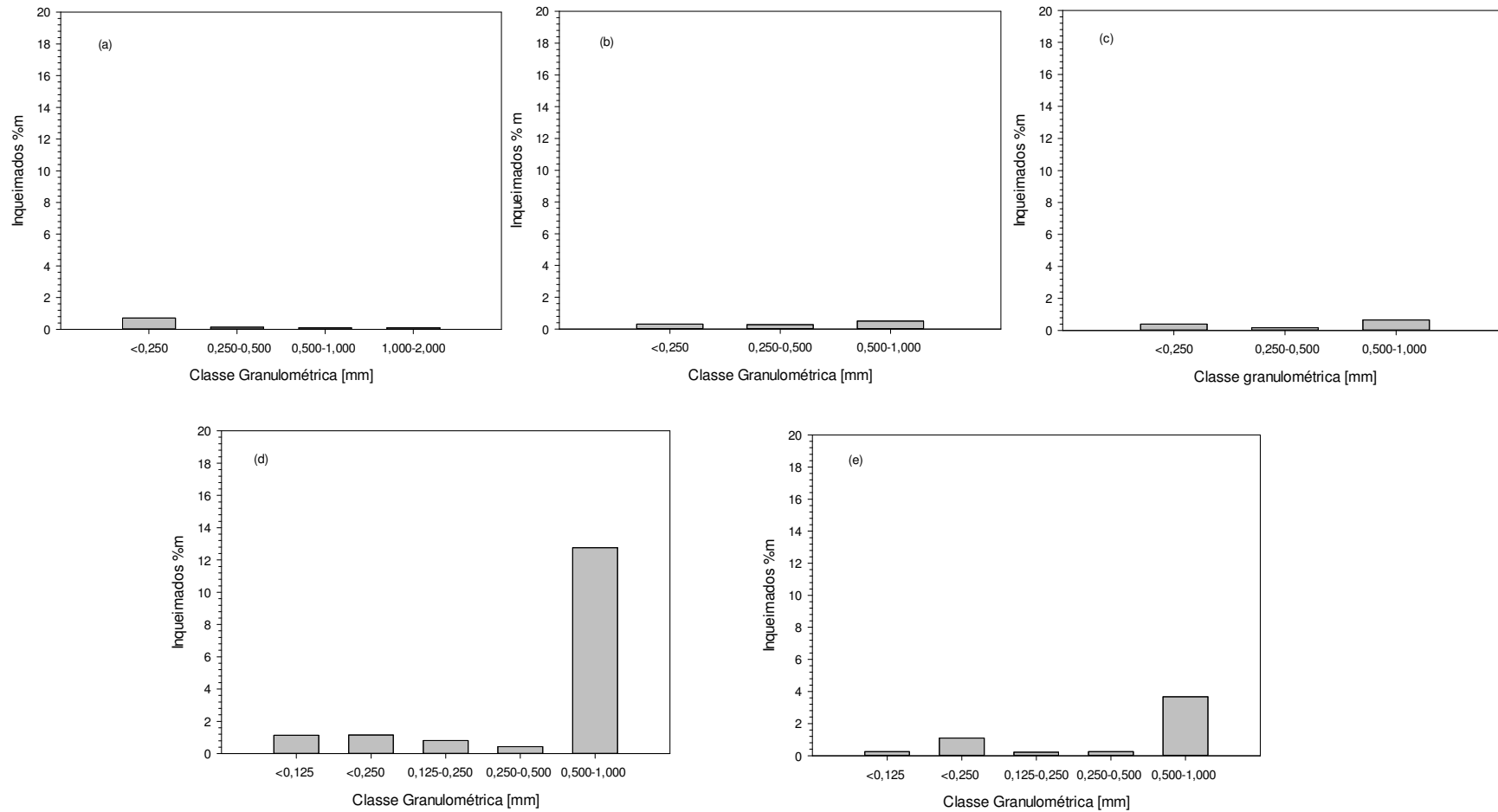


Figura 5.5 – Teor de Inqueimados, %m, das diferentes classes granulométricas das cinzas recolhidas no LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) ECO+SOB+PPEL.

### 5.2.1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química, determinada por FRX, em termos de elementos maioritários e em termos de pedra ao rubor (LOI) referente às amostras do LF1, é apresentada na Figura 5.6.

Os valores de perda ao rubro estão relacionados com a perda de massa na decomposição termoquímica da amostra de cinza, que inclui o teor de inqueimados, o CO<sub>2</sub> resultante da decomposição térmica de carbonatos e os elementos químicos que volatilizam (Na, K, Cr, etc) (Tortosa Masiá et al., 2007).

Os valores de LOI nas diferentes classes granulométricas das cinzas de fundo são na sua maioria inferiores a 1% (m, bs), excetuado a classe granulométrica <0,250 mm. O valor de LOI (aproximadamente 5%) nesta classe granulométrica, está de acordo com o valor do teor de inqueimados observado para esta amostra. Os baixos valores de LOI nas CF devem-se às elevadas temperaturas de combustão na zona do leito, o que possibilita uma conversão mais eficiente do combustível (Dahl et al. 2010).

Observa-se, para todas as classes granulométricas das cinzas do SOB e do ECO, que os valores de LOI são inferiores a 1 e 2%, respetivamente.

Para a classe granulométrica de 0,500-1,000 mm das cinzas volantes do PPEL, observa-se o valor mais elevado de LOI de todas as amostras (aproximadamente 19% m (bs)). Nas cinzas volantes do ECO+SOB+PPEL, observa-se também que o valor mais elevado desta cinza é na gama de 0,500-1,000 mm. Os valores de LOI das amostras de cinzas volantes apresentam concordância quando comparados com o teor de inqueimados das mesmas.

As amostras de cinzas (cinzas volantes e cinzas de fundo) são constituídas maioritariamente por Si, observando-se que as CF são a amostra com concentrações mais elevadas. Este facto, deve-se a esta amostra ser constituída principalmente por areia do leito (quartzo). Por outro lado, a elevada concentração de Si nas cinzas volantes, deve-se ao arrastamento de partículas finas do leito por parte do gás de exaustão e a uma possível contaminação da biomassa com inertes do solo.

Para as diferentes amostras de cinzas, observa-se concentrações elevadas de Ca, de Al e de K, identificando-se um crescimento da concentração destes elementos químicos no sentido CF<SOB<ECO<SOB+ECO+PPEL<PPEL. O Ca apresenta concentrações mais elevadas na amostra do PPEL para as classes granulométricas <0,125 mm e <0,250,

devido à presença de uma maior quantidade de compostos inorgânicos típicos dos encontrados na biomassa nestas classes granulométricas. Observa-se também, valores elevados de Ca para a classe granulométrica 0,500-1,000 mm, facto que pode dever-se à presença de inqueimados de biomassa. Valores de concentração elevados de Al, pode resultar do desgaste térmico das paredes do reator, bem como das tubagens do sistema de despoeiramento.

Os restantes elementos químicos, principalmente o Na, o Mg e o Fe, aparecem em concentrações notoriamente inferiores aos elementos químicos referidos anteriormente, no entanto, apresentam um aumento de concentração no mesmo sentido.

Observa-se que a amostra SOB+ECO+PPEL, apresenta valores intermédios de concentração dos elementos químicos em geral das cinzas volantes do LF1.

Na Figura 5.7, onde é representada a composição química em termos de elementos químicos minoritários referente às amostras do LF1, observa-se que os elementos químicos com concentrações mais elevadas para a maioria das amostras de cinzas são o Mn e o Ba. Excetua-se o Cr para a classe granulométrica de 0,500-1,000 das cinzas do PPEL, que apresenta um valor de concentração na gama de valores do Mn e do Ba. Os restantes elementos químicos tem valores de concentração inferior a 400ppm. A elevada concentração destes elementos químicos deve-se, principalmente, à contaminação proveniente do desgaste térmico sofrido pelas paredes do reator, pelo tubo de descarga da biomassa e pelas tubagens do sistema de despoeiramento.

Os elementos detetados com concentrações inferiores são o Cr, o Zn, o Rb, o Sr e o Zr, sendo a sua presença justificável, essencialmente, pela mesma fonte de contaminação dos elementos químicos minoritários em maiores concentrações.

Observa-se que os elementos químicos, de modo geral, aumentam de concentração no sentido  $CF < SOB < ECO < PPEL$ , apresentando valores de concentração elevados nas cinzas volantes do PPEL nas classes granulométricas  $<0,125$  mm e/ou de 0,500-1,000 mm.

O enriquecimento nas cinzas volantes do PPEL com estes metais, associa-se ao facto da maior parte destes elementos serem facilmente oxidados e em seguida transportados com o gás de exaustão e ao facto de alguns elementos serem facilmente volatilizados e condensarem na superfície das partículas na zona de arrefecimento do efluente gasoso e no sistema de despoeiramento.

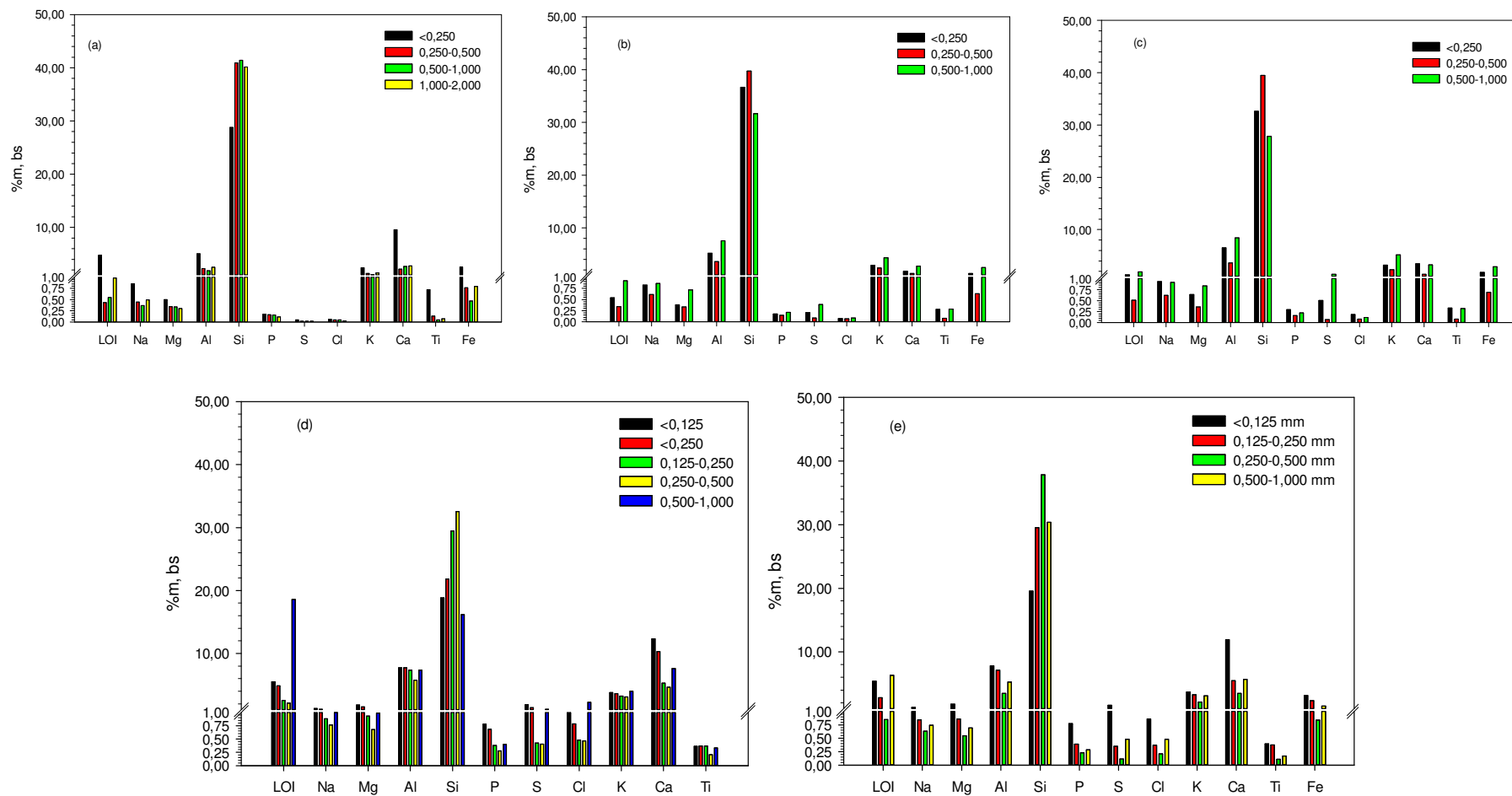
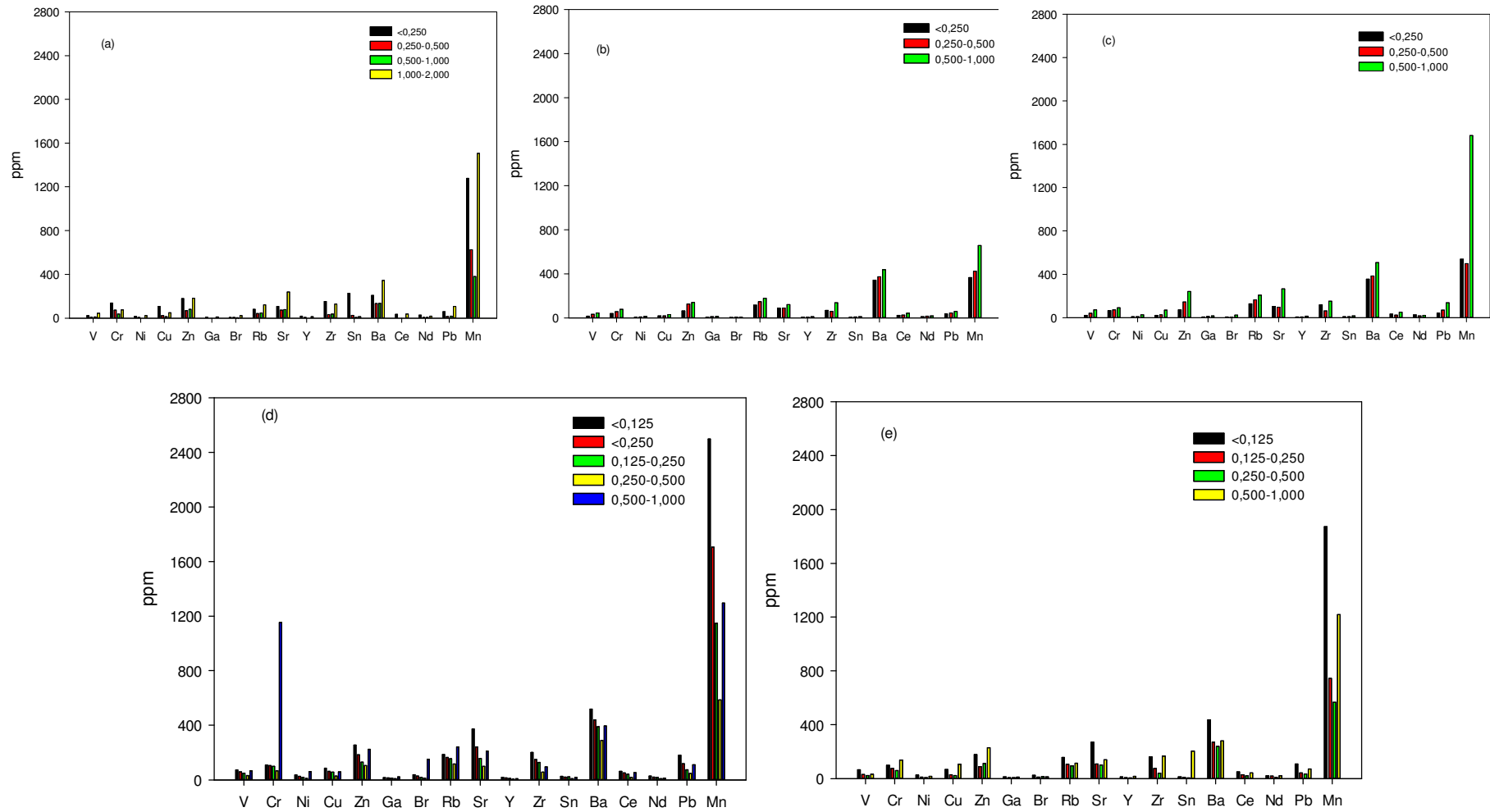


Figura 5.6 - Elementos químicos maioritários das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) ECO+SOB+PPEL.





**Figura 5.7 - Elementos químicos minoritários das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) ECO+SOB+PPEL.**

#### 5.2.1.4 SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

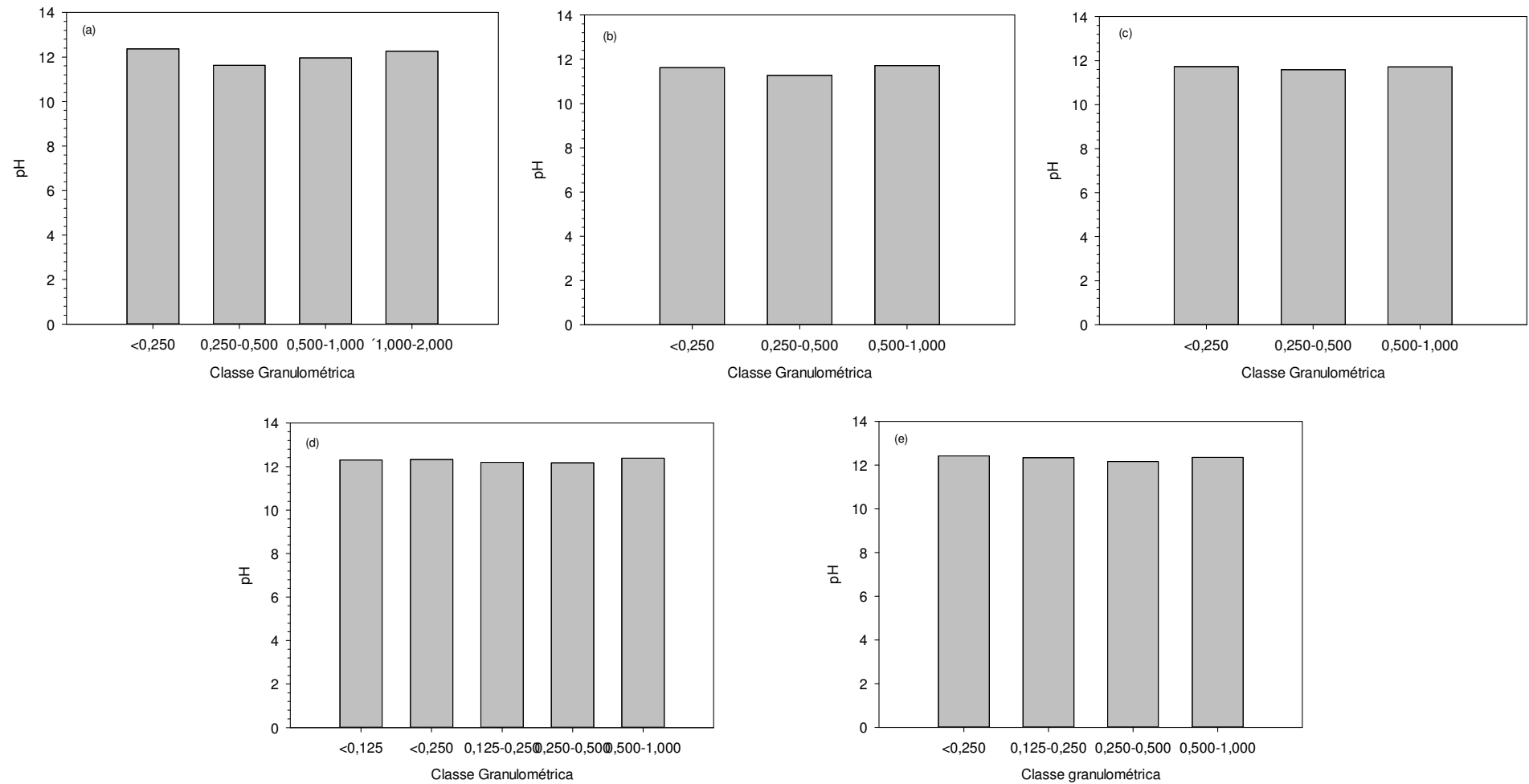
##### **5.2.1.4.1 pH**

Os valores de pH determinados nas soluções de lixiviação das diferentes amostras de cinzas do LF1, representados na Figura 5.8, variam entre 11,5 e 12,4. Este mínimo e máximo são relativos às amostras de CF na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm e à amostra de SOB+ECO+PPEL na classe granulométrica <0,125 mm, respetivamente. Valores alcalinos de pH, estão relacionados com a elevada presença de metais dissolvidos na água de lixiviação provenientes das cinzas, principalmente, elementos alcalinos (Ca, Na, K.) e elementos derivados de Cl e S (Van Herck and Vandecasteele, 2001).

##### **5.2.1.4.1 Condutividade**

Os valores de condutividade determinados nas soluções de lixiviação das diferentes amostras de cinzas do LF1, representados na Figura 5.9, variam entre 1,0 e 12,1 ms/cm. O menor valor de condutividade foi obtido para a amostra do SOB na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm e o valor mais elevado foi obtido na amostra de SOB+ECO+PPEL <0,125 mm.

Como é possível visualizar nas várias amostras de cinzas, os valores elevados de condutividade surgem para classes granulométricas de gamas baixas, onde a quantidade de compostos inorgânicos típicos dos encontrados na biomassa é superior e para classes granulométricas com partículas de maior tamanho, onde a quantidade de inqueimados é elevada (Figura 5.5). Facto que se deve à elevada quantidade de metais alcalinos presentes nestas amostras (O. Dahl et al., 2009).



**Figura 5.8 – Valores de pH obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL.**

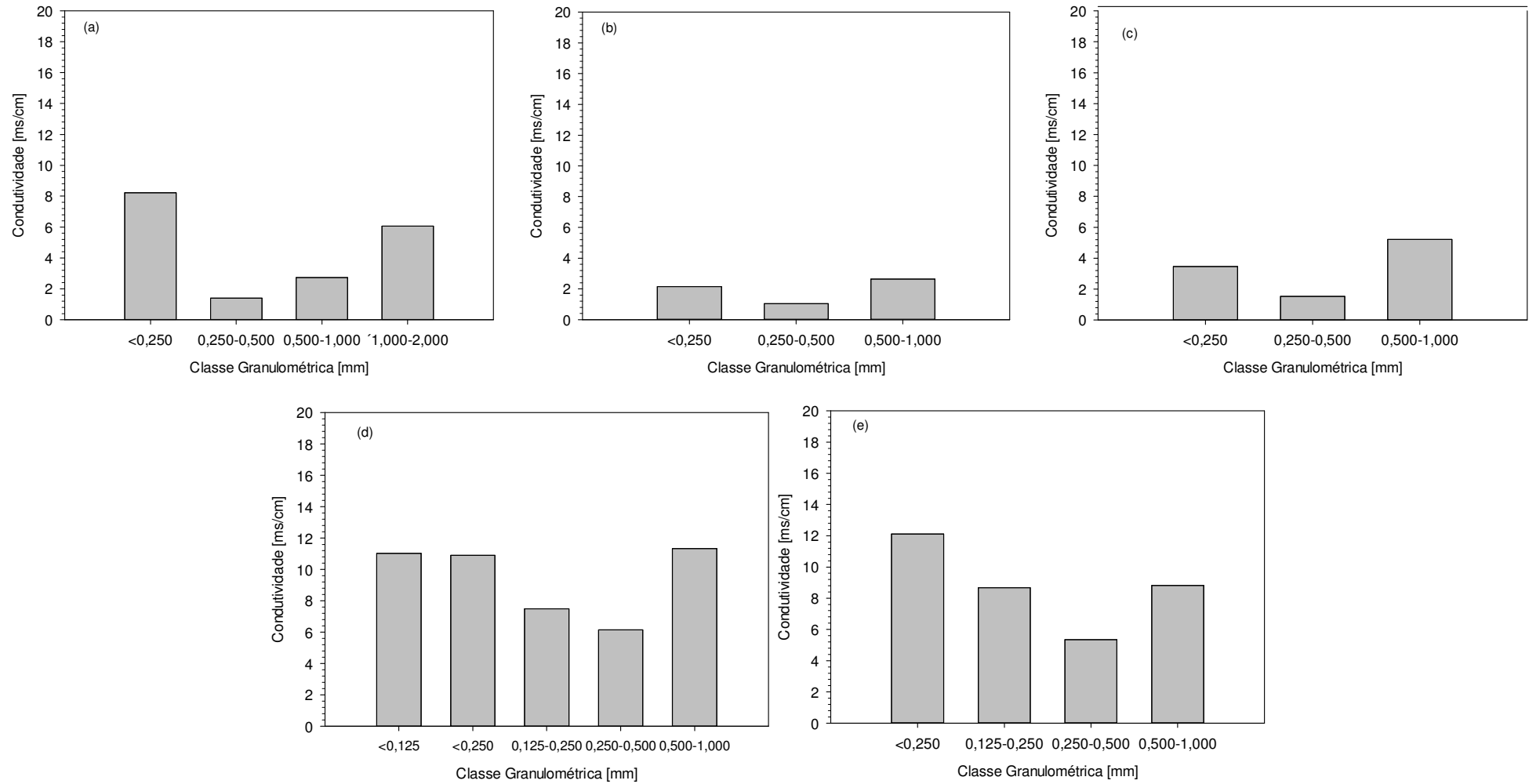


Figura 5.9 - Valores de condutividade obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL.

#### **5.2.1.4.2 Análise dos elementos Solúveis**

As amostras de cinzas foram sujeitas a um processo de lixiviação de forma a avaliar os elementos químicos solubilizados. Na Figura 5.10 e na Figura 5.11 encontram-se representados, respetivamente, os elementos químicos maioritários e minoritários solubilizados, para as diferentes classes granulométricas das amostras referentes ao LF 1.

Observa-se que o Ca é o elemento que apresenta valores de concentração mais elevados para a maioria das classes granulométricas das diferentes amostras, excetuando-se, para a classe granulométrica de 0,500-1,000 mm das cinzas do ECO, onde o K é ligeiramente superior. Observa-se o valor máximo de Ca para a classe granulométrica <0,125 na amostra de cinza SOB+ECO+PPEL, de 21300 mg Ca/kg de cinza. O Mg apresenta para todas as cinzas, em todas as classes granulométricas, nas soluções de lixiviação, valores abaixo de 1,81 mg Mg/kg de cinza, sendo este valor detetado para as cinzas do PPEL na classe granulométrica <0,125 mm.

Relativamente à concentração de K, de forma geral, verifica-se um aumento de concentração nas soluções de lixiviação no sentido CF<SOB<ECO<PPEL. Apresentando o valor mínimo de 25,400 mg K/kg de cinza, para a amostra de CF na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm e o valor máximo de 7273 mg K/kg de cinza para a amostra do SOB+ECO+PPEL na classe granulométrica <0,125 mm.

A amostra de SOB+ECO+PPEL, apresenta valores de concentração dos diferentes elementos químicos relativamente próxima das cinzas do PPEL, apresentando apenas, para a classe <0,250 mm, valores de concentração do Ca ligeiramente superiores.

Em relação aos elementos químicos minoritários, observa-se que o Al apresenta valores de concentração elevados para as amostras de CF, SOB e ECO, na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm para as três amostras, atingindo o valor de concentração máximo de 272 mg Al/kg de cinza, na amostra de CF. Nesta mesma amostra, mas na classe granulométrica <0,250 mm, o elemento com concentração mais elevada, é o Zn com 1,20 mg Zn/kg de cinza. Para as classes granulométricas <0,250 mm e 0,250-0,500 mm, nas amostras do SOB e ECO, temos como elementos químicos minoritários com concentração mais elevada, por ordem decrescente de concentração (mg/kg de cinza), o Mn>Cu>Zn. Nas mesmas amostras, mas para a classe

granulométrica 0,500-1,000 mm, o Fe, é o elemento que apresenta concentração mais elevada.

De forma geral, na amostra PPEL, o Zn é o elemento químico minoritário com concentrações mais elevadas, apresentando o máximo de 0,56 mg Zn/kg de cinza, para a classe granulométrica de 0,500-1,000 mm. Na amostra do SOB+ECO+PPEL, na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm, o Zn apresenta-se como o elemento com concentração mais elevada, com 1,13 mg Zn/kg de cinza. Nas restantes classes, o Ni, elemento químico com efeitos prejudiciais a ter em conta, apresenta a concentração mais elevada, obtendo o máximo na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm, de 5,94 mg Ni/kg de cinza.

A possível presença de elementos químicos minoritários não detetados nas soluções de lixiviação, deve-se ao facto de estes se encontrarem solubilizados em concentrações inferiores ao limite de deteção do equipamento usado (Cd<0,01mg/L, Cu<0,076 mg/L, Ni<0,08mg/L, Cr<0,025mg/L, Fe<0,046mg/L, Al<0,25mg/L).

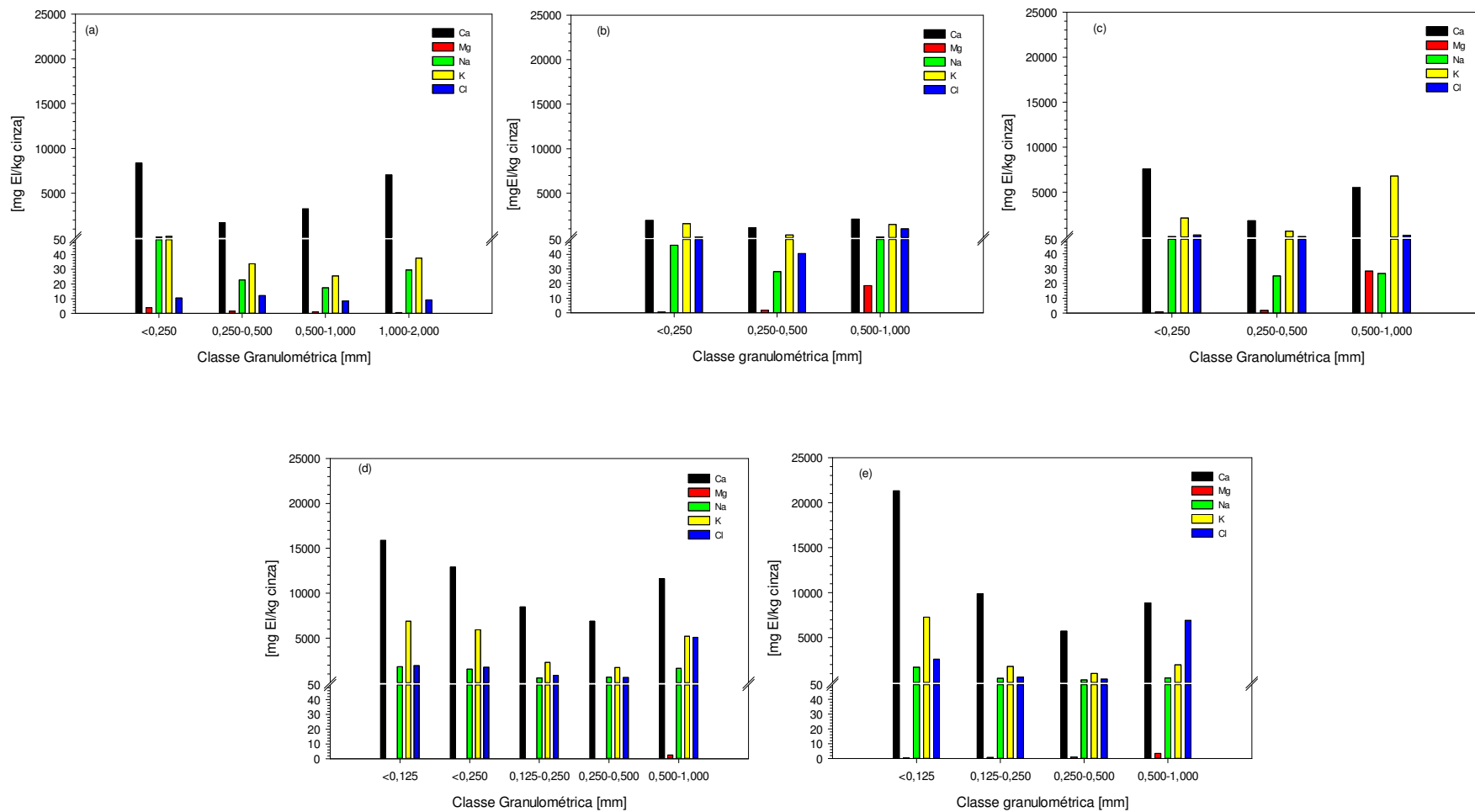


Figura 5.10 – Elementos químicos maioritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL.

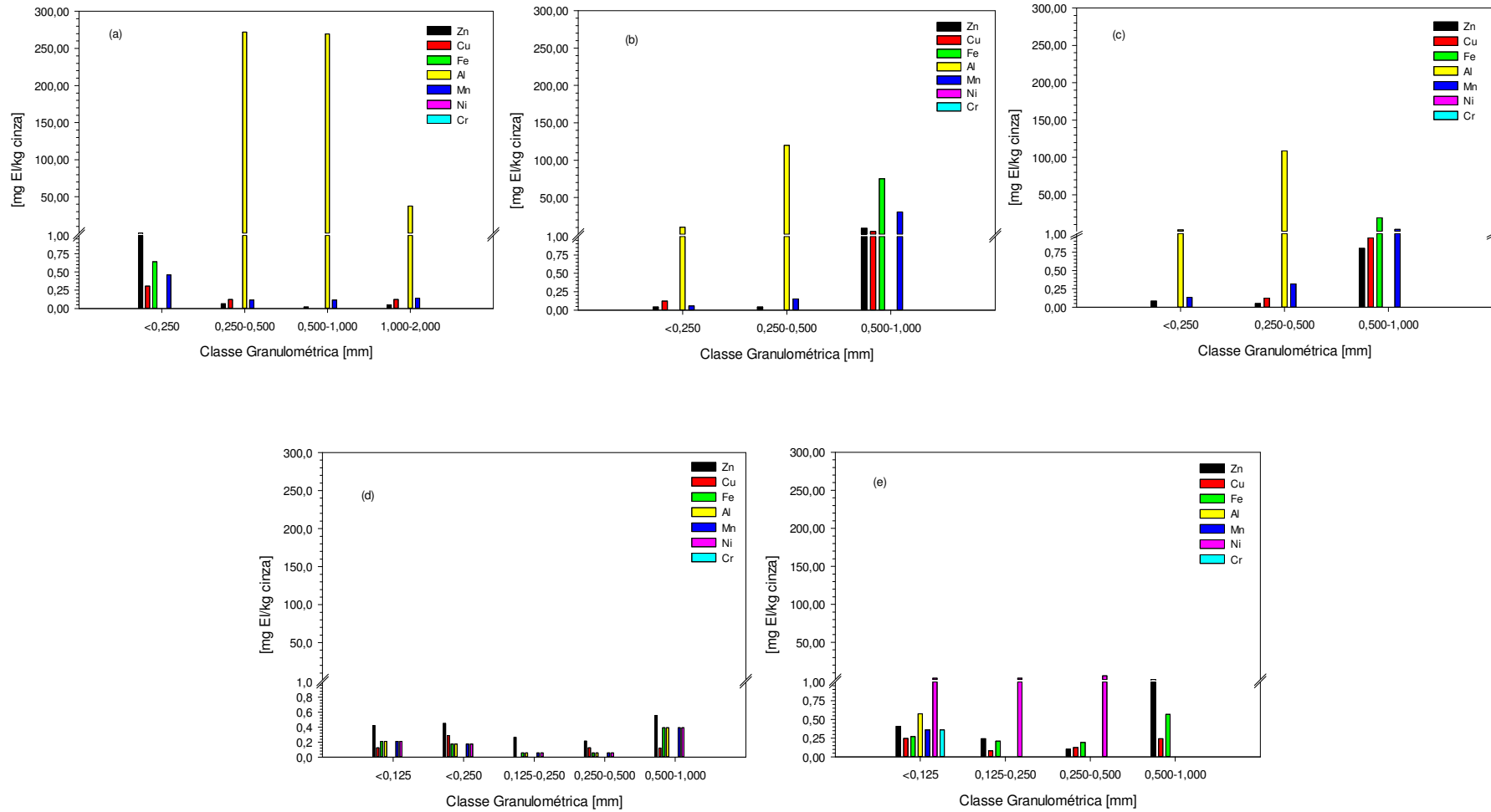


Figura 5.11 - Elementos químicos minoritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF1: a) CF; b) SOB; c) ECO; d) PPEL; e) SOB+ECO+PPEL.



## 5.2.2 LF 2

### 5.2.2.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica, em percentagem mássica, realizada às amostras do LF2, é representada na Figura 5.12 (distribuição de frequências) e Figura 5.13 (distribuição acumulada inferior).

As CF, são a amostra que apresenta uma maior quantidade de partículas nas frações de diâmetro maior, concentrando-se a fração mássica maior destas cinzas na gama de 710-1000  $\mu\text{m}$ . A amostra de CF+SOB+ECO, tem valores consideráveis nas frações mais altas, no entanto, a fração mássica mais abundante é na gama de 355-500  $\mu\text{m}$ .

Observa-se que as cinzas do PPEL, apresentam elevados valores nas gamas baixas de diâmetro, atingindo o valor máximo para a fração <63  $\mu\text{m}$ . As restantes cinzas volantes, de SOB e de ECO, têm como fração mássica mais elevada na gama de 355-500  $\mu\text{m}$ .

De uma forma geral, o tamanho das partículas apresenta uma diminuição de tamanho desde as CF às cinzas de PPEL.

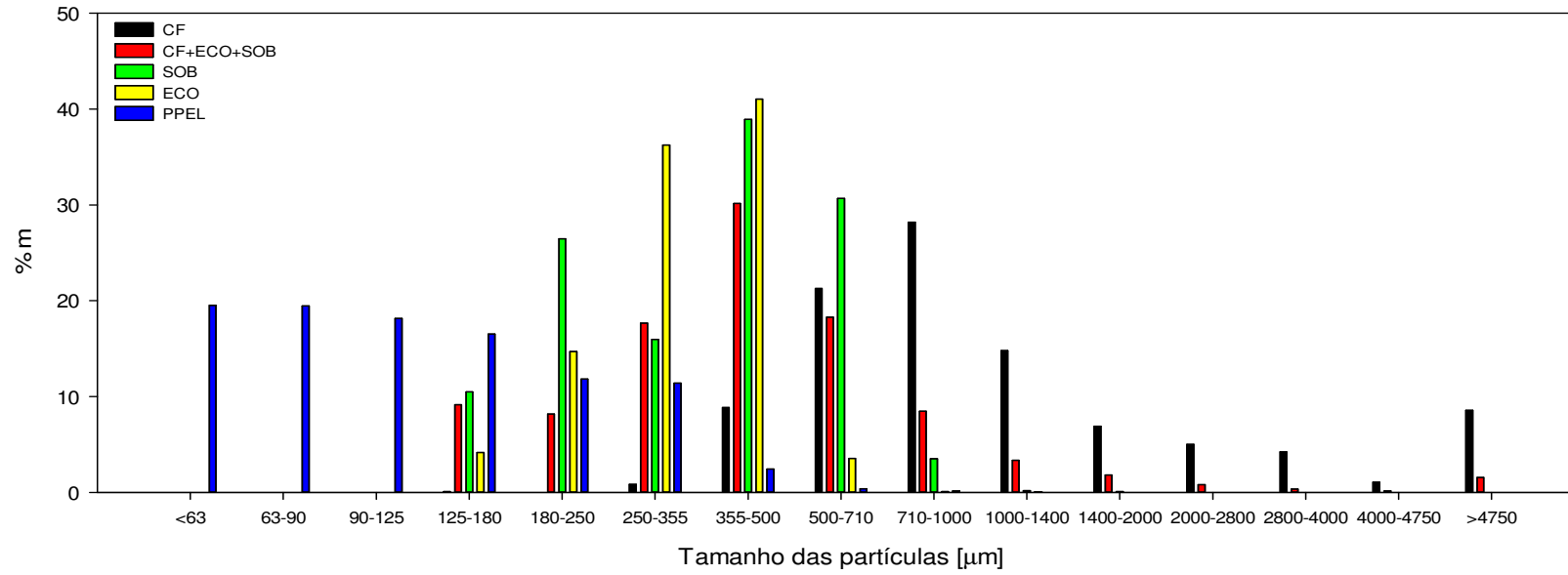
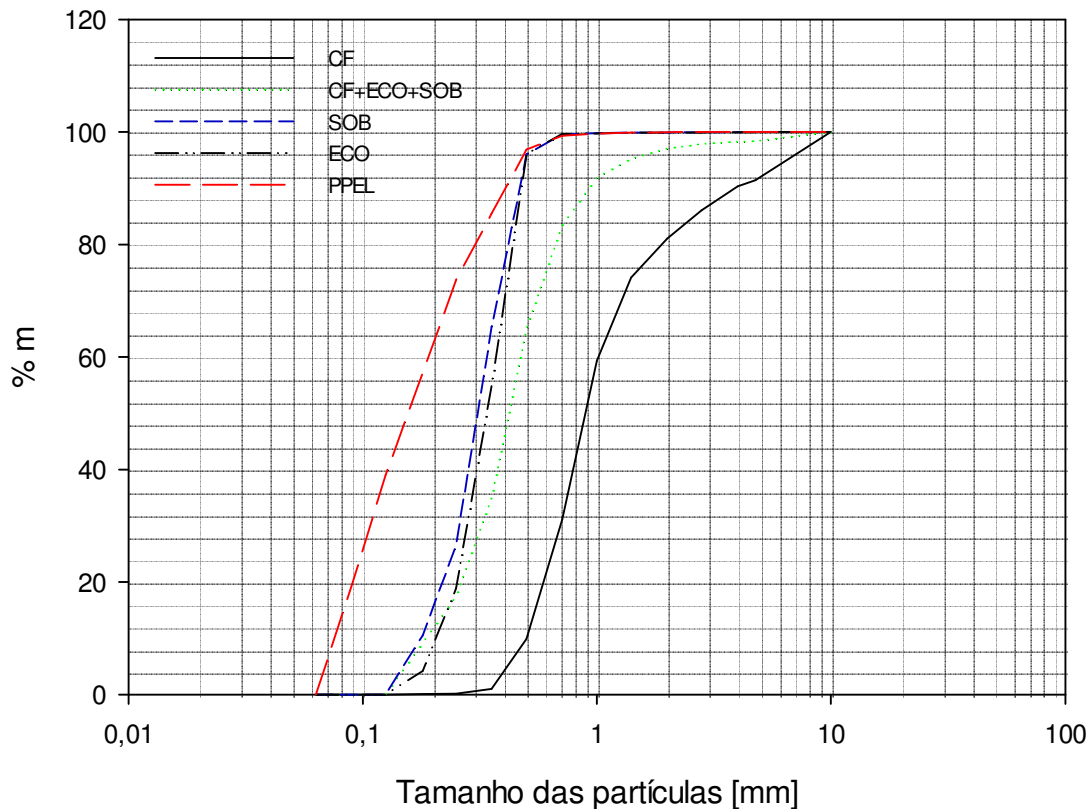


Figura 5.12 - Distribuição de frequências, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na instalação LF2. Legenda de acordo com Tabela 9.



**Figura 5.13 - Distribuição Granulométrica acumulada, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF 2. Legenda de acordo com Tabela 9.**

#### 5.2.2.2 TEOR DE INQUEIMADOS

Na Figura 5.14, é representado o teor de inqueimados das amostras de cinzas relativas ao LF2.

A amostra de CF apresenta o valor máximo de teor de inqueimados, 7,5 %m, na classe granulométrica <0,250 mm. Para as cinzas da amostra CF+SOB+ECO, observa-se que os valores são para todas as classes inferiores a 0,2%.

Relativamente às cinzas de SOB e de ECO, as duas amostras apresentam na fração de 0,500-1,000 mm o valor mais elevado, facto justificável pelo arrastamento de partículas de biomassa inqueimada da zona de combustão por parte do gás de combustão, sendo retidos parte destas partículas no SOB e ECO. Relativamente à amostra de PPEL, a fração mássica mais elevada de teor de inqueimados, encontra-se de 0,500-1,000, com 40,0 %m.

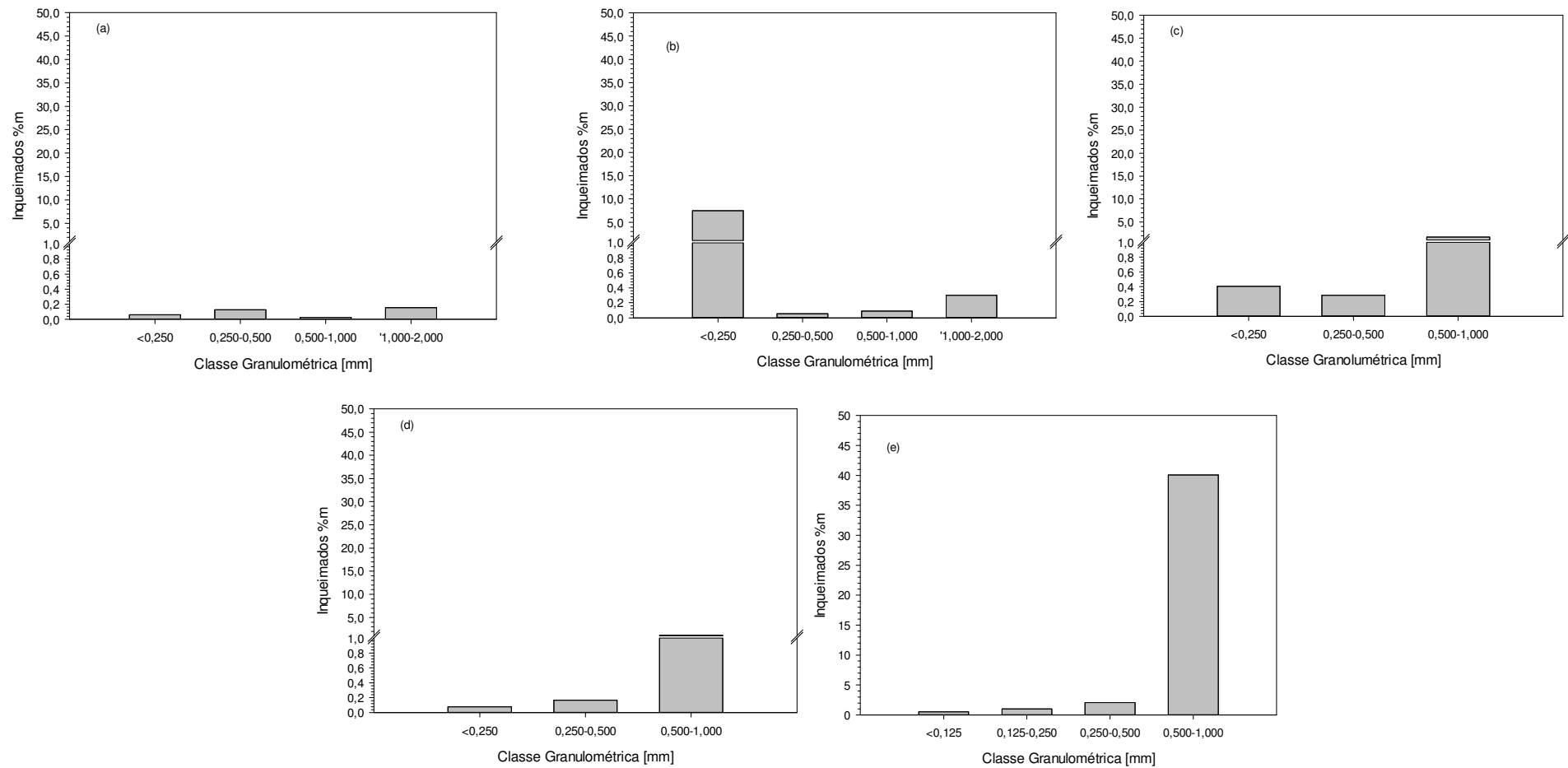


Figura 5.14 - Teor de Inqueimados, %m, das diferentes classes granulométricas das cinzas recolhidas no LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.

### 5.2.2.3 SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

#### **5.2.2.3.1 pH**

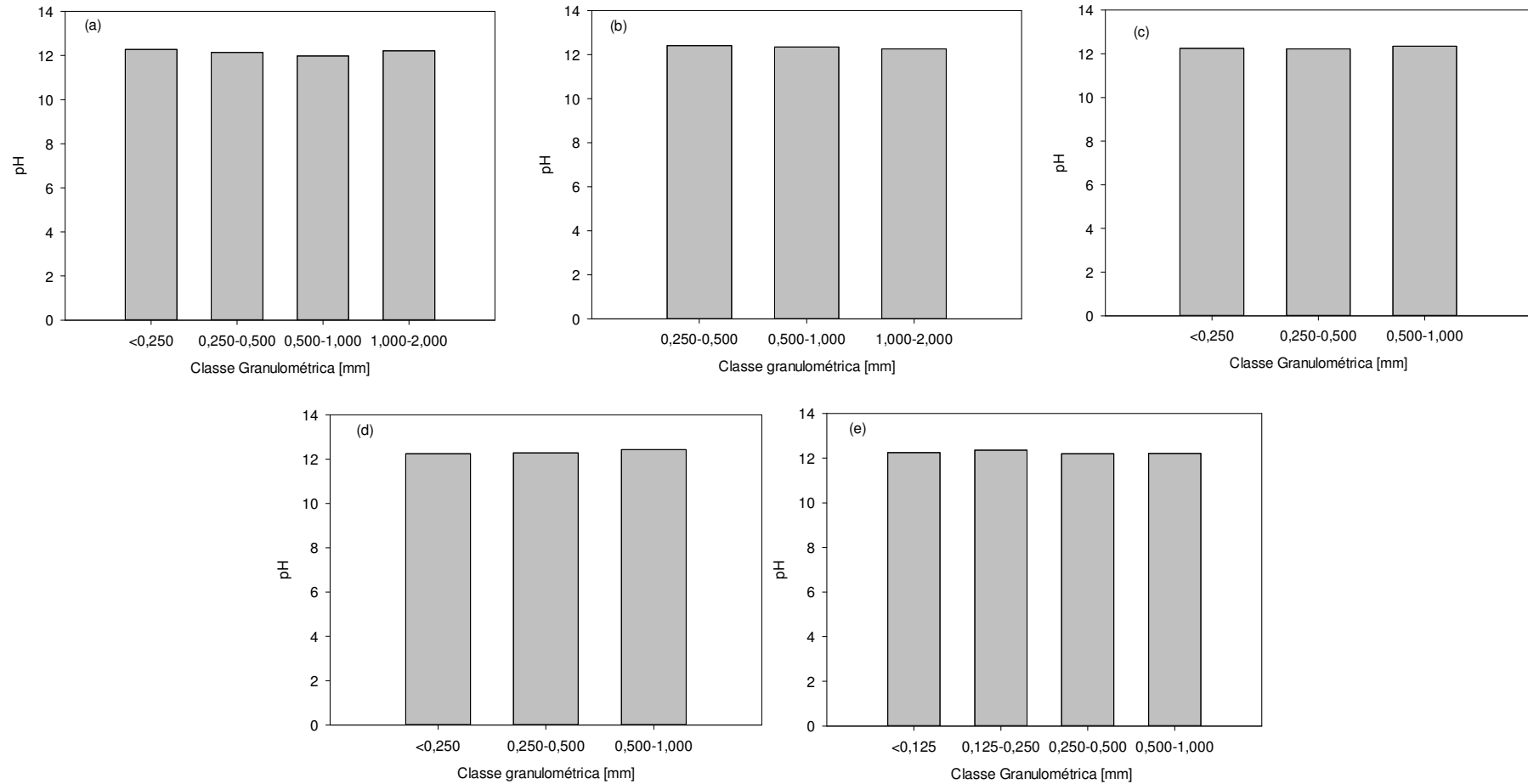
Na Figura 5.15, são apresentados os valores de pH determinados nas soluções de lixiviação das diferentes amostras de cinzas do LF2, variando estes valores entre 11,98 e 12,43. O valor mais baixo de pH corresponde à fração de 0,500-1,000 mm da amostra de CF+SOB+ECO e o valor mais elevado à fração de 0,500-1,000 mm da amostra de ECO.

Todas as amostras apresentam valores de pH elevado, semelhante ao que foi obtido nas amostras do LF anterior. De igual modo, a explicação para este facto está relacionada com a elevada concentração de elementos químicos alcalinos nas amostras de cinzas.

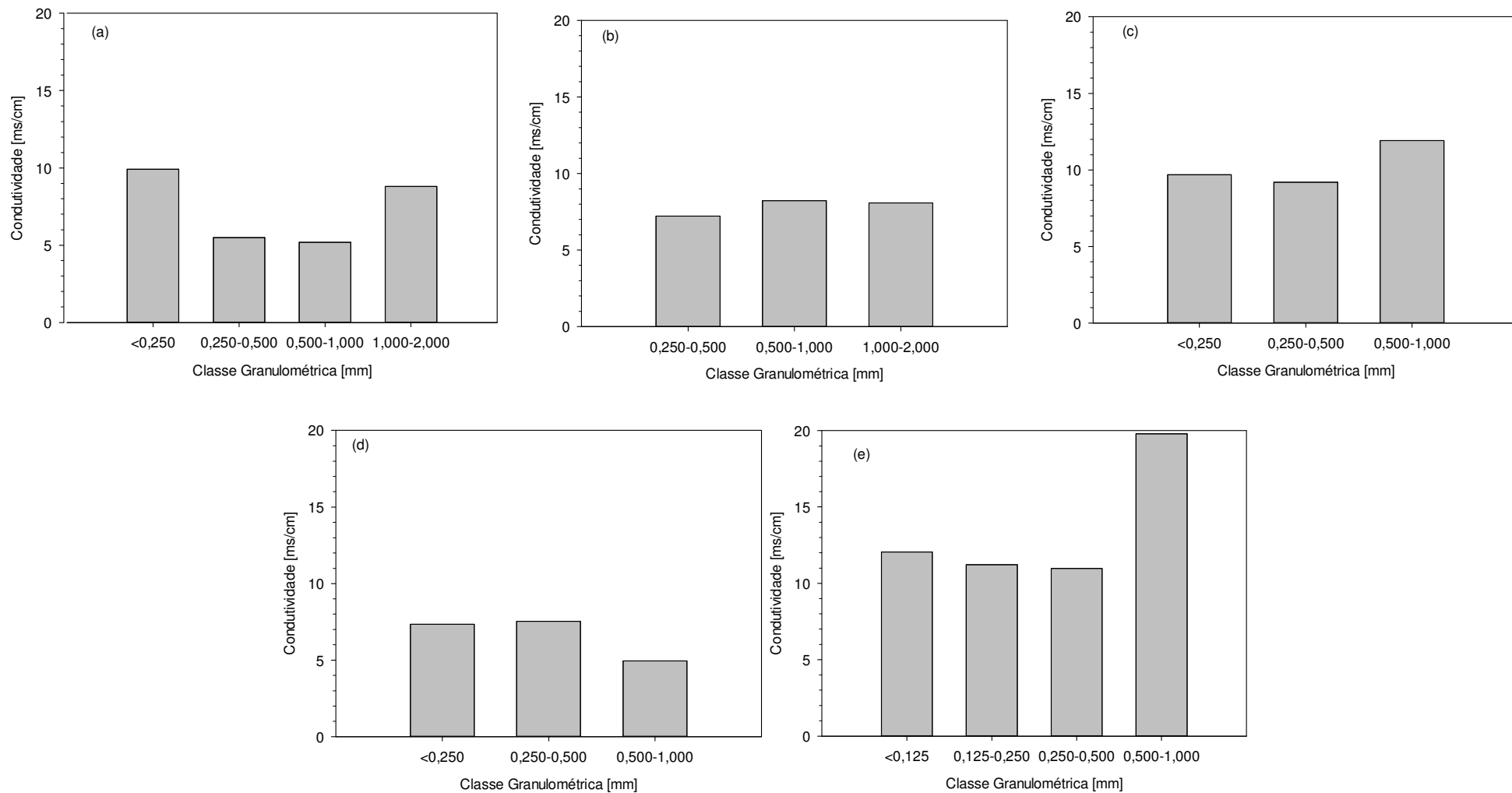
#### **5.2.2.3.1 Condutividade**

Na Figura 5.16, são apresentados os valores de condutividade relativos às águas de lixiviação das diferentes amostras de cinzas do LF2. Os valores apresentados variam entre 4,95 e 19,80 ms/cm, sendo o menor valor de condutividade registado para a amostra de ECO na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm e o maior valor registado na amostra de PPEL 0,500-1,000 mm. Mais uma vez se observa, na generalidade, que os valores mais elevados são para as classes granulométricas <0,250 mm e 0,500-1,000 mm.

De igual modo, a explicação para este facto está relacionada com a elevada concentração de elementos químicos alcalinos nas referidas frações das amostras de cinzas.



**Figura 5.15. - Valores de pH obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.**



**Figura 5.16 - Valores de condutividade obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.**

### **5.2.2.3.2 Análise de Elementos Solúveis**

Os elementos maioritários para as diferentes classes granulométricas das amostras referentes ao LF2, encontram-se representados na Figura 5.17.

Observa-se que o Ca apresenta os valores mais elevados para a maioria das amostras, excetuando-se para a classe <0,125 mm e de 0,500-1,000 mm na amostra PPEL. O valor máximo de 16478 [mg Ca/kg cinza] é registado para a classe granulométrica <0,125 mm da amostra CF+SOB+ECO.

Presencia-se que na amostra do PPEL, para a classe <0,125 mm, o K apresenta o valor mais elevado, seguido do Cl. Na classe de 0,500-1,000 mm, o K apresenta o seu valor máximo de 23770 [mg K/kg cinza]. Por outro lado, o valor mínimo obtido de K foi 30,70 [mg K/kg c], é obtido para a classe granulométrica de 1,000-2,000 mm, na amostra CF.

Observa-se que o Mg é o elemento maioritário com concentração mais baixa para todas as amostras, em todas as classes, apresentando o seu mínimo, de 0,31 [mg Mg/kg cinza] na amostra SOB na classe granulométrica <0,125 mm.

O Cl apresenta valores relativamente elevados, com comportamento para as várias amostras comparável ao do K. Apresenta o valor máximo para a cinza de PPEL, na classe granulométrica <0,125 mm, de 11731,87 [mg Cl/kg cinza] e o valor mínimo de 130,77 [mg Cl/kg cinza], para a classe granulométrica 1,000-2,000 mm.

O Na apresenta os valores mais elevados nas cinzas volantes, principalmente nas cinzas de PPEL, obtendo o máximo de 719,73 [mg Na/kg cinza], para esta amostra na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm.

A amostra de CF+SOB+ECO, apresenta valores de concentração dos diferentes elementos químicos relativamente próxima das cinzas que constituem esta mistura na maioria das classes granulométricas, excetuando-se a classe <0,250 mm, onde os valores de concentração do Ca nesta amostra são visivelmente superiores.

Em termos de elementos químicos minoritários solubilizados, que se apresentam na Figura 5.18, o Cu foi detetado nas soluções de lixiviação das várias amostras, enquanto que, regra geral, os restantes elementos químicos minoritários se encontravam abaixo do limite de deteção do equipamento. O valor máximo de Cu lixiviado foi 1,20 [mg Cu/kg cinza] para a amostra do PPEL, na classe granulométrica 0,250-0,500 mm e o valor mínimo foi 0,380 [mg Cu/kg cinza] para a mesma amostra, mas na classe granulométrica 0,125-0,250 mm.



Na amostra de CF, na classe granulométrica 1,000-2,000 mm, foi detetado Mn na solução de lixiviação, com concentração igual a 0,640 [mg Mn/kg cinza].

O Fe foi detetado nalgumas soluções de lixiviação das amostras de cinza, sendo os valores de concentração mais elevados e mais baixos observados para a mesma classe granulométrica (0,500-1,000 mm), mas em amostras de cinza distintas; o valor mais elevado foi 0,580 [mg Fe/kg cinza] para a cinza de ECO e o valor mais baixo foi 0,130 para a cinza de SOB.

A possível presença de elementos minoritários não detetados, deve-se ao facto de se encontrarem solubilizados com concentrações inferiores ao limite de deteção do método usado (Cd<0,03mg/L, Ni<0,27mg/L, Cr<0,05mg/L, Fe<0,06mg/L, Al<0,07mg/L, Zn<0,03mg/L, Mn<0,07mg/L, Co<0,01mg/L).

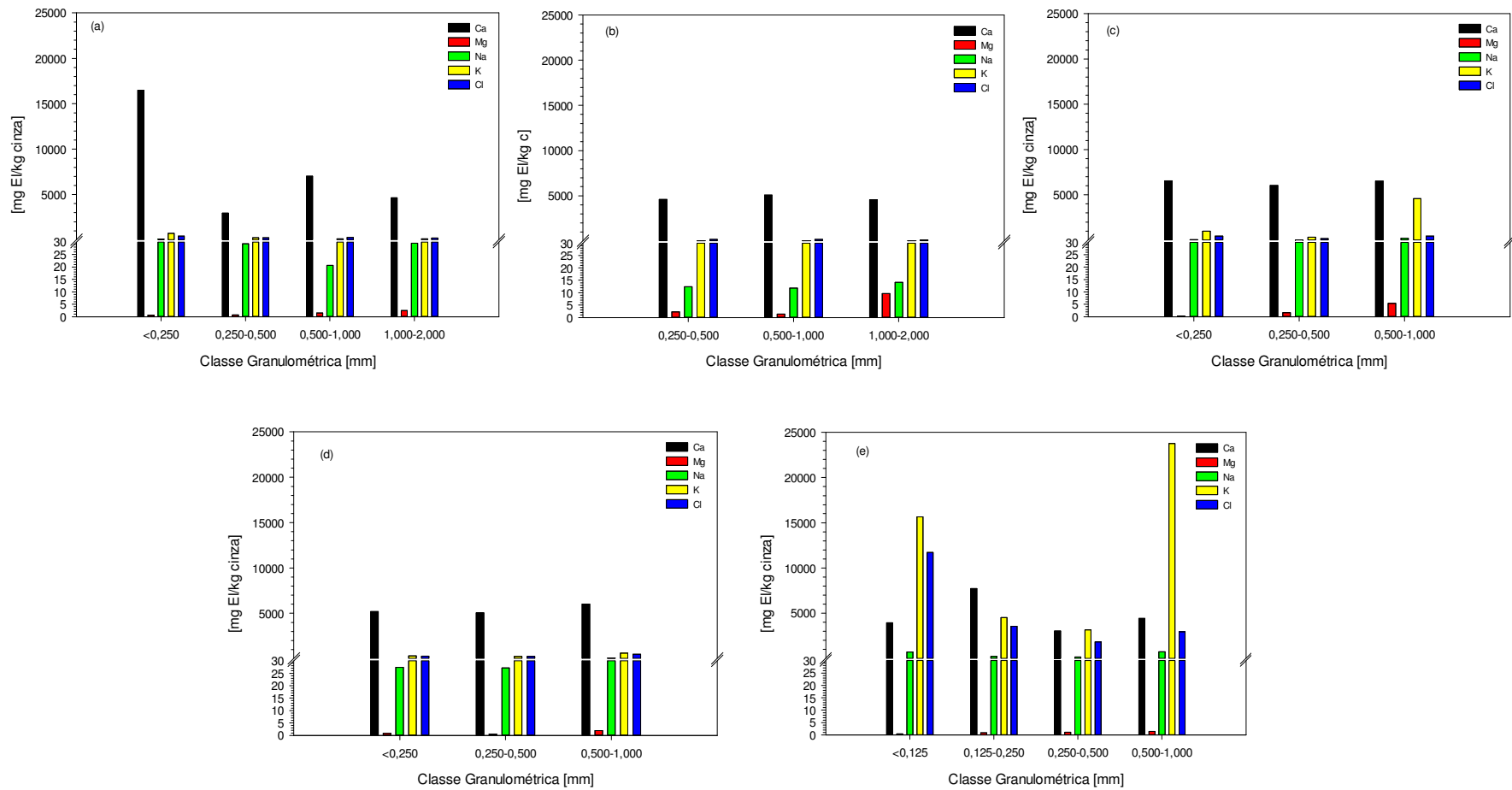


Figura 5.17 - Elementos químicos maioritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.

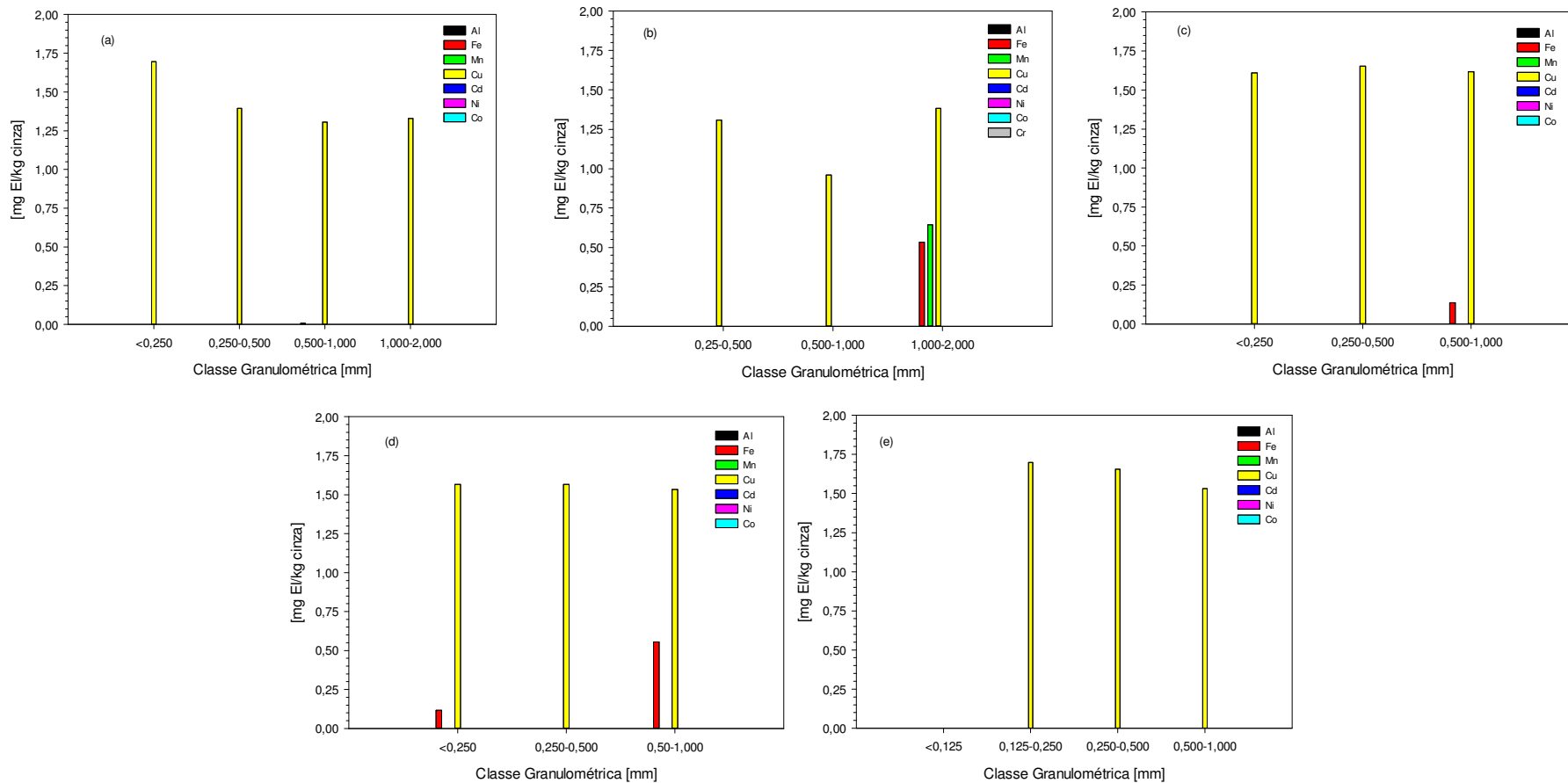


Figura 5.18 - Elementos químicos minoritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF2: a) CF+SOB+ECO; b) CF; c) SOB; d) ECO; e) PPEL.

### 5.2.3 LF3

#### 5.2.3.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica das amostras de cinzas do LF3, é representada na Figura 5.19 (distribuição de frequências) e Figura 5.20 (distribuição acumulada inferior).

Observa-se que as CF e as CF+SOB apresentam tamanho de partículas superior às cinzas volantes (SOB e ECO+PPEL), contendo a classe de tamanhos entre 710-1000  $\mu\text{m}$  a maior fração mássica de partículas para estas duas amostras. Por outro lado, a fração mássica mais abundante para as cinzas volantes do SOB encontra-se na classe de 250-355  $\mu\text{m}$  e para as cinzas de ECO+PPEL é na classe <63  $\mu\text{m}$ .

Verifica-se que o tamanho médio das partículas diminui na sequência CF > CF+SOB > SOB > ECO+PPEL.

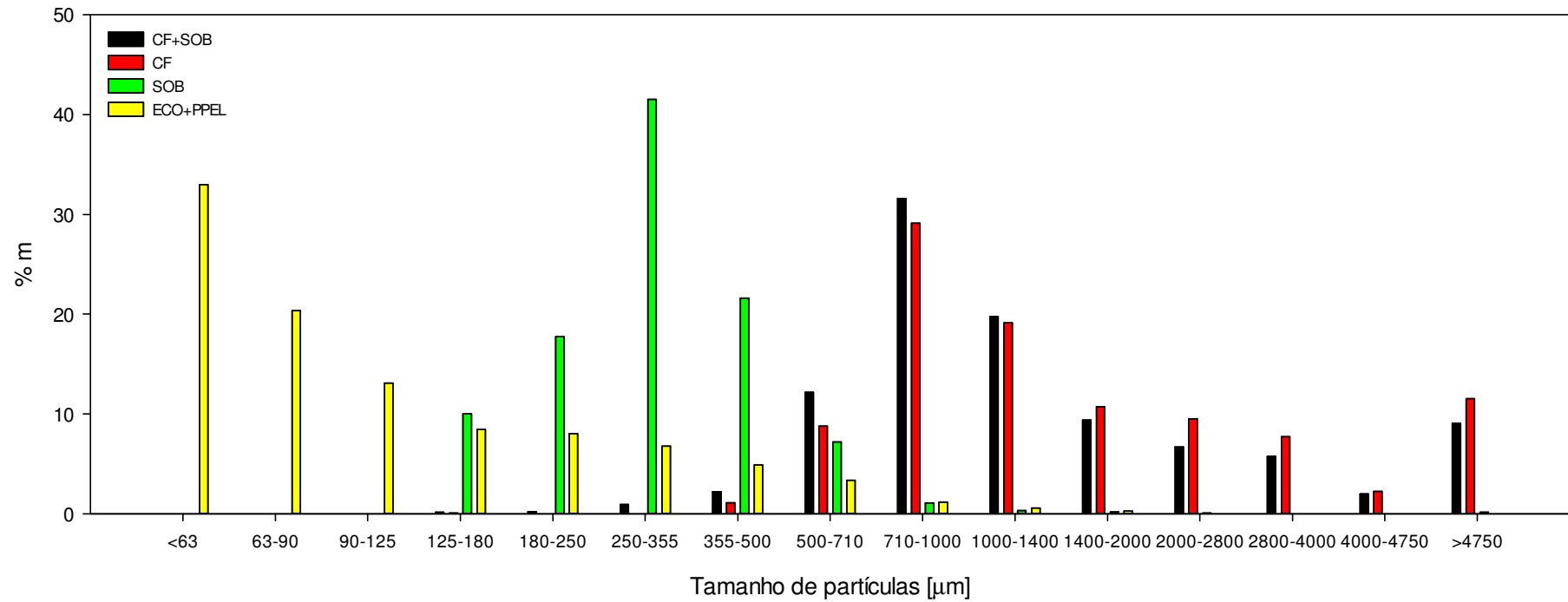
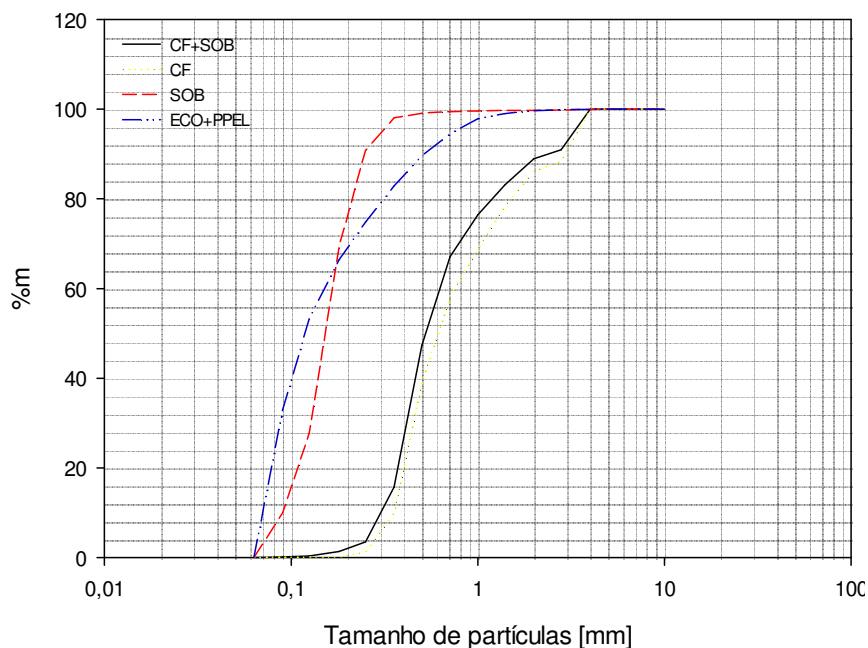


Figura 5.19 - Distribuição Granulométrica relativa, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF3. Legenda de acordo com Tabela 9.



**Figura 5.20 - Distribuição Granulométrica acumulada, em massa, das amostras de cinzas recolhidas na LF3. Legenda de acordo com Tabela 9.**

#### 5.2.3.2 ANÁLISE DO TEOR DE INQUEIMADOS

O teor de inqueimados das amostras de cinzas relativas às amostras LF3, é representado na Figura 5.21.

Observa-se que o valor máximo de teor de inqueimados obtido para as CF é na classe granulométrica <0,250 mm, o que vai de encontro às amostras de CF dos LF anteriores, que apresentavam também nesta classe valores elevados.

No caso da amostra CF+SOB, apresenta o valor mais elevado na classe <0,250 mm, no entanto, todos os valores de todas as classes desta amostra são inferiores a 1,2%.

Relativamente às cinzas do SOB, a classe com maior percentagem de teor de inqueimados é de 0,500-1,000 mm, com cerca de 2,2%.

Nas cinzas do ECO+PPEL, observa-se um aumento do teor de inqueimados no sentido <0,125<0,125<0,250<0,250<0,500<0,500-1,00 mm. Apresentando o valor máximo de 23,00% para a classe granulométrica de 0,500-1,000 mm, sendo este o valor mais elevado de todas as amostras.

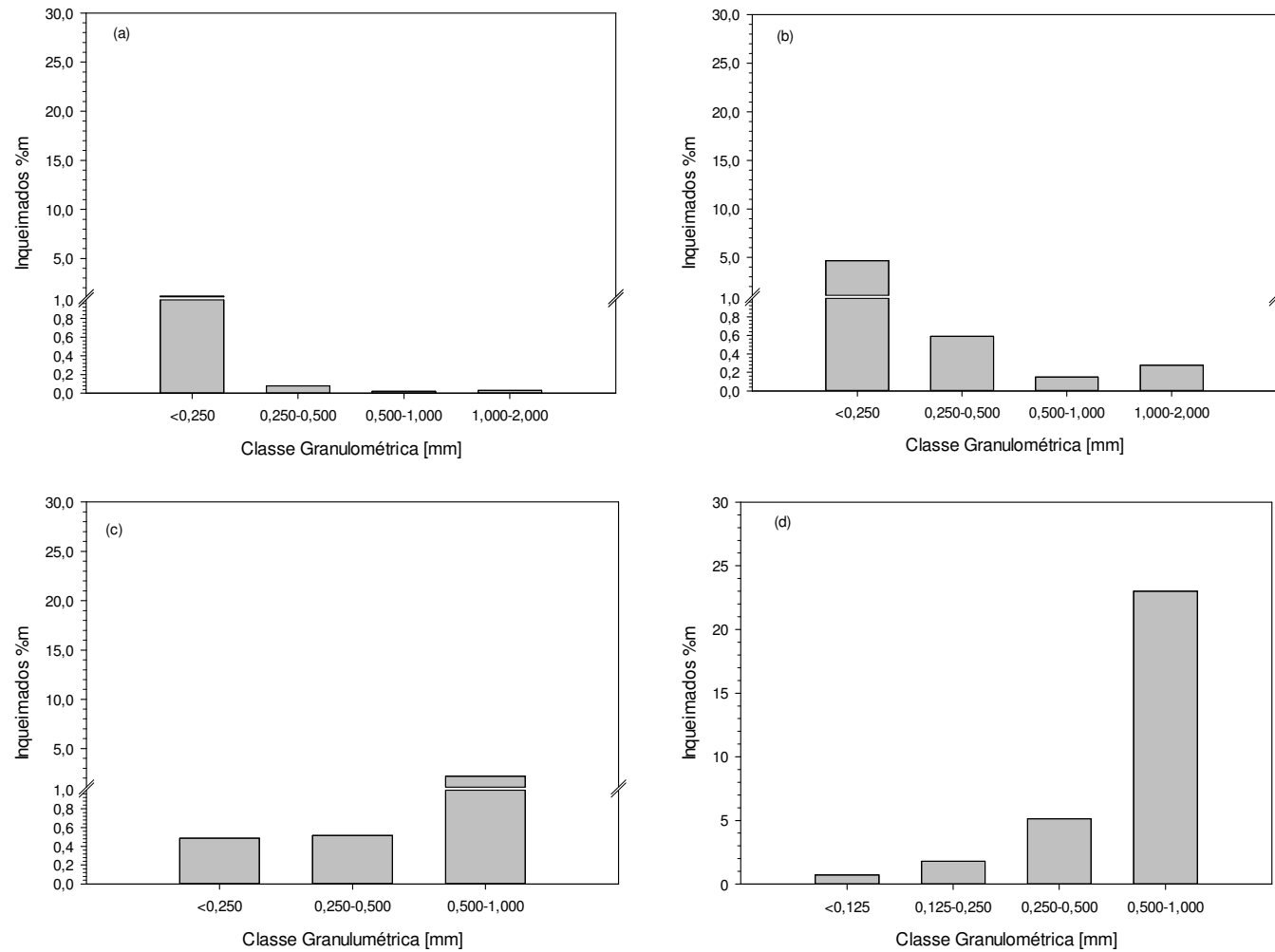


Figura 5.21 - Teor de **i**nqueimados, %m, das diferentes classes granulométricas das cinzas recolhidas no LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL

### 5.2.3.3 SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

#### **5.2.3.3.1 pH**

Os valores de pH determinados nas soluções de lixiviação das diferentes amostras de cinzas do LF3, são apresentados na Figura 5.22.

Os valores de pH nas soluções de lixiviação das várias amostras de cinza do LF3 variam na gama 12,11 a 12,47, sendo este mínimo e máximo relativo às amostras de SOB na classe granulométrica <0,250 mm e 0,500-1,000 mm, respetivamente.

Todas as amostras apresentam valores de pH elevado, semelhante ao que foi obtido nas amostras dos LF anteriores. De igual modo, a explicação para este facto está relacionada com a elevada concentração de elementos químicos alcalinos nas amostras de cinzas.

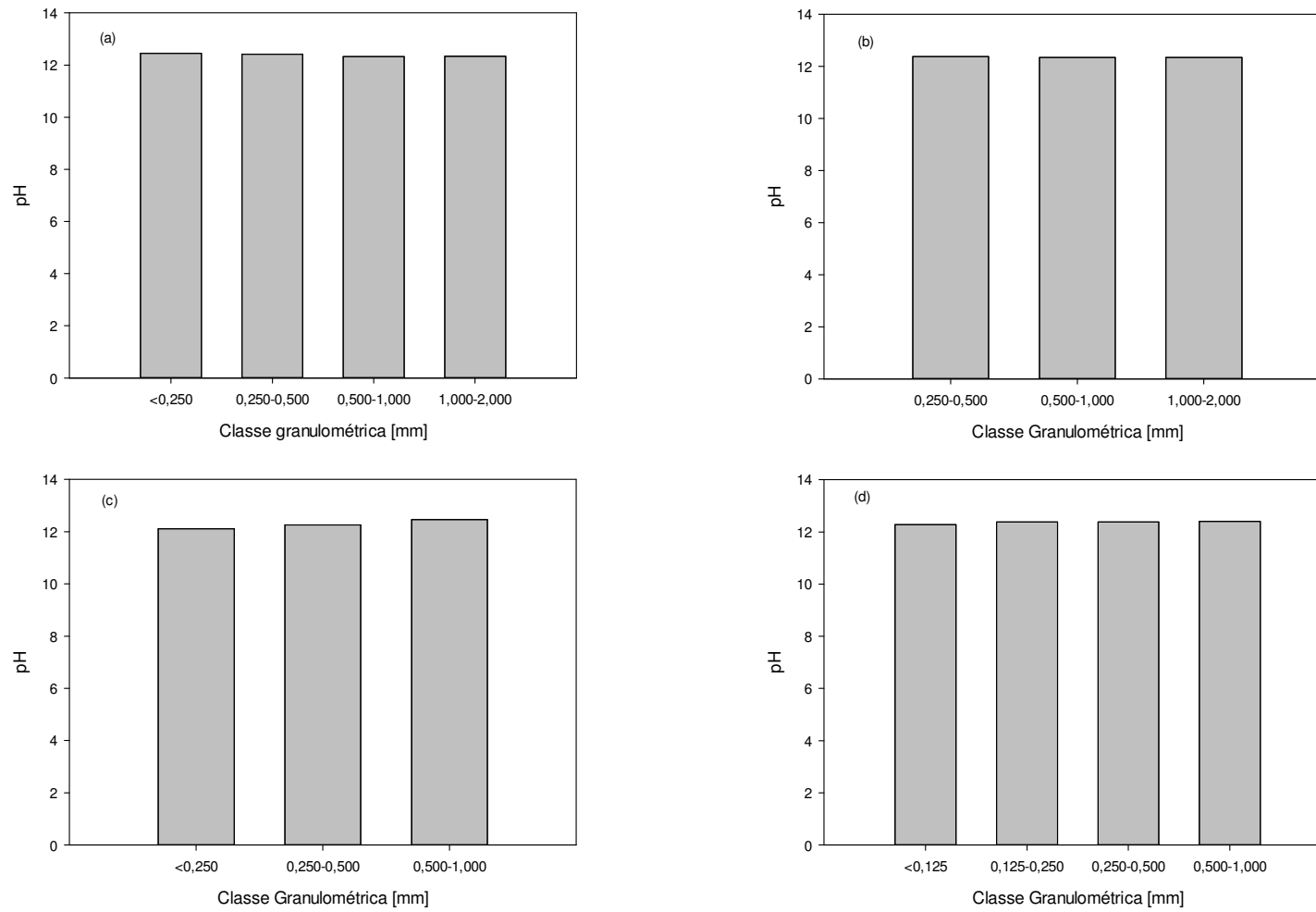
#### **5.2.3.3.1 Condutividade**

Na Figura 5.23, são apresentados os valores de condutividade determinados nas soluções de lixiviação das diferentes amostras de cinzas do LF3.

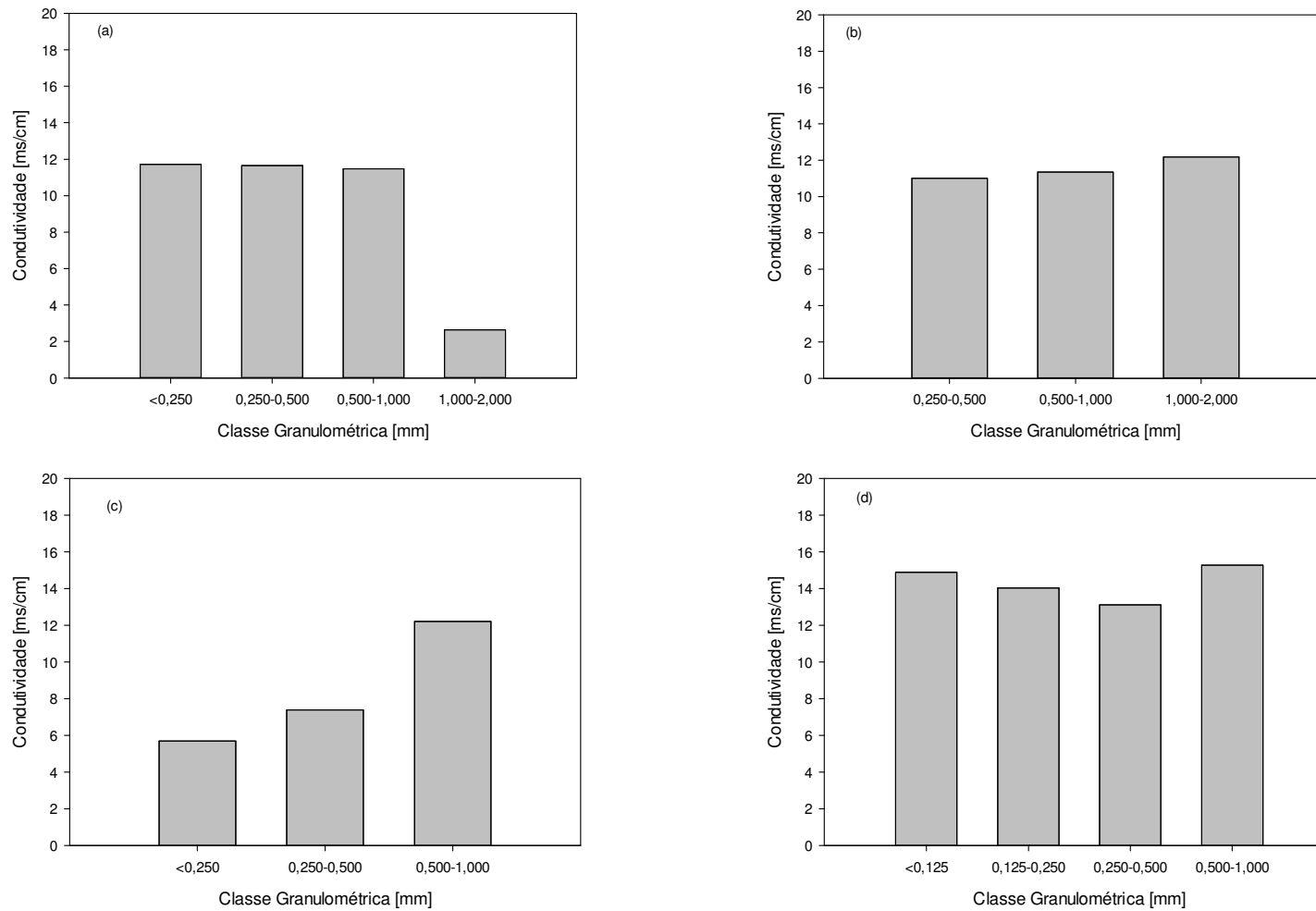
Observa-se que o menor valor obtido de condutividade foi de 2,65 ms/cm, para a amostra de CF+SOB na classe granulométrica de 1,000-2,000 mm e o valor mais elevado de 15,27 ms/cm para a amostra do PPEL, na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm.

Mais uma vez, observa-se que os valores de condutividade mais elevados são para classes granulométricas onde a quantidade de compostos inorgânicos típicos dos encontrados na biomassa é superior (gamas baixas) ou onde a quantidade de inqueimados é elevada (classes granulométricas com partículas de maior tamanho).





**Figura 5.22 - Valores de pH obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas de LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PEL**



**Figura 5.23 - Valores de condutividade obtidos nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas de cinzas de LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.**

### **5.2.3.3.2 Análise de Elementos Solúveis**

Os elementos químicos maioritários e os elementos químicos minoritários, analisados para as diferentes classes granulométricas das amostras referentes ao LF3, são apresentados na Figura 5.24 e Figura 5.25, respetivamente.

Observa-se que o Ca é o elemento químico maioritário com concentração mais elevada nas soluções de lixiviação das várias amostras, na maioria das classes granulométricas; a exceção foi observada para as classes granulométricas <0,125 mm e 0,125-0,250 mm na amostra ECO+PPEL. O Ca apresenta o valor máximo de 23162 [mg Ca/kg cinza] e o valor mínimo de 3072 [mg C/kg cinza], para a amostra ECO+PPEL na classe de 0,500-1,000 mm e para a classe 1,000-2,000 mm na amostra CF+SOB, respetivamente. Para as classes granulométricas <0,125 mm e 0,125-0,250 mm na amostra ECO+PPEL, a concentração de K nas soluções de lixiviação é consideravelmente superior, apresentando valores na ordem dos 37528 [mg K/kg cinza] e 10466 [mg K/kg cinza], respetivamente. O valor mais baixo de K, para todas as amostras do LF3, é de 50,60 [mg K/kg cinza] para a amostra CF na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm.

Observa-se que o Mg é o elemento maioritário com concentração mais baixa na maioria das soluções de lixiviação das várias amostras, excetua-se para as CF na classe granulométrica de 1,000-2,000 mm. Apresenta o valor mínimo de 0,31 [mg Mg/kg cinza] na classe granulométrica de 0,125-0,250 mm da amostra ECO+PPEL e o valor máximo de 45,40 [mg Mg/kg cinza] para a CF na classe granulométrica de 1,000-2,000 mm.

O Na apresenta valores de concentração mais baixos nas soluções de lixiviação das amostras de CF e atinge valores mais elevados nas cinzas volantes, principalmente na amostra de cinzas de ECO+PPEL, obtendo o máximo para esta amostra, na classe granulométrica <0,125 mm, de 2283 [mg Na/kg cinza].

A concentração de Cl nas soluções de lixiviação das amostras de cinzas é superior à observada para o Mg e Na, atingindo o valor mais elevado na classe granulométrica <0,125 mm na amostra ECO+PPEL e o valor mais baixo para a classe granulométrica 1,000-2,000 mm na amostra CF.

Relativamente aos elementos químicos minoritários, o Cu foi detetado nas soluções de lixiviação das várias amostras, enquanto que, regra geral, os restantes elementos químicos minoritários se encontravam abaixo do limite de deteção do equipamento. Os

valores de concentração de Cu detetado nas soluções de lixiviação foram muito próximos, variando entre 1,53 [mg Cu/kg cinza] e 1,79 [mg Cu/kg cinza].

No caso da amostra de CF, na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm, o elemento com maior concentração nas soluções de lixiviação é o Ni, seguido do Mn. Na classe de 1,000-2,000 mm, o comportamento destes elementos inverte-se, sendo o Mn o elemento com maior concentração nas soluções de lixiviação, seguido do Ni. O Mn atinge na gama granulométrica de 1,000-2,000 mm o valor mais elevado nas soluções de lixiviação das amostras do LF3, de 7,44 [mg Mn/kg cinza].

Na análise das cinzas volantes, a concentração de Al nas soluções de lixiviação surge em destaque pelas concentrações relativamente elevadas, apresentando o máximo de 54,37 [mg Al/kg cinza] para a amostra de SOB, na classe granulométrica <0,250 mm, e o mínimo de 12,02 [mg Al/kg cinza] para a amostra ECO+PPEL, na classe granulométrica de 0,125-0,250 mm.

Para as várias amostras de cinzas, a concentração de Fe nas soluções de lixiviação esteve abaixo de 1,68 [mg Fe/kg cinza], sendo o valor mais elevado detetado na solução de lixiviação da amostra de CF na classe granulométrica 0,250-0,500 mm.

A possível presença de elementos químicos minoritários não detetados nas soluções de lixiviação, deve-se ao facto de estes se encontrarem solubilizados em concentrações inferiores ao limite de deteção do equipamento usado (Cd<0,03mg/L, Ni<0,27mg/L, , Cr<0,05mg/L, Fe<0,06mg/L, Al<0,07mg/L, Zn<0,03mg/L, Mn<0,07mg/L, Co<0,01mg/L).

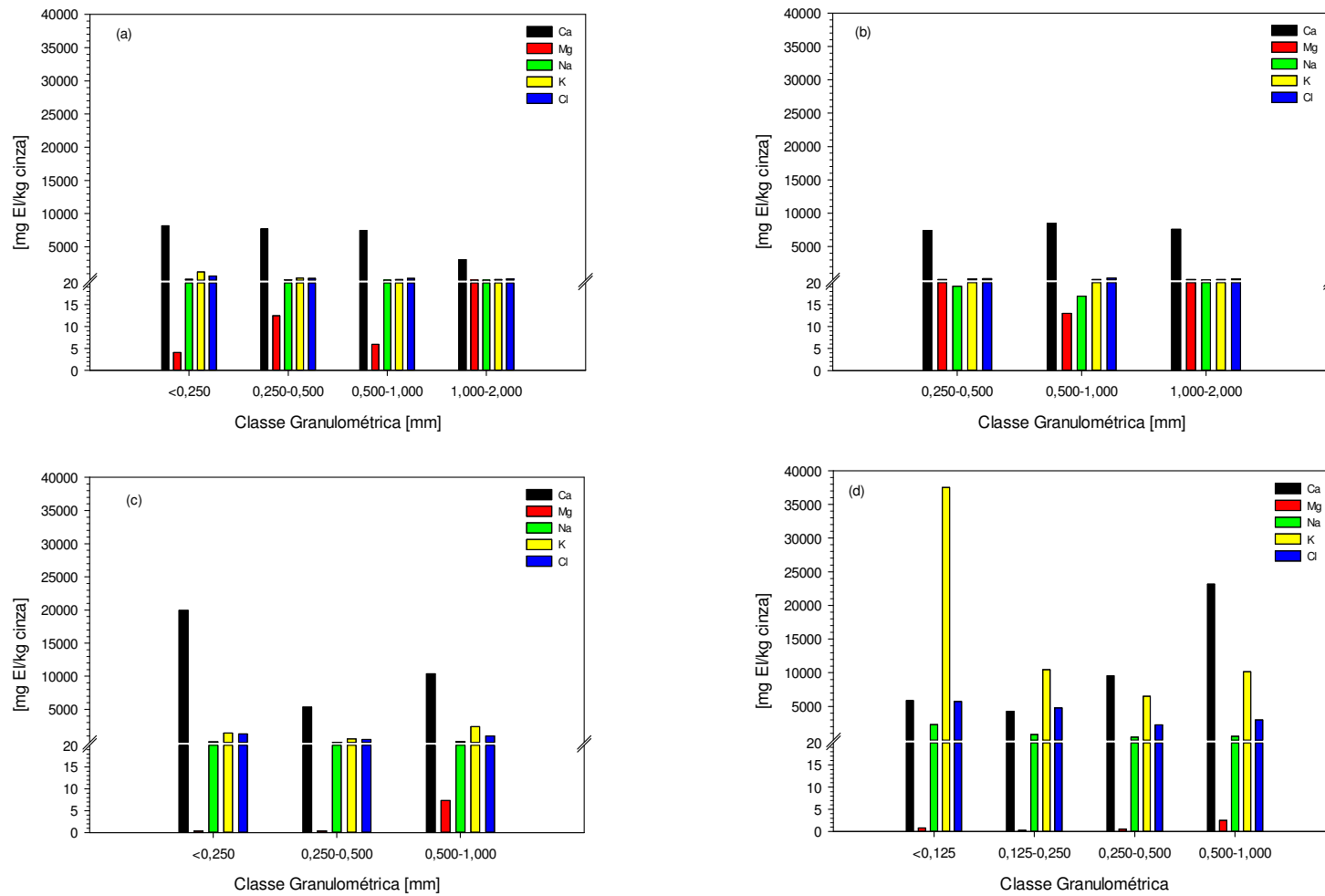


Figura 5.24 - Elementos químicos maioritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.

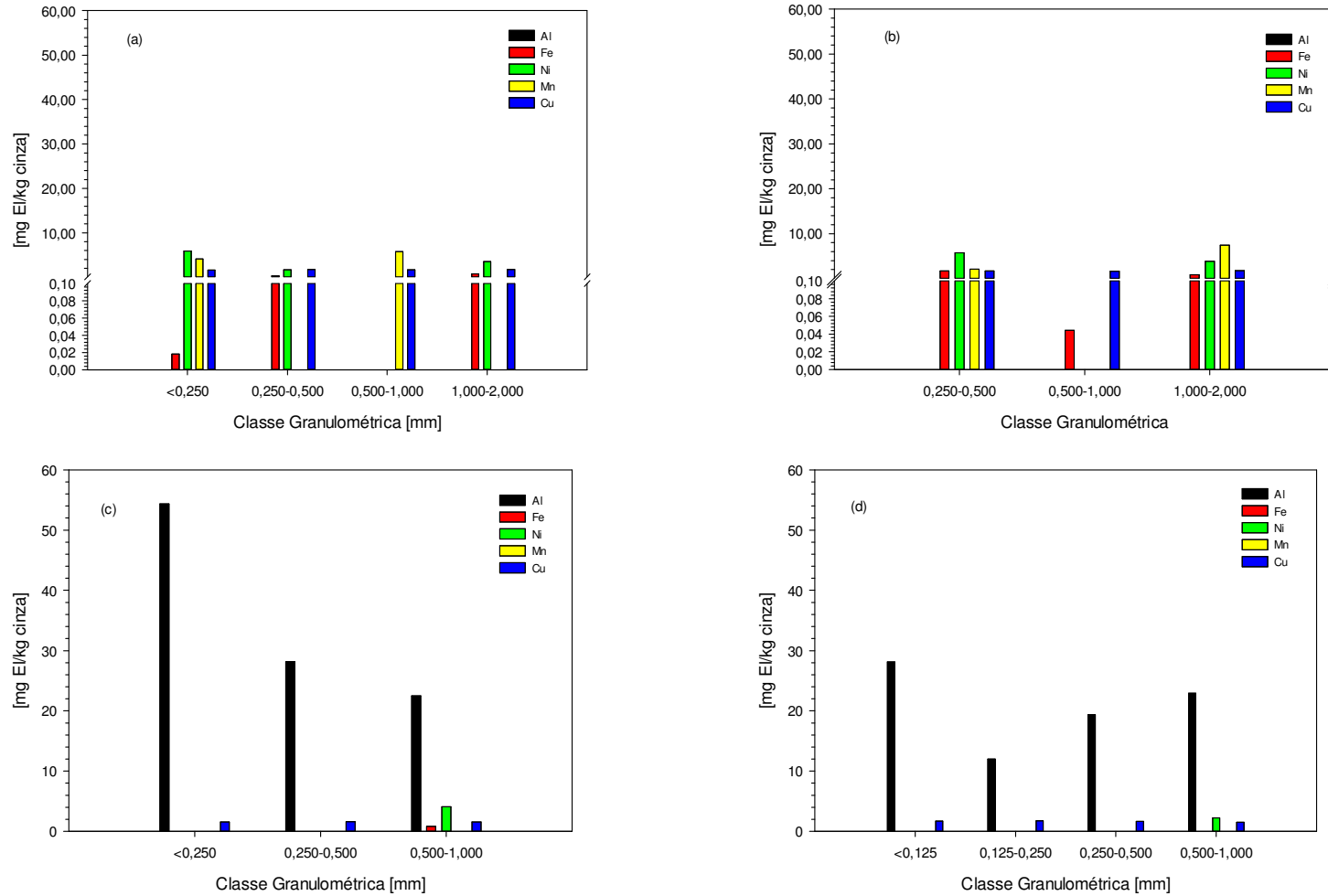


Figura 5.25 - Elementos químicos minoritários nas soluções de lixiviação das diferentes classes granulométricas das distintas amostras de cinzas do LF3: a) CF+SOB; b) CF; c) SOB; d) ECO+PPEL.

## **6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

A biomassa surge, atualmente, como uma fonte “limpa” de produção de energia, vista por muitos como a fonte renovável com maior potencial para substituir os combustíveis fósseis na produção de energia. A combustão de biomassa em Leito Fluidizado, apresenta uma das soluções mais vantajosas para a conversão energética de biomassa.

Contudo, os processos de conversão energética de biomassa geram um resíduo, as cinzas, que são encaminhadas maioritariamente para o aterro, pelo que, é necessário uma gestão sustentável para promover a devida valorização. É assim, fulcral o conhecimento do comportamento e características físico-químicas das cinzas obtidas na combustão de biomassa em Leito Fluidizado.

Neste capítulo são apresentadas as conclusões mais relevantes, limitações do trabalho desenvolvido e um conjunto de sugestões para trabalho futuro.

### **6.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS**

Este trabalho teve como objetivo a caracterização das cinzas resultantes do processo de combustão de biomassa, para uma instalação de combustão de leito fluidizado borbulhante à escala piloto e para três instalações industriais de combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante.

De forma a caracterizar o efeito dos diferentes tipos de biomassa e diferentes condições de %O<sub>2</sub> (gases secos) nas características das cinzas produzidas no processo de combustão na instalação à escala piloto, foram realizados trabalhos experimentais com as seguintes biomassas: Eucalipto, Eucalipto tronco e Pinheiro.

Observou-se para todas as experiências que o teor de inqueimados das cinzas de fundo é visivelmente inferior ao das cinzas volantes. Apesar de todas as amostras de cinzas volantes apresentarem valores superiores a 1%, é nas cinzas do filtro de mangas que os valores de teor de inqueimados são notoriamente mais elevados. Globalmente, observa-se um aumento do teor de inqueimados com a diminuição da percentagem de oxigénio na câmara de combustão.

Em termos de elementos maioritários das cinzas resultantes do processo de combustão em leito fluidizado à escala piloto, observa-se que as cinzas volantes são, maioritariamente, constituídas por elementos químicos característicos das biomassas,

apresentando o Ca como o elemento com concentração mais elevada. As amostras de cinzas de fundo, não apresentam a mesma tendência, uma vez que, estas cinzas são constituídas essencialmente por areia siliciosa do leito.

O Mg e o K apresentam valores próximos entre eles para as cinzas da exaustão e do ciclone, no entanto, para as cinzas do filtro de mangas, a concentração de K aumenta de forma notória em todas as experiências realizadas.

Em relação às cinzas das diferentes experiências de combustão com o Pinheiro (P-2, P-4 e P-7), observa-se que apesar destas terem sido realizadas a diferentes percentagens de O<sub>2</sub> os valores de concentração dos elementos químicos nas cinzas são relativamente próximos.

No caso das experiências de combustão com o Eucalipto (E-5) e Eucalipto tronco (Et-7), observa-se que os valores de concentração do Mg, Na e K nas cinzas são relativamente próximos, o mesmo não se observa no Ca, onde os valores de concentração deste são superiores para a experiência E-5.

A experiência E+P-4, apresenta valores de concentração dos elementos químicos nas cinzas mais próxima com as experiências de Eucalipto do que com as do Pinheiro.

Em geral, nas experiências de combustão em LFB à escala piloto, observa-se que os valores de concentração de Mg e K nas cinzas são próximos, por outro lado, os valores de concentração de Na são mais elevados nas cinzas das experiências com o Pinheiro. Os valores de concentração de Ca apresentam uma proximidade entre as experiências do Pinheiro e do Eucalipto tronco, no entanto, nas experiências com o Eucalipto os valores de concentração deste são superiores.

Relativamente às cinzas obtidas nas instalações industriais de combustão de biomassa em leito fluidizado, apresentam valores de teor de inqueimados, para todas as amostras dos três LF, mais elevados nas classes granulométricas <0,250 mm e 0,500-1,000 mm, das diferentes amostras, apresentando na classe granulométrica de 0,500-1,000 mm das cinzas volantes do PPEL de todos os LF, o valor mais elevado.

Relativamente aos valores de LOI nas CF do LF1, observa-se que os valores na maioria das classes granulométricas são inferiores a 1%. Verifica-se que os valores de LOI aumentam no sentido CF<SOB<ECO<PPEL. Os valores de LOI apresentam concordância com os valores de teor de inqueimados.



Em termos de elementos químicos majoritários, as amostras de cinzas (cinzas volantes e cinzas de fundo) são constituídas maioritariamente por Si, observando-se nas cinzas de fundo concentrações mais elevadas.

O Ca, o Al e o K, são os elementos majoritários com concentração mais elevada que se seguem ao Si, observando-se um crescimento de concentração no sentido  $CF < SOB < ECO < SOB + ECO + PPEL < PPEL$ .

Na composição química em termos de elementos químicos minoritários, os elementos químicos com concentrações mais elevadas para a maioria das amostras de cinzas do LF1 são o Mn e o Ba. Os restantes elementos químicos tem valores de concentração inferior a 400ppm.

Na análise dos valores de pH e condutividade das soluções aquosas resultantes da lixiviação das amostras dos diferentes LF, observam-se valores alcalinos de pH e valores elevados de condutividade.

Em termos de elementos solúveis majoritários observa-se, que o Ca é o elemento presente em concentrações mais elevadas, na maioria das amostras dos três LF. Observa-se ainda que a concentração de Ca, de K, de Cl e de Na, aumenta no sentido  $CF < SOB < ECO < PPEL$  para as amostras de cinzas dos diferentes LF.

O Mg, de forma geral, apresenta concentrações mais elevadas para as amostras de CF e SOB., no entanto, é o elemento majoritário presente em menor concentração na maioria das amostras de cinza provenientes das três instalações industriais.

Numa análise comparativa dos elementos majoritários das cinzas provenientes das diferentes instalações industriais, observa-se que das diferentes amostras de CF a amostra do LF1 é a amostra que contém concentrações ligeiramente inferiores de Ca, Mg e Cl. Em relação às cinzas volantes, o LF1 apresenta a mesma tendência para as cinzas do SOB, realçando nesta amostra os valores visivelmente superiores de Ca nas classes granulométricas <0,250 e 0,500-1,000 mm do LF3. No entanto, para a amostra do PPEL, o LF1 apresenta valores superiores de Ca na maioria das classes granulométricas. Para esta mesma amostra mas em termos de concentração do K, o LF2 e o LF3 apresentam valores superiores, principalmente para as classes granulométricas <0,125 e 0,500-1,000 mm.

Em termos de elementos minoritários solúveis para todas as amostras das diferentes instalações industriais, observa-se que os elementos presentes em concentrações mais elevadas são o Al e o Fe.

Comparando os elementos minoritários das cinzas provenientes das diferentes instalações industriais, observa-se que para as CF o LF3, apresenta um maior número de elementos químicos detetados, apesar da concentração destes ser relativamente baixa. O mesmo sucede para o LF1 mas para a amostra do PPEL, onde se observa um maior número de elementos químicos detetados em relação as cinzas de PPEL dos outros LF. O LF2 destaca-se dos restantes pois na maioria das amostras apenas foi detetado Cu e em concentrações inferiores a 2mg/kg cinza.

As diferentes misturas de cinzas dos LF (ECO+SOB+PPEL, CF+ECO+SOB, CF+SOB e ECO+PPEL) apresentam elevado potencial em termos de gestão sustentável das cinzas, isto porque, estas misturas conferem um equilíbrio nas caraterísticas e um melhor aproveitamento das cinzas, por exemplo: no caso das cinzas ECO+SOB+PPEL, esta amostra, em termos de caraterísticas químicas aproxima-se da PPEL, e como estas apresentam uma maior quantidade de elementos com potencial aproveitamento, ao se juntar as cinzas do ECO e SOB a estas, não se altera as suas caraterísticas essenciais e diminui-se a quantidade de cinzas enviadas para aterro.

## **6.2 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO**

Com a finalidade de melhorar a compreensão do efeito da combustão de diferentes biomassas nas cinzas, seria de todo o interesse, realizar variadas experiências de combustão de biomassa com uma gama de biomassas mais alargada.

Com o objetivo de melhorar os conhecimentos das caraterísticas das cinzas e para uma melhor gestão das mesmas, seria interessante realizar uma quantidade tal de estudos com diferentes misturas de cinzas provenientes de combustão de biomassa em leito fluidizado em instalações industriais, que permitisse obter uma base credível das caraterísticas das diferentes misturas. Seria de todo o interesse também, efetuar uma comparação em termos químicos e físicos mais pormenorizada, das diferentes amostras das diferentes instalações.

## Referências bibliográficas

- AFN (Autoridade Florestal Nacional), (2010). 5º Inventário Florestal Nacional.
- Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E., Koukios, E. G. (2001). Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion. *Biomass & Bioenergy*. 20 : 459-470.
- Ayhan, D. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 30: 219-230.
- Ayhan, D. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*. 50: 2239-2249.
- Basu, P. (2006). *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*.
- Coelho, A. M. (2010). Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa.
- Dahl, O., Nurmesniemi, H. et al. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*. 90: 871-878.
- Davidsson, K., Korsgren, J., Pettersson, J., Jaglid, U. (2002). The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass. *Fuel*. 81: 137-142.
- Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro, relativo ao regime geral da gestão de resíduos. *Diário da República* nº 171, 1ª série.
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 30: 219-230.
- Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*. 31 (2): 171-192.
- Emilson, S., Bergström, J. (2006). *International Handbook: From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling*. RecAsh, Swedish Forest Agency, Suécia.

- Eurostat Statistical books. Energy, transport and environment indicators, Eurostat - European Commission, 2012 edition.  
[http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY\\_OFFPUB/KS-DK-12-001/EN/KS-DK-12-001-EN.PDF](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-DK-12-001/EN/KS-DK-12-001-EN.PDF). Data de Consulta: 22 de Julho de 2013.
- Girón, R. Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R., Suárez, I. (2012). Properties of fly ash from forest biomass combustion.
- Gonçalves, C., Alves, ., Fernandes, A., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtyugina, M., Pio, C., (2011). Organic compounds in PM<sub>2.5</sub> emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment*. 45: 4533-4545
- Jenkins, B., Baxter, L., Miles, T. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*. 54: 17-46.
- Khan, A., Jong, W. et al. (2009). "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies." *Fuel Processing Technology* 90(1): 21-50.
- Khullar, C. (1995). The use of combustion additives to improve heat transfer and reduce combustion emissions in package boilers. *Proceedings of the Institute of Energy's Second International Conference on Combustion and Emission Control*. p. 168.
- Ligthart, F., Van der Drift, A., Olsen, A. (1998). Bed agglomeration in fluidized bed conversion of biomass. *Proceedings of the 10th European Conference on Biomass for Energy and Industry*. p. 1765.
- Lind, T., Vaimari, T., Kauppinen, E., Nilsson, K., Sfiris, G., Maenhaut, W. (2000). Ash formation mechanisms during combustion of wood in circulating fluidized beds. *Proceedings of the Combustion Institute*. 28:2287-2295.
- López, M., Martínez-Alonso, A., Tascon, J. (2000). Mineral matter characterization of olive stones by joint use of LTA, XRD, FTIR and SEM-EDX. *Applied Spectroscopy*. 54: 1712-1715.
- Maschio, S., Tonello, G., Piani, L., Furlani, E. (2011). Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. *Chemosphere*. 85:666-710.
- Manzoori, A., Linjewile, T. (1997). Role of additives in controlling agglomeration and defluidization during fluidized bed combustion of high sodium high-sulfur low-rank coal. *Engineering Foundation Conference*.

- Masiá, T., Buhre, B., Gupta, R., Wall, T. (2007). Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*. 88: 1071-1081.
- Ministério do Ambiente, Decreto-Lei 178/2006 de 5 de Setembro, aprova o regime geral da gestão de resíduos. *Diário da República*, nº 171, I Série, de 5 de Setembro de 2006, pp. 6526 – 6545.
- Modolo, R., Ferreira, V., Tarelho, L., Labrincha, J., Senff, L., Silva, L. (2013). Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion. *Construction and Building Materials*. 45: 275-281.
- Obernberger, I., Brunner, T., Barnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. *Biomass and Bioenergy*. 30: 973-982.
- Pels, J, de Nie, D, Kiel, J. (2005). Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. 14th European Conference Exhibition, Paris.
- Pinto, J. (2011). Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado.
- Portaria 209/2004 de 3 de Março, relativa à Lista Europeia de Resíduos e às operações de gestão de resíduos.
- Ryu, C., Yang, Y., Khor, A. Yates, N., Sharifi, V., Swithenbank, J. (2006). Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments – fuel type, equivalence ratio and particle size. *Fuel*. Vol.85: 1039-1046.
- Saidur, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M., Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15: 2262-2289.
- Scala, F., Chirone, R. (2008). An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels. *Biomass & Bioenergy*. Vol.32: 252-266.
- Sjaak van Loo, J. K. (2008). <Handbook\_of\_Biomass\_Combustion\_&\_Co-firing.PDF>.
- Steenari, B.M., Lindqvist, O., (1997). Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. *Biomass and Bioenergy*. 13: 39-50.
- Steenari, B.-M., Karlsson L., Lindqvist, O. (1999). Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy*. 16: 119-136.

- Steenari, B.M., Schelander, S., Lindqvist, O. (1999). Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12MW CFB - a comparative study. *Fuel*. 78: 249-258.
- Silva, T. (2012). Caraterísticas da cinza da combustão de diferentes tipos de biomassa.
- Tarelho, L. (2001). Controlo das emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado.
- Tarelho, L. (2008). Tratamento Termoquímico de Resíduos – Módulo C, Operações de tratamento de resíduos – Apontamentos Teóricos, Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- Uberoi, M., Punjak, W., Shadman, F. (1990). The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*. 16: 205-211.
- Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G. (2008). Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds. *Bioresource Technology*. 99:3534-3544.
- Vamvuka, D., Pitharoulis, M., Alevizos, G., Repouskou, E., Pentari, D. (2009). Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed. *Renewable Energy*. 34: 2662-2671.
- Vamvuka, D., Karakas, E. (2011). Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology*. 92: 570-581.
- Van Herck, P., Vandecasteele, C. (2001). Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management*. 21: 685-694.
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 89: 913-933.
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. (2012). An overview of the composition and application of biomass ash. *Fuel*. 105: 40-76.
- Yin, C., Rosendahl, L., Kaer, S. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*. 34: 725-754.
- Zhang L, Xu C. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers Manage*. 51:969-82.

Sites consultados:

Eurostat: Acedido no dia 27 de Fevereiro de 2013, em:  
[http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics\\_explained/index.php?title=File:Primary production of renewable energy, 2000 and 2010.png&filetimestamp=20121012133631](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php?title=File:Primary_production_of_renewable_energy,_2000_and_2010.png&filetimestamp=20121012133631).

## **Anexo A – Caracterização das cinzas**

No presente anexo são apresentados os procedimentos seguidos na caraterização das cinzas de combustão de biomassa no RLFB à escala piloto e industrial.

### **A1 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE INQUEIMADOS**

(Adaptado da Norma CEN/TS 14775:2004)

#### ***Aparato Laboratorial:***

- Cadinhos de porcelana;
- Mufla, com capacidade de manter a temperatura uniforme durante o tempo necessário para o processo de aquecimento e termómetro para o controlo da temperatura;
- Balança, com sensibilidade de pelo menos 1 mg;
- Exsicador, com e sem sílica;
- Tijolo;
- Luva resistente ao calor.

#### ***Preparação das Amostras de cinza:***

As amostras de cinzas devem ser previamente guardadas de forma a não entrarem em contacto com o ar ambiente. Devem sofrer um processo de homogeneidade conforme a norma CEN/TS 14780.

#### ***Procedimento Laboratorial:***

- Identificar devidamente o cadinho a utilizar;
- Calcinar o cadinho na mufla à temperatura de  $(550 \pm 10)$  °C durante pelo menos 60 minutos.
- Retirar o cadinho da mufla para um tijolo, utilizando uma luva resistente ao calor, deixar arrefecer durante 5 a 10 minutos, e transferi-los para o exsicador até à temperatura ambiente;
- Após o arrefecimento, pesar o cadinho e registar a massa ( $m_c$ );



- Homogeneizar corretamente as amostras, colocar cerca de 1 g no cadinho, ocupando toda a base de forma uniforme (não ultrapassar 0,1 g/cm<sup>2</sup> da área de fundo do cadinho);
- Pesar e registrar o valor da massa ( $m_1$ ).
- Efetuar o mesmo procedimento para todas as amostras a analisar;
- Colocar os cadinhos com a amostra na mufla fria;
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 50° C e esperar 10 minutos;
- Continuar o aquecimento até aos 250 °C, com incrementos de temperatura de 50 °C de 10 em 10 minutos. Aguardar 60 minutos a 250 °C (fase em que há libertação de compostos voláteis);
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 300 °C fazendo incrementos de 25 °C de 10 em 10 minutos;
- Continuar o aquecimento até aos 550 °C, com incrementos de temperatura de 50 °C de 10 em 10 minutos. Aguardar pelo menos 120 minutos a 550 °C.
- Retirar os cadinhos da mufla, com o mesmo cuidado anterior, e deixar arrefecer num material resistente (tijolo) durante 5 a 10 minutos. Transferindo-os de seguida para um exsicador sem sílica deixando-os arrefecer até à temperatura ambiente;
- Pesar a massa de cadinho com a amostra após a mufla ( $m_2$ ).
- Se houver suspeita de que a combustão foi incompleta, então voltar a colocar o cadinho com cinza na mufla à temperatura de (550 ± 10) °C durante períodos de 30 minutos. Peser até a massa apresentar variação igual ou inferior a 0,2 mg.

**Procedimento de Cálculo:**

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

$$CA = \frac{(m_2 - mc)}{(m_1 - mc)} * 100$$

Onde,

$C_A$  – Teor em cinzas [% bs]

$m_c$  - massa do cadinho [g];

$m_1$  - massa do cadinho mais amostra antes de ir à mufla [g, bs];

$m_2$  - massa do cadinho mais amostra após ir à mufla [g, bs].

## **B – LIXIVIAÇÃO AQUOSA**

No presente anexo é apresentado o procedimento seguido para a lixiviação aquosa das amostras de cinzas de combustão de biomassa no RLFB à escala industrial.

(Adaptado de DIN 38414 – Parte A)

### ***Aparato laboratorial:***

- Aparelho de agitação e mistura;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1g;
- Condutivímetro e medidor de pH;
- Frascos de plástico com volume nominal de 2000, 1000, 250 e 100 ml;
- Proveta com sensibilidade de 1000 e 10 ml;
- Sistema de filtração a vácuo;
- Filtros secos;

### ***Reagentes:***

- Água destilada;
- Ácido Nítrico.

### ***Preparação das amostras:***

- As amostras de cinzas devem ser previamente guardadas de forma a não entrarem em contacto com o ar ambiente. Devem sofrer um processo de homogeneidade conforme a norma CEN/TS 14780.

### ***Procedimento Experimental:***

- Na pesagem deve-se manter uma proporção de 1/10, isto é, pesar cerca de 100g, caso não exista massa suficiente pesar 10g de amostra; a pesagem deverá ser efetuada numa balança com sensibilidade de 0,1 g;

- Medir 1000ml (ou 100 ml se usar 10g de amostra) com a proveta adequada e colocar no frasco juntamente com a amostra;
- Seguir o mesmo procedimento para todas as amostras a usar, colocar no aparelho de agitação durante o tempo de lixiviação (24h);
- Após o período de lixiviação terminar, ler a condutividade e o pH do eluato;
- Após a medição destes parâmetros, deixar a massa não dissolvida sedimentar;
- Proceder á filtração em vácuo do eluato. Recolher a amostra em frascos de plástico de 1000ml (ou 100ml, dependendo da massa/volume usado);
- Confirmar se os eluatos apresentam pH ácido, caso contrário adicionar porções de 1,5 ml de HNO<sub>3</sub>/L, até as amostras apresentarem pH aproximadamente 2 e armazenar as amostras segundo a norma EN ISSO 5667-3.

*Preparação de um branco:*

- Medir numa proveta adequada 1000ml (ou 100ml, correspondente às amostras utilizadas em cada lixiviação) e colocar num frasco de plástico, sem conter massa de amostra, de forma a avaliar possíveis contaminações do lixiviante por parte dos equipamentos laboratoriais e/ou ar ambiente.
- O branco é colocado com as amostras a lixiviar no aparelho de agitação, sujeito ao mesmo tempo (24h);
- No final é acidificado e armazenado, conforme o efetuado às amostras.

Nota: O teste de branco deve cumprir o seguinte requisito mínimo: a concentração dos elementos a analisar deve ser inferior a 20% da concentração determinada no eluato.

### **C – MÉTODO DO ELÉTRODO SELETIVO DE IÃO CLORETO**

No presente anexo é apresentado o procedimento seguido para a determinação do ião cloreto dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas de combustão de biomassa no RLFB à escala industrial.

(Adaptado de PEC, sem data)

#### ***Aparato laboratorial:***

- Medidor de pH/mV;
- Agitador magnético;
- Eléctrodo do ião cloreto, Cat.No.Cl01501, com electrólito de enchimento;
- Erlenmeyers de 150 ml;
- Pipeta de 10 ml;
- Balões volumétricos de 100ml, 200 ml e 1000 ml;

#### ***Reagentes:***

- Água bidestilada para preparação das soluções e para lavagem do material;
- ISA, 5 M  $\text{NaNO}_3$ : encher metade de um balão volumétrico de 200 ml com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio,  $\text{NaNO}_3$ . Misturar depois de dissolvido e perfazer com água bidestilada até à marca;
- Padrão 1000 ppm  $\text{Cl}^-$ : encher com água bidestilada metade do balão volumétrico de 1000 ml e adicionar 1,65 g de  $\text{NaCl}$  previamente seco na estufa a 140 °C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca (1000ml).
- Electrólito, 10%  $\text{KNO}_3$ : Pesar 10 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ , e adicionar a um balão volumétrico de 100 ml, dissolver com água bidestilada. Por fim perfazer até à marca com água bidestilada.
- 

#### ***Procedimento Experimental:***

Tendo em conta o tipo de amostras, que geralmente apresenta concentrações altas de ião  $\text{Cl}^-$ , prepara-se uma gama de padrões alta (>10 mg/L).

- Prepara 100 ml de padrões, a partir do padrão de 1000 ppm Cl<sup>-</sup>, consoante a seguinte gama de concentrações:

Padrão (ppm)	Volume adicionado (1000 ppm Cl <sup>-</sup> ) [ml]
1000	100
100	10
10	1

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

**Procedimento de Cálculo:**

Determinação das concentrações de ião Cl<sup>-</sup> com a construção da seguinte reta de calibração:

$$x = \frac{(y - b)}{m} \text{ (ppm)}$$

Onde,

- x – Log da concentração de Cl<sup>-</sup> (ppm);
- y – Leitura dada pelo eletrodo (mV);
- b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;
- m – Valor do declive da reta de calibração.

## **D – DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS E TOTAIS**

No presente anexo são apresentados os procedimentos seguidos na determinação dos elementos solúveis das cinzas provenientes das diferentes instalações industriais e na determinação de elementos totais das cinzas de combustão de biomassa no RLFB à escala piloto.

Espectrometria de absorção e emissão atômica (SM 3111- A)

### ***Preparação das amostras:***

As amostras de cinzas provenientes da combustão de biomassa do RLFB à escala piloto, sofreram uma digestão ácida, segundo a Norma CEN/TS 15290.

As amostras de cinzas provenientes da combustão de biomassa das diferentes instalações industriais sofreram uma lixiviação aquosa, segundo o Anexo B.

### ***Aparato laboratorial:***

- Micropipeta de 200 µl, 1 ml e 10 ml;
- Balões volumétricos de 10, 20, 25 e 100 ml;
- Balão volumétrica de 2000 ml;
- Espectrómetro de absorção e emissão atômica.

### ***Reagentes:***

- Água bidestilada;
- Água acidificada (1,5 ml HNO<sub>3</sub>/L de água ultra pura);
- Solução stock de 1000ppm de todos os elementos analisados;
- Lantânio (1,5%);
- Cloreto de Cálcio (CaCl<sub>2</sub>)

### ***Procedimento Experimental:***

- Efetuar padrões intermédios para a determinação dos metais pretendidos, por exemplo:
  - Padrão combinado – Ca (280 ppm), K (320 ppm), Na (320 ppm) e Mg (10 ppm): Colocar 28 ml de Ca, 32 ml de K, 32 de Na e 10 de Mg num balão volumétrica de 100 ml e perfazer até completar os 100 ml.
- Preparar uma gama de padrões para cada padrão (apresentada no Anexo E);
- Determinar a absorção dos padrões e amostras por espectrometria de absorção e emissão atômica.

- Na determinação do Ca e Mg é necessário adicionar à amostra, após transferida para o balão volumétrico correspondente; 1 ml de lantânio para um balão volumétrico de 10 ml;
- Na determinação do Fe é necessário adicionar à amostra, após transferida para o balão volumétrico correspondente; 1 ml de  $\text{CaCl}_2$  para um balão volumétrico de 10 ml.

**Procedimento de Cálculo:**

$$C_e = \frac{(C_o * V)}{m} \left[ \text{mg} \frac{\text{El}}{\text{kg cinza}} \right]$$

Onde,

- $C_e$  – Concentração do elemento químico pretendido na amostra, em base seca [mg/kg]
- $C_o$  – Concentração do elemento químico calculada pela equação dada pela análise no espectrómetro [mg El/L];
- $V$  – Volume usado na lixiviação da amostra [L]
- $M$  – Massa de cinza usada na lixiviação da amostra [kg]

A concentração ( $C_o$ ) de cada elemento nos eluatos, é dada pelas seguintes equações:

- No caso de os padrões apresentarem regressão linear:

$$y = mx + b$$

Onde,

- $y_1$  – Absorvância/intensidade da amostra dada pelo espectrómetro;
- $m$  – Valor do declive da reta de calibração;
- $x_1$  –  $C_o$  [mg El/L];
- $b$  – Valor da ordenada na origem da reta de calibração.

- No caso de os padrões apresentarem uma tendência polinomial de segundo grau:

$$y = a_3 * x^2 + a_2 * x + a_1$$

Onde,

- $y_1$  - Absorvância/intensidade da amostra dada pelo espectrómetro;
- $x_1$  -  $C_o$  [mg El/L];
- $a_1, a_2$  e  $a_3$  – Coeficientes do polinómio de calibração

**E – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS ANÁLISES QUÍMICAS**

No presente anexo são apresentadas as curvas de calibração das análises químicas efetuadas às cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto e das soluções de lixiviação das amostras de cinzas de combustão de biomassa no RLFB à escala industrial (LF 1, LF 2 e LF 3.).

As gamas de padrões escolhidas para as análises dos diferentes elementos químicos, foram escolhidos com base nos valores previstos de cada elemento. Quando a concentração não se encontrava dentro da gama de padrões procede-se a uma diluição, o menor possível para evitar um erro elevado, de forma a introduzir o valor dentro da gama de padrões.

**Tabela 14 - Curvas de calibração para a análise de Ca e Mg das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto.**

Calibração	Concentração [ppm]	Absorvância (Abs.)	Reta de calibração
Calibração Ca	0	0,015	$y = 0,0441x + 0,0146$ $R^2 = 0,9991$
	0,825	0,049	
	1,650	0,087	
	2,063	0,106	
	2,475	0,122	
	2,888	0,146	
	3,300	0,161	
	4,950	0,231	
Calibração Mg (a)	0	0,035	$y = 0,8571x + 0,0314$ $R^2 = 0,9938$
	0,05	0,079	
	0,100	0,116	
	0,150	0,151	
	0,200	0,192	
	0,250	0,254	
	0,300	0,293	
Calibração Mg (b)	0	0,043	$y = 0,9964x + 0,0441$ $R^2 = 0,9917$
	0,05	0,088	
	0,100	0,162	
	0,150	0,188	
	0,200	0,231	
	0,250	0,298	
	0,300	0,345	



**Tabela 15 - Curvas de calibração para a análise de K e Na das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto.**

Calibração	Concentração [ppm]	Intencidade (Int.)	Reta de calibração
Calibração K (a)	0	949	$y = -169x^2 + 5020,5x + 946,28$ $R^2 = 0,9998$
	1,000	5725	
	2,500	12697	
	4,000	18013	
	6,000	25148	
	7,500	29072	
	8,750	31921	
Calibração K (b)	0	474	$y = -105,48x^2 + 4270,2x + 381,84$ $R^2 = 0,9995$
	1,000	4428	
	2,500	10573	
	4,000	15372	
	6,000	22484	
	7,500	26607	
	8,750	29513	
Calibração Na (a)	0	776	$y = -312,63x^2 + 6102,3x + 2061,7$ $R^2 = 0,9926$
	1,000	9107	
	2,500	16448	
	4,000	20884	
	6,000	26683	
	7,500	29882	
	8,750	32151	
Calibração Na (b)	0	1354	$y = -267,3475x^2 + 5.502,4236x + 1.939,7613$ $R^2 = 0,9974$
	1,000	7551	
	2,500	14848	
	4,000	19406	
	6,000	24891	
	7,500	27798	
	8,750	30080	

**Tabela 16 - Curvas de calibração para a análise de Fe e Al das cinzas resultantes da combustão de biomassa em LFB à escala piloto.**

Calibração	Concentração [ppm]	Absorvância (Abs.)	Reta de calibração
Calibração Fe (a)	0	0,010	$y = 0,0343x + 0,0114$ $R^2 = 0,9965$
	0,560	0,033	
	0,84	0,04	
	1,120	0,050	
	1,400	0,058	
	1,680	0,070	
	1,960	0,078	
Calibração Fe (b)	0	0,010	$y = 0,0589x + 0,0112$ $R^2 = 0,9974$
	0,560	0,048	
	0,84	0,059	
	1,120	0,076	
	1,400	0,093	
	1,680	0,112	
	1,960	0,126	
Calibração Al (a)	0	0,001	$y = 0,0047x + 0,0014$ $R^2 = 0,9995$
	3,000	0,015	
	6,000	0,030	
	9,000	0,045	
	12,000	0,058	
	15,000	0,072	
	17,500	0,083	
Calibração Al (b)	0	0,002	$y = 0,0026x + 0,0021$ $R^2 = 0,9942$
	3,000	0,008	
	6,000	0,019	
	9,000	0,027	
	12,000	0,034	
	15,000	0,040	
	17,500	0,047	

**Tabela 17 – Curvas de calibração para a análise de cloretos dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.**

Calibração	Concentração [ppm]	Volume [ml]	Potencial [mV]	log da Concentração	Reta de calibração
Calibração 1	1	0,1	210	0,00	$y = -51,79x + 210,81$ $R^2 = 0,9993$
	10	1	161,2	1,00	
	100	10	105,3	2,00	
	1000	100	56	3,00	
Calibração 2a	1	0,1		0,00	$y = -52,4x + 263,33$ $R^2 = 1$
	10	1	211	1,00	
	100	10	158,4	2,00	
	1000	100	106,2	3,00	
Calibração 2b	1	0,1		0,00	$y = -51,75x + 259,93$ $R^2 = 1$
	10	1	208	1,00	
	100	10	156,8	2,00	
	1000	100	104,5	3,00	
Calibração 3a	1	0,1		0,00	$y = -52,4x + 263,33$ $R^2 = 1$
	10	1	211	1,00	
	100	10	158,4	2,00	
	1000	100	106,2	3,00	
Calibração 3b	1	0,1		0,00	$y = -51,75x + 259,93$ $R^2 = 1$
	10	1	208	1,00	
	100	10	156,8	2,00	
	1000	100	104,5	3,00	

**Tabela 18 - Curvas de calibração para a análise de Ca dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.**

Calibração	Concentração [ppm]	Absorvância (Abs.)	Reta de calibração
Calibração 1	0	0,012	$y = 0,0532x + 0,0116$ $R^2 = 0,9997$
	0,825	0,056	
	1,650	0,101	
	2,475	0,141	
	3,300	0,185	
	4,125	0,233	
	4,950	0,276	
Calibração 2	0	0,0005	$y = 0,063x + 0,0051$ $R^2 = 0,9999$
	0,825	0,057	
	1,650	0,109	
	2,475	0,160	
	3,300	0,215	

	4,125	0,265	
	4,950	0,316	
Calibração 3	0	0,010	$y = 0,0615x + 0,0096$ $R^2 = 0,9998$
	0,825	0,059	
	1,650	0,110	
	2,475	0,163	
	3,300	0,214	
	4,125	0,264	
	4,950	0,312	
Calibração 4	0	0,009	$y = 0,0673x + 0,0091$ $R^2 = 0,9997$
	0,825	0,063	
	1,650	0,121	
	2,475	0,175	
	3,300	0,235	
	4,125	0,287	
	4,950	0,340	

**Tabela 19 - Curvas de calibração para a análise de Mg dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.**

Calibração	Concentração [ppm]	Absorvância (Abs.)	Reta de calibração
Calibração 1	0	0,014	$y = 1,2414x + 0,0128$ $R^2 = 0,999$
	0,050	0,071	
	0,100	0,135	
	0,150	0,203	
	0,200	0,262	
	0,250	0,329	
	0,300	0,379	
Calibração 2	0	0,007	$y = 1,6686x + 0,0079$ $R^2 = 0,9997$
	0,050	0,092	
	0,100	0,173	
	0,150	0,257	
	0,200	0,348	
	0,250	0,424	
	0,300	0,506	
Calibração 3	0	0,015	$y = 1,5964x + 0,0134$ $R^2 = 0,9997$
	0,050	0,091	
	0,100	0,171	
	0,200	0,335	

	0,250	0,408	
	0,300	0,494	
	0	0,016	
	0,050	0,096	
Calibração 4	0,100	0,187	$y = 1,7186x + 0,0138$ $R^2 = 0,9998$
	0,150	0,269	
	0,200	0,360	
	0,250	0,446	
	0,300	0,527	

**Tabela 20 - Curvas de calibração para a análise de Na dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.**

Calibração	Concentração [ppm]	Intensidade (Int.)	Reta de calibração
Calibração 1a	0	136	$y = -167,1x^2 + 4198,5x + 6258,4$ $R^2 = 0,999$
	1,6	12362	
	3,2	18301	
	4,8	22546	
	6,4	26283	
	8	28859	
	9,6	31342	
Calibração 1b	0	686	$y = -12260x^2 + 47595x + 381,62$ $R^2 = 0,9993$
	0,128	5800	
	0,256	11640	
	0,384	17168	
	0,512	21428	
	0,640	26005	
	0,768	29547	
Calibração 2a	0	85	$y = -188,23x^2 + 4484,2x + 7124,3$ $R^2 = 0,9997$
	1,6	13730	
	3,2	19683	
	4,8	24321	
	6,4	28137	
	8	30765	
Calibração 2b	0	204	$y = -19587x^2 + 53604x + 493,88$ $R^2 = 0,9993$
	0,128	7414	
	0,384	18196	

	0,512	22679	
	0,640	26411	
	0,768	30394	
	0	7	
Calibração 3a	1,6	13180	$y = -134,92x^2 + 3726,6x + 7754,4$ $R^2 = 0,999$
	3,2	18610	
	4,8	22605	
	6,4	25905	
	8	28772	
	9,6	31236	
		0	
Calibração 3b	0,128	7201	$y = -23300x^2 + 54848x + 232,71$ $R^2 = 0,9993$
	0,256	12496	
	0,384	18198	
	0,512	21899	
	0,640	25745	
	0,768	28716	
		0	
Calibração 4a	1,6	11540	$y = -136,38x^2 + 3505,2x + 6459,6$ $R^2 = 0,999$
	3,2	16618	
	4,8	20098	
	6,4	23195	
	8	25667	
	9,6	27641	
		0	
Calibração 4b	0,128	7867	$y = -22824x^2 + 57401x + 773,83$ $R^2 = 0,9991$
	0,256	14153	
	0,384	18801	
	0,512	24626	
	0,640	28209	
	0,768	31304	

**Tabela 21 - Curvas de calibração para a análise de K dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.**

Calibração	Concentração [ppm]	Intensidade (Int.)	Reta de calibração
Calibração 1a	0	139	$y = -167,72x^2 + 4602,5x + 2850,6$ $R^2 = 0,9996$
	1,6	9628	
	3,2	16146	
	4,8	21057	
	6,4	25366	
	8	28791	
	9,6	31689	
Calibração 1b	0	947	$y = -3003,8x^2 + 41959x + 640,79$ $R^2 = 0,9994$
	0,128	5550	
	0,256	11045	
	0,384	16315	
	0,512	21693	
	0,640	26321	
	0,768	30921	
Calibração 2a	0	65	$y = -161,04x^2 + 4303,1x + 4814,2$ $R^2 = 0,9993$
	1,6	11099	
	3,2	17241	
	4,8	21839	
	6,4	25562	
	8	28801	
	9,6	31313	
Calibração 2b	0	175	$y = -12293x^2 + 48504x + 59,048$ $R^2 = 0,9994$
	0,128	6042	
	0,256	11211	
	0,384	17298	
	0,512	21651	
	0,640	26090	
	0,768	29997	
Calibração 3a	0	9	$y = -163,73x^2 + 4403,9x + 3915,4$ $R^2 = 0,9993$
	1,6	10358	
	3,2	16662	
	4,8	21258	
	6,4	25329	
	8	28472	
	9,6	31244	
Calibração 3b	0	642	$y = -2828x^2 + 40140x + 843,83$ $R^2 = 0,9996$
	0,128	6157	
	0,256	11094	
	0,384	15843	
	0,512	20501	
	0,640	25139	
	0,768	30211	

Tabela 22 - Curvas de calibração para a análise dos elementos Cd, Zn, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe e Al dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 1.

Calibração - Elemento	Concentração [ppm]	Intensidade (Int.)	Reta de calibração
Calibração - Cd	0	0,003	$y = 0,2395x + 0,0059$ $R^2 = 0,9997$
	0,3	0,080	
	0,6	0,153	
	0,9	0,222	
	1,2	0,291	
	1,5	0,365	
Calibração - Zn	0	0	$y = 0,4823x + 0,001$ $R^2 = 0,9996$
	0,2	0,100	
	0,4	0,198	
	0,6	0,286	
	0,8	0,380	
	1	0,488	
	1,2	0,581	
Calibração - Mn	0	0,001	$y = 0,1733x + 0,0001$ $R^2 = 0,9992$
	0,15	0,030	
	0,3	0,052	
	0,45	0,076	
	0,6	0,102	
	0,75	0,132	
	0,9	0,157	
Calibração - Cu	0	0,001	$y = 0,0811x + 0,0005$ $R^2 = 0,9995$
	0,3	0,030	
	0,6	0,050	
	0,9	0,072	
	1,2	0,096	
	1,5	0,122	
	1,8	0,148	
Calibração - Ni	0	0	$y = 0,0511x + 4E-05$ $R^2 = 0,9995$
	0,3	0,020	
	0,6	0,032	
	0,9	0,045	
	1,2	0,061	
	1,5	0,077	
Calibração - Cr	0	0,002	$y = 0,047x + 0,0048$ $R^2 = 0,9964$
	0,4	0,020	
	0,8	0,044	
	1,2	0,064	
	1,6	0,082	
	2	0,099	
	2,4	0,114	



Calibração - Fe	0	0,001	$y = 0,0658x - 0,0026$ $R^2 = 0,999$
	0,480	0,003	
	0,950	0,057	
	1,425	0,09	
	1,900	0,123	
	2,375	0,154	
	2,850	0,186	
Calibração - Al	0	0,001	$y = 0,0034x + 0,0028$ $R^2 = 0,9993$
	5,90	0,024	
	14,75	0,054	
	23,60	0,083	
	32,45	0,110	
	41,30	0,140	
	50,15	0,173	

**Tabela 23 - Curvas de calibração para a análise de cloretos dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 2 e 3.**

Calibração	Concentração [ppm]	Volume [ml]	Potencial [mV]	log da Concentração	Reta de calibração
Calibração 1	10	1	211,0	1,00	$y = -52,4x + 263,33$ $R^2 = 1$
	100	10	158,4	2,00	
	1000	100	106,2	3,00	
Calibração 2	10	1	208,0	1,00	$y = -51,75x + 259,93$ $R^2 = 1$
	100	10	156,8	2,00	
	1000	100	104,5	3,00	

**Tabela 24 - Curvas de calibração para a análise dos elementos Ca, Mg, Na e K dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 2 e 3.**

Calibração	Concentração [ppm]	Absorvância (Abs.)	Reta de calibração
Calibração - Ca	0	0,007	$y = 0,063x + 0,0051$ $R^2 = 0,9999$
	0,825	0,059	
	1,650	0,130	
	2,475	0,175	
	3,300	0,235	
	4,125	0,297	
	4,950	0,316	
Calibração - Mg	0	0,013	$y = 1,0024x + 0,0133$ $R^2 = 0,9983$
	0,045	0,061	
	0,090	0,101	
	0,135	0,143	
	0,180	0,200	
	0,225	0,241	
	0,270	0,281	

Calibração – Na (a)	0	1361	$y = -225,3x^2 + 4904,5x + 3573$ $R^2 = 0,994$
	0,6	5494	
	1,6	11924	
	3,2	17475	
	4,8	21406	
	6,4	25625	
	8	27987	
	9,6	30266	
Calibração - Na (b)	0	7027	$y = 4385,1x^2 + 34533x + 6896,2$ $R^2 = 0,9994$
	0,256	15615	
	0,384	20920	
	0,512	25870	
	0,640	31009	
	0,768	35807	
Calibração – K (a)	0	9	$y = -115,36x^2 + 4289,9x + 507$ $R^2 = 0,9991$
	1,6	7090	
	3,2	13179	
	4,8	18187	
	6,4	23099	
	8	27905	
	9,6	30848	
Calibração – K (b)	0	9	$y = -132,03x^2 + 4679x + 56,286$ $R^2 = 0,999$
	1,6	7301	
	3,2	13897	
	4,8	19013	
	6,4	24403	
	8	29725	
	9,6	32503	
Calibração – K (c)	0	286	$y = -44983x^2 + 71718x + 1069,9$ $R^2 = 0,9912$
	0,128	11325	
	0,256	15600	
	0,384	21586	
	0,512	26093	
	0,640	28692	

**Tabela 25 - Curvas de calibração para a análise dos elementos Cd, Zn, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe, Al e Co dos eluatos resultantes da lixiviação das amostras de cinzas provenientes do LF 2 e 3.**

Calibração - Elemento	Concentração [ppm]	Intensidade (Int.)	Reta de calibração
Calibração - Cd	0	0	$y = 0,2424x + 0,0047$ $R^2 = 0,9993$
	0,3	0,076	
	0,6	0,156	
	0,9	0,240	
	1,2	0,298	
	1,5	0,369	
	1,8	0,436	
Calibração - Zn	0	0,002	$y = 0,3651x + 0,0073$ $R^2 = 0,9996$
	0,3	0,116	
	0,6	0,232	
	0,96	0,360	
	1,2	0,451	
	1,5	0,551	
	1,8	0,661	
Calibração - Mn	0	0,001	$y = 0,0931x - 0,0009$ $R^2 = 0,9985$
	0,15	0,012	
	0,3	0,026	
	0,45	0,044	
	0,6	0,054	
	0,75	0,069	
	0,9	0,084	
Calibração - Cu	0	0,001	$y = 0,0774x + 0,0005$ $R^2 = 0,9991$
	0,3	0,022	
	0,6	0,047	
	0,9	0,075	
	1,2	0,096	
	1,5	0,117	
	1,8	0,138	
Calibração - Ni	0	0,003	$y = 0,0308x + 0,0023$ $R^2 = 0,9992$
	0,3	0,011	
	0,6	0,021	
	0,9	0,031	
	1,2	0,039	
	1,5	0,049	
	1,8	0,058	
Calibração - Cr	0	0,001	$y = 0,0301x + 0,0012$ $R^2 = 0,9987$
	0,3	0,011	
	0,6	0,019	
	0,9	0,029	
	1,2	0,038	

	1,5	0,047	
	1,8	0,055	
Calibração - Fe	0	0,003	$y = 0,0203x + 0,0016$ $R^2 = 0,9992$
	0,8	0,017	
	1,6	0,034	
	2,4	0,049	
	3,2	0,066	
	4	0,084	
	4,8	0,099	
Calibração - Al	0	0,003	$y = 0,0034x + 0,0034$ $R^2 = 0,9979$
	5	0,021	
	10	0,04	
	12,5	0,045	
	20	0,069	
	25	0,09	
	30	0,107	
Calibração - Co	0	0	$y = 0,0866x + 0,0016$ $R^2 = 0,9991$
	0,3	0,027	
	0,6	0,056	
	0,9	0,084	
	1,2	0,108	
	1,5	0,131	
	1,8	0,156	