



**Sara Patrícia  
Pereira Soares**

**Valorização material de cinzas resultantes da  
combustão de biomassa**



**Sara Patrícia  
Pereira Soares**

**Valorização material de cinzas resultantes da  
combustão de biomassa**

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

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “**(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo**” PTDC/AAC-AMB/098112/2008 - FCOMP-01-0124-FEDER-008487, 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.



## **O júri**

Presidente

**Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes**

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

**Doutora Maria Helena Santos Duarte Lopes**

Investigadora Auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

**Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho**

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

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho pela orientação, apoio, partilha de conhecimentos e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas ao longo do trabalho.

Agradeço ao Grupo Portucel-Soporcel, pela colaboração na realização do trabalho.

À Elisabete Teixeira, um agradecimento especial pelo apoio, disponibilidade e ajuda no decorrer do trabalho laboratorial e pelos bons momentos passados.

Aos meus colegas de laboratório, Miguel, Rita e Catarina, agradeço a companhia e o bom ambiente de trabalho.

Finalmente, quero ainda agradecer aos meus amigos e à minha família, de um modo muito especial, aos meus pais e irmão pelo apoio incondicional e compreensão ao longo desta etapa.

Por último, e não menos importante, agradeço ao Ricardo por toda a força, compreensão e motivação.

## Palavras-chave

Biomassa, Cinzas, Leito Fluidizado, Valorização do material, Granulação.

## Resumo

A biomassa representa um recurso de energia renovável. Uma questão importante associada à combustão de biomassa está relacionada com as cinzas produzidas, nomeadamente em termos operacionais e a sua gestão ambiental.

As características das cinzas produzidas nas centrais termoelétricas a biomassa são influenciadas por diversos factores, como por exemplo as propriedades da biomassa, a tecnologia da conversão termoquímica e as condições de operação, sendo por isso fundamental conhecer as características das cinzas de maneira a estudar soluções apropriadas para a sua gestão.

De entre as opções de valorização material, a aplicação no solo florestal e a incorporação em materiais de construção poderão ser bastante importantes.

Os objectivos do trabalho desenvolvido incluem a análise de opções de gestão de cinzas, nomeadamente a valorização material. Para o efeito, numa primeira fase foram analisadas diferentes opções de valorização das cinzas (por exemplo, a aplicação das cinzas no solo florestal e incorporação em materiais de construção) produzidas em instalações industriais de leito fluidizado, que usam biomassa florestal como combustível. Numa segunda fase, foi realizada a caracterização físico-química numa instalação industrial.

As diferentes opções de gestão de cinzas analisadas correspondem a casos de estudos realizados e estudados em Portugal.

Relativamente às amostras de cinza caracterizadas, verificou-se que as cinzas volantes tal e qual ( $CV_{COM,1}$  e  $CV_{COM,2}$ ) apresentam um carácter alcalino, com valores de pH de 12,4 e 12,3, respectivamente. A condutividade das cinzas varia entre 9,1 e 12,4 mS/cm. Em relação à composição química, o Si é o elemento químico que aparece em maior concentração (oxigénio não considerado), seguido do Ca. O elemento químico presente em maior concentração nas soluções de lixiviação das cinzas é o Ca, seguido do K.

As cinzas volantes sofreram um processo de pré-tratamento, que consistiu numa hidratação, granulação e endurecimento às condições atmosféricas. Verificou-se uma alteração nas características físico-químicas dos grânulos com o decorrer do tempo de exposição às condições atmosféricas, havendo uma diminuição no pH e na concentração dos elementos químicos solubilizados.

O processo de granulação e endurecimento natural das cinzas mostrou ser importante na estabilização das cinzas para a sua aplicação no solo.

## Keywords

Biomass, Ashes, Fluidized bed, material valorization, Granulation

## Abstract

Biomass represents a renewable energy resource. An important issue related with biomass combustion is related to the ashes produced, namely considering operating problems and environmental issues. The characteristics of the ashes produced during thermochemical conversion of biomass to energy are influenced by several factors, such as the biomass properties, the conversion technology and operating conditions. So it is important to know the characteristics of the ashes in order to consider appropriate solutions for its management.

Among the options of material valorization, application of biomass ash to the soil and ash incorporation in construction materials could be quite important.

The purpose of this project work includes the analysis of ash management options, including material valorization. For this purpose, firstly different studies about valorization ashes produced in industrial fluidized installations bed, using forest biomass as fuel options were analyzed (e.g, the application of biomass ash to the soil and ash incorporation in construction materials). Secondly, the physical-chemical characterization of the ashes collected in an industrial installation was performed.

The different management options ashes analyzed correspond to study cases that were studied in Portugal.

Relatively to the ash samples characterized, it was found that fly ashes as received ( $CV_{COM_1}$  and  $CV_{COM_2}$ ) have an alkaline character, with pH values 12.4 and 12.3, respectively. The conductivity of the leaching solutions of the ashes was in the range of 9.1 and 12.4 mS/cm. In relation to chemical composition, Si is the chemical element that appears in a higher concentration (oxygen not considered), followed by Ca. On the other hand, in leaching solutions of ashes the element present in higher concentration is Ca, followed by K.

It was done a pre-treatment to the fly ashes that consisted in a hydration, hardening and granulation at the atmospheric conditions. There was a change in the physical-chemical characteristics of the granules over the time of exposition to the atmospheric conditions, with a decrease in pH level and in the concentration of the chemical elements solubilized.

The process of ash granulation and natural hardening proved to be important in the ash stabilization to its application in soil.





## Índice

Índice .....	i
Índice de Figuras .....	iv
Índice de Tabelas .....	vi
Lista de abreviaturas .....	viii
Símbolos e Compostos Orgânicos .....	ix
Nomenclatura .....	xi
1 Introdução .....	1
1.1 Biomassa .....	3
1.1.1 Classificação e Quantidade Disponível da Biomassa .....	5
1.1.2 Propriedades da Biomassa .....	9
1.1.2.1 Composição das Cinzas de Biomassa .....	10
1.1.3 Vantagens e Desvantagens do Uso da Biomassa como Combustível .....	10
1.2 Processos e Tecnologias de Conversão Energética de Biomassa .....	12
1.2.1 Fases de Combustão de Biomassa .....	12
1.2.2 Tecnologias de Combustão de Biomassa .....	13
1.2.2.1 Combustão em Leito Fluidizado .....	13
1.2.3 Vantagens e Desvantagens de Combustão de Biomassa em LF .....	15
1.3 Objetivos do Trabalho .....	16
1.4 Organização da Dissertação .....	16
2 Cinzas de Combustão de Biomassa .....	19
2.1 Características das Cinzas .....	19
2.1.1 Cinzas de Fundo .....	21
2.1.2 Cinzas Volantes .....	21
2.2 Composição das Cinzas .....	21
2.3 Quantidades de Cinzas Produzidas na Conversão Termoquímica de Biomassa .....	24
2.3.1 Em Portugal .....	25
2.4 Aplicação das Cinzas .....	26
2.4.1 Aplicação das Cinzas no Solo .....	27
2.4.1.1 Práticas de Pré- Tratamento e Aplicação de Cinza no Solo .....	29
2.4.2 Incorporação das Cinzas em Materiais de Construção .....	31
2.4.3 Outras Aplicações de Cinzas de Biomassa .....	32
2.5 Enquadramento Legal .....	33
2.5.1 Enquadramento Legal em Portugal .....	34
3 Estudos de Gestão das Cinzas em Portugal .....	37
3.1 Aplicação da Cinza no Solo Florestal e Agrícola .....	37
3.1.1 Valorização de lamas resultantes do processo de fabrico de pasta e papel na produção florestal .....	37

3.1.2	Efeito da cinza de biomassa na fertilidade de um solo florestal.....	38
3.1.3	Elementos Mobilizados da Cinzas de Biomassa Aplicada num Solo Florestal.....	40
3.1.4	Estudo da Aplicação de Cinza de Biomassa Sobre o Perfil de um Solo. ....	42
3.2	Aplicação das Cinzas em Materiais de Construção .....	44
3.2.1	Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil.. .....	44
3.2.2	Valorização das Escórias da Celulose do Caima por técnicas de Vitrificação .....	46
3.2.3	Gestão das cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa .... .....	47
3.2.4	Incorporação de cinzas volantes de biomassa em materiais cimentícios .....	48
3.2.5	Estudo da Valorização de Cinzas de Biomassa na Produção de Materiais para a Construção de Recifes Artificiais. ....	49
3.3	Outras Aplicações das Cinzas de Biomassa .....	50
3.3.1	Estudo da Utilização de Cinzas de Biomassa (Volantes e de Fundo) na Remoção de Fosfatos. ....	50
4	Caso de Estudo – Pré-tratamento de cinzas por granulação.....	53
4.1	Cinzas Utilizadas.....	53
4.2	Caracterização das Cinzas .....	54
4.2.1	Teor de Humidade .....	54
4.2.2	Distribuição Granulométrica .....	55
4.2.3	Teor de Inqueimados.....	55
4.2.4	Análise da composição química elementar .....	55
4.2.5	Lixiviação .....	55
4.2.5.1	Elementos químicos solúveis presentes nas soluções de lixiviação .....	56
4.3	Pré-Tratamento das Cinzas .....	57
4.3.1	Granulação e Endurecimento.....	57
4.3.2	Caracterização dos Grânulos .....	60
4.4	Caracterização Físico-química das Amostras de Cinza .....	61
4.4.1	Teor de Humidade .....	61
4.4.2	Distribuição Granulométrica .....	62
4.4.3	Teor de Inqueimados.....	64
4.4.4	Perda ao Rubro (LOI – Loss on Ignition) e Composição Química Elementar.....	64
4.4.5	Lixiviação .....	68
4.4.5.1	pH.....	68
4.4.5.2	Condutividade .....	69
4.4.5.3	Caracterização dos elementos solúveis químicos presentes nas soluções de lixiviação .....	70
4.5	Caracterização Físico-Química dos Grânulos ao Longo do Tempo de Exposição às Condições Atmosféricas .....	74

4.5.1	Teor de Humidade .....	74
4.5.2	Lixiviação .....	75
4.5.2.1	pH.....	77
4.5.2.2	Condutividade .....	78
4.5.2.3	Caracterização dos elementos químicos solúveis presentes nas soluções de lixiviação dos grânulos .....	78
5	Conclusões e Sugestões .....	85
6	Bibliografia .....	87
7	Anexos .....	93

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Consumo interno bruto de energia, por combustível, EU-27. ....	2
Figura 1.2 - Representação do consumo das energias renováveis, EU-27, em 2010. ....	2
Figura 1.3- Evolução dos usos do solo em Portugal Continental. ....	7
Figura 1.4 - Distribuição dos usos do solo em Portugal Continental para 2010. ....	8
Figura 1.5 -- Distribuição das áreas totais por espécie/grupos de espécies. ....	8
Figura 1.6 - Combustão de leito fluidizado circulante (a), combustão de leito fluidizado borbulhante (b) .....	14
Figura 2.1 - Esquema da instalação industrial de combustão em leito fluidizado borbulhante a as respectivas frações de cinzas. ....	20
Figura 2.2- LOI e principais elementos químicos presentes nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes em BFBC (BA_BFB_B, BA_BFB_FR-cinzas e BA_GF_FR - cinzas de fundo, FA_BFB_B, FA_BFB_FR e FA_GF_FR) .....	22
Figura 2.3 - Alguns metais pesados presentes nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes em BFBC (BA_BFB_B, BA_BFB_FR-cinzas e BA_GF_FR - cinzas de fundo, FA_BFB_B, FA_BFB_FR e FA_GF_FR).....	24
Figura 2.4 - Estimativa da quantidade de cinzas de fundo e cinzas volantes produzidas em Portugal, em 2010 e no futuro, em centrais térmicas de biomassa.....	26
Figura 2.5 - Grânulos de cinzas. ....	30
Figura 4.1 - Caracterização das cinzas, parâmetros determinados e técnicas utilizadas. ....	54
Figura 4.2 - Equipamento de granulação. ....	57
Figura 4.3 - Grânulos de cinza volante, com percentagem de 20% de água. ....	58
Figura 4.4 - Grânulos de cinza volante, com percentagem de 22% de água (a) e grânulos de cinza volante, com percentagem de 25% de água (b). ....	58
Figura 4.5- Amostra de cinza volante CV <sub>COM_1</sub> (a) e amostra de cinza volante CV <sub>COM_2</sub> (b). ....	60
Figura 4.6 - Parâmetros analisados e técnicas utilizadas para a caracterização dos grânulos. ....	61
Figura 4.7 - Teor de humidade inicial das amostras de cinzas.....	62
Figura 4.8 - Distribuição granulométrica (distribuição de frequências de ocorrência e a respectiva acumulada), para cada uma das amostras de cinza.....	63
Figura 4.9 - Teor de inqueimados das cinzas, nas várias classes granulométricas (mm). ....	64
Figura 4.10 - Elementos maioritários presentes nas cinzas nas várias classes granulométricas. ..	65
Figura 4.11 - Elementos maioritários presentes nas amostras de cinzas (CV <sub>COM_1</sub> e CV <sub>COM_2</sub> ). ....	66
Figura 4.12 – Alguns metais pesados presentes nas cinzas nas várias classes granulométricas..	67
Figura 4.13 - Metais pesados presentes nas amostras de cinzas (CV <sub>COM_1</sub> e CV <sub>COM_2</sub> ).....	68
Figura 4.14 - Valores obtidos do pH nas soluções de lixiviação das cinzas, para as várias classes granulométricas. ....	69

Figura 4.15 - Valores obtidos da condutividade nas soluções de lixiviação das cinzas, nas várias classes granulométricas.....	69
Figura 4.16 - Elementos químicos maioritários solubilizados por lixiviação com água. ....	71
Figura 4.17 - Alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação das cinzas com água.....	73
Figura 4.18 - Temperatura e humidade relativa do ar dentro do laboratório durante o período de estudo.....	74
Figura 4.19 - Teor de humidade das amostras ao fim do terceiro mês. ....	75
Figura 4.20 – Aspeto dos grânulos de CV <sub>COM_20%_G</sub> após a primeira lixiviação ao fim de um mês de exposição às condições atmosféricas (a) e grânulos de CV <sub>COM_20%_G</sub> após a segunda lixiviação ao fim de três meses de exposição às condições atmosféricas (b).....	76
Figura 4.21 – Aspeto dos grânulos de CV <sub>COM_25%_G</sub> após a primeira lixiviação ao fim de um mês de exposição às condições atmosféricas (a) e grânulos de CV <sub>COM_25%_G</sub> após a segunda lixiviação ao fim de três meses de exposição às condições atmosféricas (b).....	76
Figura 4.22 - Valores obtidos do pH nas soluções de lixiviação das amostras de cinzas, ao longo do tempo às condições atmosféricas.....	77
Figura 4.23 - Valores obtidos da condutividade nas soluções de lixiviação das amostras, ao longo do tempo de exposição às condições atmosféricas.....	78
Figura 4.24 - Elementos químicos maioritários solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas.....	79
Figura 4.25 - Elementos químicos maioritários solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas.....	81
Figura 4.26 - Alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas.....	82
Figura 4.27 - Alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas.....	83

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Operações Florestais e geração de resíduos (% da tora em pé) para florestas nativas e florestas plantadas..	7
Tabela 1.2 - Composição química de vários tipos de biomassa.....	9
Tabela 1.3 - Composição química das cinzas de diversas biomassas, em percentagem (%) e o manganês em ppm.....	10
Tabela 2.1. Concentração de elementos solúveis determinados nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes .....	23
Tabela 2.2 – Indicação das quantidades de cinzas produzidas por país (kton/ano). .....	25
Tabela 2.3 - Valores limites dos nutrientes presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais em diferentes países. ....	33
Tabela 2.4.-Valores limites dos metais pesados presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais em diferentes países. ....	34
Tabela 2.5 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola e as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos.....	35
Tabela 2.6 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH. 36	
Tabela 2.7 - Valores limite de lixiviação em aterros para resíduos inertes e resíduos não perigosos. ....	36
Tabela 4.1 - Nomenclatura utilizada para as amostras de cinzas de biomassa do presente estudo. ....	53
Tabela 4.2 - Amostras de cinzas e as respectivas classes granulométrica que foram sujeitas ao processo de lixiviação com água destilada. ....	56
Tabela 4.3 - Nomenclatura usada para as amostras de cinzas do presente estudo.....	59
Tabela 7.1. Gama de padrões usados para a determinação de cloretos. ....	97
Tabela 7.2. Concentração para a preparação da solução mãe. ....	99
Tabela 7.3. Concentração de padrões em mg/L.....	100
Tabela 7.4. Curva de calibração para a análise de cloretos pelo método de eléctrodo seletivo, para padrões.....	102
Tabela 7.5. Curva de calibração para a análise de cálcio para os respectivos padrões.....	102
Tabela 7.6. Curva de calibração para a análise de magnésio, para os respectivos padrões. ....	103
Tabela 7.7. Curva de calibração para a análise de sódio, para os respectivos padrões. ....	104
Tabela 7.8. Curva de calibração para a análise de potássio, para os respectivos padrões.....	105
Tabela 7.9. Curva de calibração para a análise de alumínio, cadmio, cobalto, cobre, crómio, ferro, manganês e níquel. ....	106
Tabela 7.10. Curva de calibração para a análise de cloretos pelo método de eléctrodo seletivo, para padrões.....	107

---

Tabela 7.11. Curva de calibração para a análise de cálcio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês.....	107
Tabela 7.12. Curva de calibração para a análise de magnésio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.....	107
Tabela 7.13. Curva de calibração para a análise de sódio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.....	108
Tabela 7.14. Curva de calibração para a análise de potássio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.....	108
Tabela 7.15. Curva de calibração para a análise de alumínio, cádmio, cobre, crómio, ferro, manganês, níquel e zinco, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.....	109
Tabela 7.16. Curvas de calibração para a análise de cloretos pelo método de eléctrodo seletivo, para padrões. ....	110
Tabela 7.17. Curva de calibração para a análise de cálcio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	110
Tabela 7.18. Curva de calibração para a análise de magnésio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	111
Tabela 7.19. Curva de calibração para a análise de sódio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	111
Tabela 7.20. Curva de calibração para a análise de potássio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	112
Tabela 7.21. Curva de calibração para a análise de alumínio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	112
Tabela 7.22. Curva de calibração para a análise de cádmio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	113
Tabela 7.23. Curva de calibração para a análise de cobre, para os padrões dos grânulos das cinzas ao fim do terceiro mês de formação. ....	113
Tabela 7.24. Curva de calibração para a análise de crómio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	114
Tabela 7.25. Curva de calibração para a análise de ferro, para os padrões dos grânulos das cinzas ao fim do terceiro mês de formação.....	114
Tabela 7.26. Curva de calibração para a análise de manganês, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	114
Tabela 7.27. Curva de calibração para a análise de níquel, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.....	115
Tabela 7.28. Curva de calibração para a análise de zinco, para os padrões dos grânulos das cinzas ao fim do terceiro mês de formação. ....	115

## Lista de abreviaturas

bs	- Base seca
bssc	- Base secas sem cinzas
btq	- Base tal e qual
CG	- Combustão em Grelha
FAO	- Food and Agriculture Organization
FRX	- Fluorescência de Raio – X
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
LD	- Limite de detecção
LER	- Lista Europeia dos Resíduos
LF	- Leito Fluidizado
LFB	- Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	- Leito Fluidizado Circulante
LOI	- Perda ao rubro
UE	- União Europeia
VL	- Valor Limite



## Símbolos e Compostos Orgânicos

Ag	- Prata
Al	- Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Óxido de Alumínio
Au	- Ouro
B	- Boro
Be	- Berílio
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
CaCO <sub>3</sub>	- Carbonato de Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
Cd	- Cádmi
CH <sub>4</sub>	- Metano
Cl <sup>-</sup>	- Cloretos
Cl	- Cloro
Co	- Cobalto
CO	- Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono
Cr	- Crómio
Cu	- Cobre
Fe	- Ferro
FeO <sub>3</sub>	- Óxido de Ferro
H	- Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	- Água
K	- Potássio
K <sub>2</sub> O	- Óxido de Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de Magnésio
Mn	- Manganês
N	- Azoto
Na	- Sódio
Na <sub>2</sub> O	- Óxido de Sódio
Ni	- Níquel
NO <sub>x</sub>	- Óxidos de Azoto
O	- Oxigénio
P	- Fósforo
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- Pentóxido de Fósforo
Rb	- Rubídio

S	- Enxofre
Se	- Selênio
Si	- Sílicio
SiO <sub>2</sub>	- Dióxido de Sílica
SO <sub>3</sub>	- Trióxidos de enxofre
SO <sub>x</sub>	- Óxidos de enxofre
Ti	- Titânio
TiO <sub>2</sub>	- Dióxido de Titânio
Zn	- Zinco

## Nomenclatura

a	Declive da recta de calibração	[-]
b	Valor da ordenada na origem da recta de calibração	[mV]
$b_1$	Valor da ordenada na origem da recta de calibração	[-]
$c_i$	Coefficientes do polinómio de calibração	[-]
H	Teor de humidade	[%]
I	Teor de inqueimados	[%]
$m_1$	Massa do tabuleiro	[g]
$m_2$	Massa do tabuleiro mais a amostra antes de ir a estufa	[g]
$m_3$	Massa do tabuleiro mais a amostra após as 24h de cinza	[g]
$m_4$	Massa da amostra colocada no cadinho antes de ir a mufla	[g]
$m_5$	Massa do cadinho mais a amostra após a mufla	[g]
$m_6$	Massa do cadinho mais a amostra antes de ir a mufla	[g]
x	Concentração de ião cloreto na solução	[mg/L]
$x_1$	Concentração do metal da amostra	[mg/L]
y	Potencial medido das amostras pelo eléctrodo dos cloretos	[mV]
$y_1$	Absorvância medida	[-]



## 1 INTRODUÇÃO

Durante décadas, aos recursos mundiais de energia têm sido dominadas por combustíveis fósseis, como por exemplo, o petróleo, o gás natural e o carvão, sendo estes recursos naturais não renováveis. O uso destes combustíveis tem conduzido a sérios problemas ambientais, nomeadamente a emissão de gases com efeito de estufa para a atmosfera. Assim, devido ao aumento das preocupações ambientais, nomeadamente sobre o uso destes combustíveis, novas soluções para a resolução destes problemas estão a ser constantemente pesquisadas e adotadas (Khan *et al.*, 2009).

Na verdade, devido às enormes exigências para a redução das emissões de gases de efeito de estufa, a União Europeia (UE) estabeleceu uma meta de atingir 20% da energia a partir de fontes renováveis em 2020 (Oberberger e Supancic, 2009). Por este motivo, o uso crescente de fontes de energia renováveis e uma utilização de combustíveis neutros de carbono tem aumentado ao longo dos últimos anos (Eijk, 2012, Nurmesniemi *et al.*, 2012). Efetivamente existem diversas fontes de energias alternativas disponíveis, que incluem a biomassa, a eólica, a geotérmica, a hídrica e a solar (Khan *et al.*, 2009).

Na verdade, a nível nacional, a Diretiva das Energias Renováveis (2009/28/CE) definiu o Plano Nacional das Energias Renováveis, com o intuito de definir duas metas, em primeiro lugar, 31% de incorporação de energia de fontes de Energia Renováveis no consumo de energia final em Portugal, e por outro lado, a utilização de 10% de energias renováveis nos transportes.

Na Figura 1.1 apresentam-se os dados relativos ao consumo interno bruto de energia, por combustível durante os anos de 1990 e 2010. De facto, pode concluir-se que a gama de energias utilizadas na UE se alterou ao longo do tempo. O uso de combustíveis sólidos diminuiu, tais como, os combustíveis sólidos (-38,3%) e os produtos petrolíferos (-2,5%). Contudo, verifica-se o incremento de outras fontes de energia, como por exemplo, o gás natural que teve um aumento de quase 50%.

Um aspeto importante durante este período de tempo (1990-2010) é o aumento (143,4%) do uso de recursos de energia renováveis, sendo que, a energia nuclear aumentou 15,3% (Figura 1.1).

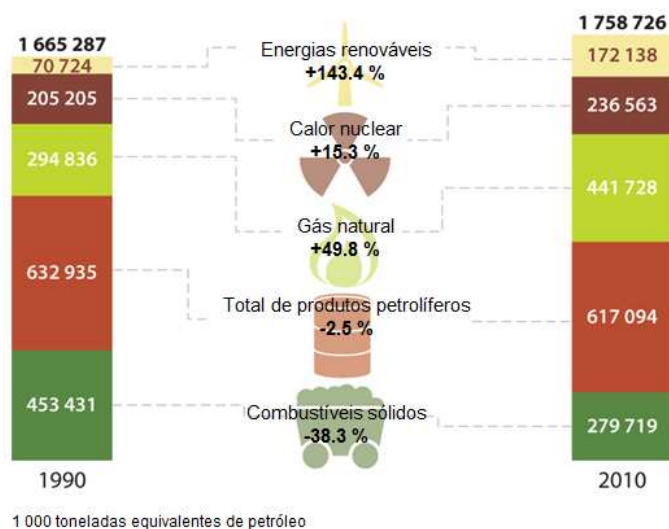


Figura 1.1 - Consumo interno bruto de energia, por combustível, EU-27. (Fonte: EUROSTAT).

Na verdade, os dados do ano de 2010, relativos ao consumo das energias renováveis na UE, mostram que, 69% das fontes de energia renováveis utilizadas foram a biomassa e os resíduos renováveis, sendo que 18% corresponderam à energia hídrica, 8% à energia eólica, 3% à energia geotérmica e, por fim, 2% corresponderam à energia solar (Figura 1.2).

De facto, a madeira e os resíduos de madeira representam quase metade das fontes de energia renováveis usadas na UE (Figura 1.2).

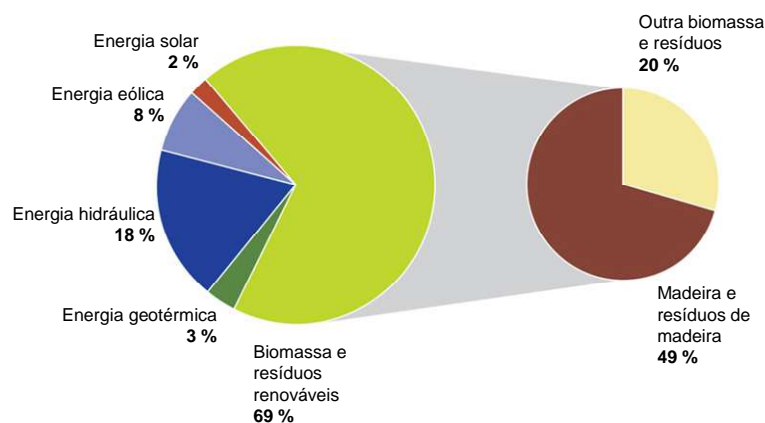


Figura 1.2 - Representação do consumo das energias renováveis, EU-27, em 2010. (Fonte: EUROSTAT).

Segundo dados da “*Food and Agriculture Organization*” (FAO), a madeira é a principal fonte de energia para mais de 2 milhões de pessoas a viver em países em vias de desenvolvimento (Vidal e Hora, 2011).

Na realidade, a biomassa é um recurso energético que possui algumas características importantes, entre as quais: é um recurso renovável, é um dos mais abundantes, fixa o carbono da atmosfera pela fotossíntese e tem uma ampla distribuição (Demirbas, 2007). De acordo com Werther *et al.* (2000), a biomassa é a terceira maior fonte de energia primária no mundo depois do carvão e do petróleo. Deste modo, a biomassa é a principal fonte de energia nos países em desenvolvimento, fornecendo 35% das necessidades energéticas (Werther *et al.*, 2000). Assim sendo, a utilização dos recursos de biomassa pode ser um dos fatores mais importantes para a proteção ambiental no século XXI (Demirbas *et al.*, 2009).

A biomassa representa uma fonte de energia renovável, sendo que o seu uso diminui o consumo de combustíveis fósseis e limita as emissões de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (Naik *et al.*, 2010). De facto, o uso da biomassa oferece diversas vantagens, quando em comparação com os combustíveis fósseis. Se por um lado apresenta uma natureza versátil que lhe permite ser utilizada em todas as partes do mundo, por outro lado, a diversidade da biomassa faz com que seja um combustível complexo e difícil. Especialmente as elevadas percentagens de alcalinidade (potássio) e de cloro, juntamente com o elevado teor em cinzas, são uma fonte importante de preocupação em alguns tipos de biomassa (Khan *et al.*, 2009).

A modernização das tecnologias de conversão energética de biomassa permite a conversão de biomassa mais eficiente, sendo uma possível opção para o uso da biomassa nos países em desenvolvimento (Demirbas *et al.*, 2009).

O Centro Nacional de Referência em Biomassa (Cenbio) classifica a obtenção da energia da biomassa em duas categorias importantes: tradicional e moderna. A tradicional, é obtido através da combustão direta de madeira, lenha e resíduos agrícolas. Enquanto a moderna é resultado da tecnologia avançada de conversão, como por exemplo, na geração de eletricidade ou na produção de biocombustíveis (Vidal e Hora, 2011).

## **1.1 BIOMASSA**

A biomassa é a matéria orgânica, de origem vegetal, que pode ser usada como recurso de energia. De facto, depois do Sol, a biomassa é das mais antigas fontes de energia usada pelo Homem (DGEG, 2012). A biomassa, segundo a Diretiva 2001/77/EC, de 27

de Setembro de 2001, consiste na fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. As fontes de energias renováveis e alternativas tornaram-se, ao longo dos últimos anos, uma enorme prioridade para muitos países (Naik *et al.*, 2010). Deste modo, segundo Demirbas, (2007), a biomassa é responsável por 35% do consumo de energia primária em países em desenvolvimento, elevando o total para 14% do consumo de energia primária em todo o mundo.

A biomassa tem potencial para fornecer uma fonte de energia rentável e sustentável, e deste modo, permite que os países cumpram as metas, reduzindo assim os gases de efeito de estufa (Demirbas, 2007). Por este motivo, hoje é vista como uma fonte de energia promissora para reduzir as emissões de gases de efeito de estufa. De facto, a introdução em larga escala de energia de biomassa pode contribuir para um desenvolvimento sustentável em diversas frentes, sendo estas, a nível ambiental, social e económico (Khan *et al.*, 2009).

O aparecimento de mercados que tem como objetivo principal o aproveitamento da biomassa florestal para fins energético, deixou de considerar a biomassa como um resíduo, passando a ser um novo recurso florestal com a possibilidade de por um lado melhorar a rentabilidade das florestas e por outro contribuir para uma gestão sustentável (Enersilva, 2007).

Assim sendo, a biomassa é considerada como uma fonte de energia renovável pois o seu ciclo de vida provém da existência do sol, como fonte de energia. Através do processo de fotossíntese, a energia solar que é absorvida pelas plantas é convertida em energia química, processando o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), a água e os minerais (nutrientes) em compostos orgânicos e em oxigénio. No entanto, durante o processo de combustão de biomassa vai libertar o CO<sub>2</sub> (principal agente do efeito de estufa), que foi anteriormente capturado e que posteriormente voltará a entrar no processo, dando início a um novo ciclo. Deste modo, verifica-se que durante o processo de combustão não há origem a mais emissões de gases com efeito de estufa (GEE). Isto sucede, porque a quantidade CO<sub>2</sub> libertado durante o processo é a mesma de quando ocorre a fotossíntese (Mateus, 2013.). Isto acontece devido a raiz da planta, ou seja, esta armazena uma parte do carbono produzido pela planta, todavia, este tenderá a continuar no solo (Enersilva, 2007, SilvaPlus, 2013).



Após a realização de uma avaliação do equilíbrio de CO<sub>2</sub> mostra que, em comparação com a combustão de carvão, as emissões de CO<sub>2</sub> podem ser reduzidas em 93% (Khan *et al.*, 2009).

É evidente que o aumento da utilização de energias renováveis é indispensável, não só por questões de natureza ambiental, mas, também de natureza económica. Desta forma, o uso da biomassa, como fonte de energia, deve ser analisada e incentivada (Brás *et al.*, 2006). A energia com base na biomassa pode ser denominada, como energia primária, e como energia secundária. A energia primária provém da conversão da biomassa natural, ou seja, na madeira e nos resíduos agrícolas. Contudo, a energia secundária, resulta de combustíveis secundários da biomassa, como do carvão vegetal e da eletricidade (Vidal e Hora, 2011).

A nível Nacional, o Governo Português estabeleceu as fontes de energia renováveis como prioridades para a política de energia, sendo que a biomassa está entre eles.

Em Portugal, a biomassa usada para o calor e para a energia em instalações industriais tem aumentando na última década. Por exemplo, sectores industriais, de mobiliário, de celulose e papel e de cortiça, são consumidores intensivos de biomassa florestal. Em alguns deles o calor e a energia são produzidos com resíduos de biomassa florestal, tanto de atividades industriais relacionadas como a preparação de matéria-prima como de manutenção da floresta (Tarelho *et al.*, 2012).

#### 1.1.1 CLASSIFICAÇÃO E QUANTIDADE DISPONÍVEL DA BIOMASSA

O Decreto-lei nº178/2006, de 5 de Setembro, faz a distinção entre termos como a biomassa, a biomassa agrícola e a biomassa florestal. Conforme o respetivo Decreto-Lei: A “Biomassa” são todos produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura, que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os resíduos a seguir enumerados quando utilizados como combustível:

i) Resíduos vegetais provenientes da agricultura e da silvicultura que não constituam biomassa florestal ou agrícola;

ii) Resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;

iii) Resíduos vegetais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel se forem co-incinerados no local de produção e o calor gerado for recuperado;

iv) Resíduos de cortiça;

v) Resíduos de madeira, com exceção daqueles que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimentos, incluindo, em especial, resíduos de madeira provenientes de obras de construção e demolição.

A “Biomassa agrícola” é a matéria vegetal proveniente da atividade agrícola, nomeadamente de podas de formações arbóreo-arbustivas, bem como material similar proveniente da manutenção de jardins. E a “Biomassa florestal” a matéria vegetal proveniente da silvicultura e dos desperdícios de atividade florestal, incluindo apenas o material resultante das operações de exploração, nomeadamente de desbaste e da desrama, da gestão de combustíveis e da exploração dos povoamentos florestais, como os ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas.

De facto, o potencial de geração de resíduos de biomassa pela indústria de madeira no mundo é aproximadamente de 300 milhões de m<sup>3</sup> por ano (Vidal e Hora, 2011). Existem países, que não têm uma percepção da quantidade de biomassa procedente das várias operações florestais e que podem ser recolhidas. A maior parte desse material é procedente de operações, tais como: podas e desramações, seleção de toijas, desbastes, cortes fitossanitários e controlo de vegetação espontânea (Vidal e Hora, 2011, Enersilva, 2007).

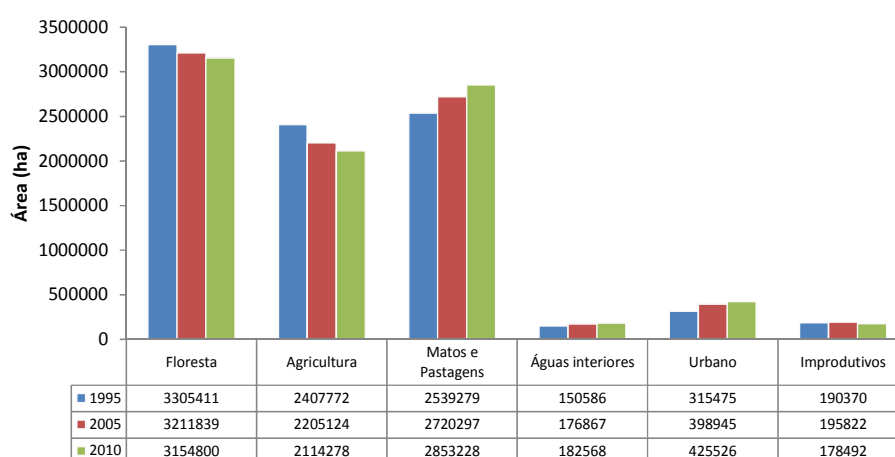
A Tabela 1.1 apresenta os valores correspondentes a operações florestais, tais como, o corte, o processamento, nas florestas nativas e nas florestas plantadas. Verifica-se, que nas florestas nativas, a operação florestal que apresenta maior quantidade de resíduos, corresponde ao corte, com 60 a 70% de resíduo e 30 a 40% do produto. Contudo, durante a cadeia produtiva, nas florestas plantadas, na operação florestal de processamento, apenas 30% a 40% do volume total da árvore é processada, enquanto 40 a 50% do volume total é resíduo.

É de salientar, que nem toda a biomassa que se encontra disponível deve ser retirada da floresta, pois os resíduos florestais são essenciais na manutenção da qualidade e fertilidade do solo (Vidal e Hora, 2011). Deste modo, para assegurar a proteção do solo contra a erosão e permitir o fecho do ciclo de nutrientes, sem recurso a adubações, é necessário que o solo tenha uma cobertura vegetal permanente para restituir o máximo possível de matéria orgânica, com a incorporação dos matos e dos resíduos de exploração no solo. Em Portugal, este é um aspeto interessante, pois grande partes dos solos florestais possuem na sua composição quantidades de matéria orgânica nulas ou muito reduzidas (Celpa, 2004).

**Tabela 1.1 - Operações Florestais e geração de resíduos (% da tora em pé) para florestas nativas e florestas plantadas. (Fonte: Vidal e Hora, 2011).**

Operação Florestal	Florestas nativas		Florestas plantadas	
	Produto	Resíduo	Produto	Resíduo
Corte	30-40	60-70	80-90	10/20
Processamento	10/20	10/20	30-40	40-50
Total	10/20	80-90	30-40	60-70

A distribuição do uso do solo em Portugal, durante os anos de 1995, 2005 e 2010 é apresentada na Figura 1.3. Nota-se, que as áreas de floresta diminuíram ao longo do tempo, apresentando uma redução de 4,6%. A diminuição destas áreas (-150 611 ha) deve-se especialmente à alteração para o uso de “matos e pastagens” (que teve um incremento de 313 949 hectares (ha)) e a dois importantes fatores: os incêndios florestais que aconteceram nas duas últimas décadas, visto que entre 1990 e 2012 arderam mais de 2,5 milhões de hectares e as doenças, como o nemátodo da madeira de pinheiro, que têm afetado especialmente o pinheiro-bravo. Apesar de ocorrer uma diminuição da área florestal, deve-se referir que o facto de esta não ser mais acentuada indica a importante resiliência das florestas nacionais às grandes perturbações a que estiveram sujeitas. O uso agrícola do solo é a classe que apresenta a maior diminuição de área (-293 494 ha) ao longo do tempo (1995-2010). As áreas das águas interiores aumentaram, devido ao incremento das albufeiras e de barragens. Deve-se referenciar, que só o projeto de Alqueva é responsável por cerca de 25 000 ha deste aumento.



**Figura 1.3- Evolução dos usos do solo em Portugal Continental. (Fonte: IFN6, 2013).**

Na Figura 1.4 está representada a distribuição do uso do solo em Portugal Continental durante o ano de 2010. Observa-se uma predominância do uso do solo, como solo florestal, ocupando uma área correspondente a 35%. Desta forma, o valor obtido para o respectivo uso do solo coloca Portugal na média dos 27 países da União Europeia (IFN6, 2013). Os matos e as pastagens possuíam uma área de 32%, seguido das áreas agrícolas, que apresentavam uma área correspondente a 24% do território. Os restantes usos do solo possuem valores relativamente baixos, sendo estes, o uso urbano (5%), improdutivos (2%) e águas interiores (2%).

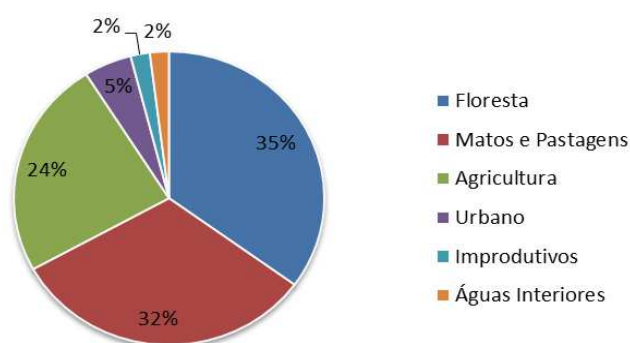


Figura 1.4 - Distribuição dos usos do solo em Portugal Continental para 2010. (Fonte: IFN6, 2013).

A distribuição das áreas totais por espécies ou grupos de espécies encontra-se apresentada na Figura 1.5. Verifica-se que o eucalipto, o sobreiro, o pinheiro-bravo e a azinheira são as quatro espécies florestais principais, sendo a espécie florestal dominante o eucalipto (*Eucalyptus globulus*), ocupando a maior área, cerca de 812 mil hectares (26%), seguido do sobreiro com uma área de 737 mil hectares (23%), o pinheiro – bravo com 714 mil hectares (23%) e por fim, a azinheira com uma área de 331 mil hectares (11%).

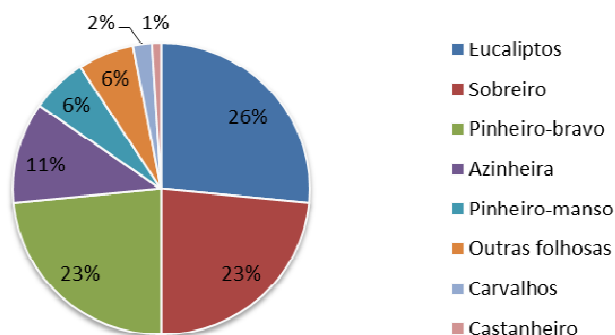


Figura 1.5 - Distribuição das áreas totais por espécie/grupos de espécies. (Fonte: IFN6, 2013).

### 1.1.2 PROPRIEDADES DA BIOMASSA

Dependendo do processo de conversão de energia selecionado, as propriedades da biomassa assumem um papel importante (McKendry, 2002). De facto, as diferentes propriedades da biomassa determinam qual o processo de conversão mais adequado, bem como as dificuldades que nele possam surgir (Khan *et al.*, 2009).

As principais propriedades da biomassa são o teor de humidade, teor de cinzas, o poder calorífico, proporção de carbono fixo e matérias voláteis, teor de metais pesados, composição elementar e o rácio celulose/lenhina (McKendry, 2002, Quaak *et al.*, 1999).

A composição química da biomassa varia conforme a espécie florestal, sendo que os componentes presentes incluem a celulose, a hemicelulose, a lenhina, lípidos, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos. A quantidade de cada classe de composto varia dependendo da espécie, do tipo da planta, da fase de crescimento e das condições de crescimento. A madeira é constituída pelos seguintes elementos químicos, o carbono, o hidrogénio, o oxigénio, o nitrogénio e elementos que compõem as cinzas (Khan *et al.*, 2009, Vidal e Hora, 2011).

Vassilev *et al.* (2010) realizou um estudo, que demonstra a composição química de 86 variedades de biomassa (Tabela 1.2).

**Tabela 1.2 - Composição química de vários tipos de biomassa, adaptado de Vassilev *et al.*, (2010).**

<b>Composição química</b>	<b>Casca de Eucalipto</b>	<b>Resíduos Florestais</b>	<b>Casca de Pinheiro</b>	<b>Resíduos de madeira</b>
<b>Análise imediata (btq)</b>				
Matéria Volátil	68,7	34,5	70,2	57,4
Carbono Fixo	15,1	7,3	23,3	12,2
Humidade	12	56,8	4,7	26,4
Cinzas	4,2	1,4	1,8	4
<b>Análise imediata (bs)</b>				
Matéria Volátil	78	79,9	73,7	78
Carbono Fixo	17,2	16,9	24,4	16,6
Cinzas	4,8	3,2	1,9	5,4
<b>Análise elementar (bssc)</b>				
C	48,7	52,7	53,8	51,4
O	45,3	41,1	39,9	41,9
Humidade	5,7	5,4	5,9	6,1
N	0,3	0,7	0,3	0,5
S	0,05	0,1	0,07	0,08
Cloro (bs)	0,26	0,03	0,01	0,05

A Tabela 1.2 mostra a análise imediata e a análise elementar de algumas dessas biomassas, sendo estas, a casca de eucalipto e de pinheiro, os resíduos florestais e os resíduos de madeira. Verifica-se que, os parâmetros analisados variam de acordo com o tipo de biomassa, como se pode observar no teor de cinzas, em que o maior valor corresponde à casca de eucalipto (4,2%), enquanto, os resíduos florestais possuem o menor valor (1,4%).

Em relação a análise elementar, os resultados demonstram que composição da biomassa em termos de carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O) e enxofre (S) não variam muito entre diferentes tipos de biomassa.

#### 1.1.2.1 COMPOSIÇÃO DAS CINZAS DE BIOMASSA

As cinzas consistem na parte inorgânica do combustível remanescente após a combustão completa, contendo a maior parte da fração mineral da biomassa (Khan *et al.*, 2009). De acordo com estudo realizado por Vassilev *et al.*, (2010) as cinzas de biomassa é normalmente enriquecidas em CaO, Cl, H, K<sub>2</sub>O, MgO, Mn, Na<sub>2</sub>O, O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como se pode visualizar na Tabela 1.3.

**Tabela 1.3 - Composição química das cinzas de diversas biomassas, em percentagem (%) e o manganês em ppm, adaptado de Vassilev *et al.*, (2010).**

Elementos químicos	Casca de Eucalipto	Resíduos Florestais	Casca de Pinheiro	Resíduos de madeira
SiO <sub>2</sub>	10,04	20,65	9,2	53,15
CaO	57,74	47,55	56,83	11,66
K <sub>2</sub> O	9,29	10,23	7,78	4,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,35	5,05	5,02	1,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	2,99	7,2	12,64
MgO	10,91	7,2	6,19	3,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12	1,42	2,79	6,24
SO <sub>3</sub>	3,47	2,91	2,83	1,99
Na <sub>2</sub> O	1,86	1,6	1,97	4,47
TiO <sub>2</sub>	0,12	0,4	0,19	0,57
Mn(ppm)	10850	13180	12400	-

#### 1.1.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DA BIOMASSA COMO COMBUSTÍVEL

O uso da biomassa como combustível apresenta algumas vantagens (Vassilev *et al.*, 2010, Silvaplus, 2013, Enersilva, 2007):

- Fonte de energia renovável de biomassa natural;
- Diminuição do consumo dos combustíveis fósseis;
- Geralmente baixos teores de cinzas, enxofre (S), azoto (N);
- Normalmente elevadas concentrações de matéria volátil, cálcio (Ca), hidrogénio (H), magnésio (Mg) e fósforo (P);
- Grande reatividade durante a conversão;
- Mitigação de emissões perigosas (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>);
- Captura de alguns componentes perigosos por cinzas durante a combustão;
- Disponibilidade e recursos relativamente baratos;
- Diversificação da oferta de combustível e segurança energética;
- Revitalização rural, através da criação de novos empregos e da economia local/regional;
- Redução dos resíduos contendo biomassa, e desta forma, contribui para a diminuição do incêndio florestal;
- Recurso alternativo à utilização de matéria primas para a produção de absorventes, fertilizantes, corretivos e agentes neutralizantes, materiais de construção, e para alguma síntese ou recuperação de alguns elementos e compostos.

Contudo apresenta um conjunto de desvantagens (Vassilev *et al.*, 2010, Silvaplus, 2013, Enersilva, 2007):

- Baixa densidade de energia;
- Conhecimento insuficiente e variabilidade de composição, propriedades e qualidades;
- Geralmente elevados teores de humidade, cloro (Cl), potássio (K) e sódio (Na);
- Possíveis danos do solo e perda de biodiversidade;
- Emissões e lixiviação de componentes perigosos durante a eliminação;
- Possíveis emissões perigosas durante a conversão térmica;
- Limitação de disponibilidade à escala regional;
- Custo elevado de recolha, transporte, armazenamento e de pré-tratamento.

## 1.2 PROCESSOS E TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA

As tecnologias de conversão energética de biomassa por via termoquímica dividem-se em três grupos, a pirólise, a gasificação e a combustão. De facto, o crescimento global da biomassa é estimado entre 112 e 220 biliões de toneladas por ano. No entanto, a produção mundial anual de biomassa com aplicação em energia, no presente, é estimada em cerca de 3 biliões de toneladas de resíduos florestais (Vassilev *et al.*, 2012 a)). Deste modo, as tecnologias de conversão termoquímica de biomassa, como a pirólise e gasificação, não são as opções mais importantes neste momento, pois a combustão é responsável por mais de 97% de produção de bio-energia do mundo (Demirbas, 2007).

A combustão pode ser definida como uma completa oxidação do combustível, dando origem a gases ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), cinzas e libertação de energia. Os gases que são produzidos durante a combustão podem ser usados na produção de vapor para geração de energia elétrica para fins de aquecimento de forma direta, em unidades de combustão pequenas (Loo e Koppejan, 2008).

### 1.2.1 FASES DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA

A combustão de uma partícula envolve um conjunto de processos, que podem ocorrer em paralelo ou de forma sequencial, sendo estes, o aquecimento e secagem, a desvolatilização, a combustão dos voláteis e do carbonizado, a fragmentação e a abrasão (Matos, 2012).

Ao entrar num sistema em combustão, a partícula de biocombustível sólido vai aquecer até atingir uma temperatura próxima da temperatura a que se encontra a câmara de combustão. A partícula experimenta taxas de aquecimento na gama de  $100^\circ\text{C/s}$  até valores superiores a  $1000^\circ\text{C/s}$ . Desta forma, à medida que aquece a partícula vai secando, devido a evaporação da água fisicamente adsorvida na superfície externas e nos poros. O processo da secagem ocorre durante os estágios iniciais de aquecimento da partícula e para baixas temperaturas, inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , pois a vaporização da água consome energia. Este facto demonstra que se o teor de humidade for elevado, o processo de combustão não pode acontecer de uma forma sustentada. Por este motivo, pode ser necessária a secagem da biomassa antes da sua utilização (Matos, 2012).

No processo de desvolatilização, ocorre a degradação térmica da partícula carbonácea na ausência de fornecimento externo de agente oxidante. A quantidade e composição relativa dos voláteis libertados durante este processo são influenciadas por diversas variáveis, sendo estas, a temperatura final, a taxa de aquecimento da partícula, o



tamanho da partícula, composição do combustível e a pressão (Matos, 2012, Werther *et al.*, 2000).

No processo de combustão dos voláteis e do carbonizado, acontece a combustão de espécies voláteis que ocorre numa fase homogénea, e que envolve a oxidação das espécies libertadas durante a fase de desvolatilização. Envolve ainda a oxidação de espécies gasosas como o CO formado em resultado da gasificação do carbonizado, que pelo O<sub>2</sub> e pelo CO<sub>2</sub>. O carbonizado é uma matriz sólida que provém do processo de decomposição térmica da partícula carbonácea, sendo a sua estrutura e composição, função do tipo de material original e do processo de desvolatilização (Matos, 2012).

Os fenómenos de fragmentação das partículas surgem paralelamente ao fenómeno de decomposição térmica da partícula de combustível sólido, ocorrendo em resultado do choque térmico e também em resultado da libertação da matéria volátil. Este aspeto é importante do ponto de vista de oxidação da partícula, pois pode ser uma oxidação completa ou parcial, seguida de arrastamento para fora do sistema de combustão, diminuindo assim a eficiência térmica e por sua vez, a diminuição da eficiência de conversão do carbono e a perda de energia, provocando deste modo a emissão de partículas para a atmosfera. A abrasão ocorre devido a colisão das partículas entre si e com as paredes dos equipamentos de combustão (Matos, 2012).

## 1.2.2 TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA

As principais tecnologias utilizadas para a combustão de biomassa são a combustão em leito fixo ou combustão em grelha e a combustão em leito fluidizado. Será apresentado uma breve descrição sobre a tecnologia de combustão em leito fluidizado, tendo em consideração que se enquadra no âmbito deste trabalho.

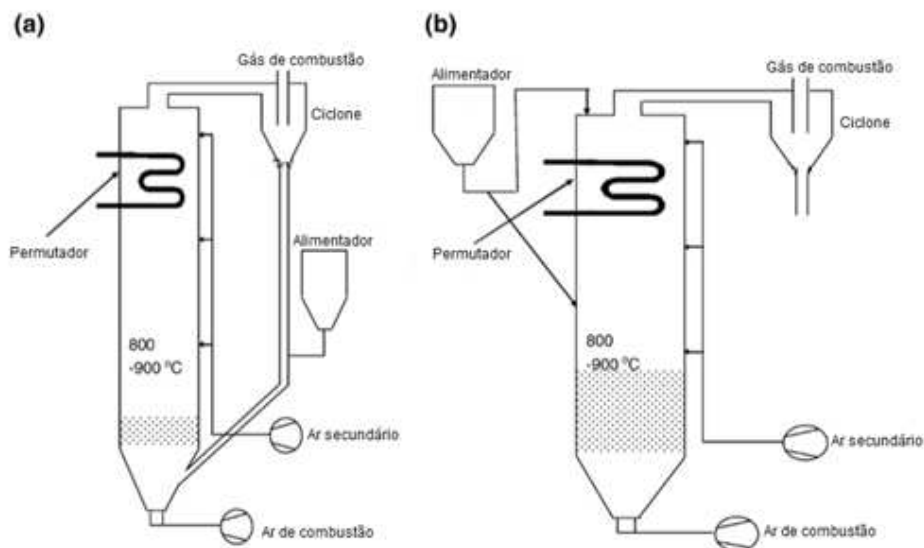
### 1.2.2.1 COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

Desde a sua introdução na década de 1970, o leito fluidizado (LF) têm uma grande aceitação em diversas aplicações industriais. A combustão em leito fluidizado é reconhecida como sendo a tecnologia mais apropriada para a combustão de biomassa, devido às vantagens inerentes a este processo, tais como: baixas temperaturas de processo, condições de operação isotérmicas, flexibilidade de combustível, elevada eficiência de combustão e a baixa emissão de NO<sub>x</sub> (Khan *et al.*, 2009, Tarelho *et al.*, 2012). Esta tecnologia tem ainda a capacidade de queimar combustíveis de baixa

qualidade, ou seja, com alto teor de cinzas e humidade, e com baixo poder calorífico (Koornneef *et al.*, 2007).

Um sistema de leito fluidizado é um reator constituído por uma câmara de combustão e por um leito suspenso de matéria inerte particulada. O leito é formado por partículas, que são materiais inertes, tais como, areia ou adsorventes para captura do enxofre, tais como dolomite ou calcário. As temperaturas do leito, encontram-se numa gama entre 800-900°C, deste modo, as temperaturas são mais baixas do que as usadas em outros sistemas. Por este motivo, as temperaturas mais baixas impedem a formação de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), permitindo assim que combustíveis com temperaturas relativamente baixas de fusão de cinzas possam ser queimados (Coelho, 2010, Dias, 2011).

Tendo em conta, o funcionamento distinto dos sistemas dos leitos fluidizados, podem identificar-se dois tipos de sistemas: o leito fluidizado borbulhante (LFB) e o leito fluidizado circulante (LFC), como se pode observar pela Figura 1.6. O que diferencia os dois sistemas é a concentração de partículas nas diferentes regiões do sistema é a velocidade do ar fornecido. No leito fluidizado borbulhante a velocidade é tipicamente entre 1 e 3,5 m/s, enquanto no leito fluidizado circulante é de 3-6 m/s (Veijonen *et al.*, 2003).



**Figura 1.6 - Combustão de leito fluidizado circulante (a), combustão de leito fluidizado borbulhante (b) (Fonte: Khan *et al.*, 2009).**

Com o aumento gradual da velocidade do gás, o leito vai-se expandindo ligeiramente e quando a força ascendente do ar se torna igual ao peso do leito ocorre uma situação designada por, mínima fluidização. Quando as velocidades se tornam superiores à

velocidade mínima de fluidização, o leito encontra-se fluidizado e o caudal de ar acima da velocidade mínima fluidização escoar-se através do leito sob a forma de bolhas, ou seja, leito fluidizado borbulhante.

Quando as velocidades de fluidização são próximas ou superiores à velocidade terminal o leito das partículas deixa de ser definido provocando movimentos turbulentos de agregados de partículas e espaços vazios de várias formas e tamanho que correspondem ao gás. Posteriormente as partículas do combustível são arrastadas pelo gás para fora do reator, pois a velocidade do gás é elevada, é denominado em leito fluidizado circulante. Assim sendo, as partículas são separadas dos gases de combustão a partir de uma técnica de despoeiramento, o ciclone, sendo posteriormente reencaminhadas para o leito do reator.

### 1.2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA EM LF

As principais vantagens da combustão de biomassa em leito fluidizado são: (Matos, 2012, Werther *et al.*, 2000, Yin *et al.*, 2008):

- Mistura intensa dos sólidos, originado a uma distribuição uniforme da temperatura e uma elevada intensidade de combustão;
- Elevada eficiência de combustão;
- A operação de combustão estável e que ocorre a baixas temperaturas, cerca de 850°C;
- Taxas de transferência de calor e de massa entre o gás e as partículas elevadas quando comparadas com outros reatores, devido aos constituintes do leito;
- Permite a combustão de uma larga gama de combustíveis com diferentes tamanhos, formas, poder calorífico e teores de humidade (até 50-60%);
- Baixas emissões de NO<sub>x</sub> no leito circulante;
- Devido ao “design” simples, o reator do leito fluidizado tem um custo baixo, uma vida útil relativamente longa e baixos custos de manutenção.

De igual modo, a combustão em leito fluidizado apresenta algumas desvantagens (Matos, 2012, Werther *et al.*, 2000, Yin *et al.*, 2008):

- Erosão dos componentes devido às altas velocidades das partículas do leito;
- Problemas de aglomeração do leito, podendo ocorrer a desfluidização;
- Operação de carga parcial necessita de uma tecnologia especial;
- A acumulação de cinzas de fundo e de aglomerados de material do leito inclui descargas de fundo periódicas ou contínuas;

- Perda de material do leito junto com as cinzas, o que necessita da adição frequente do material do leito;
- Há uma quantidade elevada de partículas arrastadas na corrente gasosa, sendo essencial uma técnica de despoeiramento de elevada eficiência, o que aumenta os custos em equipamentos (Matos, 2012, Werther *et al.*, 2000, Yin *et al.*, 2008).

### **1.3 OBJETIVOS DO TRABALHO**

O presente trabalho tem como objetivo principal analisar opções que permitam a valorização material das cinzas produzidas em instalações industriais de leito fluidizado que utilizam a biomassa florestal como combustível. O estudo será direcionado na perspectiva da reciclagem de nutrientes no solo florestal e as aplicações em materiais de construção.

Para a realização do objetivo geral optou-se por um conjunto de objetivos mais específicos, nomeadamente:

- Análise de diferentes opções de gestão das cinzas de biomassa em Portugal, tendo em conta a aplicação da cinza de biomassa no solo e em materiais de construção, bem como outras aplicações;
- Caracterização físico-química das amostras das cinzas;
- Realização de um pré-tratamento de cinzas para aplicação no solo florestal, nomeadamente por granulação e o endurecimento;
- Caracterização físico-química dos grânulos.

### **1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

O presente documento encontra-se estruturado em seis capítulos, estando estruturado da seguinte forma:

Capítulo 1, introdução sobre algumas considerações gerais sobre a biomassa (propriedades e composição), as tecnologias de conversão energética e a combustão de biomassa, bem como os objetivos e a respectiva organização do trabalho.

Capítulo 2, constitui uma revisão da literatura sobre as características, a composição e as quantidades de cinzas produzidas durante a conversão energética industrial de biomassa

residual. Bem como, as aplicações das cinzas de biomassa e a respetiva regulamentação quer a nível internacional, quer a nível nacional.

Capítulo 3, consiste na análise de estudos sobre as várias práticas de valorização material de cinzas de biomassa, reciclagem de nutrientes no solo florestal e incorporação em materiais de construção.

Capítulo 4, inclui o caso de estudo analisado, o processo de granulação e endurecimento de cinzas, com o objetivo de valorização material através da aplicação das cinzas no solo florestal. E apresenta os resultados da caracterização físico-química de amostras de cinzas e dos grânulos ao longo do tempo de exposição às condições atmosféricas.

Capítulo 5, são apresentadas as conclusões relativas deste trabalho.



## 2 CINZAS DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA

Nos últimos anos a utilização de biomassa para produção de calor e energia aumentou substancial na UE. Deste modo, a UE estabeleceu várias metas com objetivo de apoiar o uso de energias renováveis de forma a reduzir os gases de efeito de estufa (Oberberger e Supancic, 2009).

Atualmente, a biomassa contribui entre 8% e 15% das reservas mundiais de energia, como o calor, a eletricidade e combustíveis para transporte. Até 2050, 33-50% do consumo da energia primária mundial atual pode ser produzido através da biomassa. No total, cerca de 95-97% da bioenergia mundial é produzida pela combustão direta da biomassa. Por conseguinte, podem ser geradas anualmente aproximadamente 476 milhões de toneladas de cinza de biomassa em todo o mundo, se se assumir que a biomassa queimada corresponde a 7 biliões de toneladas, com uma produção média de 6,8% de cinzas, em base seca (Vassilev *et al.*, 2012 a)).

De facto, uma questão importante durante a combustão de biomassa está relacionada com as quantidades de cinzas produzidas, os problemas operacionais e a gestão ambiental das cinzas (Tarelho *et al.*, 2012).

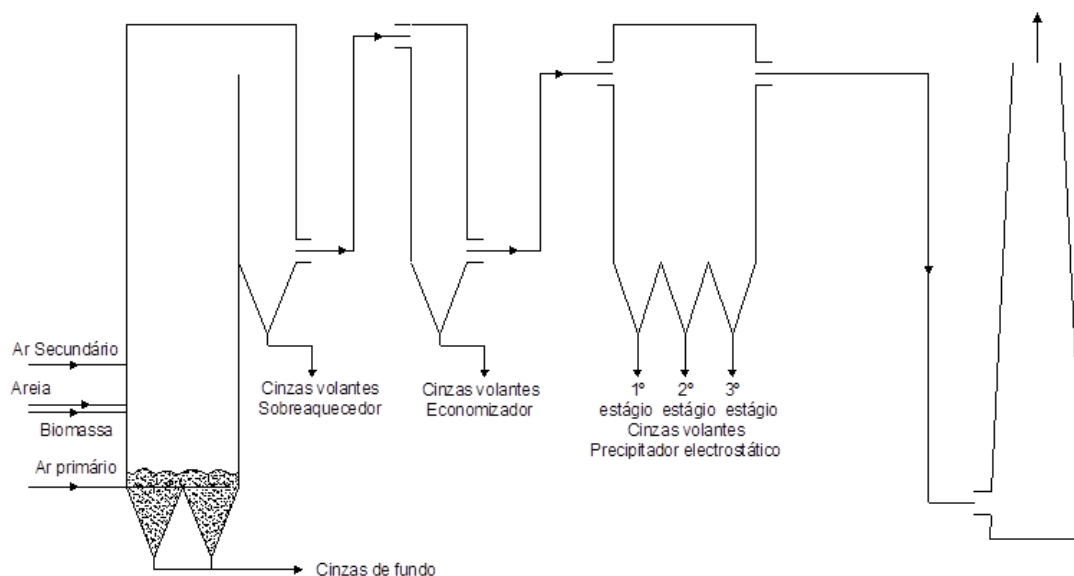
As cinzas resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado, no presente estudo serão designadas simplesmente por cinzas.

### 2.1 CARACTERÍSTICAS DAS CINZAS

A caracterização das cinzas da conversão termoquímica de biomassa é de grande importância, devido ao impacto das cinzas no desempenho da tecnologia e na sua gestão, tanto operacional como ambiental (Tarelho *et al.*, 2012). De facto, as características das cinzas produzidas nas centrais termoelétricas são influenciadas por diversos fatores incluindo, as propriedades da biomassa (por exemplo material herbáceo, madeira ou casca), a tecnologia de conversão termoquímica (por exemplo, combustão em grelha ou combustão em leito fluidizado), as condições de funcionamento, o local onde as cinzas são recolhidas (por exemplo, cinzas de fundo, cinzas volantes do ciclone) e as condições de recolha e armazenamento das cinzas (Ahmaruzzaman, 2010, Dahl *et al.*, 2009, Demeyer *et al.*, 2001, Emilson, 2006, Tarelho *et al.*, 2011, Vassilev *et al.*, 2012 a)).

Numa central termoelétrica de biomassa são produzidos fluxos distintos de cinzas, que são classificados em duas grandes categorias: as cinzas de fundo e as cinzas volantes.

Porém, as cinzas volantes podem ser divididas em fluxos distintos, consoante o sistema de despoejamento, nomeadamente em cinzas volantes do sobreaquecedor, do economizador e do precipitador eletrostático (Figura 2.1).



**Figura 2.1 - Esquema da instalação industrial de combustão em leito fluidizado borbulhante a as respectivas frações de cinzas.**

Na prática, nas centrais termoelétricas, os distintos fluxos de cinzas volantes são muitas vezes misturados e geridos em conjunto, apesar de cada fluxo de cinzas apresentar características próprias. Por este motivo, é recomendável que os fluxos de cinzas de biomassa se mantenham em fluxos separados (Tarelho *et al.*, 2012).

Os principais parâmetros físico-químicos das cinzas com interesse do ponto de vista de caracterização e valorização de cinzas incluem: a distribuição de tamanho de partícula, a morfologia da partícula e microestrutura, a densidade e porosidade, a área superficial específica das partículas, o pH, a composição química e mineralogia (Tarelho *et al.*, 2012). Uma das características das cinzas resultantes da conversão termoquímica de biomassa é apresentarem um pH alcalino, que varia numa gama de valores de 9 a 13 (Emilson, 2006, Tarelho *et al.*, 2012). De acordo com um estudo de Nurmesniemi *et al.*, (2012), as cinzas produzidas durante a combustão de resíduos florestais numa indústria equipada com tecnologia de leito fluidizado, com potência de 115 MW, possuem valores de pH que variam entre 11,9 e 12,8, para as cinzas de fundo e para as cinzas volantes, respectivamente.



### 2.1.1 CINZAS DE FUNDO

As cinzas de fundo ou cinzas de leito correspondem à fração de partículas grosseiras que são recolhidas no fundo da câmara de combustão. Estas cinzas são constituídas por material inorgânico da biomassa e pelas partículas que constituem o leito, ou seja, as partículas de areia no caso de leito fluidizado. Por este motivo, as cinzas de fundo são constituídas principalmente por compostos de sílica (Si) (90%wt) (Tarelho *et al.*, 2012). Efetivamente, a formação deste tipo de cinzas pode dar-se de acordo com dois tipos de mecanismos, (1) por deposição das partículas de cinzas sobre a superfície das partículas de areia, (2) condensação e reação química em fase gasosa (Lind *et al.*, 2000).

### 2.1.2 CINZAS VOLANTES

As cinzas volantes são as partículas mais finas, que são recolhidas em diversos equipamentos e em sistemas de despoeiramento (Figura 2.1). As partículas de cinzas volantes, durante a combustão de leito fluidizado são formadas através de três mecanismos, 1) fragmentação do material do leito, 2) a formação de partículas de cinza residual dentro dos carbonizados, ou na sua superfície e 3) a volatilização ou formação de novas partículas através do processo de nucleação (Lind *et al.*, 1999).

As condições de operação, como por exemplo, a temperatura, a estequiometria e os aditivos, influenciam as características das cinzas produzidas, uma vez que influenciam a transformação e associação dos elementos químicos presentes na biomassa durante a combustão (Tarelho *et al.*, 2012).

## 2.2 COMPOSIÇÃO DAS CINZAS

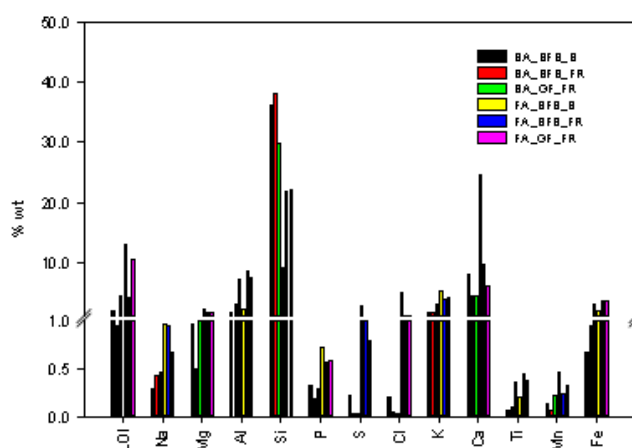
A composição das cinzas depende de vários factores; no entanto, está diretamente relacionada com a biomassa utilizada como matéria-prima, pois os constituintes originais da biomassa são os precursores dos componentes presentes nas cinzas. Deste modo, para uma utilização mais adequada, é necessário identificar, quantificar e caracterizar a composição de um determinado combustível sólido e os seus produtos de conversão química. A composição da biomassa e das cinzas define as propriedades, a qualidade e as perspectivas de aplicação, bem como problemas tecnológicos e ambientais ou vantagens relacionadas com qualquer tipo de combustível e produtos (Vassilev *et al.*, 2012 a)).

De facto, a conversão térmica da biomassa gera cinzas, sendo que estas podem conter na sua composição uma parte significativa de elementos químicos, que estavam presentes na biomassa, tais como Si, Ca, Mg, K, Na, e P (Ahmaruzzaman, 2010, Demeyer *et al.*, 2001, Eijk, 2012, Tarelho *et al.*, 2012).

Segundo Vassilev *et al.*, (2012 b) as cinzas são geralmente enriquecidas em Si, Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na, O, P, e em elementos minoritários (Ag, Au, B, Be, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Rb, Se, Zn, e outros. Os minerais predominantes nas cinzas de fundo são os silicatos, enquanto, nas cinzas volantes são os minerais de cálcio (Ahmaruzzaman, 2010).

Na Figura 2.2 encontra-se a composição de algumas cinzas de fundo e cinzas volantes obtidas em duas tecnologias diferentes, a combustão em grelha (CG) e a combustão de leito fluidizado borbulhante (LFB). Observa-se que os elementos químicos que têm uma concentração mais elevada nas cinzas são os seguintes, Si, Ca, K, Al e Fe (Figura 2.2). As cinzas de fundo em comparação com as cinzas volantes apresentam valores de concentração mais elevados de Si. Os valores elevados de Si estão relacionados, com o material que constitui o leito original (areia), no caso de leito fluidizado. Contudo, existe um teor elevado de material inerte, (solo florestal) que se vai misturado com o combustível de biomassa, contribuindo deste modo para o aumento de Si (Dahl *et al.*, 2009, Tarelho *et al.*, 2012)

Nas cinzas volantes o elemento químico que apresenta maior concentração é o Ca, seguido do Al e K (Figura 2.2).



**Figura 2.2- LOI e principais elementos químicos presentes nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes em BFBC (BA\_BFB\_B, BA\_BFB\_FR-cinzas e BA\_GF\_FR - cinzas de fundo, FA\_BFB\_B, FA\_BFB\_FR e FA\_GF\_FR) (adaptado de Tarelho *et al.*, 2012).**

Em comparação com as cinzas de fundo, as cinzas volantes são enriquecidas em vários elementos químicos característicos da fracção inorgânica da biomassa, com exceção da Si (Figura 2.2). Uma possível justificação deste resultado deve-se ao facto das partículas finas transportadas pelos gases de combustão incluírem elementos químicos típicos do conteúdo inorgânico da biomassa (Teixeira *et al.*, 2013).

Dahl *et al.*, (2009) efetuou um estudo, que tinha como objetivo analisar as propriedades físicas e químicas das cinzas de fundo e das cinzas volantes derivadas da combustão de resíduos florestais numa indústria equipada com tecnologia de leito fluidizado com uma potência de 32 MW. Na Tabela 2.1, encontram-se os valores de concentração de elementos químicos solúveis encontrados nas amostras das cinzas. Através da análise dos resultados, verifica-se que as cinzas volantes apresentam uma maior concentração de elementos solúveis, em comparação com as cinzas de fundo. Nas cinzas de fundo os elementos químicos solubilizados encontram-se pela seguinte ordem decrescente de concentração, Ca, Mg, P, S, Mn, Na, K, Zn e Cu (Tabela 2.1). Enquanto, nas cinzas volantes, os elementos encontram-se pela seguinte ordem decrescente, Ca, S, Mg, K, Mn, Na, P, Zn e Cu (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1. Concentração de elementos solúveis determinados nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes, adaptado de Dahl *et al.*, (2009).**

<b>Elementos Químicos</b>	<b>Cinzas de fundo</b>	<b>Cinzas volantes</b>
Ca (g/kg bs)	19,2	140
Mg (g/kg bs)	2,1	17
Na (g/kg bs)	0,1	1,4
K (g/kg bs)	0,1	9,7
P (g/kg bs)	0,4	0,6
S (g/kg bs)	0,2	17,3
Cu (g/kg bs)	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$
Zn (g/kg bs)	$4,1 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-1}$
Mn (g/kg bs)	$1,8 \times 10^{-1}$	1,5

Os valores de concentração de diferentes elementos químicos presentes nas cinzas volantes podem estar relacionados com o processo de combustão que decorre na caldeira de combustão de leito fluidizado, a uma temperatura que varia entre 850°C e 1200°C, sendo suficientemente elevada para vaporizar alguns elementos (Dahl *et al.*, 2009).

Usualmente, as cinzas volantes da conversão termoquímica de biomassa são enriquecidas em metais pesados (como por exemplo Cr, Cd, Zn, Pb), quando

comparadas com as cinzas de fundo (Tarelho *et al.*, 2012). Este resultado pode ser confirmado na Figura 2.3, onde se verifica que das amostras de cinzas analisadas, as cinzas volantes em comparação com as cinzas de fundo tem na sua composição uma maior quantidade de concentração de metais pesados. O metal pesado que apresenta maior concentração é o Cr, nas cinzas volantes da combustão em grelha, seguido do Zn, nas cinzas volantes da combustão de leito fluidizado borbulhante.

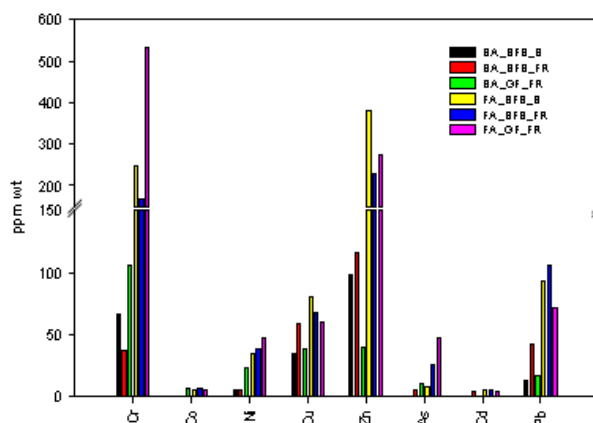


Figura 2.3 - Alguns metais pesados presentes nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes em BFBC (BA\_BFB\_B, BA\_BFB\_FR-cinzas e BA\_GF\_FR - cinzas de fundo, FA\_BFB\_B, FA\_BFB\_FR e FA\_GF\_FR) (adaptado de Tarelho *et al.*, 2012).

### 2.3 QUANTIDADES DE CINZAS PRODUZIDAS NA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA

Na Finlândia, as centrais termoelétricas produzem mais de 600 000 toneladas de cinzas de madeira e turfa por ano. Destas, a cinza de madeira representa cerca de 150 000 toneladas por ano, ou seja 25%. Em 2003, as quantidades de cinzas de madeira produzida na indústria de pasta e papel, foi aproximadamente 110 000 toneladas, (Emilsson, 2006).

Na Suécia, são produzidas 800 000 toneladas de cinzas anualmente, destas 300 000 toneladas consistem em cinzas de combustão de madeira limpa e portanto, com potencial de serem recicladas. Um terço destas cinzas são produzidas em indústrias de pasta e papel, em centrais termoelétricas e em indústrias de serração (Emilsson, 2006).

Na Tabela 2.2, apresenta-se a quantidade de cinzas produzidas em diversos países (Eijk, 2012). Observa-se que o país que produz maior quantidade de cinzas de combustão de biomassa é a Suécia, com um valor de 155 kton/ano. No entanto, o país que produz menor quantidade de cinzas corresponde a Irlanda.

**Tabela 2.2 – Indicação das quantidades de cinzas produzidas por país (kton/ano), adaptado de Eijk, (2012).**

Biomassa	Áustria	Dinamarca	Finlândia	Alemanha	Irlanda	Holanda	Noruega	Suécia
Madeira	141*	>32	100	137	1,2	26	75	155

\*o valor é derivado de biomassa que inclui casca e resíduos de madeira

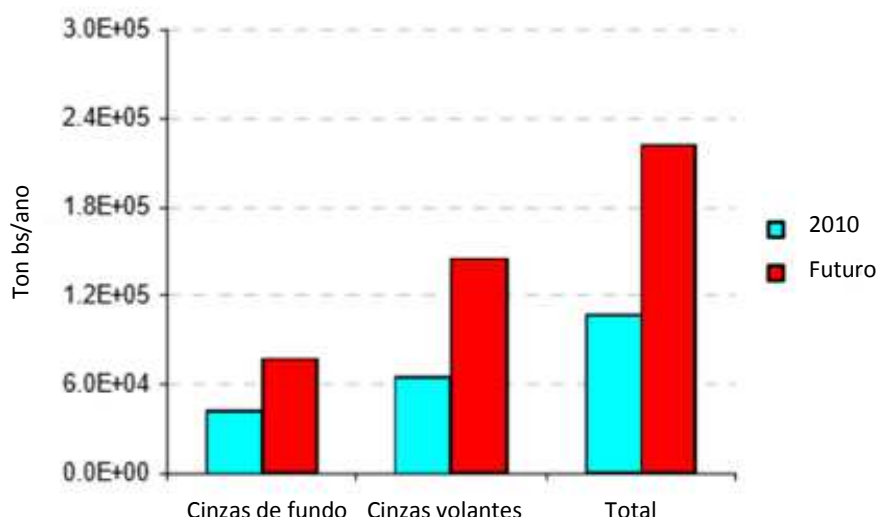
### 2.3.1 EM PORTUGAL

As informações sobre as características das cinzas e as quantidades de cinzas produzidas em Portugal nas centrais térmicas são escassas. Em Portugal, a biomassa usada nas instalações termoelétricas tem aumentado nesta última década, e por consequência, ocorreu um aumento da produção de cinzas.

Numa central termoelétrica, as quantidades de cinzas de fundo e de cinzas volantes produzidas dependem da tecnologia utilizada. Na combustão em grelha, a maior fração corresponde às cinzas de fundo, porém, na combustão de leito fluidizado a maior fração é representada pelas cinzas volantes.

Porém, a mesma tecnologia de conversão energética de biomassa operando em condições distintas, por exemplo, utilizando combustíveis com características distintas, pode originar uma quantidade relativamente distinta de cinzas de fundo e cinzas volantes (Tarelho *et al.*, 2012).

Para estimar os quantitativos das cinzas de combustão de biomassa produzidas em Portugal, foi necessário saber a quantidade de biomassa necessária para alimentar cada central térmica, tendo em conta a potência térmica, as características da biomassa e por fim a tecnologia utilizada na conversão termoquímica. Deste modo, foi possível estimar a quantidades das cinzas produzidas em 2010, sendo o valor estimado de  $1,1 \times 10^5$  ton bs/ano, enquanto, no futuro as quantidades das cinzas poderão vir a representar cerca de  $2,2 \times 10^5$  ton bs/ano (Figura 2.4). É possível verificar que em 2010, as quantidades de cinzas volantes estimadas são superiores às quantidades de cinzas de fundo. Segundo Coelho, (2010), em 2010 as cinzas de fundo representavam um valor aproximado de 36 mil ton bs/ano e por sua vez a quantidade de cinzas volantes ascende a 54 mil ton bs/ano. Futuramente as quantidades das duas frações de cinzas vão aumentar, sendo que, as cinzas de fundo terão um valor de estimado, de 70 mil ton bs/ano e as cinzas volantes de 135 mil toneladas secas/ano.



**Figura 2.4 - Estimativa da quantidade de cinzas de fundo e cinzas volantes produzidas em Portugal, em 2010 e no futuro, em centrais térmicas de biomassa. (Fonte: Coelho, 2010).**

## 2.4 APLICAÇÃO DAS CINZAS

As cinzas são classificadas como resíduos sólidos, e deste modo, são geridas em conformidade, sendo a deposição em aterros sanitários uma das opções utilizadas. Por um lado, a deposição das cinzas em aterros não é uma prática sustentável, uma vez que, apresenta desvantagens económicas devido aos custos inerentes associados à eliminação das cinzas. Por outro lado, possui desvantagens ambientais, pois as quantidades das cinzas estão a aumentar por todo o mundo. De acordo com a hierarquia de gestão de resíduos, a deposição dos resíduos em aterro constitui a última opção de gestão, e por este motivo, as políticas ambientais penalizam esta prática como operação de gestão (Tarelho *et al.*, 2012).

Segundo Vassilev *et al.*, (2012 b), atualmente, verifica-se que uma opção para a gestão das cinzas de biomassa é a sua colocação em solo agrícola ou florestal, sem qualquer forma de controlo. Contudo, existem preocupações sobre esta aplicação das cinzas, pois estas podem conter na sua composição concentrações elevadas de espécies inorgânicas facilmente mobilizáveis (incluindo metais pesados, especialmente Cd e Zn) e espécies de poluentes orgânicos (como por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

No entanto, alguns autores defendem que (Rajamma *et al.*, 2009) as cinzas volantes recolhidas em filtros, durante a combustão de biomassa, não devem ser recicladas no ambiente, devido ao seu elevado nível contaminantes. Por este motivo, estas cinzas devem ser tratadas como um resíduo industrial, de acordo com algumas orientações e práticas europeias. Para a gestão desta fração de cinzas volantes, uma possibilidade

pode ser a incorporação em materiais de construção, como componente de agregados leves e como componentes das misturas de cimento e argamassas (Rajamma *et al.*, 2009).

Além da deposição das cinzas em aterro, algumas indústrias e operadores deste resíduo têm estudado outras formas de valorização deste material, (James *et al.*, 2012, Obernberger e Supancic, 2009, Tarelho *et al.*, 2012, Vassilev *et al.*, 2012 b)) incluindo:

- (1) Aplicação em solos agrícolas e florestais;
- (2) Mistura com lamas de depuração e biomassa florestal;
- (3) Aplicação em tratamentos físico-químicos;
- (4) Produção de cimento;
- (5) Incorporação em materiais de construção;
- (6) Utilização como matéria-prima em obras de construção.

De acordo Ahmaruzzaman (2010), existem algumas razões para reutilizar as cinzas volantes. Em primeiro lugar, os custos de eliminação podem ser minimizados. Em segundo lugar, menos área será desperdiçada com eliminação, permitindo assim outros usos do solo. Em terceiro lugar, pode haver retorno financeiro da venda do subproduto. Por fim, os subprodutos podem substituir alguns recursos naturais escassos ou caros.

#### 2.4.1 APLICAÇÃO DAS CINZAS NO SOLO

A extração dos resíduos florestais tem aumentado em vários países nas últimas décadas, o que contribui para o empobrecimento dos solos, pois os nutrientes minerais que normalmente eram reciclados através da decomposição na floresta, dos resíduos florestais estão a ser removidos (Emilson, 2006, Steenari *et al.*, 1999).

A reciclagem das cinzas no solo pode ser um processo ecologicamente benéfico, pois, por um lado economiza recursos primários, e por outro lado, é exemplo de valorização de resíduos industriais. No entanto, é necessário ter em atenção as características químicas e físicas das cinzas, pois estas dependem de vários factores, tais como, a composição dos combustíveis queimados, a espécie florestal, o local de crescimento, o clima e o componente da planta utilizado (por exemplo, casca, madeira, folhas das árvores). Contudo, existem outros factores que tem influência nas características das cinzas como, o tamanho e a idade da planta, recolha e armazenamento, bem como, a tecnologia de combustão e as condições operatórias, tais como a temperatura de combustão e o tipo de fornalha (Dahl *et al.*, 2009).

A reciclagem das cinzas no solo detém algumas vantagens, por um lado a correção de acidez dos solos agrícolas e florestais, e por outro lado, a reintrodução de nutrientes extraídos pela remoção da biomassa (Tarelho *et al.*, 2012, Vance, 1996).

De acordo com Jordan *et al.*, (2002), a cinza gerada durante o processo de combustão de biomassa, detém na sua composição compostos orgânicos e inorgânicos que podem ter efeitos favoráveis nas plantas particularmente nos solos com maior carência nutricional.

Um pré-requisito importante para o uso sustentável da aplicação das cinzas nos solos agrícolas ou florestais é a sua qualidade em relação ao conteúdo de metais pesados e poluentes orgânicos presentes nas cinzas. Deste modo, são necessárias técnicas adequadas de combustão e separação das diferentes frações de cinzas. Somente as cinzas de boa qualidade podem ser espalhadas nos solos (Kanpp e Insam, 2011).

É sabido que muitos dos nutrientes que são absorvidos pelas plantas durante o seu desenvolvimento, ficam retidos nas cinzas, após a combustão da biomassa (Kanpp e Insam, 2011, Tarelho *et al.*, 2012). Desta forma, na composição das cinzas existe uma variedade de macronutrientes e micronutrientes que podem ser aproveitados, e portanto as estratégias de gestão consideram as cinzas como uma possível fonte de nutrientes, sendo deste modo, um tema importante para a sustentabilidade da floresta.

A aplicação das cinzas no solo vai permitir reciclar alguns nutrientes como Ca, P, Mg e K. Assim, esta aplicação vai permitir manter, e provavelmente melhorar o balanço de nutrientes nos solos das florestas (Rajamma *et al.*, 2009, Reijnders, 2005).

Segundo Dahl *et al.*, (2009), as cinzas têm sido usadas para melhorar a fertilidade do solo. Os nutrientes, como o Ca, Mg, Na, K, P, N, S, Cu e o Zn são elementos essenciais para o crescimento das plantas e desempenhando um papel importante em muitos processos fisiológicos das plantas.

De uma forma geral, as cinzas provocam várias melhorias nas propriedades físicas e químicas do solo, como por exemplo, o aumento dos níveis de pH e de elementos químicos (Ca, K, Mg, entre outros). Por estes motivos, é necessário estabelecer uma estratégia de gestão sustentável das cinzas, de forma a fechar os fluxos de materiais e de incorporar as cinzas nos ciclos naturais (Tarelho *et al.*, 2012, Rajamma *et al.*, 2009).

A reciclagem das cinzas está a ocorrer em vários países, mas comparando a produção total de cinzas produzidas, com as quantidades totais de cinzas recicladas ainda não se pode considerar um aproveitamento significativo (Pels *et al.*, 2005).

Em suma, devido às quantidades de cinzas produzidas, houve a necessidade de encontrar opções de gestão das cinzas biomassa, como por exemplo, a aplicação das cinzas no solo florestal ou agrícola. Por um lado, ao aplicar as cinzas como fertilizantes,



permite-se a valorização deste resíduo, reduzindo a necessidade de outros fertilizantes, e por outro lado, são restituídos os nutrientes do solo.

#### 2.4.1.1 PRÁTICAS DE PRÉ- TRATAMENTO E APLICAÇÃO DE CINZA NO SOLO

As cinzas contêm óxidos reativos, possuem um pH elevado, elevada área superficial específica, e deste modo, podem experimentar reações rápidas e solubilização após aplicação sobre o solo, podendo ter efeitos negativos se aplicadas diretamente sobre o meio ambiente (Emilsson, 2006, Tarelho *et al.*, 2012). Por outro lado, ao manipular as cinzas, ocorre a dispersão de partículas de cinzas, que podem estar associadas a problemas de poeiras e poluição do ar. Por este motivo, a forma de aplicação de cinzas é um factor de grande preocupação, pois por um lado é difícil aplicar uniformemente sobre o solo, e por outro lado podem afectar as superfícies expostas das plantas (Emilsson, 2006, Tarelho *et al.*, 2012).

Antes de aplicar as cinzas no solo é necessário um pré-tratamento, sendo que o procedimento mais comum inclui a estabilização físico-química (Tarelho *et al.*, 2012), que para além de estabilizar as cinzas, as torna mais homogéneas e minimiza a dispersão de fracções finas.

A estabilização das cinzas é usada para reduzir a taxa de lixiviação imediata pela água de alguns elementos químicos e a capacidade de neutralização dos ácidos, após a aplicação das cinzas no solo. Assim, durante a aplicação das cinzas no solo favorece uma dispersão mais adequada e com menor formação de poeiras, e prolongam-se os efeitos dos corretivos do solo devido às taxas mais lentas de solubilização (Emilsson, 2006, Sarenbo, 2009, Tarelho *et al.*, 2012)

Para a estabilização das cinzas existem três processos: o auto - endurecimento e a trituração, a compactação (peletização) e a granulação. Nos vários processos, numa fase inicial é necessário a adição de água, de forma a permitir o endurecimento químico. O endurecimento químico é baseado na reação entre a água e os óxidos presentes nas cinzas, produzindo hidróxidos (equação 1), seguido pela subsequente carbonatação com o CO<sub>2</sub> atmosférico (equação 2). Dependendo do pH e da composição química das cinzas, podem ser formados compostos químicos distintos na fase sólida (Steenari *et al.*, 1999, Tarelho *et al.*, 2012). A quantidade de água necessária, bem como a utilização de ligantes, varia entre os diferentes métodos e depende das características das cinzas (Emilsson, 2006, Tarelho *et al.*, 2012).



Equação nº1



Equação nº2

O auto-endurecimento seguido de trituração é o procedimento mais simples, e é realizado através da mistura das cinzas com a quantidade apropriada de água, posteriormente a mistura é colocada numa superfície, e é compactada deixando-se endurecer às condições atmosféricas (Tarelho *et al.*, 2012).

Na compactação são formadas partículas de grandes dimensões a partir da mistura das cinzas com água por meio de uma prensagem. A cinza húmida pode ser prensada entre cilindros. Durante o processo, podem ser adicionados agentes de ligação, como o cimento, para produzir granulados mais estáveis (Emilsson, 2006, Tarelho *et al.*, 2012).

A granulação é um processo que consiste na mistura de cinzas com água, por exemplo num equipamento rotativo, formando grânulos (Figura 2.5). Posteriormente estes grânulos são secos com ar quente, de forma a não permitir a sua aglutinação. Neste processo, também é possível adicionar agentes de ligação, para produzir um produto final mais estável. Os fertilizantes granulados de cinzas são menos solúveis do que os fertilizantes em pó e produtos estabilizados por de auto-endurecimento (Tarelho *et al.*, 2012).



Figura 2.5 - Grânulos de cinzas. (Fonte: Emilsson, 2006).

A granulação e a compactação são os processos que tem maiores custos comparando com os processos de auto-endurecimento e trituração, no entanto produzem um produto final mais uniforme (Emilsson, 2006).

Para minimizar os impactos negativos que podem decorrer com aplicação incorreta das cinzas nos solos agrícolas e florestais, a metodologia deve incluir as seguintes etapas, 1) caracterização físico-química das cinzas e do solo, 2) tratamento das cinzas; 3) determinação da dose ótima de cinza a aplicar no solo e 4) a seleção do procedimento de

aplicação das cinzas (Tarelho *et al.*, 2012). Os tratamentos que são aplicados nas cinzas podem minimizar os impactos negativos das cinzas espalhadas no solo, e podem ter algumas vantagens (Tarelho *et al.*, 2012):

- Permitir a introdução de novos nutrientes essenciais às plantas quando as cinzas são misturadas com outros materiais;
- Melhorar as cinzas que são espalhadas sobre o solo aumentar agressão de partículas, de forma a minimizar as perdas de cinzas por condições climáticas (ventos e precipitação);
- Reduzir alguns efeitos negativos sobre o solo, biota e saúde pública, pois a taxa de lixiviação de alguns elementos químicos pode ser reduzida, o efeito neutralizante prolonga-se ao longo do tempo, evitando o choque inicial sobre o pH do solo e da vegetação. Diminuição do pH e da taxa de lixiviação prolongando o poder neutralizante.

#### 2.4.2 INCORPORAÇÃO DAS CINZAS EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

A incorporação de cinzas em materiais de construção, como matéria-prima no fabrico de produtos, pode ser compreendida como uma forma sustentável de utilização, pois desta forma, o uso das cinzas evita o consumo de recursos não renováveis (Rajamma *et al.*, 2009). Têm sido desenvolvidos vários estudos de incorporação de cinzas volantes de biomassa em materiais de construção, como por exemplo, no cimento, no betão, nas argamassas e nas infra-estruturas rodoviárias (Tarelho *et al.*, 2012).

A indústria do cimento é responsável pelo consumo significativo de minerais naturais, mas também é responsável pela libertação de CO<sub>2</sub> para atmosfera. Sendo que, em cada tonelada de cimento produzida, produz-se cerca de uma tonelada de CO<sub>2</sub>, ou seja, a indústria de cimento contribui em cerca de 7% do total de emissões para a atmosfera de CO<sub>2</sub> (Camões, 2005). Desta forma, ao usar as cinzas volantes como substitutos dos recursos minerais naturais para a produção de cimento fornece-se uma alternativa de utilização dos recursos naturais (Tarelho *et al.*, 2012).

As cinzas de fundo produzidas pela combustão de leito fluidizado podem ser muito atrativas devido ao seu elevado teor em sílica. Alguns estudos testaram as cinzas de fundo como material substituto da areia natural na produção de betão. Os estudos desenvolvidos demonstraram que as cinzas influenciam as propriedades do betão, promovem o efeito de preenchimento e também influenciam a resistência mecânica no sentido positivo (Tarelho *et al.*, 2012).

As cinzas podem ser incorporadas nas seguintes aplicações (Eijk, 2012, Mahmoudkhani, 2004):

- Sector da construção, como matéria-prima para a produção de cimento, betão e tijolos;
- Material de enchimento de betão e asfalto;
- Material de construção em aterros sanitários;
- Revestimento em aterros sanitários;
- Cobertura de resíduos de minas;
- Produção de argamassas;
- Construção de estradas e pavimentos;
- Vitrificação.

A técnica de vitrificação é considerada uma das mais promissoras soluções para o tratamento de resíduos, porque destrói componentes orgânicos perigosos, imobiliza metais pesados e promove a diminuição do volume. Trata-se de uma tecnologia que pode ser aplicada ao tratamento das cinzas, e que envolve submeter o material a temperaturas acima de 1500°C. Este processo transforma as cinzas num “vidro”, no qual os metais fundidos estão ligados numa matriz sólida vitrificada e como tal não são solubilizados quando depositados no solo. Assim sendo, uma das possíveis aplicações do material tratado por esta técnica é sua utilização como enchimento de estradas, diminuindo dessa forma os riscos ambientais.

No entanto, esta técnica tem como limitação, ser bastante dispendiosa devido ao equipamento e ao elevado consumo de energia associado à fusão, necessário para transformar as matérias-primas em produtos de elevada qualidade (Matos, 2012, Ribeiro *et al.*, 2007).

#### 2.4.3 OUTRAS APLICAÇÕES DE CINZAS DE BIOMASSA

Existem outras aplicações alternativas para as cinzas resultantes da conversão termoquímica de biomassa, tais como (Tarelho *et al.*, 2012):

- Desenvolvimento de filtros para aplicações de altas temperaturas, como por exemplo limpezas de gases;
- Produção de catalisadores de baixo custo para melhorar as características dos gases de gasificação, nomeadamente através da destruição catalítica de alcatrão;

- Remoção de mercúrio de efluentes gasosos, e oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis;
- Tratamento de águas residuais, através da remoção de corantes ou da remoção de cobre;
- Recuperação de alguns elementos químicos com interesse industrial, como por exemplo, o fósforo para fertilizantes.

## 2.5 ENQUADRAMENTO LEGAL

Países da Europa, como a Alemanha, a Áustria, a Dinamarca, a Suécia e a Finlândia, têm linhas orientadoras específicas para a gestão das cinzas, nomeadamente através de reciclagem das cinzas no solo florestal. A legislação estabelece os fluxos de cinzas que podem ser reciclados no solo agrícola e florestal, os valores limite de alguns nutrientes e metais pesados presentes nas cinzas, o limite de aplicação de cinzas e por fim outras recomendações para uma utilização mais apropriada das cinzas, tendo como objetivos a proteção do meio ambiente (Pels *et al.*, 2005, Tarelho *et al.*, 2012). Na Tabela 2.3 encontra-se os valores limites de nutrientes (Ca, K, Mg, P,N e Zn) das cinzas para aplicação no solo agrícola e florestal na Alemanha, Suécia e Finlândia.

**Tabela 2.3 - Valores limites dos nutrientes presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais em diferentes países, adaptado de Eijk, (2012).**

Nutrientes (% mínima)	Alemanha	Suécia	Finlândia
	FOR <sup>1)</sup>		AGR/FOR <sup>2)</sup>
Cálcio	15 (CaO)	12,5	10 <sup>5</sup> /6
Potássio	3 (K <sub>2</sub> O)	3	-/2 (K+P)
Magnésio		1,5	
Fósforo	2 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,7	-/2 (K+P)
Azoto	3		
Zinco		0,05	

1) Solo florestal

2) Solo agrícola e solo florestal

As cinzas devem conter na sua composição concentrações suficiente baixas de metais pesados e de outras substâncias nocivas, para a sua valorização material, nomeadamente colocação no solo. Na Tabela 2.4. são apresentados os valores limites dos metais pesados (As, B, Cd, Cr total, Cu, Hg, Ni, Pb, Ti, V e Zn) permitidos nas cinzas

para aplicação no solo, na Alemanha, Áustria, Suécia e Finlândia. Verifica-se que o país que apresenta maior rigor em relação aos valores limites dos nutrientes e dos metais pesados permitidos nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais é a Suécia (Tabela 2.3 e Tabela 2.4).

Os valores indicados devem ser aplicados e podem servir como exemplos, mas as condições nacionais devem determinar as concentrações apropriadas.

**Tabela 2.4.-Valores limites dos metais pesados presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais em diferentes países, adaptado de Eijk, (2012).**

<b>Metais pesados (mg/kg máxima)</b>	<b>Áustria Classe A/B<sup>a)</sup></b>	<b>Dinamarca</b>	<b>Alemanha FOR<sup>b)</sup></b>	<b>Suécia</b>	<b>Finlândia AGR/FOR<sup>c)</sup></b>
Arsénio	20/20		40	30	
Boro				800	
Cadmio	5/8	5/20	1,5	30	2,5/2,5
Crómio total	150/250	100		100	300/300
Crómio (VI)			2		
Cobre	200/250			400	600/700
Mercurio		0,8	1	3	1,0/1,0
Níquel	150/200	60	80	70	
Chumbo	100/200	120/250	150	300	100/150
Titânio			1		100/150
Vanádio				70	
Zinco	1200/1500			7000	1500/4500

a) Classe A e B

b) Solo florestal

c) Solo agrícola e solo florestal

### 2.5.1 ENQUADRAMENTO LEGAL EM PORTUGAL

Na última década, em Portugal, a biomassa utilizada em centrais termoelétricas tem aumentado, e por consequência tem ocorrido uma maior produção de cinzas (Tarelho *et al.*, 2012). No entanto, Portugal não possui legislação específica para a gestão das cinzas.

A Portaria nº 209/2004 de 3 de Março apresenta a Lista Europeia de Resíduos (LER), onde as cinzas são classificadas como resíduos sólidos, estando a sua gestão abrangida pela respectiva legislação. Na LER, as cinzas têm códigos distintos, tendo em conta a sua origem nas centrais termoelétricas ou de cogeração e são classificadas como: cinzas, escórias e poeiras de caldeiras (código 10 01 01), cinzas volantes da combustão de madeira (código 10 01 03) e areias de leitos fluidizados (código 10 01 24).

O Decreto- Lei nº 178/2006 de 5 de Outubro estabelece o regime geral da gestão de resíduos, o princípio da hierarquia das operações de gestão de resíduos. As operações de gestão de resíduos incluem toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenamento, triagem, tratamento, valorização e por fim a eliminação. No entanto, a eliminação de resíduos, particularmente a sua deposição em aterro, constitui a última opção de gestão justificando-se apenas quando seja técnica ou financeiramente inviável a prevenção, a reutilização, a reciclagem ou outras formas de valorização.

Uma das opções de valorização é a utilização das cinzas com o objetivo de fertilização dos solos agrícolas e florestais, permitindo assim reduzir as necessidades de deposição em aterro. Tendo em conta que, em Portugal não existe legislação específica para a aplicação das cinzas nos solos agrícolas e florestais, a legislação relativa à utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, Decreto – Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro, é por vezes utilizada como guia. Este Decreto-lei tem como objetivo promover uma correta utilização, prevenindo efeitos nocivos para o homem, para os solos, para a água, para a vegetação e para os animais, apresentando valores limite para vários parâmetros, como por exemplo, concentração de metais pesados, compostos orgânicos, dioxinas e microrganismos.

Na Tabela 2.5 encontram-se os valores limite de concentração de metais pesados em lamas destinadas à aplicação no solo agrícola, e por sua vez, os valores limite das quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos.

**Tabela 2.5 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola e as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos (Decreto –Lei nº 276/2009.)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor limite [mg/kg de matéria seca]</b>	<b>Valor limite [kg/ha/ano]</b>
Cádmio	20	0,15
Cobre	1000	12
Níquel	300	3
Chumbo	750	15
Zinco	2500	30
Mercúrio	16	0,1
Crómio	1000	4,5

Na Tabela 2.6 são apresentados os valores limite relativos a concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH.

**Tabela 2.6 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH (Decreto –Lei nº 276/2009).**

Parâmetro	pH<5,5	5,5<pH<7	pH<7
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercúrio	1	1,5	2
Crômio	50	200	300

O Decreto–Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, estabelece os valores limite de concentração de elementos químicos e outros parâmetros físico-químicos, em soluções de lixiviação para colocação de resíduos em aterros de inertes e de resíduos não perigosos (Tabela 2.7) tendo como objetivo reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente.

**Tabela 2.7 - Valores limite de lixiviação em aterros para resíduos inertes e resíduos não perigosos (Decreto –Lei nº 183/2009).**

Componentes	Resíduos inertes	Resíduos não perigosos
	[mg/kg de matéria seca]	[mg/kg de matéria seca]
Arsénio	0,5	5
Bário	20	100
Cadmio	0,04	2
Crômio total	0,5	20
Cobre	2	50
Mercúrio	0,01	0,5
Molibdénio	0,5	10
Níquel	0,4	10
Chumbo	0,5	10
Antimónio	0,06	0,7
Selénio	0,1	0,5
Zinco	4	5 0
Cloreto	800	50000
Fluoreto	10	250
Sulfato	1000	20000
Índice de fenol	1	-
COD	500	1000
SDT	4000	60000



### **3 ESTUDOS DE GESTÃO DAS CINZAS EM PORTUGAL**

O uso de biomassa como combustível gera grandes quantidades de cinzas que podem originar problemas ambientais. Deste modo, é necessário explorar várias aplicações, de forma a poder valorizar este material e economizar recursos naturais.

Por este motivo, várias indústrias estão a tentar encontrar estratégias de gestão das cinzas de uma forma sustentável, ou seja, através da valorização material, que inclui por exemplo a reciclagem nos solos agrícolas e florestais e a incorporação em materiais de construção.

No contexto da valorização material de cinzas, a avaliação ambiental das possíveis aplicações é de grande importância, pois permite avaliar os impactos negativos e positivos de cada aplicação.

#### **3.1 APLICAÇÃO DA CINZA NO SOLO FLORESTAL E AGRÍCOLA**

As cinzas contêm elementos químicos que são importantes no crescimento das plantas. As cinzas são uma fonte de nutrientes, sendo deste modo, uma estratégia importante na sustentabilidade da floresta (Tarelho *et al.*, 2012).

A aplicação das cinzas no solo pode permitir a reciclagem de alguns nutrientes como Ca, P, Mg e K, permitindo manter, e provavelmente melhorar, o balanço de nutrientes nos solos das florestas (Rajamma *et al.*, 2009).

Seguidamente são apresentados alguns casos de estudo que têm como objetivo principal a aplicação da cinza no solo florestal e agrícola.

##### *3.1.1 VALORIZAÇÃO DE LAMAS RESULTANTES DO PROCESSO DE FABRICO DE PASTA E PAPEL NA PRODUÇÃO FLORESTAL (FABRES E FERREIRA, 2011).*

Este estudo foi realizado no Norte e Centro Litoral de Portugal e tinha como principal objetivo a valorização de lamas biológicas do tratamento de efluentes da indústria de pasta e papel na produção florestal, pois estas detêm na sua composição nutrientes essenciais para as plantas, contudo, apresentam algumas substâncias nocivas para o ambiente. Os resíduos orgânicos usados foram, os resíduos gerados numa indústria de pasta de papel (mistura de lamas com cinzas) e um composto de resíduos sólidos urbanos (RSU).

No decorrer do estudo, foram instalados oito ensaios de resposta do eucalipto à fertilização orgânica, tendo sido selecionadas quatro áreas de 1ª rotação e quatro áreas de 2ª rotação. Nas respectivas áreas foram realizados cinco tratamentos distintos: i) sem fertilização de manutenção (referência), ii) fertilização convencional (mineral) sem N, iii) fertilização convencional completa (mineral), iv) orgânico com mistura lamas:cinzas (15, 30 e 45 ton/ha) e v) orgânico com composto RSU (10, 20 e 30 ton/ha).

Os parâmetros analisados foram: o ganho da produtividade em volume (%), a taxa de decomposição (%), a monitorização da precipitação pluviométrica e a temperatura da área de estudo. Em relação à caracterização físico-química foi analisado o pH em H<sub>2</sub>O, alguns metais pesados e elementos químicos solúveis (P, K e Ca).

Durante o estudo foi realizada a caracterização genérica da área de estudo, a caracterização química e física dos solo, a amostragem foliar das plantas, a caracterização dos materiais orgânicos utilizados em cada ensaio, a avaliação dendrométrica (realizada de dois em dois anos e iniciada dois anos após a instalação) das plantas e a adubação mineral e orgânica. A amostragem e caracterização do solo e dos resíduos orgânicos em decomposição foi realizada após 6, 12 e 24 meses.

Os resultados do estudo demonstram que após um 1 ano de aplicação dos RSU no solo, ocorreu uma taxa de decomposição de 50 e 60% desses resíduos. Após dois anos da aplicação dos diversos tratamentos, a mistura de lamas com cinzas apresentou o maior valor nos ganhos de produtividade em volume, aproximadamente 25%.

Em suma, ambos os resíduos contribuíram para a elevação do pH e dos níveis de nutrientes presentes solo, principalmente P, K e Ca. Notou-se que a mistura de lamas com cinzas teve maior efeito na fertilidade do solo, pois obtiveram-se valores de pH e de nutrientes mais elevados, em comparação com o RSU.

### *3.1.2 EFEITO DA CINZA DE BIOMASSA NA FERTILIDADE DE UM SOLO FLORESTAL (FERNANDES, 2012).*

Neste estudo foi analisado o efeito da aplicação de uma cinza volante proveniente de um electrofiltro na fertilidade do solo. A cinza volante foi recolhida numa instalação de combustão em leito fluidizado de resíduos de abate florestal, nomeadamente casca, ramos e bicadas de eucalipto. A cinza utilizada apresentava um pH muito alcalino, aproximadamente 12, e era constituída essencialmente por compostos de silício (22,01 %m) e cálcio (9,29 %m).

Foi avaliado o efeito da aplicação da cinza em alguns parâmetros biológicos, químicos e bioquímicos do solo. Este estudo tinha como objetivo avaliar um novo método de fertilização, com o intuito de aumentar o crescimento de espécies florestais e em simultâneo diminuir a deposição das cinzas em aterro.

Neste trabalho foram realizados dois ensaios, intitulados: ensaio de campo e ensaio de laboratório, onde se aplicou cinza de biomassa num solo. Analisaram-se diversos parâmetros indicadores da fertilidade do solo, tais como: parâmetros inorgânicos, como a percentagem de voláteis no solo, a matéria orgânica, o pH, o fósforo; parâmetros ambientais, como a precipitação, a humidade, a temperatura ambiente na zona de estudo; parâmetros biológicos, como o número de microrganismos (bactérias e fungos) presentes no solo e parâmetros bioquímicos, como a catalase, a fosfatase ácida e alcalina, a hidrólise do diacetato de fluoresceína (HFDA).

No ensaio de campo foi selecionado um terreno florestal, situado na freguesia de Fermelã, no distrito de Aveiro. A área em estudo foi limpa superficialmente, através do corte de alguns arbustos e da retirada de alguma biomassa florestal. Após a limpeza foi selecionada uma zona, que foi dividida em duas parcelas iguais com 80 m<sup>2</sup>. Numa parcela (A) foi aplicada uma quantidade de 5 ton/ha de cinza (com tratamento) e na outra parcela (B) não foi colocado qualquer tipo de tratamento (sem aplicação de cinza). O ensaio de campo teve uma duração de 5 meses, onde foram monitorizadas as alterações dos parâmetros em estudo através de 4 amostragens realizadas com espaçamento temporal de aproximadamente 1,5 meses.

No ensaio de laboratório foi utilizado o mesmo solo que no ensaio de campo, mas a quantidade de cinza colocada foi de 10 ton/ha. Este ensaio teve uma duração de 7 dias, tendo sido monitorizados os mesmos parâmetros que no ensaio de campo.

Os resultados dos parâmetros inorgânicos analisados nas amostras de campo mostraram que a adição de cinza não teve uma influência significativa na percentagem de voláteis e matéria orgânica, assim como na quantidade de fósforo presente no solo. Observou-se uma diminuição do pH ao longo do tempo nas amostras de solo das duas parcelas (A e B), contudo as amostras de solo que continham o tratamento com cinza apresentaram um pH superior às amostras de solo não tratado.

Assim, pode-se verificar que a quantidade de cinza usada no ensaio de campo não teve uma influência significativa nos parâmetros inorgânicos em estudo.

Nos parâmetros biológicos observou-se que estes dependem em muito da pluviosidade e da temperatura. No entanto, observaram-se diferenças ao nível do número de microrganismos e fungos entre as amostras recolhidas na parcela A e B. Os resultados

obtidos para os parâmetros bioquímicos mostraram que a adição da cinza não produziu um efeito significativo na atividade da catalase e da HFDA.

No ensaio de laboratório, os resultados dos parâmetros inorgânicos, com tratamento de cinza, demonstraram algumas modificações nas amostras do solo, principalmente no pH. O pH do solo apresentou uma variação de uma unidade, ou seja, inicialmente o solo tinha um valor de pH=5, e com aplicação de cinza o solo passou a apresentar um valor de pH=6. No ensaio de laboratório, nos parâmetros biológicos, as amostras do solo com aplicação de cinza, mostraram um aumento significativo do número de bactérias, em comparação com as amostras do solo sem tratamento de cinza. O aumento do número de bactérias estava relacionado com ligeiro aumento do pH do solo. Todavia, foi verificado uma diminuição do número de fungos nas amostras no solo do laboratório que foram tratadas com cinza. A diminuição da atividade fúngica foi também devida à alteração do valor do pH no solo. Assim, em relação a estes parâmetros a aplicação da cinza revela-se benéfica, pois permite um aumento na atividade bacteriana e uma diminuição na atividade fúngica.

Os resultados obtidos nos vários parâmetros analisados, no ensaio de campo e ensaio de laboratório, demonstraram que no ensaio de laboratório o efeito da aplicação da cinza sobre as propriedades do solo, era mais visível e que resultam da maior quantidade de cinza (10 ton/ha) aplicada no solo. A aplicação da cinza teve uma influência positiva na fertilidade do solo, uma vez que, se observou um aumento do pH, da atividade bacteriana e verificou-se uma diminuição da atividade fúngica, que pode ter um efeito positivo se inibir os fungos fito patogénicos.

Em suma, este estudo revelou que aplicação da cinza volante no solo pode ter um efeito positivo na sua fertilidade, contudo, é importante realçar que a quantidade aplicada pode influenciar a extensão desse efeito. Sendo por isso, necessário realizar ensaios com outras quantidades de cinzas para se verificar qual o valor mais adequado para aplicação no solo.

### *3.1.3 ELEMENTOS MOBILIZADOS DA CINZAS DE BIOMASSA APLICADA NUM SOLO FLORESTAL (PIRES, 2012).*

Neste trabalho foi avaliado o efeito da aplicação da cinza nas propriedades químicas de um solo florestal e na água de escorrência com o intuito de estabelecer normas orientadoras dessa aplicação. Foram avaliados os efeitos da aplicação da cinza no solo, através da extração de macro elementos solúveis (Ca, Mg, K, Na, Cl e P), da

determinação do pH e condutividade. Os resultados dos processos de mobilização de elementos presentes na cinza para as massas de água permitiram avaliar o efeito da sua aplicação nas águas de percolação.

Neste trabalho foram realizados dois ensaios intitulados: ensaio de campo e ensaio de laboratório, onde se aplicou cinza de biomassa num solo florestal. Realizou-se a caracterização do solo da área de estudo (pH, condutividade, teor de humidade e matéria seca, capacidade de campo, análise granulométrica, capacidade de troca catiónica e teor de voláteis), das cinzas (pH, condutividade, elementos químicos), dos lixiviados e águas de percolação (fósforo total, cloretos, nitratos e amónia e metais) e das variáveis ambientais (precipitação e temperatura ambiente).

No ensaio de campo foi selecionado um terreno florestal localizado na zona de Roxico, distrito de Aveiro. A área em estudo foi dividida em duas parcelas iguais com 80 m<sup>2</sup>. Numa parcela (A), com tratamento, foi aplicada uma quantidade de 0,5 kg/m<sup>2</sup> de cinza e na outra parcela (B) não foi colocado qualquer tipo de tratamento (sem aplicação de cinza). O ensaio de campo teve a duração de 5 meses, onde foram realizadas três amostragens do solo após a aplicação da cinza, realizadas com espaçamento temporal de um a dois meses entre elas. Em relação às amostras de águas de percolação, estas foram recolhidas em dois locais, um na base da encosta da parcela sem aplicação de cinza e outra na base da encosta da parcela com aplicação de cinza.

Para o ensaio laboratorial foram recolhidas quatro colunas de solo que provinham da parcela sem aplicação de cinza no ensaio de campo. Em duas colunas foi aplicada cinza numa razão de 1 kg/m<sup>2</sup>; a dose de cinza aplicada neste ensaio foi 2x superior à dose aplicada no ensaio de campo. Neste ensaio existia um sistema que permitia adicionar água através de um funil, bem como a recolha de água.

As cinzas utilizadas eram cinzas volantes recolhidas nos filtros de um precipitador electrostático de uma instalação de combustão em leito fluidizado borbulhante de resíduos de abate florestal, nomeadamente rama, casca resíduos de abate. A cinza utilizada consistia numa mistura homogénea de cinzas recolhidas ao longo de 11 meses na instalação, durante o ano de 2011.

Os resultados demonstraram um efeito da aplicação da cinza nas propriedades do solo e na mobilização dos seus elementos, especialmente no ensaio de laboratório, sendo menos significativo o efeito da aplicação da cinza no ensaio de campo.

No ensaio de campo, os resultados demonstraram que a quantidade de cinza aplicada não foi significativa na neutralização da acidez do solo e também não aumentou a

concentração de elementos químicos presentes no solo, porém não se verificaram efeitos negativos.

No ensaio laboratorial, nas colunas com tratamento de cinza foi observado um aumento dos valores do pH. Nas águas de percolação da amostra de solo sem aplicação de cinza, obtiveram-se valores de pH superiores às águas de percolação das colunas com cinzas; este efeito poderá dever à deslocação do ião  $Al^+$  pelo ião  $Ca^{2+}$ , após a percolação, aumentando assim o pH do solo.

Em relação aos elementos químicos analisados, verificou-se que nas colunas com tratamento de cinza, e respectivas águas de percolação, ocorreu um aumento da concentração de Ca e Cl, o que demonstrou que estes elementos são facilmente lixiviados. O Fe foi solubilizado em maior quantidade nas colunas sem aplicação de cinza, isto ocorreu devido ao aumento do pH nas colunas com aplicação de cinza e consequente diminuição da sua solubilidade, sendo observado uma concentração de Fe mais elevada nas águas de percolação das colunas sem aplicação cinza. Porém, a concentração de Mn era mais elevada nas colunas sem aplicação de cinza, verificando-se também um aumento da solubilidade deste elemento nas colunas com tratamento de cinza, sendo por isso observado uma maior concentração nas águas de percolação dessas colunas.

Deste estudo pode-se concluir que a escolha da quantidade de cinza a aplicar no solo é um fator muito importante. Conforme foi observado neste estudo, apenas com a quantidade de  $1 \text{ kg/m}^2$  de cinza foi possível observar efeitos no solo, tais como o aumento do pH e o aumento capacidade de troca catiónica.

#### *3.1.4 ESTUDO DA APLICAÇÃO DE CINZA DE BIOMASSA SOBRE O PERFIL DE UM SOLO (OLIVEIRA, 2012).*

O estudo da aplicação de cinza de biomassa sobre o perfil de um solo tinha como principal objetivo determinar os efeitos positivos e negativos da aplicação de uma cinza num solo e avaliar a utilização da cinza como substituto de fertilizantes ou como corretivo do pH do solo. Deste modo, foram analisadas as alterações das características químicas e físicas do solo, e foi avaliado o uso da cinza de biomassa como fonte de macronutrientes disponíveis para as plantas.

Neste estudo foram realizados vários testes de aplicação de cinza no solo em laboratório. O solo foi recolhido numa zona do litoral-centro, representativo de um dos tipos de solo desta zona. Os ensaios experimentais tinham como objetivo testar o efeito da aplicação

da cinza no solo quando em situação de precipitação, principalmente no que diz respeito a mobilização de elementos químicos.

As cinzas utilizadas eram cinzas volantes provenientes de uma instalação de combustão em leito fluidizado de biomassa residual de abate de eucalipto. A cinza utilizada consistia numa mistura homogénea de cinzas recolhidas, ao longo de 11 meses, nos diversos equipamentos de despoeiramento de gases presentes na instalação industrial.

A lama utilizada consistia numa mistura de lamas primárias e lamas secundárias do tratamento de efluentes da produção de pasta e papel.

Foram constituídas quatro colunas com diferentes amostras: i) solo de referência, ii) cinzas, iii)  $\text{CaCO}_3$ , iv) cinza + lama. Após a construção das colunas foi aplicado um teste de lixiviação que consistia na aplicação da mesma quantidade de água na parte superior da coluna, recolhendo-se um lixiviado após a passagem pela coluna. Durante o estudo foi realizada a caracterização do solo, do lixiviado recolhido, da cinza e da lama usada.

Para além dos testes de lixiviação, foram ainda realizados testes de fitotoxicidade com o objetivo de determinar o efeito deste parâmetro no crescimento das plantas, resultante da aplicação da cinza, da lama e do  $\text{CaCO}_3$ .

Os resultados mostraram que a cinza de biomassa apresentou uma influência significativa no pH do lixiviado recolhido e no solo. Das várias colunas analisadas, as que apresentavam valores de pH mais elevados correspondiam as colunas onde tinha sido aplicada cinza. As colunas com cinza possuíam valores de pH finais de 6,6 na camada do topo, sendo que o solo inicial tinha valores de pH de 5,5. Em relação aos elementos químicos analisados no lixiviado recolhido nas colunas com aplicação de cinza, observou-se que apenas uma pequena fração de elementos químicos é lixiviada, em comparação com a quantidades dos mesmos com e sem aplicação de cinzas presentes no solo, com exceção dos nitratos e do zinco. A análise de elementos químicos revelou uma distribuição não uniforme da sua concentração pelas camadas do perfil do solo, principalmente para o caso dos elementos presentes em menor quantidade.

Da análise do processo de lixiviação e do balanço mássico do solo, verificou-se que nas colunas com aplicação de lama com cinza foram detetados alguns elementos químicos que não eram extraídos do solo em tão grande quantidade, quando comparadas com as outras colunas. Isto ocorreu devido à composição da lama, pois esta possuía na sua constituição cerca de 20% de matéria orgânica, que contribuiu para a retenção dos elementos, e deste modo, estes não passaram para o solo nem para o lixiviado.

Os resultados do teste de fitotoxicidade demonstravam que a dose de cinza aplicada (1 ton/ha) não afetava o crescimento das plantas. Contudo, este teste teve apenas uma

duração de 15 dias, existindo a necessidade de realização de testes com duração superior, de forma a retirar conclusões mais fundamentadas.

A partir dos quatro estudos sobre a aplicação de cinza no solo florestal é possível afirmar que a estratégia pode ser uma opção de valorização material das cinzas bastante vantajosa, pois alguns nutrientes que são extraídos do solo durante a recolha da biomassa ficam acumulados nas cinzas podendo retornar aos solos. No entanto, é ainda necessário em Portugal estudar qual a quantidade de cinza que pode ser aplicada no solo sem que se verifiquem efeitos negativos na sua qualidade e fertilidade.

### **3.2 APLICAÇÃO DAS CINZAS EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO**

A incorporação de cinzas em materiais de construção pode ser compreendida como uma forma sustentável de utilização, compensando o facto de a indústria de cimento ser responsável por uma proporção significativa de CO<sub>2</sub> libertado para atmosfera. Desta forma, a utilização de subprodutos industriais como substitutos dos recursos naturais permitir, uma poupança dos minerais naturais (Rajamma *et al.*, 2009).

Em Portugal, a produção industrial de argamassas ultrapassa um milhão de toneladas, havendo um consumo de grandes quantidades de matérias-primas naturais pré-tratadas. Deste modo, a aplicação de cinzas em materiais cimentíceos é uma possível prática para a incorporação as cinzas de fundo da combustão de biomassa, como ocorre atualmente com as cinzas volantes da combustão de carvão em argamassas (Tarelho *et al.*, 2012).

Nas secções seguintes são apresentados casos de estudo que tiveram como objetivo o estudo da aplicação de cinza em materiais de construção.

#### *3.2.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DO SECTOR DE PASTA E PAPEL EM PRODUTOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL (MODOLO, 2006).*

O estudo sobre valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil avaliou diferentes alternativas para a valorização de subprodutos introduzidos em produtos do sector da construção civil, tais como cimento, argamassas e misturas betuminosas para pavimentos rodoviários. O objetivo principal era valorizar os resíduos provenientes de uma unidade de pasta *kraft* de eucalipto, nomeadamente *dregs*, *grits* e areias de leito fluidizado. O resíduo usado proveio de duas unidades industriais, sendo as areias de leito fluidizado, também designadas como cinzas de fundo.



Os parâmetros analisados nas matérias-primas foram: a composição mineralógica, a análise térmica gravimétrica e diferencial, a distribuição granulométrica, a massa volúmica, o grau de impureza e sensibilidade à água e os sólidos totais voláteis. Na incorporação em cimento foi analisado: o estudo da máxima incorporação de grits em cimento, o processamento e formulações ensaiadas e a resistência mecânica. Por outro lado, na incorporação em argamassa foram avaliados os parâmetros da trabalhabilidade, o tempo de início de presa, a resistência mecânica, o teor de sais, os metais pesados, e foi realizado um ensaio de incorporação em argamassas industriais. Por fim, foi realizado incorporação de resíduos em misturas betuminosas, onde foram determinados vários parâmetros, tais como: ensaio Marshall, baridade máxima teórica, porosidade, volume de vazios na mistura de agregados, força de rotura e deformação.

Foram realizadas três amostras de argamassas, tais como, a amostra de referência (razão água/cimento=0,5), a amostra com 100% de incorporação de cinzas de fundo em substituição com a areia normal e a amostra com 30% de substituição de cinzas de fundo em substituição da areia normal.

Os resultados demonstraram que a distribuição granulométrica das cinzas de fundo era muito homogênea, esta característica pode permitir uma utilização flexível na produção de argamassas podendo ser combinada com outros tipos de areia.

Em relação, ao índice de espalhamento de argamassa com adição de cinzas de fundo, este valor encontrava-se dentro do limite admissível, mas com tendência para diminuir.

Os valores obtidos de resistência mecânica das argamassas encontravam-se muito próximos dos valores de referência e até superiores, como é o caso da compressão aos 7 dias, na amostra com 100% de cinza de fundo. Contudo, a amostra com 30% de cinza de fundo tinha valores inferiores.

Em comparação com a argamassa de referência, observou-se um aumento do teor de sais presentes nas argamassas com incorporação de cinzas de fundo, no entanto, os valores encontravam-se abaixo dos limites referidos na norma para argamassas.

As argamassas em questão não possuíam concentrações significativas de metais pesados, sendo o Zn o que apresentava maior valor.

Por conseguinte, os resultados obtidos para os vários parâmetros analisados foram indicativos da possibilidade da aplicação de cinzas de fundo na produção de argamassas. As cinzas de fundo foram analisadas ao nível laboratorial e a sua incorporação após lavagem parece ser relativamente inócua em relação aos requisitos fundamentais de uma argamassa.

### 3.2.2 VALORIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DA CELULOSE DO CAIMA POR TÉCNICAS DE VITRIFICAÇÃO (RIBEIRO ET AL., 2007)

Atualmente, um dos graves problemas ambientais que os países desenvolvidos estão a encarar é a dificuldade de encontrar destinos corretos para colocar os resíduos industriais. Um desses subprodutos industriais são as cinzas de fundo provenientes da descarga do leito da caldeira de biomassa. O objetivo do estudo em foco era testar uma forma de valorizar as cinzas de fundo, através da técnica de vitrificação, tendo em conta a sua composição química e mineralógica.

O procedimento experimental consistia na preparação e caracterização das cinzas de fundo para a sua utilização como matéria-prima no processo de vitrificação. Para isso, as cinzas de fundo foram secas numa estufa a 120°C e moídas num almofariz de porcelana. As cinzas foram caracterizadas em termos químicos (por espectrometria de fluorescência de raios-X), mineralógicos (difração de raios X), físicos (densidade, distribuição granulométrica e área superficial específica) e térmicos (análise térmica gravimétrica).

Os vidros obtidos, com a utilização das cinzas como matéria-prima, foram analisados quanto à composição química e mineralógica.

Após a análise das cinzas, os resultados mostravam que os componentes maioritários eram a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), perfazendo um total de 93% do peso da amostra. Outra característica foi que após a moagem das cinzas num almofariz de porcelana, as cinzas apresentaram-se na forma de um pó fino, com tamanho médio das partículas entre 0,06 e 53 $\mu\text{m}$ . Deste modo, as cinzas podiam ser misturadas de forma eficaz com as outras matérias – primas.

Para ajudar a formação de um fundido com uma viscosidade apropriada ao vazamento, foi necessária a utilização de  $\text{Na}_2\text{O}$ . A mistura foi fundida a uma temperatura de 1450°C e foi possível obter um vidro de cor verde, homogéneo e trabalhável.

Os resultados da caracterização do vidro demonstraram que o material obtido tinha propriedades térmicas idênticas à de outros materiais produzidos por vitrificação de resíduos e tinha potencialidades para ser submetido a tratamentos térmicos posteriores que conduzem à obtenção de matérias estruturais com aplicação na construção civil tais como revestimentos e pavimentos.

Os resultados mostravam que é possível obter vidros a partir das cinzas de fundo, com o devido ajuste da composição química da mistura através da adição de sódio, que permite baixar o ponto de fusão e tornar a mistura possível de trabalhar.

### 3.2.3 *GESTÃO DAS CINZAS PRODUZIDAS EM CENTRAIS DE COGERAÇÃO OPERADAS COM BIOMASSA (COELHO, 2010).*

Este trabalho consistia em avaliar diferentes opções de gestão de cinzas geradas em centrais termoelétricas, ou de cogeração, operadas com biomassa. Contudo um dos objetivos específicos estava relacionado com a possibilidade valorização das cinzas através da incorporação em materiais cimentícios.

As amostras de cinzas analisadas eram produzidas em duas tecnologias, no sistema de combustão em grelha e o sistema de combustão em leito fluidizado.

No sistema de combustão em grelha, foram recolhidas três amostras distintas, sendo estas, as cinzas volantes ( $CV_G$ ) recolhidas no precipitador electrostático, as cinzas volantes do precipitador electrostático na fase em que estava a ser utilizado gás natural como combustível adicional recolhidas e as cinzas de fundo recolhidas na caldeira de combustão ( $CF_G$ ).

No sistema de combustão em leito fluidizado, foram recolhidas duas amostras de cinzas distintas, sendo estas, as cinzas volantes ( $CV_L$ ) no electrofiltro e as cinzas de fundo recolhidas no leito ( $CF_L$ ).

No estudo, produziram-se argamassas com composições distintas, as  $CV_G$  e  $CV_L$  que foram incorporadas em substituição e em adição do cimento nas percentagens, de 10%, 20% e 30%, respectivamente. As  $CF_G$  e  $CF_L$  foram incorporadas em substituição da areia nas percentagens de 20%, 30% e 50%. No respectivo estudo, analisava-se o comportamento da argamassa fresca e após 28 dias.

Os parâmetros analisados nas cinzas durante este estudo, foram: a caracterização física (teor de humidade, granulometria, área superficial específica, densidade e microestrutura), química (teor de cinzas, composição química elementar, lixiviações e pozolanicidade), cristalográfica e térmica. Relativamente as diferentes composições cimentícias, os parâmetros analisados foram o comportamento da argamassa fresca (consistência, densidade relativa e tempo de presa) e o comportamento após 28 dias de maturação (densidade, resistências mecânicas, absorção de água por capilaridade e absorção de água por imersão).

Os resultados do trabalho mostraram que a consistência da argamassa fresca era influenciada pela incorporação das cinzas em todas as proporções. Na adição e substituição das cinzas volantes, verificava-se que o valor da consistência diminuía com o aumento da percentagem das cinzas.

Contudo, nas cinzas de fundo notava-se que as  $CF_G$  absorvem mais água que as  $CF_L$ , devido ao levado teor de matéria orgânica. Ou seja, foi necessária a adição de mais água

para manter a trabalhabilidade dos provetes realizados com substituição de cinzas de fundo.

A densidade da argamassa fresca aumentava com a percentagem de cinzas e o tempo de presa diminuía com o aumento da percentagem de incorporação. Após 28 dias, as propriedades mostravam que os valores da densidade diminuía em todas as amostras ao longo do tempo.

Em relação a substituição de cimento pelas cinzas volantes, verificou-se ser possível substituir até 20%, de forma a garantir as propriedades dos materiais cimentícios. Assim sendo, a substituição pelas cinzas volantes mostrou resistências mecânicas bastantes satisfatórias. De facto, a adição de cinzas volantes ao cimento contribuiu para o aumento significativo da resistência mecânica.

Relativamente às cinzas de fundo, a sua utilização como substituto de areias mostraram um grande potencial uma vez que as propriedades dos provetes eram melhoradas em resultado da sua incorporação.

#### *3.2.4 INCORPORAÇÃO DE CINZAS VOLANTES DE BIOMASSA EM MATERIAIS CIMENTÍCEOS (RAJAMMA, 2011).*

Neste trabalho foi realizado a incorporação de cinzas volantes de biomassa em formulações de argamassa e betão a fim de analisar o efeito nas suas propriedades. O objetivo principal foi avaliar o efeito de cinzas em argamassas e betões com base em cimento de forma a serem utilizadas como um material cimentício suplementar. As cinzas volantes de biomassa utilizadas provinham das caldeiras de leito fluidizado e das caldeiras de grelha.

Para produzir as argamassas foi realizada a substituição do cimento pelas cinzas volantes nas seguintes percentagens, 10%, 20% e 30%. Analisou-se a influência nas propriedades no estado fresco bem com nas propriedades no estado endurecido de formulações de argamassas e betões.

Os resultados obtidos demonstravam que as argamassas que incorporavam 10% e 20% de cinzas volantes de biomassa tinham cerca de 90-95% da resistência mecânica relativamente à argamassa de referência com um ano de cura. Assim, a utilização em argamassas mostrara viabilidade para o uso de cinzas de biomassa como materiais cimentícios suplementares em teores baixos (<20%).

Parâmetros como a trabalhabilidade, o conteúdo orgânico, o teor de alcalinos, cloretos e sulfatos, foram razões para impedir incorporações superiores de cinza de biomassa nas argamassas de cimento.

Por sua vez, os testes da durabilidade apresentaram uma redução na expansão para argamassas e betões contendo cinzas de biomassa, especialmente quando misturavam as cinzas (20%) com metacaulino (10%).

### 3.2.5 *ESTUDO DA VALORIZAÇÃO DE CINZAS DE BIOMASSA NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS PARA A CONSTRUÇÃO DE RECIFES ARTIFICIAIS (DIAS, 2011).*

Neste estudo ocorreu a produção de materiais cimentícios com a incorporação de cinzas em betão, para desenvolver estruturas de proteção costeira, mais especificamente recifes artificiais. O objetivo foi desenvolver formulações de betão contendo cinzas de biomassa e avaliar a emissão de um conjunto de parâmetros químicos, em dois cenários de lixiviação distintos, num ambiente marinho e num ambiente dulciaquícola.

Foram preparadas treze formulações de betão, uma de referência e as restantes com diferentes percentagens de cinzas volantes e cinzas de fundo, que substituíram o cimento e os agregados, respectivamente. Foram utilizadas cinzas de fundo e cinzas volantes, que provinham de uma central de valorização térmica de resíduos de biomassa florestal, com a tecnologia de combustão de leito fluidizado borbulhante.

Relativamente aos ligantes, definiram-se três níveis de substituição 10%, 20% e 30% (m/m) de cimento por cinzas volantes. A substituição de agregados naturais por cinzas de fundo, tinham três níveis de substituição, 20%, 40% e 80% (m/m) de areia por cinzas de fundo. As respetivas formulações eram sujeitas a ensaios de compressão mecânica, após 28, 60 e 90 dias de maturação.

Na caracterização das cinzas de fundo e volantes foram analisados vários parâmetros, tais como: a granulometria, o teor de humidade e caracterização química dos digeridos e lixiviados de um conjunto de elementos químicos (metais maioritários e minoritários). Nos diferentes betões foi efectuada a caracterização físico-química, em termos de: avaliação da massa, resistência específica, teor de humidade, e caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de parâmetros metálicos e não metálicos.

Os resultados demonstraram que ao longo do tempo de maturação se verificou uma tendência no aumento das tensões de rotura.

Em relação aos efeitos da substituição dos agregados por cinzas de fundo na tensão de rotura dos betões, os resultados mostravam que a percentagem de substituição que produzia maiores resistências era a de 40%.

Na substituição de cimento por cinzas volantes verificou-se que ao aumentar a percentagem de substituição a tensão de rotura diminuía. As maiores tensões de rotura foram observadas nas formulações que tinham uma percentagem de substituição de 10% de cimento por cinzas volantes.

Relativamente à caracterização química dos lixiviados, os resultados demonstraram que tanto os lixiviados dulciaquícolas, como nos lixiviados marinhos, se obtiveram valores muito idênticos. Verificou-se que não existia relação entre o pH dos lixiviados e as diferentes composições dos betões. O valor do pH dos lixiviados marinhos tinha o valor aproximadamente de 8, sendo que a água do mar apresentava um pH de 8,2. Deste modo, através destes valores notou-se que os betões não influenciavam os valores de pH dos lixiviados marinhos

Após a caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos betões, concluíram que os betões não promoviam uma ecotoxicidade significativa nos lixiviados, tanto no ambiente dulciaquícola, como no ambiente marinho.

Em suma, através dos resultados obtidos verificou-se que é exequível incorporar cinzas de biomassa em betões e obter um material que apresenta uma resistência mecânica indicada para a função com que foi realizada, ou seja, um recife artificial.

Após a análise das características do material notou-se que este podia ser inserido no ambiente, pois não apresentava características de perigosidade potencial.

A partir dos quatro estudos analisados sobre a aplicação das cinzas em materiais de construção é possível afirmar que esta é uma estratégia possível para a valorização material das cinzas. Ao incorporar as cinzas como matérias-primas evita-se o consumo de recursos não renováveis.

### **3.3 OUTRAS APLICAÇÕES DAS CINZAS DE BIOMASSA**

#### *3.3.1 ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE BIOMASSA (VOLANTES E DE FUNDO) NA REMOÇÃO DE FOSFATOS (MORUJO, 2011).*

Este estudo tinha como objetivo analisar o efeito da adição de diferentes teores de cinzas de biomassa na remoção de fosfatos presentes numa água residual sintética e numa

água residual proveniente de uma indústria de produção de pasta e papel. Durante o estudo foi analisada a contribuição da aplicação de cinzas no nível ecotoxicidade na água residual sintética e na água residual da indústria de pasta e papel.

Foram usadas duas fracções de cinzas, sendo estas, as cinzas volantes e as cinzas de fundo recolhidas numa instalação com tecnologia de combustão em leito fluidizado de resíduos de eucalipto e pinheiro. No decorrer do estudo, realizaram-se ensaios de coagulação-floculação com o intuito de analisar o efeito da adição de cinzas na remoção de fosfatos numa água residual sintética e numa água residual tratada. Para além disso, foi estudada a variação da ecotoxicidade dos sobrenadantes resultantes do tratamento das águas residuais com as cinzas de biomassa.

Os resultados demonstraram que os ensaios realizados com as cinzas volantes permitiam atingir remoções de fósforo superiores a 99% na água residual sintética, e superiores a 97% na água residual de pasta de papel, com razões S/L iguais a 3,35 g/L e a 34,45 g/L, respectivamente. Contudo, com cinzas de fundo, verificaram-se remoções de fósforo superiores a 97% na água residual sintética, e superiores a 90% na água residual de pasta de papel, com razões S/L iguais a 9,05 g/L e a 46,59 g/L, respectivamente. Deste modo, os resultados mostraram que a cinza que tinha melhor capacidade de remoção de fosfato presente nas águas residuais era a cinza volante.

Em relação aos níveis de ecotoxicidade, os resultados mostraram valores muito reduzidos e não se verificaram diferenças entre as amostras não sujeitas a tratamento e as amostras submetidas ao tratamento com as cinzas.

Os resultados obtidos neste trabalho, permitiram concluir que as cinzas de biomassa detêm uma elevada capacidade de remoção de fósforo da água residual sintética e da água residual de pasta e papel. Por este motivo, o uso da cinza de biomassa pode ser uma solução possível para a remoção de fosfatos no tratamento de águas residuais.





## 4 CASO DE ESTUDO – PRÉ-TRATAMENTO DE CINZAS POR GRANULAÇÃO

É importante conhecer as características das cinzas produzidas durante a conversão termoquímica de biomassa, pois os diversos fluxos de cinzas detêm características físico-químicas próprias, que têm de ser consideradas quando se definem as estratégias de gestão. Deste modo, uma gestão adequada das cinzas é de grande importância não só devido ao seu impacto ambiental, mas também às questões relacionadas com a sustentabilidade da biomassa para fins energéticos.

### 4.1 CINZAS UTILIZADAS

As amostras de cinzas usadas neste estudo provêm de uma central termoelétrica a biomassa florestal. A tecnologia de combustão utilizada é o de leito fluidizado borbulhante. Foram recolhidas amostras de cinzas de fundo e volantes em diferentes locais da instalação, conforme apresentado na Tabela 4.1, sendo a nomenclatura utilizada para identificar cada uma das amostras de cinzas apresentada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 - Nomenclatura utilizada para as amostras de cinzas de biomassa do presente estudo.**

Local de recolha	Tipo de cinzas	Nomenclatura
Descarga do leito	Cinzas de Fundo	CF
Sobreaquecedor	Cinzas Volantes	CV <sub>SOB</sub>
Economizador	Cinzas Volantes	CV <sub>ECO</sub>
Precipitador Electrostático - Fase 1	Cinzas Volantes	CV <sub>PE_1</sub>
Precipitador Electrostático - Fase 2	Cinzas Volantes	CV <sub>PE_2</sub>
Precipitador Electrostático (Fase 1 +Fase 2)	Cinzas Volantes	CV <sub>PE</sub>
Sobreaquecedor+ Economizador + Precipitador Eletrostático	Cinzas Volantes	CV <sub>COM_1</sub>
Sobreaquecedor+ Economizador + Precipitador Eletrostático (Amostra 2)	Cinzas Volantes	CV <sub>COM_2</sub>

As amostras CF, CV<sub>SOB</sub>, CV<sub>ECO</sub>, CV<sub>PE\_1</sub>, CV<sub>PE\_2</sub>, CV<sub>COM\_1</sub>, foram recolhidas no mesmo dia, e a amostra CV<sub>COM\_2</sub> foi recolhida numa data distinta das restantes. As cinzas de fundo (CF), também designadas de areias de leito fluidizado, provêm da descarga do leito, e as cinzas volantes foram recolhidas no sobreaquecedor (CV<sub>SOB</sub>), no economizador (CV<sub>ECO</sub>), no precipitador electrostático na fase 1 (CV<sub>PE\_1</sub>) e na fase 2 (CV<sub>PE\_2</sub>), e as amostras designadas de compostas CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub>, são misturas de cinzas do sobreaquecedor, economizador e precipitador electrostático. Foi ainda realizada uma

mistura de cinzas da 1ª e 2ª fase do precipitador electrostático, que se designou por CV<sub>PE</sub>, para realizar a determinação de alguns parâmetros.

Após a recolha das diversas frações de cinzas na instalação industrial, estas foram colocadas em tabuleiros na estufa a 105°C durante 24h, para extrair o excesso de humidade presente nas amostras. Posteriormente transferiu-se, cada uma das amostras para sacos previamente identificados, tendo sido devidamente fechados e armazenados no laboratório.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

As amostras de cinzas foram caracterizadas tendo em consideração vários parâmetros físico-químicos: i) teor de humidade; ii) distribuição granulométrica; iii) teor de inqueimados; iv) LOI (“Loss On Ignition”- perda ao rubro), v) composição química elementar (através de análise de FRX); vi) propriedades da lixiviação (pH, condutividade e elementos químicos solúveis). Na Figura 4.1 está representado um esquema que mostra os parâmetros analisados e as respectivas técnicas usadas.

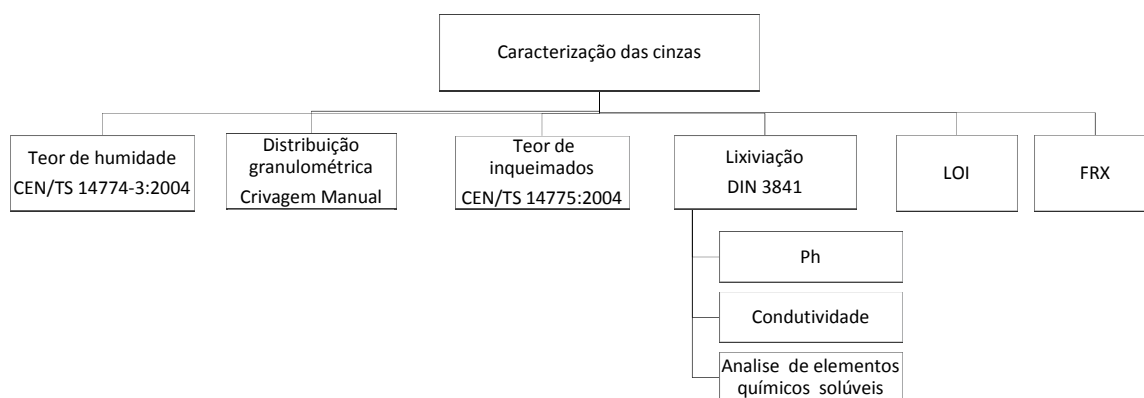


Figura 4.1 - Caracterização das cinzas, parâmetros determinados e técnicas utilizadas.

### 4.2.1 TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade foi determinado em todas as amostras de cinzas, no dia em que foram recolhidas as cinzas, tendo sido efectuado três réplicas para cada amostra. A metodologia seguida foi a da norma CEN/TS 14774-3:2004, conforme apresentado no Anexo A-A1.

#### 4.2.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica das amostras de cinzas foi realizada por crivagem manual utilizando crivos ASTM com malhas de diferentes dimensões. Para realizar esta análise, foi utilizado 1 kg de massa de cinza tal e qual para cada amostra, tendo sido executadas três réplicas.

Tendo em consideração as diferentes características das várias frações de cinzas, foram utilizadas diferentes tamanhos de malha para realizar a distribuição granulométrica. Para as amostras de CF, CV<sub>SOB</sub> e CV<sub>ECO</sub> usaram-se crivos com os seguintes diâmetros em milímetros: <0,125, 0,180, 0,250, 0,355, 0,500, 0,710, 1,00, 1,40, 2,00, 2,80, 4,00, 4,75 e >4,75. Para as amostras de CV<sub>PE\_1</sub>, CV<sub>PE\_2</sub> e CV<sub>COM\_1</sub> utilizaram-se crivos com diâmetros da malha mais pequenos, sendo os seguintes (em milímetros): <0,063, 0,090, 0,125, 0,180, 0,250, 0,355, 0,500, 0,710, 1,00, 1,40, 2,00 e > 2,00 mm.

A análise do tamanho das partículas de cinzas é importante e útil, pois desta forma, é possível avaliar o potencial de utilização, mas também para avaliar os seus potenciais perigos ambientais.

#### 4.2.3 TEOR DE INQUEIMADOS

Foi determinada a quantidade de material inqueimado nas amostras de cinza. Este parâmetro está relacionado com a quantidade de matéria orgânica nas cinzas que não sofreu combustão completa. O procedimento consiste numa adaptação da norma CEN/TS 14775:2004, determinação de cinzas em biocombustíveis sólidos, de acordo com o protocolo descrito no Anexo A-A2.

#### 4.2.4 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR

A composição química elementar das cinzas foi determinada através de espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX). Foi ainda determinado o valor corresponde à perda ao rubro (*Loss on Ignition* - LOI) a 1100°C.

#### 4.2.5 LIXIVIAÇÃO

A lixiviação das cinzas foi realizada com base na norma EN 12457-2:2002 (Realização de lixiviação com água para lamas e sedimentos), com o objetivo de avaliar a solubilidade de

alguns elementos químicos solúveis presentes na cinza. O procedimento utilizado para o processo de lixiviação é apresentado no Anexo A-A3.

Na Tabela 4.2 estão indicadas as várias classes granulométricas para cada amostra de cinza, para as quais foi estudado o processo de lixiviação com água destilada, tendo sido realizadas três réplicas para cada amostra.

As amostras usadas na lixiviação foram inicialmente secas na estufa a uma temperatura de 105°C. O processo de lixiviação das amostras de cinzas foi realizado com uma relação líquido sólido igual a 10 (L/S=10).

Nas soluções de lixiviação das cinzas foram monitorizados o pH, a condutividade após 24h, e posteriormente a concentração de elementos químicos solúveis.

**Tabela 4.2 - Amostras de cinzas e as respectivas classes granulométrica que foram sujeitas ao processo de lixiviação com água destilada.**

Classes Granulométricas [mm]	Amostras de Cinzas					
	CF	CV <sub>SOB</sub>	CV <sub>ECO</sub>	CV <sub>PE_1</sub>	CV <sub>PE_2</sub>	CV <sub>COM_1</sub>
<0,125				√	√	√
0,125-0,250				√	√	√
<0,250	√	√	√	√	√	
0,250-0,500	√	√	√	√	√	√
0,500-1,00	√	√	√	√	√	√
1,00-2,00	√					

#### 4.2.5.1 ELEMENTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS PRESENTES NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

Foi quantificada a quantidade de elementos químicos solúveis presentes nas soluções de lixiviação, relativas às várias classes granulométricas. Os elementos químicos analisados foram, o cloro expresso sobre a forma de cloretos (Cl), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg), o potássio (K), o sódio (Na), o ferro (Fe), o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o alumínio (Al), o cobre (Cu), o manganês (Mn), o zinco (Zn) e o níquel (Ni).

Para determinar a concentração dos cloretos (determinados como Cl<sup>-</sup>) recorreu-se ao método do eléctrodo seletivo, sendo o procedimento descrito no Anexo A-A4. Para os restantes elementos químicos foi efetuada a análise através do método de espectrofotometria de absorção e emissão atômica por chama (FAAS e FAES), cujo procedimento se apresenta no Anexo A-A5, para aplicação deste método foram preparadas curvas calibração, de acordo com o apresentado no Anexo B.

### 4.3 PRÉ-TRATAMENTO DAS CINZAS

#### 4.3.1 GRANULAÇÃO E ENDURECIMENTO

Neste trabalho foi estudado o pré-tratamento de granulação e endurecimento das cinzas. Para a realização do seguinte processo foram utilizadas duas amostras de cinzas volantes que resultam da mistura dos fluxos de cinzas descarregadas no sobreaquecedor, economizador e precipitador electrostático, sendo designadas por:  $CV_{COM\_1}$  e a  $CV_{COM\_2}$ , que se encontram mencionadas na Tabela 4.1.

A primeira etapa do processo consistiu em pesar 3 kg de cinza de biomassa e passar pelo crivo com a malha com as dimensões de 2 mm, com o objetivo de retirar algum material que tivesse tamanhos superiores. Seguidamente determinou-se a proporção de água a utilizar, de acordo com a massa de cinza utilizada. Após pesar a água destilada correspondente, juntou-se à cinza e misturou-se muito bem, provocando a hidratação. Após esta etapa, colocou-se a mistura de cinza com água no equipamento de granulação desenvolvido para o efeito (Figura 4.2).



Figura 4.2 - Equipamento de granulação.

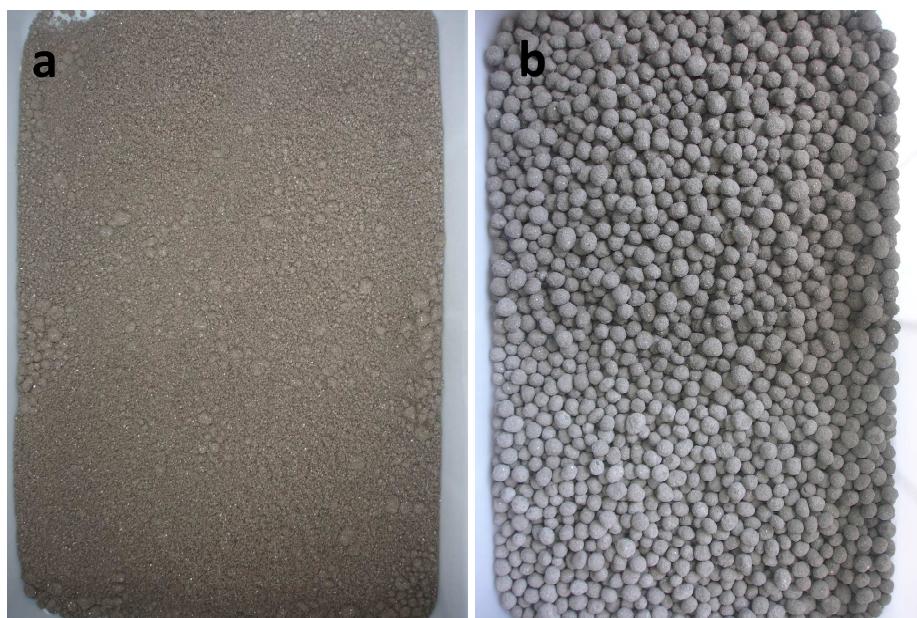
Para determinar a percentagem de água mais apropriada para a formação de grânulos, iniciou-se com a amostra de  $CV_{COM\_1}$ . Observou-se que com as percentagens de água de 15%, 25% e 30%, houve dificuldade na formação de grânulos. Deste modo, testou-se com uma percentagem de água 20% ( $CV_{COM\_20\%\_G}$ ), e verificou-se a formação de grânulos com dimensões aproximadamente de 0,5 a 1 cm, como se pode visualizar na Figura 4.3.



**Figura 4.3 - Grânulos de cinza volante, com percentagem de 20% de água.**

Com a amostra  $CV_{COM\_2}$ , inicialmente utilizou-se a percentagem de água de 20%, como tinha sido usada anteriormente na  $CV_{COM\_1}$ . Todavia, quando se colocou a mistura no equipamento de granulação desenvolvido para o efeito notou-se que não se verificou a formação de grânulos. Assim sendo, experimentou-se uma amostra com uma percentagem de água de 22% ( $CV_{COM\_22\%\_G}$ ), que originou grânulos mas com dimensões inferiores a 0,5 cm (Figura 4.4 a).

Seguidamente realizou-se com uma percentagem de água de 25% ( $CV_{COM\_25\%\_G}$ ), observando-se a formação de grânulos que apresentavam dimensões superiores, entre 0,5 a 1cm (Figura 4.4 b).



**Figura 4.4 - Grânulos de cinza volante, com percentagem de 22% de água (a) e grânulos de cinza volante, com percentagem de 25% de água (b).**

Por fim, os grânulos formados foram colocados nos respectivos tabuleiros tendo sido seguidamente dispostos sobre a bancada do laboratório onde estiveram sujeitos às condições ambientais ao longo do tempo (fase de endurecimento).

Ao fim da primeira semana de formação dos grânulos efetuou-se testes manuais à resistência. Por um lado, verificou-se que ao exercer pressão sobre os grânulos estes não se desfaziam e por outro lado, ao colocar um grânulo num copo com água e ao agitar este não se desfazia. Por último, ao colocar gotas de água sobre os grânulos notou-se que estas eram absorvidas; deste modo, concluiu-se que os grânulos estavam com carência de água.

Através das observações verificadas tentou-se perceber se a adição de água sobre os grânulos teriam alguma modificação em comparação com os grânulos que simplesmente se encontravam expostos às condições atmosféricas. Assim, formou-se uma maior quantidade de grânulos de cinza volante (3 kg de cada) com a percentagem de água 20% ( $CV_{COM\_p\_20\%\_G}$ ) e de 25% ( $CV_{COM\_p\_25\%\_G}$ ), tendo sido pulverizados com água destilada após um mês da sua formação.

Inicialmente pulverizaram-se os grânulos com uma percentagem de água de 5%, contudo, aquando a realização deste processo, constatou-se que ao pulverizar os grânulos com água, esta foi toda absorvida. Por este motivo, adicionou-se mais 5% de água, ou seja, no total colocou-se nos dois tabuleiros uma percentagem de 10% de água destilada.

Na Tabela 4.3 encontra-se mencionada a nomenclatura usada para as várias amostras do estudo.

**Tabela 4.3 - Nomenclatura usada para as amostras de cinzas do presente estudo.**

<b>Amostras de cinzas</b>	<b>Nomenclatura</b>
Grânulos de cinza volante, com 20% de água	$CV_{COM\_20\%\_G}$
Grânulos de cinza volante com 20% de água, pulverizados com 10% de água	$CV_{COM\_p\_20\%\_G}$
Grânulos de cinza volante com 22% de água	$CV_{COM\_22\%\_G}$
Grânulos de cinza volante com 25% de água	$CV_{COM\_25\%\_G}$
Grânulos de cinza volante com 25% de água, pulverizados com 10% de água	$CV_{COM\_p\_25\%\_G}$

Com o objetivo de se perceber o efeito do tratamento da granulação e do endurecimento das cinzas nas suas propriedades, foram colocadas duas amostras de cinzas tal e qual como foram recolhidas, em tabuleiros, com a massa correspondente de 3 kg de cinzas,

tendo sido expostas às condições atmosféricas (Figura 4.5), estas amostras são consideradas amostras de referência.

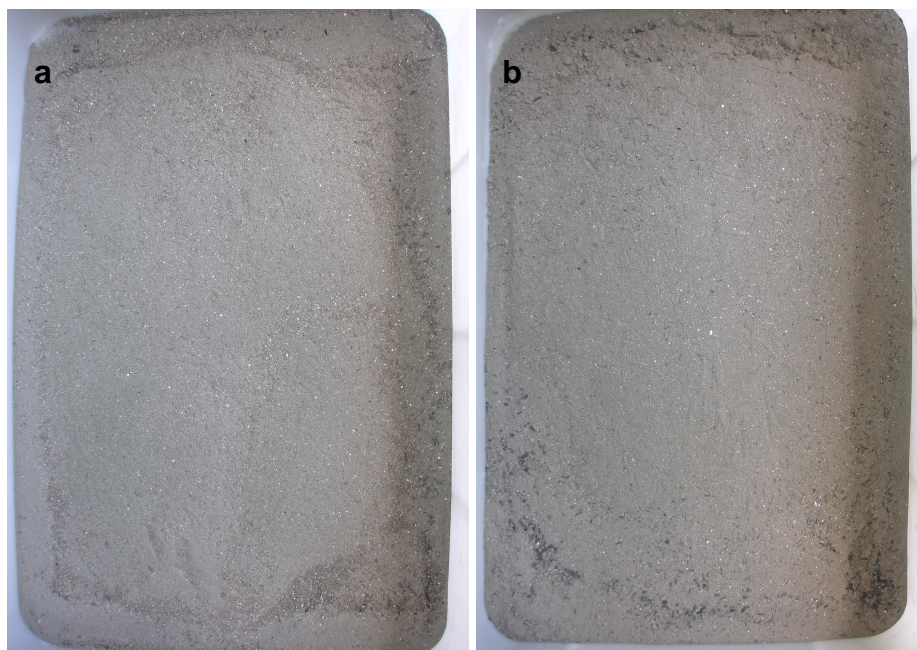


Figura 4.5- Amostra de cinza volante  $CV_{COM\_1}$  (a) e amostra de cinza volante  $CV_{COM\_2}$  (b).

#### 4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GRÂNULOS

As amostras dos grânulos foram caracterizados tendo em conta diversos parâmetros físico-químicos. Na Figura 4.6 está representado um esquema que mostra os parâmetros determinados e as respectivas técnicas usadas para a caracterização dos grânulos. Os procedimentos usados para cada um dos parâmetros são os mesmos que se encontram mencionados no ponto 4.2 Caracterização das Cinzas.

A lixiviação foi realizada ao fim do primeiro e do terceiro mês de exposição às condições atmosféricas, com o objetivo de perceber a evolução dos grânulos e das amostras de referência ao longo de tempo. As curvas de calibração obtidas através da regressão linear dos padrões encontram-se citadas no Anexo C e Anexo D.

As amostras analisadas foram:  $CV_{COM\_1}$ ,  $CV_{COM\_2}$ ,  $CV_{COM\_20\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_22\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_25\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_p\_20\%\_G}$  e  $CV_{COM\_p\_25\%\_G}$ , nomenclatura conforme a Tabela 4.3.



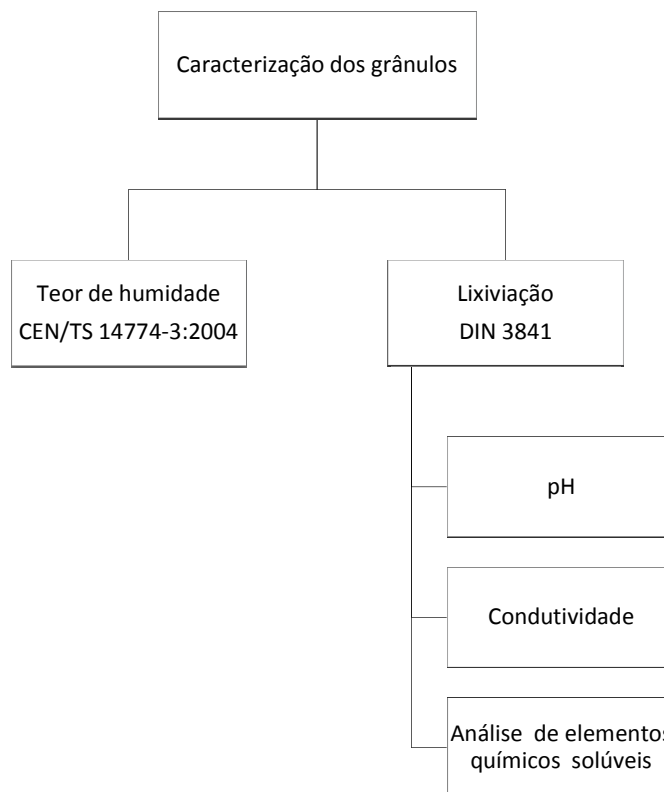


Figura 4.6 - Parâmetros analisados e técnicas utilizadas para a caracterização dos grânulos.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CINZA

Neste subcapítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos relativos à caracterização das amostras de cinzas e dos grânulos de cinzas produzidos.

##### 4.4.1 TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade nas cinzas foi determinado no dia em que as amostras de cinzas foram recolhidas, nomeadamente para CF, CV<sub>SOB</sub>, CV<sub>ECO</sub>, CV<sub>PE\_1</sub>, CV<sub>PE\_2</sub>, CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub>.

Na Figura 4.7 são apresentados os resultados obtidos para o teor de humidade, e verifica-se que as amostras de cinzas apresentam valores de humidade inferiores a 1%; a amostra que tem maior teor de humidade é CV<sub>PE\_1</sub>, enquanto, a CF detém o menor valor. As amostras de CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub> apresentam valores teor de humidade distintos (Figura 4.7), o que pode estar relacionado com o facto de estas cinzas terem sido recolhidas em datas distintas.

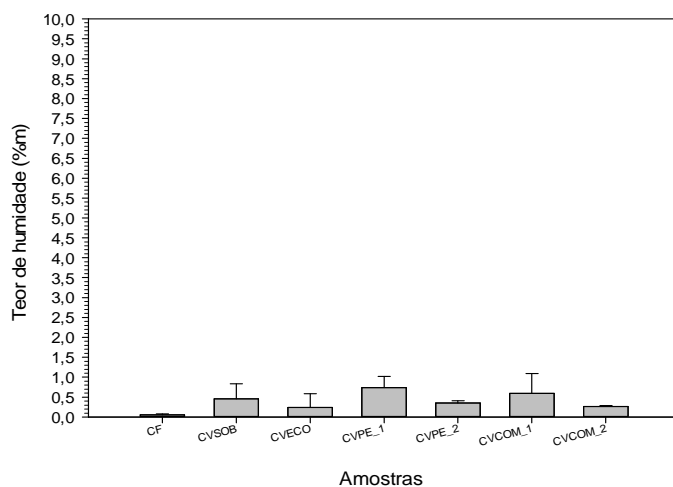


Figura 4.7 - Teor de humidade inicial das amostras de cinzas.

#### 4.4.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica (distribuição de frequências de ocorrência e a respectiva acumulada) das cinzas (CF, CV<sub>SOB</sub>, CV<sub>ECO</sub>, CV<sub>PE\_1</sub>, CV<sub>PE\_2</sub>, e CV<sub>COM\_1</sub>.) encontram-se apresentadas na Figura 4.8. Verifica-se que a CF apresenta uma distribuição de tamanhos de partículas distinta da observada para as várias fracções de cinzas volantes; a CF é constituída por partículas mais grosseiras, sendo que a maior quantidade de partículas encontra-se na classe granulométrica de 0,710-1,00 mm.

As cinzas volantes apresentam partículas com dimensões mais pequenas (Figura 4.8).

A amostra de CV<sub>SOB</sub> possui a maior quantidade de partículas na classe granulométrica de 0,355-0,500 mm e a CV<sub>ECO</sub> na classe granulométrica de 0,500-0,710 mm, sendo que, para tamanhos de partícula superiores ocorre uma diminuição na quantidade de partículas presentes nas várias classes granulométricas.

As amostras de CV<sub>PE\_1</sub> e CV<sub>PE\_2</sub> possuem uma distribuição granulométrica semelhante, sendo que a maior quantidade de partículas encontra-se na classe de granulométrica de 0,090-0,125 mm.

Nota-se que, para CV<sub>COM\_1</sub> a fração mássica de partículas é semelhante para as várias classes granulométricas de pequenas dimensões. Contudo, para tamanhos de partícula acima da classe granulométrica 0,355-0,500 mm, verifica-se uma diminuição da quantidade de partículas da respetiva amostra.

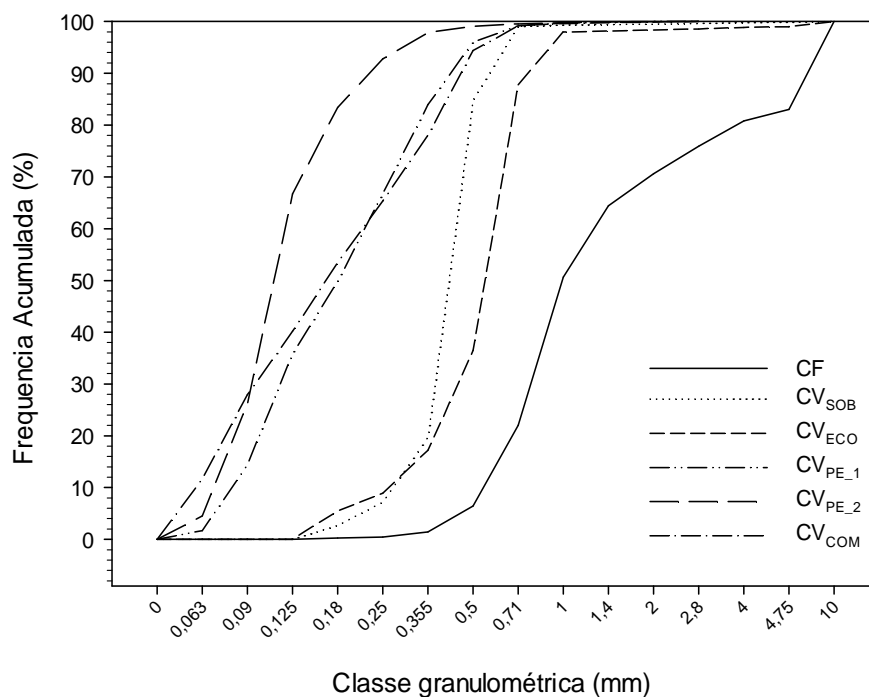
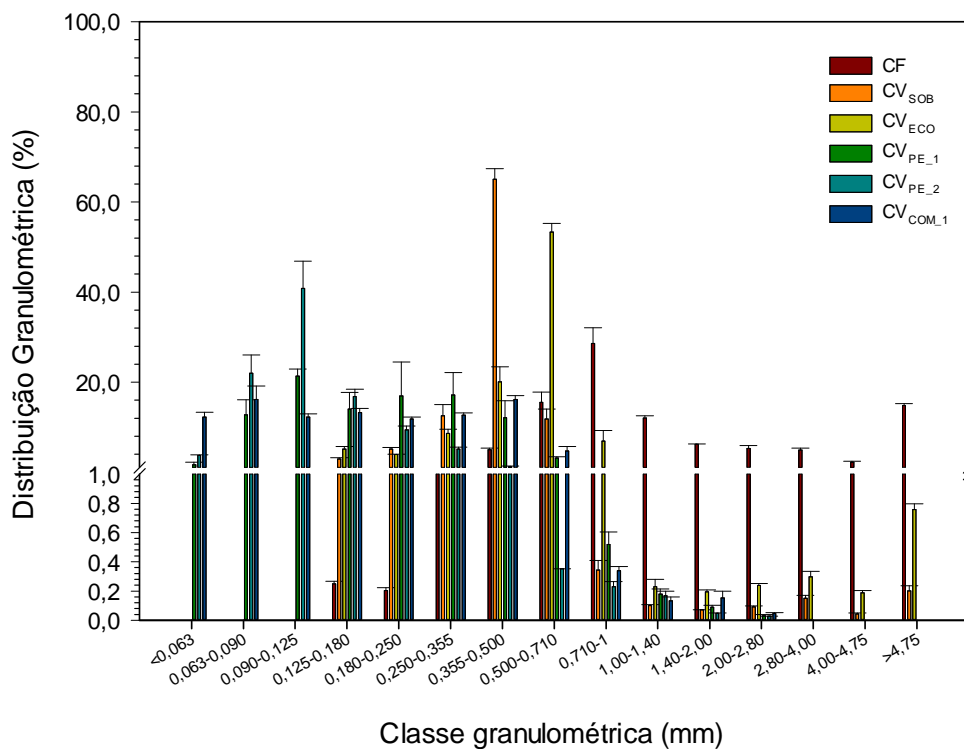


Figura 4.8 - Distribuição granulométrica (distribuição de frequências de ocorrência e a respectiva acumulada), para cada uma das amostras de cinza.

#### 4.4.3 TEOR DE INQUEIMADOS

Na Figura 4.9 é apresentado o teor de inqueimados presentes nas várias amostras de cinzas, para as diferentes classes granulométricas.

O maior teor de inqueimados foi encontrado na classe granulométrica de 0,500-1,00 mm para a CV<sub>PE</sub> (12,8%), seguido da CV<sub>COM\_1</sub> (3,7%). Porém, a amostra que detém na sua composição o menor valor de teor de inqueimados é a CV<sub>SOB</sub> (0,005 %) na classe de granulométrica de 0,250-0,500 mm.

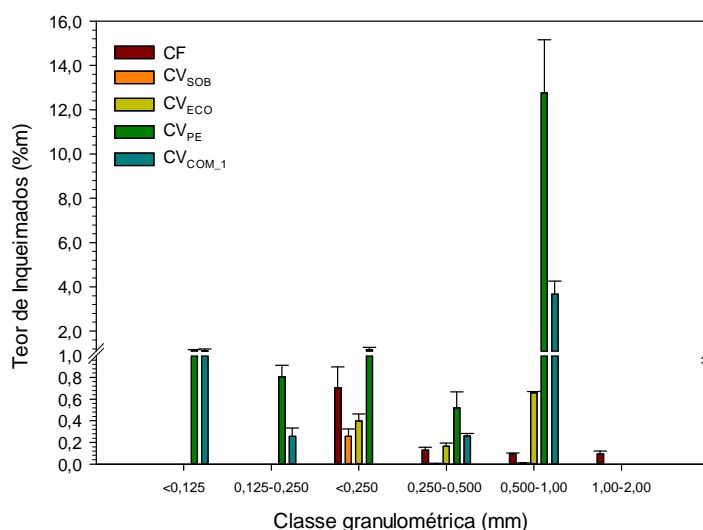


Figura 4.9 - Teor de inqueimados das cinzas, nas várias classes granulométricas (mm).

#### 4.4.4 PERDA AO RUBRO (LOI – LOSS ON IGNITION) E COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR

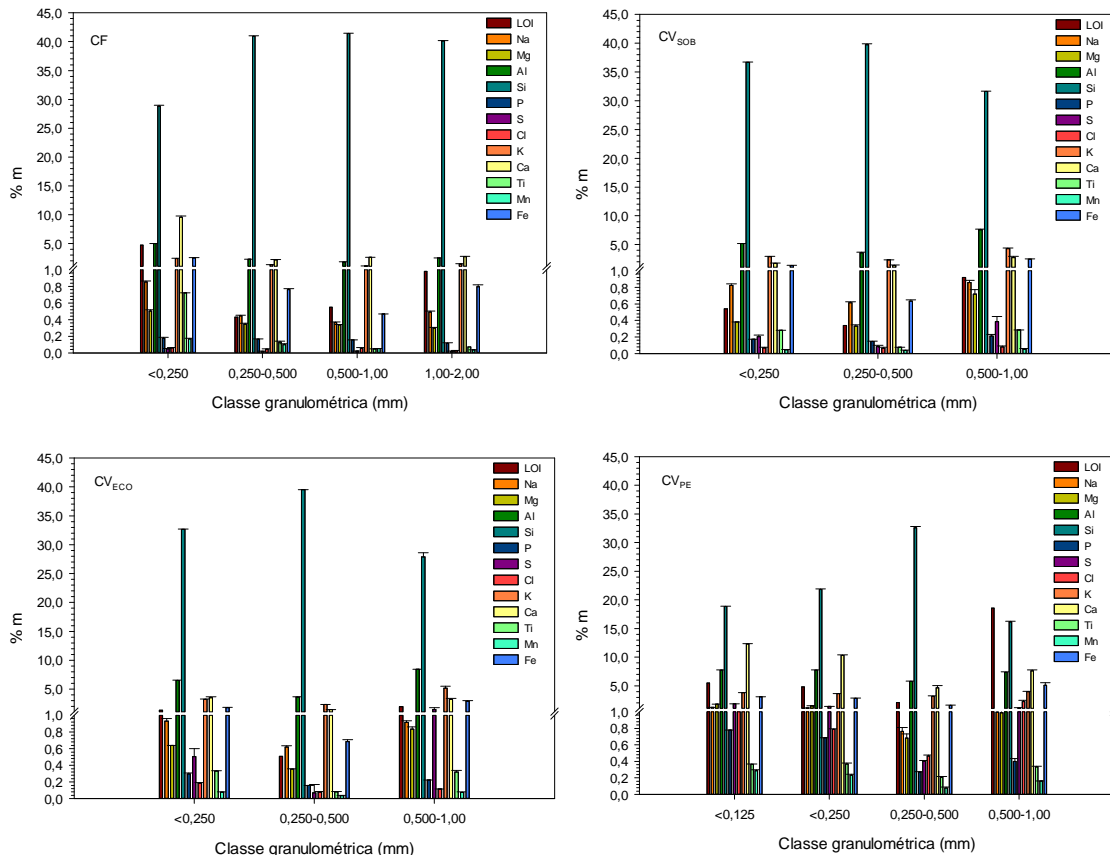
Os valores de LOI (*Loss On Ignition*) encontram-se apresentados na Figura 4.10, para as várias amostras de cinzas. Os valores mais elevados são observados na classe granulométrica de 0,500-1,00 mm na amostra de CV<sub>PE</sub> (18,59% bs), seguido da amostra CV<sub>COM\_1</sub> (6,32% bs). Por outro lado, o menor valor encontra-se na CV<sub>SOB</sub> (0,34 % bs) na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm.

Verifica-se que os resultados de LOI (determinados a 1100°C) em comparação com o teor de inqueimados, determinados a 550°C, apresentaram o mesmo padrão, como se pode visualizar na Figura 4.9 e na Figura 4.10, sendo os valores de LOI superiores, o que resulta do facto de que nesta determinação para além dos inqueimados existir ainda a contribuição da decomposição de carbonatos (com libertação de CO<sub>2</sub>) e volatilização de alguns elementos químicos.

A quantificação da concentração de elementos químicos nas cinzas foi realizada por espectrometria de Fluorescência de Raios- X (FRX), e apresenta-se aqui em termos de elementos maioritários e alguns metais pesados.

Na Figura 4.10 apresentam-se os resultados dos elementos maioritários presentes nas frações de cinzas nas várias classes granulométricas.

Verifica-se que nas amostras de cinzas o elemento químico mais abundante é o Si, sendo que a maior concentração (41,41 % bs) deste elemento encontra-se na CF na classe granulométrica 0,500-1,00 mm. A elevada concentração de Si na CF está relacionada com o material original do leiteo (areia constituída maioritariamente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ )). Contudo, o elevado teor de matéria mineral (por exemplo, solo florestal) misturada na biomassa pode contribuir também para a elevada concentração de Si, o que se verifica também nas frações de cinzas volantes.



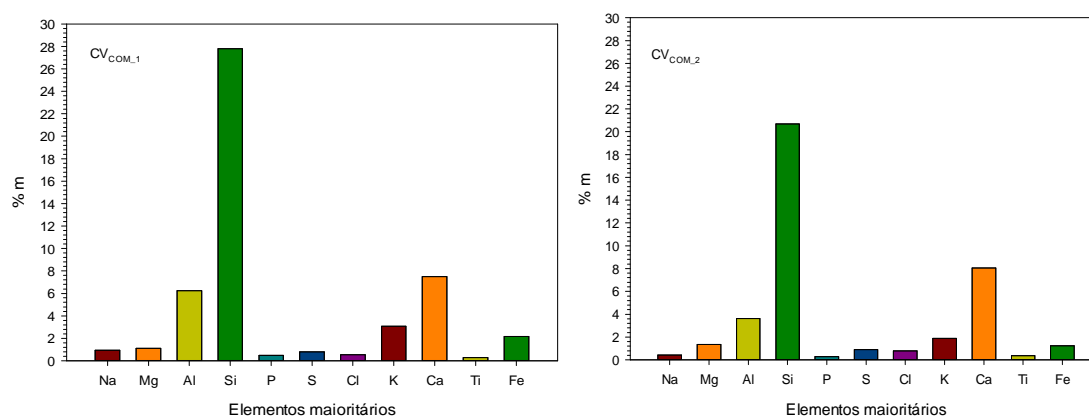
**Figura 4.10 - Elementos maioritários presentes nas cinzas nas várias classes granulométricas.**

As várias classes granulométricas das amostras de cinzas também apresentam outros elementos químicos maioritários, como por exemplo, Ca, Al, Fe e K (Figura 4.10). Por exemplo, verifica-se que na CF, os valores mais elevados da concentração de elementos

químicos que não o Si, encontram-se na classe granulométrica <0,250 mm, devido ao efeito de diluição da areia.

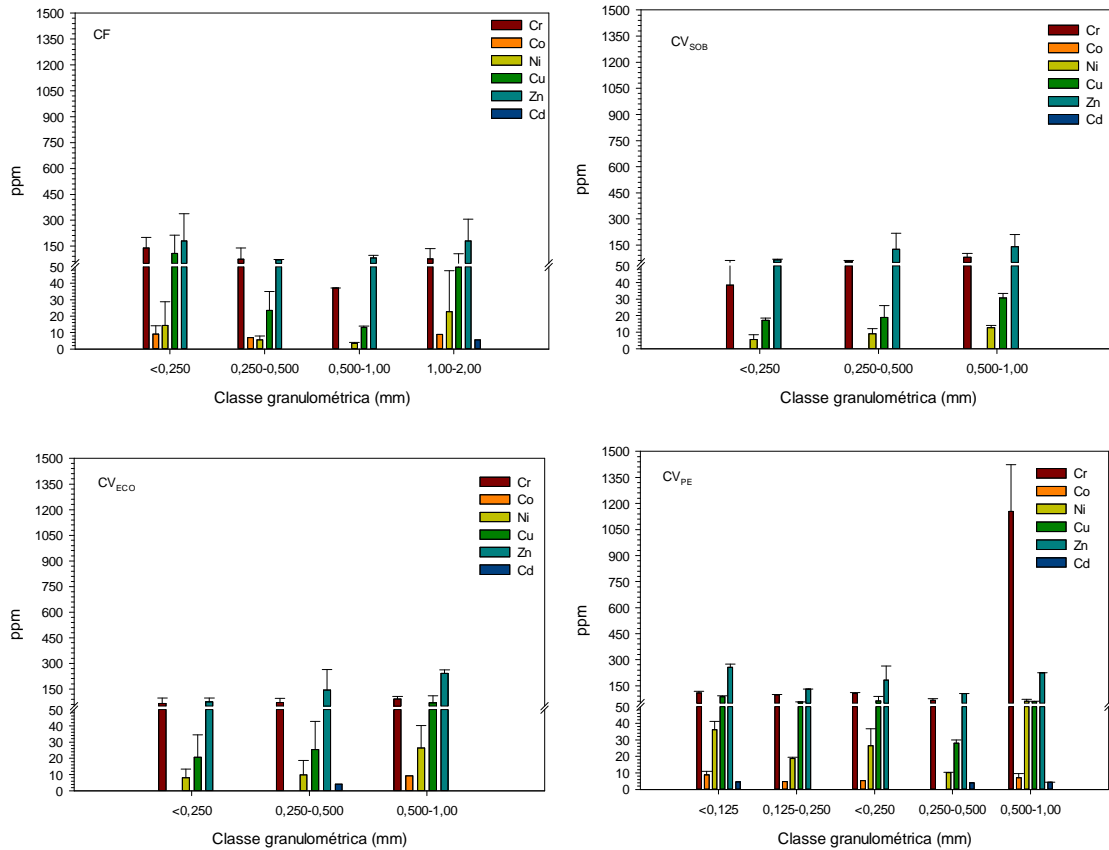
Os elementos maioritários que apresentam menores concentrações nas várias classes granulométricas são Cl, S, Mn, e Ti (Figura 4.10).

A concentração dos elementos maioritários presentes nas amostras de CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub> encontra-se apresentada na Figura 4.11. Os resultados mostram que a concentração dos elementos químicos presentes nas duas amostras de cinza volante é muito semelhante, sendo que, nas duas amostras (CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub>) o elemento mais abundante é o Si, seguido do Ca e do Al (Figura 4.11).



**Figura 4.11 - Elementos maioritários presentes nas amostras de cinzas (CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub>).**

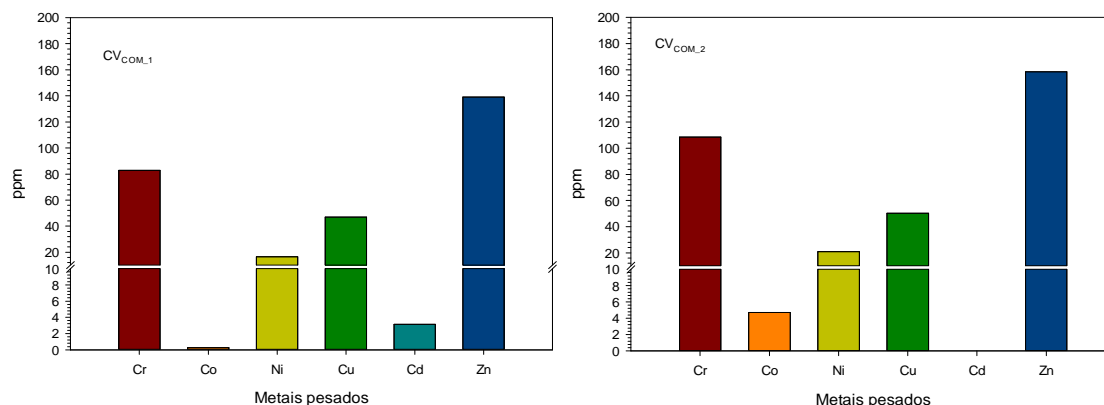
Em relação, aos metais pesados presentes nas amostras de cinzas, verifica-se que o elemento químico mais abundante nas várias classes granulométricas é o Zn, com exceção da classe granulométrica 0,500-1,00 mm na amostra CV<sub>PE</sub>, para a qual o Cr é o mais abundante (Figura 4.12). As cinzas apresentam outros metais pesados, que se encontram presentes pela seguinte por ordem decrescente de abundância: Cr, Cu e Ni. Os metais pesados que apresentam menor concentração são o Co e Cd. Em algumas classes granulométricas os valores de concentração de alguns metais pesados são inferiores ao limite de detecção do equipamento.



**Figura 4.12 – Alguns metais pesados presentes nas cinzas nas várias classes granulométricas. Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Co (LD= 4,54 mg/kg de cinza, bs), para o Cd (LD= 3,88 mg/kg de cinza, bs).**

Na Figura 4.13 é apresentada a concentração de alguns metais pesados nas amostras de CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub>. Os resultados demonstram que a concentração de metais pesados é ligeiramente mais elevada na amostra de CV<sub>COM\_2</sub>.

Os metais pesados presentes na CV<sub>COM\_1</sub> foram detectados na seguinte ordem decrescente de abundância, Zn, Cr, Cu, Ni, Cd e Co (Figura 4.13), e na CV<sub>COM\_2</sub> a ordem é a mesma, com exceção do Cd que não foi detectado em concentração superior ao limite de detecção do equipamento.



**Figura 4.13 - Metais pesados presentes nas amostras de cinzas (CV<sub>COM\_1</sub> e CV<sub>COM\_2</sub>).** Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Cd (LD=3,38 mg/kg de cinza, bs).

#### 4.4.5 LIXIVIAÇÃO

Uma característica importante das cinzas, tendo em consideração a sua gestão ambiental, é a concentração de elementos químicos solúveis. Neste contexto, os ensaios de lixiviação das cinzas funcionam como um indicador de elementos químicos solúveis que podem ser libertados das cinzas para o solo (Teixeira *et al.*, 2013).

##### 4.4.5.1 PH

Na Figura 4.14 são apresentados os resultados obtidos para o pH das soluções de lixiviação das cinzas, para as várias classes granulométricas. Verifica-se que os valores de pH são elevados, ou seja, as cinzas têm carácter alcalino. O pH encontra-se numa gama de valores de 11,3 a 12,4. O menor valor encontra-se na solução de lixiviação da CV<sub>SOB</sub> na classe granulométrica 0,250-0,500 mm, enquanto o valor mais elevado foi observado para a CV<sub>COM\_1</sub> na classe granulométrica <0,125 mm (Figura 4.14).

De facto, uma das características que é reconhecida para as cinzas resultantes da conversão termoquímica de biomassa é que apresentam um pH alcalino, que pode variar numa gama de valores de 9 a 13 (Emilson, 2006, Tarelho *et al.*, 2012).

Os valores elevados de pH podem influenciar a lixiviação de alguns compostos presentes nas cinzas, que noutros valores de pH podem não ser dissolvidos (Tarelho *et al.*, 2011).



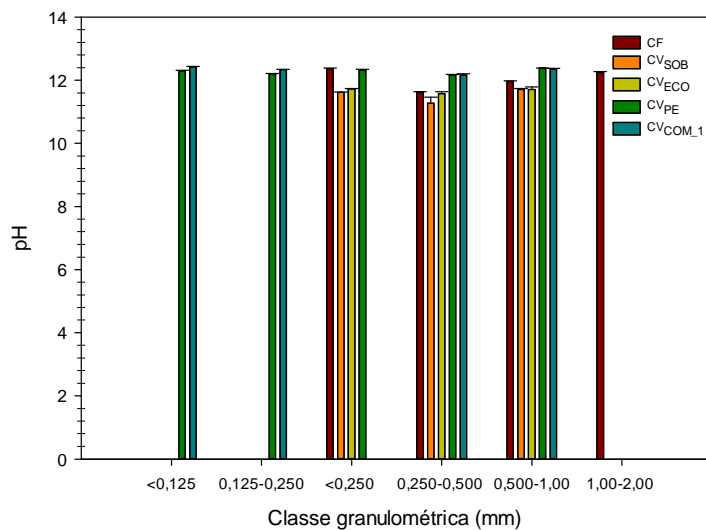


Figura 4.14 - Valores obtidos do pH nas soluções de lixiviação das cinzas, para as várias classes granulométricas.

#### 4.4.5.2 CONDUTIVIDADE

A condutividade foi monitorizada nas soluções de lixiviação das amostras de cinzas, e os resultados são apresentados na Figura 4.15. A condutividade das cinzas varia entre 1,0 a 12,1 mS/cm. O menor valor encontra-se na solução de lixiviação da CV<sub>SOB</sub> para a classe granulométrica de 0,250-0,500 mm, e o valor mais elevado foi observado para a CV<sub>COM,1</sub> na classe granulométrica <0,125 mm (Figura 4.15).

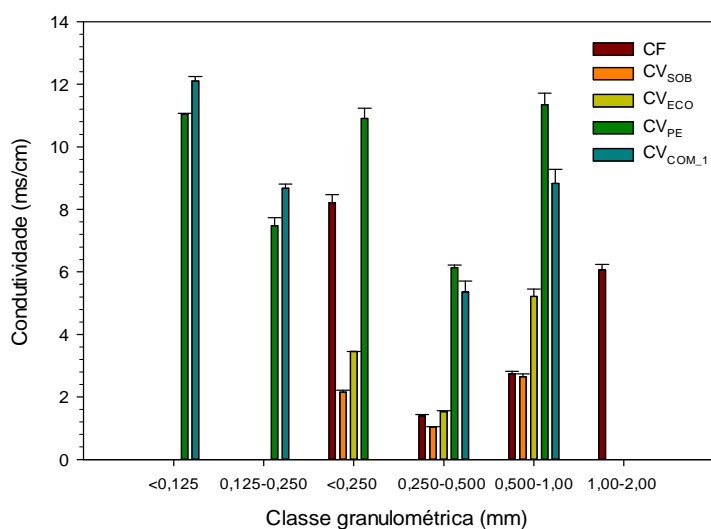


Figura 4.15 - Valores obtidos da condutividade nas soluções de lixiviação das cinzas, nas várias classes granulométricas.

A condutividade está relacionada com a concentração de íões dissolvidos, entre os quais, os íões de metais alcalinos como Na, K, Ca e também íões de Cl e S. Uma condutividade elevada revela maior força iónica da solução o que está relacionado com maior concentração de íões, refletindo uma maior solubilidade de elementos alcalinos (Teixeira *et al.*, 2013).

Verifica-se que as soluções de lixiviação das amostras de cinzas que apresentam o menor e maior valor do pH e da condutividade são as mesmas.

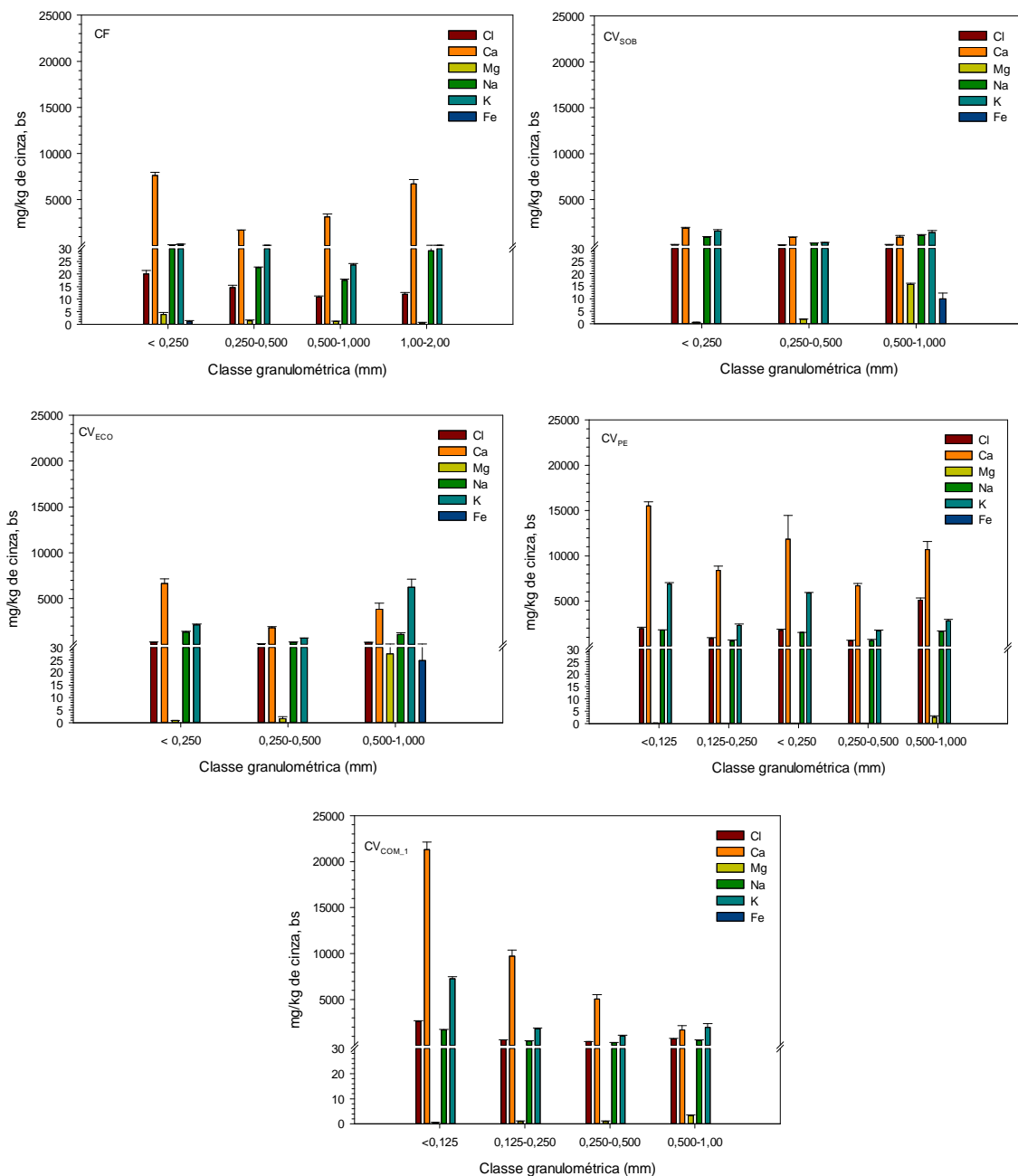
#### 4.4.5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELEMENTOS SOLÚVEIS QUÍMICOS PRESENTES NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

Para caracterizar as amostras de cinzas (CF, CV<sub>SO</sub>, CV<sub>ECO</sub>, CV<sub>PE</sub> e CV<sub>COM\_1</sub>), analisaram-se os elementos químicos solubilizados durante o processo de lixiviação, para as várias classes granulométricas. Os elementos químicos encontram-se divididos em duas categorias, os elementos maioritários e metais pesados.

Os elementos maioritários determinados foram: Cl, Ca, Mg, K, Na e Fe, apresentados na Figura 4.16. Verificou-se que o elemento mais abundante nas soluções de lixiviação das várias amostras de cinzas foi o Ca. O valor mais elevado de concentração do Ca foi observado na solução de lixiviação de cinzas na classe granulométrica de partículas mais finas (<0,125 mm e <0,250 mm). Este resultado pode ser o resultado do facto de que poderá ser na classe de granulométrica <0,250 mm que se encontram os elementos inorgânicos típicos da biomassa. A elevada quantidade de Ca presente nas cinzas de biomassa contribui para o elevado pH nas cinzas (geralmente pH>12), conforme foi observado nos valores obtidos do pH nas soluções de lixiviação (Oberberger e Supancic, 2009).

Na amostra de CF observa-se que os valores mais elevados de concentração de elementos maioritários se encontram nas soluções de lixiviação da classe granulométrica <0,250 mm. Ou seja, as partículas de pequenas dimensões apresentam as concentrações mais elevadas dos vários elementos químicos.

Na amostra CV<sub>SOB</sub> observa-se que os valores da concentração dos elementos químicos, como o Ca, K, Na, Cl, nas soluções de lixiviação mantêm-se muito semelhantes para as várias classes granulométricas. Porém, verifica-se que a concentração de Mg vai aumentando gradualmente com o tamanho de partícula.



**Figura 4.16 - Elementos químicos maioritários solubilizados por lixiviação com água. Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Fe (LD=1,08 mg/kg de cinza, bs).**

Na amostra de CV<sub>ECO</sub> verifica-se que, para a classe granulométrica 0,500-1,00 mm o elemento que apresenta maior concentração nas soluções de lixiviação é o K, seguido do Ca. Os elementos químicos solúveis como o Mg e Fe apresentam o mesmo padrão que na amostra de CV<sub>SOB</sub>. O valor de concentração mais elevado do Mg (22 mg/kg de cinza,

bs) e do Fe (25 mg/kg de cinza, bs) foram encontrados nas soluções de lixiviação da classe granulométrica 0,500-1,00 mm.

Nas amostras de CF, CV<sub>SOB</sub> e CV<sub>ECO</sub> a concentração dos elementos químicos solúveis encontra-se pela seguinte ordem decrescente de abundância: Ca, K, Na, Cl, Mg e Fe (Figura 4.16).

Na amostra de CV<sub>PE</sub>, observa-se que os elementos químicos solubilizados nas várias classes granulométricas apresentam o mesmo padrão, ou seja, o elemento que apresenta maior concentração é o Ca. Contudo, o segundo elemento mais abundante na solução de lixiviação é o K; a exceção foi observada para a classe granulométrica 0,500-1,00 mm, onde se verifica que o Cl apresenta a maior concentração (5135 mg/kg de cinza, bs) na solução de lixiviação. Na amostra de CV<sub>COM\_1</sub>, para a classe granulométrica <0,125 mm encontra-se a concentração mais elevada de Ca (21298 mg/kg de cinza, bs) e de K (7273 mg/kg de cinza, bs) nas soluções de lixiviação. Nas amostras CV<sub>PE</sub> e CV<sub>COM\_1</sub> a concentração dos elementos solubilizados encontra-se pela seguinte ordem decrescente de abundância: Ca, K, Cl, Na e Mg.

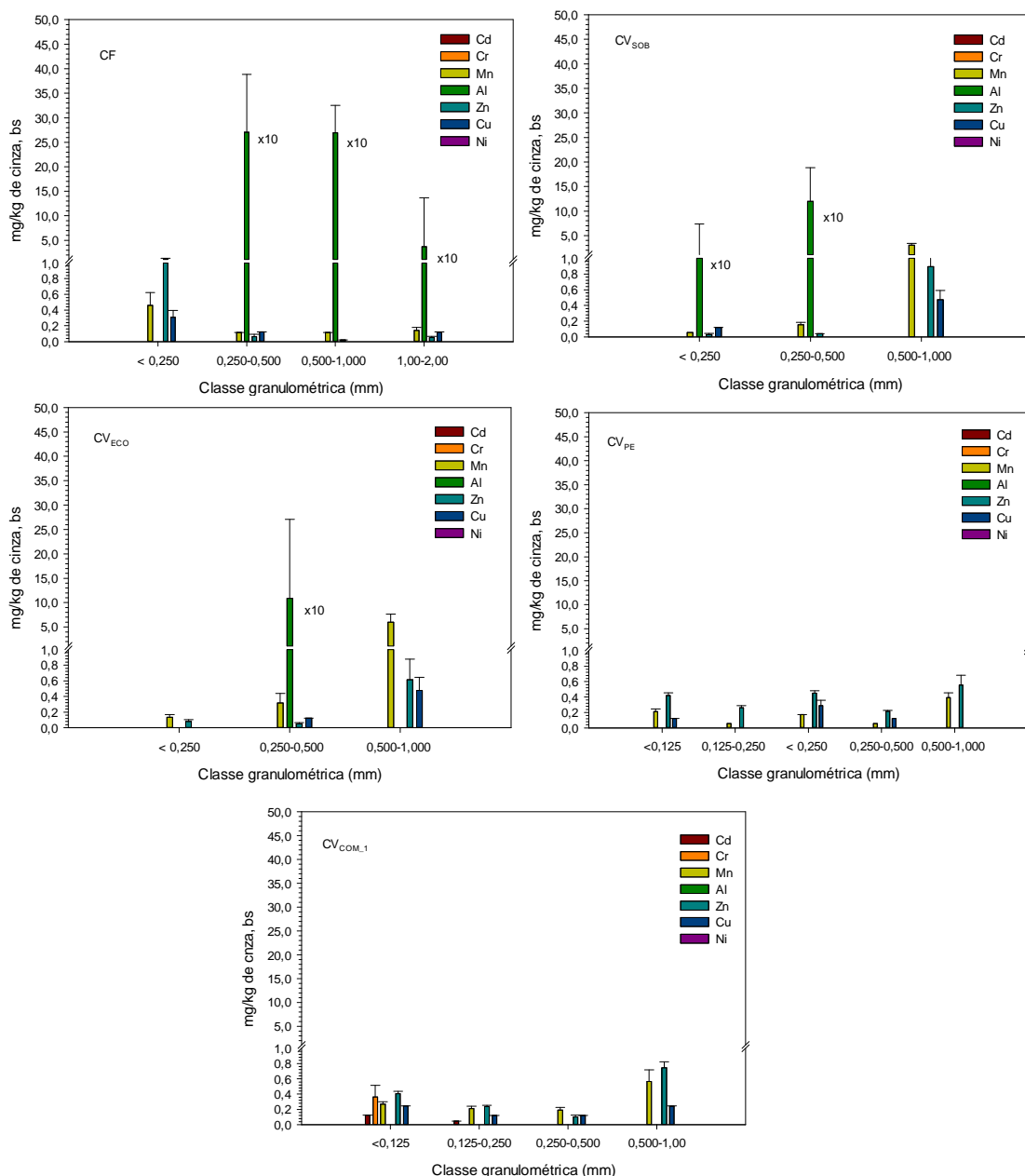
Na Figura 4.17 é apresentada a concentração de alguns metais pesados (Cd, Cr, Mn, Al, Zn, Cu, e Ni) presentes nas soluções de lixiviação para cada amostra de cinzas nas várias classes granulométricas.

Numa perspectiva geral, verifica-se que o elemento mais abundante nas soluções de lixiviação das amostras de CF, CV<sub>SOB</sub> e CV<sub>ECO</sub> é o Al (Figura 4.17).

Na amostra de CF encontram-se os valores de concentração mais elevados para dois metais pesados solubilizados, o Al e o Zn. O valor mais elevado do Al (270 mg/kg de cinza, bs) encontra-se na classe granulométrica de 0,250-0,500 mm, enquanto, a maior concentração de Zn (1 mg/kg de cinza, bs.) foi observada na classe de tamanho <0,250 mm. As concentrações de metais pesados solubilizados na amostra de CF encontram-se pela seguinte ordem decrescente de abundância: Al, Zn, Mn e Cu (Figura 4.17).

As amostras de CV<sub>SOB</sub> e CV<sub>ECO</sub> mostram um comportamento muito semelhante em relação às concentrações de vários metais pesados solubilizados, para as várias classes granulométricas de cinzas (Figura 4.17). Importa referir que na classe granulométrica <0,250 mm da amostra CV<sub>SOB</sub> foi observada a solubilização de Al, enquanto na amostra de CV<sub>ECO</sub> o valor solubilizado estava abaixo do limite de detecção (LD=16,8 mg/kg de cinza, bs).

Na amostra de CV<sub>ECO</sub>, na classe granulométrica 0,500-1,00 mm, encontra-se a maior concentração de Mn (4,9 mg/kg de cinza, bs) e de Cu (0,6 mg/kg de cinza, bs) solubilizado.



**Figura 4.17 - Alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação das cinzas com água. Valores que não estão presentes na figura, para algumas amostras de cinzas significa que a concentração encontrada nas amostras foi inferior ao limite de detecção (LD) do equipamento- Para o Fe (LD=2,93 mg/kg de cinza, bs), para o Cd (LD=0,16 mg/kg de cinza, bs), para o Cr (LD=0,15 mg/kg de cinza, bs), para o Cu (LD=0,58 mg/kg de cinza, bs), para o Al (LD=16,79 mg/kg de cinza, bs) e para o Ni (LD=1,15 mg/kg de cinza, bs).**

Nas amostras de CV<sub>SOB</sub> e CV<sub>ECO</sub> a concentração de metais pesados solubilizados aparece pela seguinte ordem decrescente de abundância: Al, Mn, Zn e Cu (Figura 4.17).

Na amostra de CV<sub>PE</sub> a concentração de metais pesados solubilizados aparece pela seguinte ordem decrescente de abundância: Zn, Mn e Cu (Figura 4.17).

Na amostra  $CV_{COM\_1}$ , para a classe granulométrica  $<0,125$  mm, foram detectados Cd e o Cr solubilizados e com concentração de 0,2 e 0,3 mg/kg de cinza, bs. Na mesma amostra ( $CV_{COM\_1}$ ), as concentrações de metais pesados solubilizados aparecem pela seguinte ordem decrescente de abundância, Zn, Mn, Cr, Cu e Cd (Figura 4.17).

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS GRÂNULOS AO LONGO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO ÀS CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS

Neste subcapítulo são apresentados os resultados dos vários parâmetros analisados nos grânulos e das cinzas de referência, ao longo do tempo de exposição às condições atmosféricas.

As amostras foram colocadas nos respectivos tabuleiros tendo sido expostos às condições da atmosfera no interior do laboratório durante o período de estudo. Foram monitorizados às condições de temperatura e humidade relativa, e que são apresentadas na Figura 4.18.

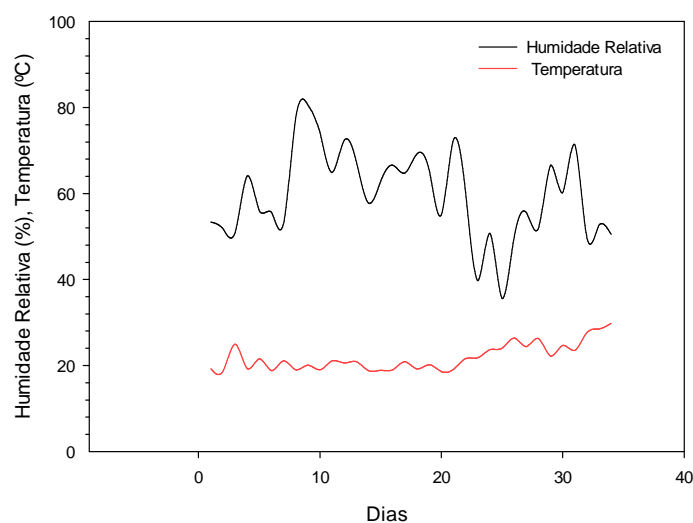


Figura 4.18 - Temperatura e humidade relativa do ar dentro do laboratório durante o período de estudo.

##### 4.5.1 TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade dos grânulos foi determinado ao fim do terceiro mês após exposição às condições de laboratório. As amostras analisadas foram:  $CV_{COM\_1}$ ,  $CV_{COM\_20\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_p\_20\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_22\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_2}$ ,  $CV_{COM\_25\%\_G}$  e  $CV_{COM\_p\_25\%\_G}$ .

Em comparação com os resultados obtidos imediatamente após a recolha das cinzas na instalação de combustão (Figura 4.7), observa-se que houve um aumento do teor de humidade nas amostras de referência ( $CV_{COM\_1}$  e a  $CV_{COM\_2}$ ) em resultado da sua exposição ao ar (Figura 4.19).

Em relação aos grânulos que foram pulverizados com a água ao fim de um mês de exposição ao ar ( $CV_{COM\_p\_20\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_p\_25\%\_G}$ ), verifica-se que estes apresentam maior teor de humidade, em comparação com os grânulos que não tiveram qualquer adição intermédia de água por pulverização (Figura 4.19).

Uma possível justificação para as diferentes percentagens de água utilizadas na formação dos grânulos pode estar relacionada com o teor de humidade das amostras de referência, recolhidas na instalação industrial. Ou seja, as amostras  $CV_{COM\_1}$  detêm um teor de humidade mais elevado, e deste modo, a percentagem de água usada foi de 20%. Por outro lado, as amostras  $CV_{COM\_2}$  apresentaram um o teor de humidade mais baixo, e desta forma, a percentagem de água utilizada foi de 22% e 25%.

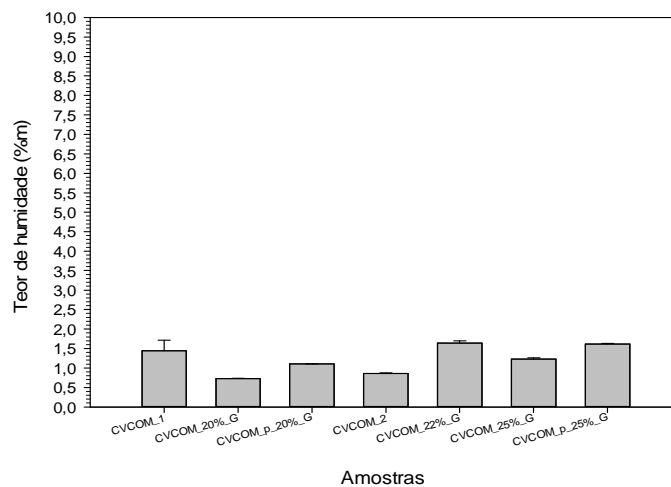


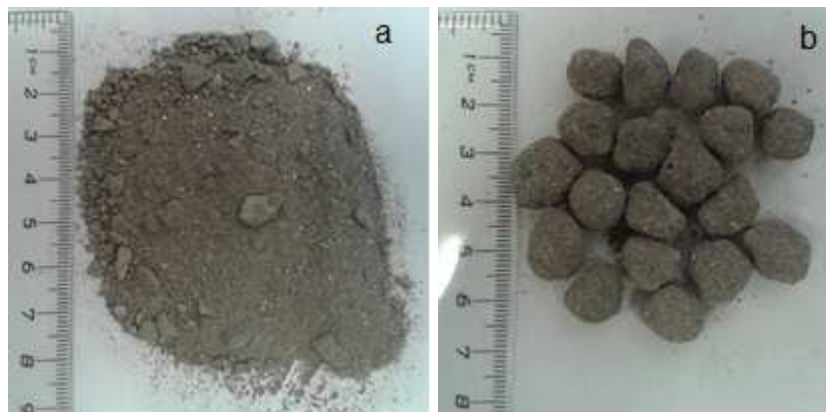
Figura 4.19 - Teor de humidade das amostras ao fim do terceiro mês.

#### 4.5.2 LIXIVIAÇÃO

Após, a realização do processo de lixiviação dos grânulos, verificou-se que em algumas amostras apresentaram alterações com a exposição às condições ao ar de laboratório. Ou seja, verificou-se que após a lixiviação alguns grânulos lixiviados se desfizeram completamente, enquanto outros não se desfizeram.

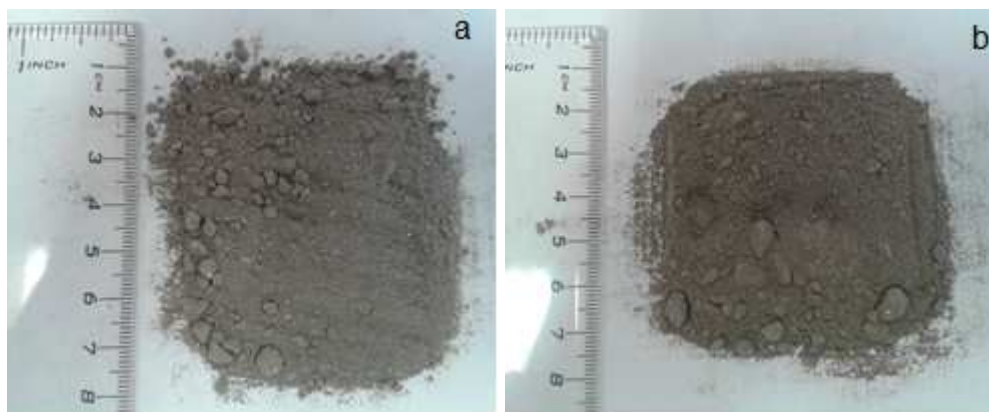
A  $CV_{COM\_20\%\_G}$ , após a realização das lixiviações demonstrou um resultado diferente, ou seja, na primeira lixiviação (após 1 mês) observou-se que os grânulos se desfizeram na

sua maioria (Figura 4.20 a), porém, na segunda lixiviação (após 3 meses) os grânulos não se desfizeram (Figura 4.20 b).



**Figura 4.20 – Aspeto dos grânulos de CV<sub>COM\_20%\_G</sub> após a primeira lixiviação ao fim de um mês de exposição às condições atmosféricas (a) e grânulos de CV<sub>COM\_20%\_G</sub> após a segunda lixiviação ao fim de três meses de exposição às condições atmosféricas (b).**

A amostra de CV<sub>COM\_25%\_G</sub>, apresentou o mesmo tipo de comportamento em ambas as lixiviações, ou seja, os grânulos lixiviados desfizeram-se por completo, como se pode visualizar na Figura 4.21.



**Figura 4.21 – Aspeto dos grânulos de CV<sub>COM\_25%\_G</sub> após a primeira lixiviação ao fim de um mês de exposição às condições atmosféricas (a) e grânulos de CV<sub>COM\_25%\_G</sub> após a segunda lixiviação ao fim de três meses de exposição às condições atmosféricas (b).**



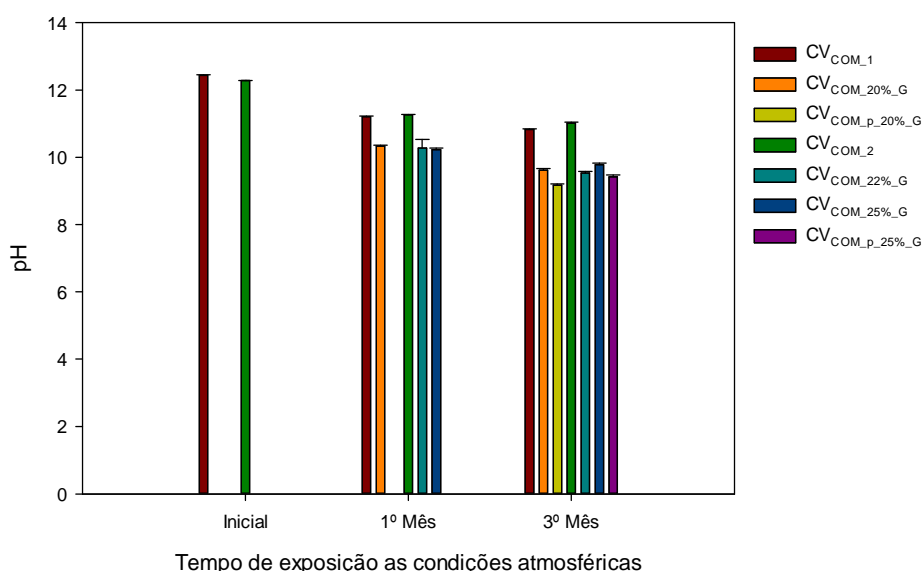
## 4.5.2.1 pH

Na Figura 4.22 são apresentados os resultados obtidos para o pH das soluções de lixiviação das cinzas de referência e dos grânulos, ao longo do tempo às condições atmosféricas. Numa perspectiva geral, observa-se que o pH das soluções de lixiviação diminui ao longo do tempo.

Inicialmente as amostras  $CV_{COM\_1}$  e  $CV_{COM\_2}$  (cinzas de referência) apresentavam valores de pH muito alcalino, de 12,4 e 12,3, respectivamente. Verifica-se uma diminuição ao longo do tempo de exposição ao ar, sendo observado no terceiro mês um pH na amostra  $CV_{COM\_1}$  de 10,8 e na  $CV_{COM\_2}$  de 11,0.

Relativamente aos grânulos ( $CV_{COM\_20\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_22\%\_G}$ ,  $CV_{COM\_25\%\_G}$ ), observou-se uma diminuição do pH ao longo do tempo de exposição ao ar. Ao fim de 1 mês de exposição ao ar, as soluções de lixiviação dos grânulos apresentavam valores de pH muito semelhantes, encontrando-se numa gama de valores de 10,2 a 10,3. No terceiro mês, o pH dos grânulos manteve resultados muito próximos, estando numa gama de valores de 9,2 a 9,8.

O resultado da diminuição do pH ao longo do tempo de exposição às condições atmosféricas pode estar relacionado com a formação de novas fases cristalinas, como por exemplo o carbonato de cálcio, o que reduz a solubilidade de alguns elementos químicos presentes nas cinzas (Teixeira *et al.*, 2013).



**Figura 4.22 - Valores obtidos do pH nas soluções de lixiviação das amostras de cinzas, ao longo do tempo às condições atmosféricas.**

#### 4.5.2.2 CONDUTIVIDADE

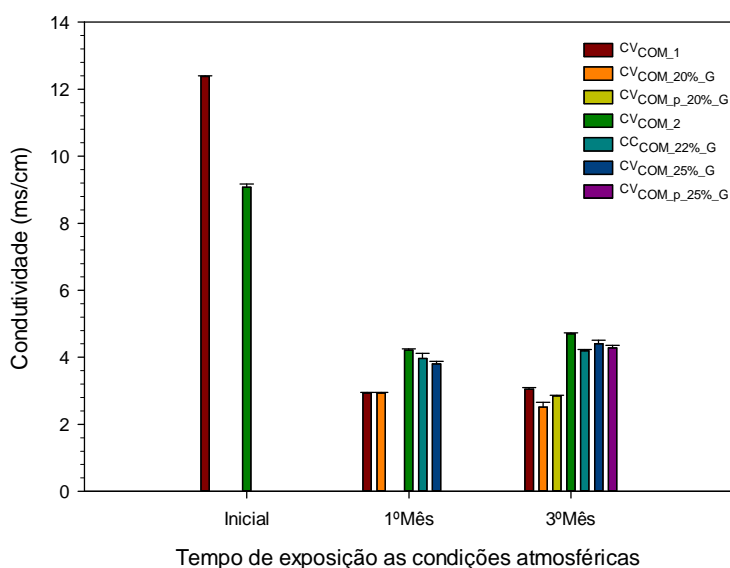
Os valores da condutividade nas soluções de lixiviação das cinzas de referência e dos grânulos encontram-se apresentados na Figura 4.23.

No início, as soluções de lixiviação das cinzas de referência apresentam valores de condutividade ligeiramente diferentes. A amostra CV<sub>COM\_1</sub> tem um valor de 12,4 mS/cm e a CV<sub>COM\_2</sub> possui 9,1 mS/cm. Uma justificação possível para estes valores pode ser, devido ao facto de estas cinzas não terem sido recolhidas no mesmo dia.

No primeiro mês, ocorreu uma diminuição da condutividade, nas cinzas de referência, a CV<sub>COM\_1</sub> (2,9 mS/cm) e a CV<sub>COM\_2</sub> (4,2 mS/cm).

Comparativamente, as amostras dos grânulos apresentaram uma condutividade que se encontra numa gama de valores de 2,9 a 4,0 mS/cm. No terceiro mês verificou-se que houve um ligeiro aumento nos valores da condutividade nas soluções de lixiviação.

Estes resultados foram também observados por Teixeira *et al.*, (2013).



**Figura 4.23 - Valores obtidos da condutividade nas soluções de lixiviação das amostras, ao longo do tempo de exposição às condições atmosféricas**

#### 4.5.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS PRESENTES NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO DOS GRÂNULOS

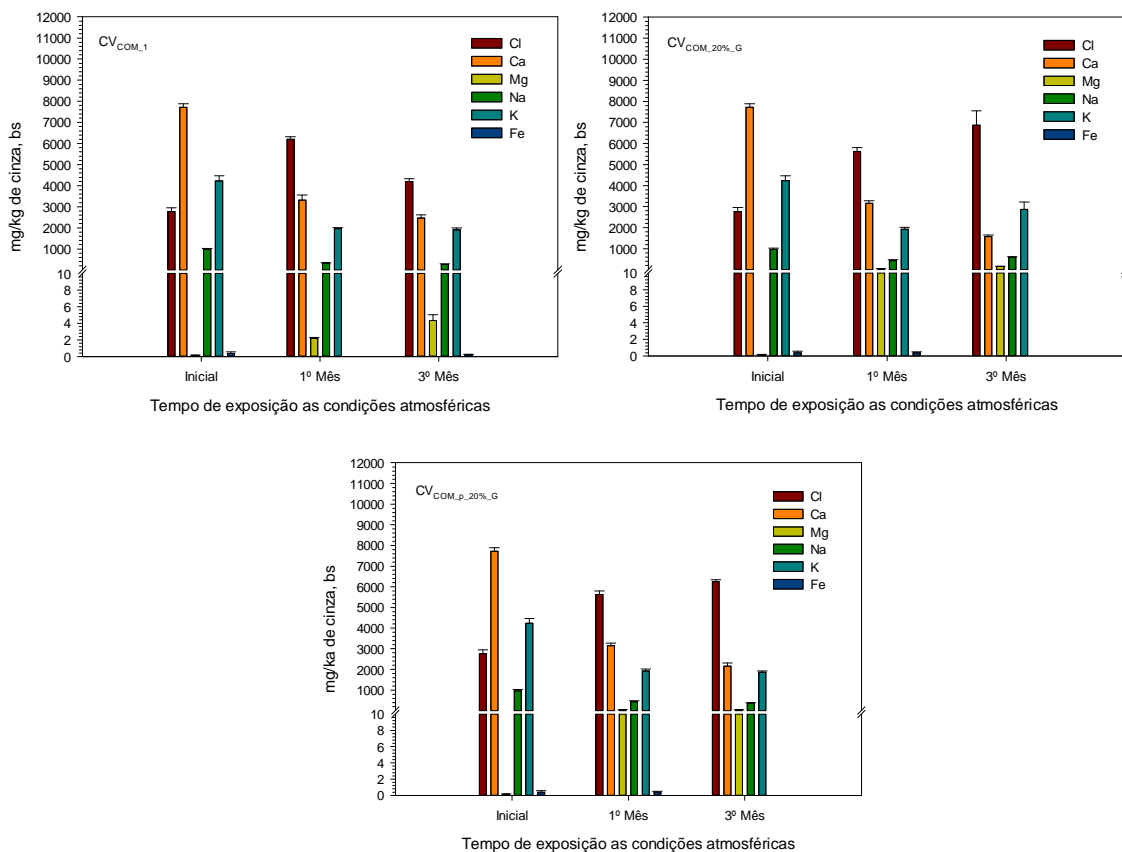
Para a caracterização dos elementos químicos presentes nas soluções de lixiviação dos grânulos analisaram-se os elementos maioritários e alguns metais pesados e o Al.

Os elementos maioritários determinados foram os seguintes, Cl<sup>-</sup>, Ca, Mg, K, Na e Fe. Enquanto, os metais pesados foram: Cd, Cr, Mn, Zn, Cu, e Ni. Na Figura 4.24 encontra-

se os valores de concentração dos destes elementos presentes nas soluções de lixiviação de  $CV_{COM_1}$ ,  $CV_{COM_{20\%_G}}$  e  $CV_{COM_{p_{20\%_G}}$ .

Numa perspectiva geral, observa-se que conforme o tempo de exposição às condições ambientais verifica-se que existem elementos químicos que apresentam concentrações mais elevadas. Numa fase inicial, o elemento que apresenta a concentração mais elevada é o Ca, sendo que o valor mais elevado se encontra na  $CV_{COM_1}$  (7719 mg/kg de cinza, bs). Todavia, no primeiro e no terceiro mês, o elemento químico que possui a maior concentração é o Cl. Deste modo, o valor mais elevado da concentração de Cl encontra-se na amostra  $CV_{COM_{20\%_G}}$ , (6868 mg Cl/kg de cinzas, bs), no terceiro mês.

Na Figura 4.24, verifica-se que que ao longo do tempo de exposição ao ar a concentração de Ca vai diminuindo gradualmente, sendo que no terceiro mês apresenta valores de concentração mais baixos nos lixiviados.



**Figura 4.24 - Elementos químicos maioritários solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas. Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Fe (LD= 4,11 mg/kg de cinza, bs).**

Nota-se que outros elementos químicos solúveis, tais como, Na, K e Fe evidenciam o mesmo padrão que o Ca, isto é, os valores da concentração diminuem ao longo do tempo de exposição ao ar.

Na Figura 4.24 observa-se que o Mg é o único elemento químico solúvel que ao longo do tempo de exposição ao ar aumenta gradualmente a sua concentração. No período inicial as amostras de cinzas possuem uma concentração de Mg de 0,2 mg/kg de cinza, bs. Contudo, no terceiro mês a concentração mais elevada deste elemento verifica-se na amostra de CV<sub>COM\_20%\_G</sub>, com o respectivo valor de 162 mg/kg de cinza, bs.

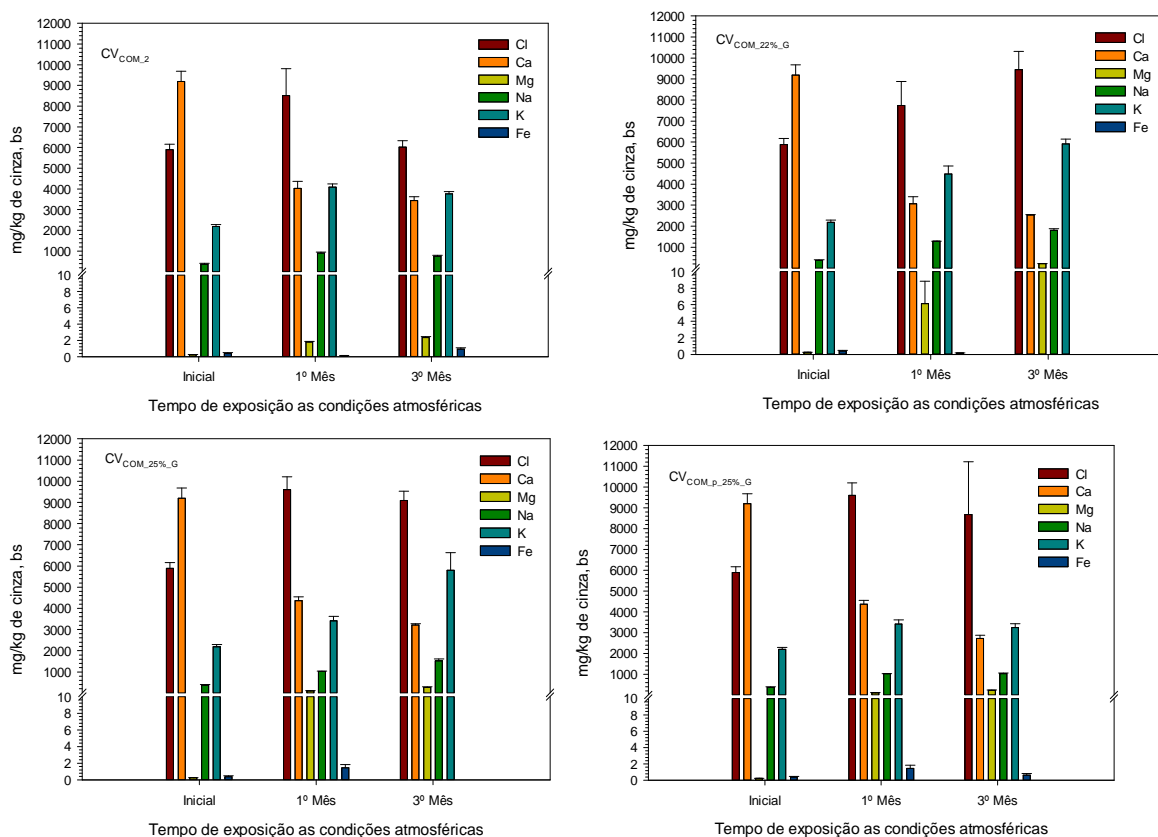
Dos elementos maioritários, o que apresenta menor concentração nas soluções de lixiviação é o Fe, encontrando-se numa gama de valores de 0,02 a 0,39 mg Fe /Kg cinza, bs (Figura 4.24).

Na CV<sub>COM\_1</sub>, CV<sub>COM\_20%\_G</sub> e CV<sub>COM\_p\_20%\_G</sub> a concentração dos elementos químicos encontram-se pela seguinte ordem decrescente de abundância, Ca, Cl<sup>-</sup>, K, Na, Mg e Fe (Figura 4.24).

A Figura 4.25 apresenta os resultados da concentração dos elementos químicos maioritários presentes nos lixiviados das amostras: CV<sub>COM\_2</sub>, CV<sub>COM\_22%\_G</sub>, CV<sub>COM\_25%\_G</sub>, e CV<sub>COM\_p\_25%\_G</sub>.

Na fase inicial, o elemento químico que apresenta a maior concentração é o Ca (5892 mg Ca/kg de cinza, bs). Porém, como resultado dos grânulos e das cinzas de referência estarem expostos ao ar é observada uma diminuição da concentração de Ca em todas as soluções de lixiviação. Este resultado pode dever-se a uma diminuição da solubilidade de compostos de cálcio, devido à formação de compostos como calcite, que são menos solúveis do que os outros compostos baseados em Ca, como CaO (Teixeira *et al.*, 2013). Comparando a CV<sub>COM\_22%\_G</sub> e a CV<sub>COM\_25%\_G</sub>, verifica-se que os valores de concentração dos vários elementos químicos têm concentrações muito semelhantes em ambos os grânulos (Figura 4.25).

Relativamente aos grânulos que não tiveram qualquer adição intermédia de água (CV<sub>COM\_20%\_G</sub> e CV<sub>COM\_25%\_G</sub>) e os grânulos pulverizados (CV<sub>COM\_p\_20%\_G</sub> e CV<sub>COM\_p\_25%\_G</sub>) verifica-se que as concentrações dos elementos químicos solubilizados nas soluções de lixiviação apresentaram um comportamento semelhante, ou seja, os resultados não apresentaram diferenças significativas (Figura 4.24 e Figura 4.25).

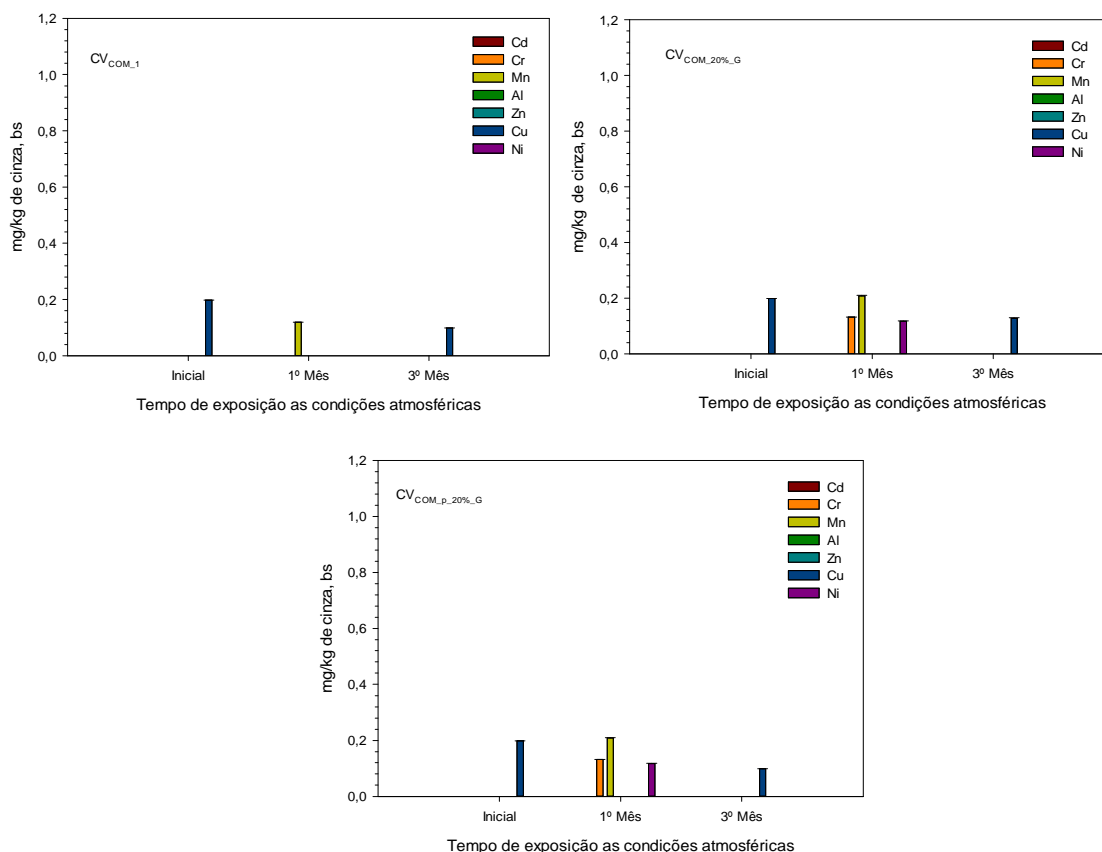


**Figura 4.25 - Elementos químicos maioritários solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas. Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Fe (LD= 4,11 mg/kg de cinza, bs).**

A Figura 4.26 apresenta a concentração de alguns metais pesados solubilizados por lixiviação com água nas seguintes amostras: CV<sub>COM\_1</sub>, CV<sub>COM\_20%\_G</sub> e CV<sub>COM\_p\_20%\_G</sub>.

Verifica-se que a concentração dos elementos químicos nas soluções de lixiviação das amostras apresenta diferenças ao longo do tempo de exposição às condições atmosféricas e observa-se que só o Cu, o Mn, o Cr, e Ni apresentam valores mensuráveis.

Comparando as concentrações dos metais pesados nas soluções de lixiviação da CV<sub>COM\_20%\_G</sub> e da CV<sub>COM\_p\_20%\_G</sub>, verifica-se que os valores obtidos são muito semelhantes (Figura 4.26).

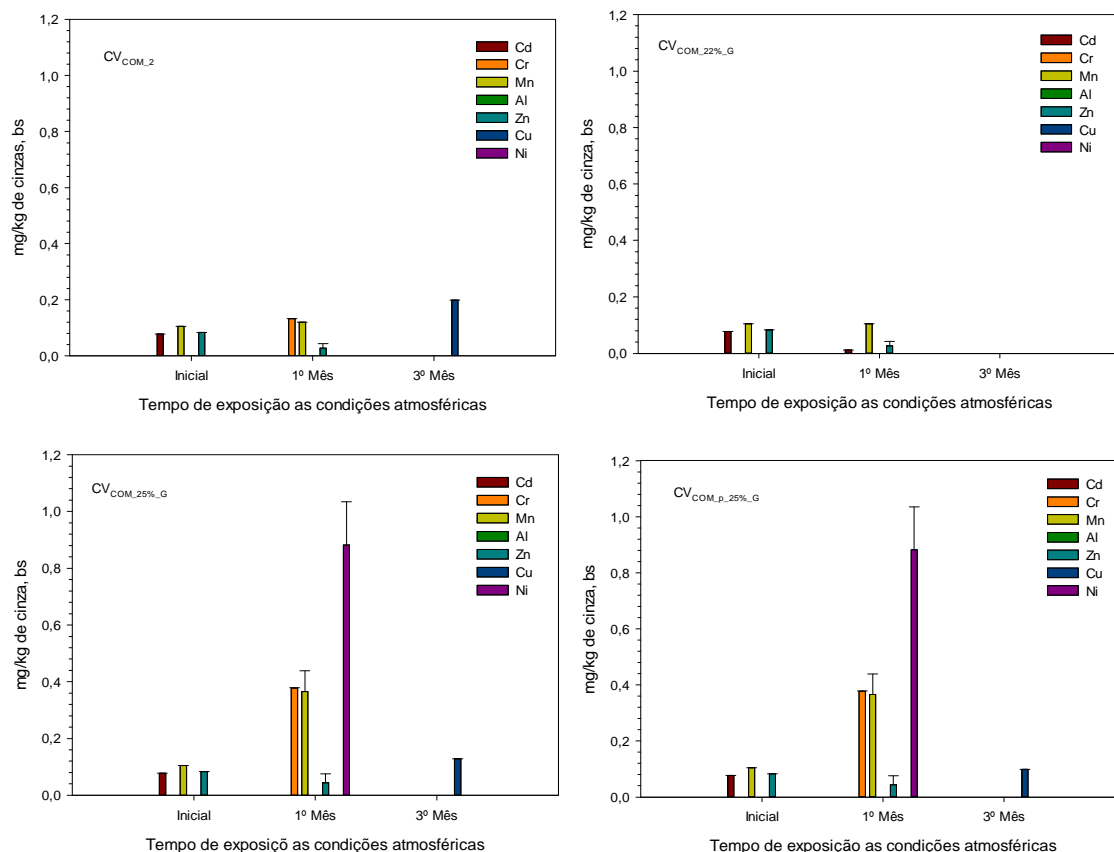


**Figura 4.26 - Alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas. Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Cd (LD=0,11 mg/kg de cinza, bs), para o Cr (LD=0,08 mg/kg de cinza, bs), para o Al (LD=10 mg/kg de cinza, bs), para o Mn (LD=0,20 mg/kg de cinza, bs), para o Zn (LD=0,15 mg/kg de cinza, bs), para o Cu (LD=1,29 mg/kg de cinza, bs) e para o Ni (LD=0,92 mg/kg de cinza, bs).**

De acordo, com a análise a Figura 4.27, visualiza-se que a concentração de alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação com água nas seguintes amostras: CV<sub>COM\_1</sub>, CV<sub>COM\_20%\_G</sub> e CV<sub>COM\_p\_20%\_G</sub>.

Relativamente, a amostra de CV<sub>COM\_2</sub>, observa-se que no primeiro mês, os elementos químicos solúveis presentes nas soluções de lixiviação foram o Cr, Mn e o Zn. Por fim, no terceiro mês, nota-se das várias amostras de cinzas expostas ao ar, que apenas o Cu apresenta valor mensurável. Sendo que a maior concentração deste elemento pertence a amostra CV<sub>COM\_2</sub>, com o respectivo valor de 0,2 mg/kg de cinza, bs.

Ao comparar as amostras CV<sub>COM\_25%\_G</sub> e CV<sub>COM\_p\_25%\_G</sub> verifica-se que em relação a concentração dos elementos minoritários presentes, não existem diferenças entre as amostras, e por sua vez, os valores são muito próximos. Nestas amostras observa-se que o elemento principal é o Ni, com o valor de 0,9 mg/Kg de cinza, bs (Figura 4.27).



**Figura 4.27 - Alguns metais pesados e o Al solubilizados por lixiviação com água nas amostras expostas às condições atmosféricas. Nos casos em que não é apresentado valor de concentração do elemento químico, isso significa que a sua concentração está abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento. Para o Cd (LD=0,11 mg/kg de cinza, bs), para o Cr (LD=0,08 mg/kg de cinza, bs), para o Al (LD=10 mg/kg de cinza, bs), para o Mn (LD=0,20 mg/kg de cinza, bs), para o Zn (LD=0,15 mg/kg de cinza, bs), para o Cu (LD=1,29 mg/kg de cinza, bs) e para o Ni (LD=0,92 mg/kg de cinza, bs).**

Ao analisar os resultados obtidos das soluções de lixiviação das cinzas e dos grânulos, com a legislação relativa a deposição de resíduos em aterro, Decreto – Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, verifica-se que existem três amostras que não são consideradas resíduos inertes, pois apresentam valores superiores aos permitidos pela legislação, como se pode visualizar na Tabela 2.7. As amostras em questão são, a CV<sub>COM\_1</sub>, CV<sub>COM\_2</sub> e CV<sub>COM\_25%\_G</sub>. O valor limite de lixiviação para o Cd é de 0,04 mg/kg de matéria seca, contudo, na solução de lixiviação de CV<sub>COM\_1</sub> na classe granulométrica de 0,125-0,250 mm foi de 0,05 mg/kg de cinza, bs e na CV<sub>COM\_2</sub> o valor foi de 0,07 mg/kg de cinza, bs. Para o Ni, o valor limite de lixiviação é de 0,4 mg/kg de matéria seca, porém na solução de lixiviação de CV<sub>COM\_25%\_G</sub> o valor obtido foi de 0,8 mg/kg de cinza, bs. Deste modo, estas amostras podem ser admitidas em aterros para resíduos não perigosos (Tabela 2.7).

Visto que em Portugal não existe a legislação relativamente aplicação de cinzas nos solos agrícolas e florestais, adota-se as normas do Decreto – Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro, referente a utilização de lamas de depuração em solos agrícolas. Os resultados obtidos na análise da composição química elementar, pelo método de FRX, demonstra que é possível aplicar as cinzas em solos agrícolas, pois os valores de concentração encontram-se abaixo do limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola (Tabela 2.5). Com exceção da CV<sub>PE</sub> na classe granulométrica de 0,500-1,00 mm, pois o valor de concentração de Cr é 1153 mg/kg bs, ou seja, é superior ao valor limite de concentração de metais pesados (Tabela 2.5).



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A utilização das cinzas deve ser vista como um exemplo de sustentabilidade da utilização de biomassa para fins energéticos. Deste modo, foram analisadas diferentes opções de valorização das cinzas produzidas em instalações industriais de leito fluidizado, que usam biomassa florestal como combustível. Das várias opções de gestão das cinzas encontra-se a aplicação das cinzas no solo florestal e a incorporação das cinzas em materiais de construção.

No presente estudo foi analisado um processo de pré- tratamento de cinzas volantes para aplicação no solo florestal que consistiu numa hidratação, granulação e endurecimento às condições atmosféricas.

As características físico-químicas das cinzas e dos grânulos que estiveram expostos ao ar ao longo do tempo foram analisadas.

Na distribuição granulométrica verifica-se que as cinzas de fundo possuem uma maior quantidade partículas grosseiras, em comparação com as cinzas volantes. Isto deve-se ao facto de a biomassa utilizada como combustível apresentar quantidades consideráveis de material inerte, como por exemplo partículas de rocha e pedras.

Em relação ao teor de inqueimados e LOI (*Loss On Ignition*), verifica-se que os valores mais elevados foram observados na  $CV_{PE}$  na classe granulométrica 0,500-1,00 mm, porém o menor valor encontra-se na  $CV_{SOB}$  na classe 0,250-0,500 mm.

Nas cinzas analisadas o elemento mais abundante é o Si, sendo que a maior concentração (41 % bs) deste elemento se encontra na CF na classe granulométrica 0,500-1,00 mm. Porém, as amostras de cinzas também apresentam outros elementos químicos maioritários, como por exemplo, Ca, Al, Fe e K.

Todas as cinzas apresentam um carácter alcalino, pois, as soluções de lixiviação têm valores de pH de 11,3 a 12,4. A condutividade nas soluções de lixiviação das cinzas varia entre 1,0 a 12,1 mS/cm. Nas soluções de lixiviação das cinzas, o elemento maioritário mais abundante é o Ca, enquanto nos elementos minoritários é o Al.

Relativamente ao processo de pré-tratamento das cinzas verificou-se uma alteração nas características físico-químicas dos grânulos com o decorrer do tempo de exposição ao ar. Ocorreu uma diminuição do pH e da concentração dos elementos químicos solúveis solubilizados, este resultado pode ser devido às formas como os elementos químicos estão ligados nas cinzas, formando-se compostos menos solúveis.

A concentração dos elementos maioritários solubilizados, tais como, Ca, Na, K e Fe, diminuem ao longo do tempo. Isto pode ser provocado pela diminuição da solubilidade de

compostos de cálcio, devido à formação de compostos como calcite, que são menos solúveis do que os outros compostos baseados em Ca, como CaO.

Porém, ao longo do tempo de exposição ao ar de laboratório observa-se que o Mg é o único elemento químico que aumenta a sua concentração nos lixiviados em todas as amostras.

A concentração dos elementos químicos solubilizados nas soluções de lixiviação dos grânulos pulverizados com água destilada apresentou um comportamento semelhante ao dos grânulos que não tiveram qualquer adição de intermédia de água; os resultados não apresentaram diferenças significativas.

As características de lixiviação das cinzas foram comparadas com a legislação sobre aceitação de resíduos em aterro, e de acordo com os parâmetros físico-químicos analisados, a maioria das amostras de cinzas podem ser aceites no aterro para resíduos inertes, caso não possam ser reutilizados.

Em comparação com resultados da análise da composição química elementar, pelo método de FRX, através da legislação de aplicação de lamas de depuração em solos agrícolas verifica-se que é possível aplicar a maioria das cinzas nos solos, pois os valores de concentração dos elementos químicos encontram-se abaixo do limite de concentração de metais pesados.

Em suma, o processo de granulação e endurecimento natural das cinzas mostrou ser importante na estabilização das cinzas para a sua aplicação no solo.

Assim, através deste estudo podemos afirmar que as cinzas provenientes de instalações industriais portuguesas, pré-tratadas por granulação e endurecimento, são menos agressivas para o ambiente, pois diminuiu o pH e a solubilização de alguns elementos químicos. No entanto, esta conclusão é baseada num conjunto limitado de parâmetros físico-químicos analisados.

Uma sugestão para trabalhos futuros é aplicação dos grânulos no solo agrícola e florestal de modo a analisar as características físico-químicas do solo antes e após da aplicação, nomeadamente em termos de qualidade e fertilidade deste.

## 6 BIBLIOGRAFIA

Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.

Brás, A.M., Miranda, F., Hipólito, L., Dias, L.S. (2006). O Minho a terra e o homem - Biomassa e produção de energia. Direção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.

Camões, A. (2005). Betões de elevado desempenho com elevado volume de cinzas volantes. Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, 23, 55-64.

CELPA (Associação de Indústria Papeleira) & AIMMO (Associação das indústrias de Madeira e Mobiliário de Portugal) (2004) – Centrais Eléctricas de Biomassa: uma opção justificável? Lisboa, 25 pp.

CEN/TS 14774-3 (2004). Solid biofuels – Methods for the determination of moisture content – oven dry method, CEN - Comité Européu de Normalização, Bruxelas.

CEN/TS 14775 (2004). Solid biofuels – Methods for the determination of moisture ash content, CEN - Comité Européu de Normalização, Bruxelas.

Coelho, A.M.S.L. (2010). *Gestão das cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente), Universidade de Aveiro.

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

Decreto-Lei n.º 178/2006, 5 de Setembro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Diário da República: I Série, Nº 171 (2006).

Decreto-Lei n.º 183/2009, 10 de Agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Diário da República: I Série, Nº 153 (2009).

Decreto-Lei n.º 276/2009, 2 de Outubro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Diário da República: I Série, Nº 192 (2009).

Demeyer, A., Nkana, J.C.V., Verloo, M.G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Biorsource Technology*, 77, 287-295.

Demirbas, A. (2007). *Combustion of Biomass. Energy Sources, Parte A*, 29, 549-561.

Demirbas, M.F., Balat, M., Balat, H. (2009). Potencial contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*, 50, 1746-1760.

Dias, D. (2011). *Estudo da valorização de cinzas de biomassa na produção de materiais para a construção de recifes artificiais*. (Tese de Mestrado em Energia e Bioenergia), Universidade Nova de Lisboa.

Eijk, R. J. (2012). *Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing*. Arnhem.

Emilsson, S. (2006). *International Handbook - From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling, RecAsh*, Swedish Forest Agency, Suécia.

Enersilva (2007). *Enerlsilva - Promoção do uso da biomassa florestal para fins energeticos no sudoeste da Europa (2004-2007). Projecto Enersilva*.

Fabres, S., Ferreira, D. (2011). *Valorização de lamas resultantes do processo de fabrico de pasta e papel na produção florestal*.

Fernandes, A. (2012). *Efeito da cinza de biomassa na fertilidade de um solo florestal*. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade de Aveiro.

IFN6, 2013. *Áreas dos usos do sol e das espécies florestais de Portugal Continental. Resultados preliminares. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas*. Lisboa, 34 pp.

James, A.K., Thring, R.W., Helle, S., Ghuman, H. (2012). Ash management review- Applications of Biomass Bottom Ash. *Energies*, 5, 3856-3873.

Jordan, M., Sánchez, M. A., Padilla, L., Céspedes, R., Osses, M., González, B. (2002). *Kraft mill residues effects on Monterey Pine growth and soil microbial activity*. *Environmental Quality*, 31, 1004-1009.

Khan, A. A., Jong, W. d., Jansens, P. J., Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potencial problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90, 21-50.

Knapp, B. A., Insam, H. (2011). *Recycling of Biomass Ashes*.

Koornneef, J., Junginger, M., Faaij, A. (2007). Development of fluidized bed combustion- An overview of trends, performance and cost. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 19-55.

Lind, T., Valmari, 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.

Loo, S.V., Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, London.

Mahmoudkhani, M. R. (2007). *Sustainable Use of Biofuel by Recycling Ash to Forests: Treatment of Biofuel Ash*. *Environmental Science & Technology*, 41, 4118-4123.

Matos, A., Tratamento Termoquímico de Resíduos- Módulo-C, Operações de tratamento de resíduos- Apontamentos Teóricos, Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2012.

McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37-46.

Modolo, R. (2006). *Valorização de resíduos do sector de pasta de papel em produtos da construção civil*. (Tese de Mestrado em Gestão Ambiental Materiais e Valorização de Resíduos), Universidade de Aveiro.

Morujo, A. F. (2011). *Estudo da Utilização de Cinzas de Biomassa (Volantes e de Fundo) na Remoção de Fosfatos*. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade Nova de Lisboa.

Naik, S., Goud, V.V., Rout, P.K., Jacobson, K., Dalai, A. K. (2010). Characterization of Canadian Biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*, 35, 1624-1631.

Nurmesniemi, H., Mankinen, K., Poykio, R., Dahl, O. (2012). Forest fertilizer properties of the bottom ash and fly ash from a large-sized (115 MW) industrial power plant incinerating wood-based biomass residues. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 104, 43-52.

Obernberger, Ingwald., Supancic, Klaus. (2009). Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*, 2373-2384.

Oliveira, H. (2012). *Estudo da aplicação de cinzas de biomassa sobre o perfil de um solo*. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade de Aveiro.

Pels, J.R., Nie, D.S., Kiel, J.H. (2005). Utilization of ashes from biomass combustion and gasification, *14th European Biomass Conference & Exhibition*, 17-21.

Pires, J. (2012). *Elementos mobilizados da cinza de bioamassa aplicada num solo florestal*. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade de Aveiro.

Portaria nº 209/2004 de 3 de Março. Diário da República: I Série – B, N.º53.

Rajamma, R. (2011). *Incorporação de cinzas volantes de biomassa em materiais cimentíceos*. (Tese de Doutoramento em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro.

Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A., Allen, G.C., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M. (2009). Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 172,1049-1060.

Reijnders, L. (2005). Disposal, uses, and treatments of combustion ashes:a review. *Resources, Conservation & Recycling*, 43, 313-336.

Ribeiro, M.S.A., Davim, R.J.E., Monteiro,C.R., Fernandes, V.H.M. (2007). Valorização das escórias da celulose do Caima por técnicas de vitrificação. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*,19, 2-7.

Steenari, B.-M., Karlsson, L.G., Lindqvist, O. (1999). Evaluation of leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass & Bioenergy*, 16, 119-136.

Tarelho L.A.C., Coelho A.M.S.L., Teixeira E.R., Rajamma R., Ferreira V.M. (2011). Characteristics of ashes from two Portuguese biomass cogeneration plants. *Proceedings of the 19th European Biomass Conference & Exhibition*, 1041 - 1053.

Tarelho, L. A., Teixeira, E. R., Silva, D. F., Modolo, R. C., Silva, J. J. (2012). Characteristics, management and applications of ashes from thermochemical conversion of biomass to energy. *Conference & Exhibition of Biomass for Energy. Sweden*,154-163.

Teixeira E.R., Tarelho L.A.C., Silva T.C.S.R., Silva D.F.R., Modolo R.C.E. Physical-chemical characteristics of ash flows in a biomass thermal power plant. *Proceedings of the 21th European Biomass Conference and Exhibition*, 1192 - 1202.

Vance, E.D. (1996). Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. *Journal of Environmental Quality*, 25, 937-944.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913-933.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2012 a). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2012 b). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105, 19-39.

Veijonen, K.V. (2003). Biomass co-firing – An efficient way to reduce greenhouse gas emissions. *European Bioenergy Networks*.

Vidal, A. C., Hora, A.B. (2011). Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia. *Papel e Celulose*, 33, 261-314.

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T., Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 1-27.

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

Sites visitados:

DGEG, 2013. <http://www.dgeg.pt/>, acedido em 8-3-2013

SilvaPlus, 2013. <http://www.silvaplus.com/pt/>, acedido em 12-3-2013

Mateus, 2013 :

<http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&c=1&ved=0CC8QFjAA&url=http%3A%2F%2Furano.guarda.pt%2Fgudi%2Fnerga%2FBiomassa%2Fpotencial.pdf&ei=jQalUubJBZSp7AbGsYD4DA&usg=AFQjCNEpdvx0yz0fW8ajDsNsgkIWtZV4w&sig2=nmhmtSomudo8q31rqsRXKg&bvm=bv.57752919,d.Yms>, acedido em 19-02-2013

Eurostat, 2013 :

[http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CC8QFjAA&url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fcache%2FITY\\_PUBLIC%2F2\\_PT%2FEN%2F2\\_PT-EN.PPT&ei=nRelUpOLOeQ7Aa2n4DQDw&usg=AFQjCNHENM0IjPVsveXXGUiIe926CHWw&sig2=S6h1puHb1lxcBZIAHfn7mQ&bvm=bv.57752919,d.Yms](http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CC8QFjAA&url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fcache%2FITY_PUBLIC%2F2_PT%2FEN%2F2_PT-EN.PPT&ei=nRelUpOLOeQ7Aa2n4DQDw&usg=AFQjCNHENM0IjPVsveXXGUiIe926CHWw&sig2=S6h1puHb1lxcBZIAHfn7mQ&bvm=bv.57752919,d.Yms), acedido em 22-02-2013.





## 7 ANEXOS

### ANEXO A – PROCEDIMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### A1 – Determinação de humidade (Metodologia adaptada pela Norma CEN/TS 14774-3:2004)

Material Laboratorial:

- Tabuleiros.
- Balança.
- Espátula.
- Exsicador.

Procedimento experimental:

- Pesar os tabuleiros na balança e pesar 100g da respectiva amostra.
- Posteriormente colocar os tabuleiros com a amostra na estufa a 105°C, e retirar ao fim de 2 horas.
- Seguidamente transferir os tabuleiros com as amostras para o exsicador, e deixar arrefecer até temperatura ambiente.
- Depois de deixar arrefecer, pesar em conjunto o tabuleiro e amostra na balança e registar o valor.
- Dispor os tabuleiros e as amostras novamente na estufa à mesma temperatura até perfazer 24 horas.
- Por fim retirar as amostras e colocar novamente no exsicador, realizando o mesmo processo até ter massa constante.

Cálculos:

- Determinação do teor humidade nas amostras, em percentagem (%):

$$H = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

Onde:

H- teor de humidade [%]

$m_1$  – massa do tabuleiro [g]

$m_2$  – massa do tabuleiro mais a amostra antes de ir a estufa [g]

$m_3$  – massa do tabuleiro mais a amostra após as 24h [g]

## **A2 – Determinação do teor de inqueimados (Metodologia adaptada pela Norma CEN/TS 14775:2004)**

Material Laboratorial:

- Cadinhos.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1mg.
- Exsicador.
- Mufla.
- Luva resistente ao calor.
- Tenaz.

Procedimento experimental:

- Colocar o cadinho na mufla a calcinar à temperatura de 550°C durante 30 minutos.
- Remover o cadinho da mufla e mudar para o exsicador.
- Retirar o cadinho, após arrefecer até a temperatura ambiente.
- Pesar o cadinho na balança com a precisão de 0,1mg.
- Identificar o cadinho com o nome da amostra e colocar 2g de amostra no cadinho. No caso das cinzas de fundo, pôr 4g de amostra no cadinho.
- Pesar o cadinho mais a amostra na balança.
- Dispor o cadinho com a amostra na mufla.
- Ligar a mufla e colocar a temperatura de 50°C. Quando chegar a temperatura respectiva cronometrar 10 minutos.
- Aumentar a temperatura até aos 100°C e esperar 10 minutos.
- Continuar o aquecimento até aos 250°C com incrementos de 50°C de 10 em 10 minutos.
- Manter a temperatura dos 250°C durante 60 minutos.
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 300°C realizando incrementos de 25°C de 10 em 10 minutos.
- Continuar o aquecimento até aos 500°C com incrementos de 50°C de 10 em 10 minutos. Manter esta temperatura durante 120 minutos.
- Retirar os cadinhos com a amostra da mufla deixar arrefecer durante 5 minutos.
- Posteriormente dispor os cadinhos no exsicador sem sílica deixar arrefecer durante 30 minutos.
- Pesar o cadinho mais a amostra na balança.
- Colocar o conjunto cadinho mais amostra na mufla a temperatura de 550°C e cronometrar 30 minutos.
- Retirar o cadinho mais a amostra e repetir o mesmo processo anteriormente referido, até o último valor da massa do conjunto registado não variar mais que duas unidades.
- Limpar os cadinhos e calcinar novamente como mencionado anteriormente no procedimento experimental.
- Desligar a mufla.

Cálculo:

- Determinação do teor de inqueimados nas amostras, em percentagem (%):

$$I = \frac{m_6 - m_5}{m_4} \times 100 (\%)$$

Onde:

I – teor de inqueimados [%]

$m_4$  – massa da amostra colocada no cadinho antes de ir a mufla [g]

$m_5$  – massa do cadinho mais a amostra após a mufla [g]

$m_6$  – massa do cadinho mais a amostra antes de ir a mufla [g]

### **A3 – Tratamento das amostras de cinza de biomassa por lixiviação com água (Metodologia adaptada de EN 12457-2:2002)**

Material Laboratorial:

- Frascos de plástico de 2L.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 1mg.
- Proveta de 1000mL.
- Aparelho de agitação e mistura.
- Medidor de pH e condutivímetro.
- Sistema de filtração por vácuo.
- Filtros.
- Vareta.
- Frascos para guardar o eluato.
- Caixas de Petri.
- Estufa.
- Espátula.

Reagentes:

- Água destilada para a preparação da solução.
- Ácido nítrico HNO<sub>3</sub>.

Preparação da amostra:

- Amostra representativa das cinzas de combustão de biomassa.

Procedimento experimental:

- Pesar 100g de amostra de cinza de biomassa para um frasco de 2L. No entanto, se não houver amostra suficiente, colocar 10g de amostra em frascos (L/S=10).
- Colocar 1L de água destilada nos respectivos frascos.
- Preparar um frasco só com água destilada, denominando-se como um branco para verificar o teste de lixiviação.
- Proceder a agitação durante o período de lixiviação (24h).
- Após o período de lixiviação, medir o pH e a condutividade elétrica do eluato.
- Deixar sedimentar a fração não dissolvida.
- Seguidamente decantar o eluato, para o sistema de filtração em vácuo. Se após a filtração ainda houver material não dissolvido, filtrar novamente.
- Recolher posteriormente o eluato para um frasco de 1L e acidificar a amostra com 1,5mL de ácido nítrico.
- Colocar a amostra não dissolvida em caixas de petri e seguidamente colocar na estufa.

**A4 – Método do eléctrodo de ião cloreto, utilizado nas amostras lixiviadas**

## Material Laboratorial:

- Agitador magnético.
- Medidor de pH/mV.
- Eléctrodo do ião cloreto, cat.nº CI01501, com electrólito de enchimento.
- Erlenmeyers de 150mL.
- Balões volumétricos.
- Pipetas volumétricas.

## Reagentes:

- Água bidestilada para preparação das soluções e água destilada para lavagem do material laboratorial.
- ISA, 5M NaNO<sub>3</sub>, para fazer esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200mL com água bidestilada e adicionar 85g de nitrato de sódio, NaNO<sub>3</sub>. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até a marca.
- Padrão 1000ppm Cl<sup>-</sup>, encher com água bidestilada metade do balão volumétrico de 1000mL e juntar 1,65g de NaCl previamente seco na estufa a 140°C. Misturar e logo após de dissolvido, perfazer com água bidestilada até a marca.
- Electrólito, 10% KNO<sub>3</sub>, pesar 10g de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>, e adicionar a um balão volumétrico de 100mL, dissolver com água bidestilada. Posteriormente perfazer até a marca, com a água mencionada anteriormente.

## Procedimento experimental:

- A partir do padrão de 1000ppm Cl<sup>-</sup>, preparar 100mL de padrões segundo a seguinte gama de concentrações, como se pode observar na Tabela 1:

**Tabela 7.1. Gama de padrões usados para a determinação de cloretos.**

Padrão [mg/L]	Volume adicionado [mL]
1000	100
100	10
10	1
1	0,1

- Colocar os respectivos padrões para erlenmeyers de 150mL, adicionando 2mL de ISA.

- Através do agitador magnético, agitar a solução que se encontra nos erlenmeyers e mergulhar o eléctrodo na solução.
- Começar a leitura dos padrões a partir da concentração mais baixa.
- Registrar o valor do potencial obtido em mV quando este estabilizar. Retirar o eléctrodo da solução, lavá-lo com a água destilada e secar.
- Repetir para uma ordem de crescente de concentrações o procedimento mencionado anteriormente para as leituras das amostras.
- Executar um teste em branco com 100mL de água destilada.

Cálculos:

- Determinação da concentração de ião cloreto nas amostras, com a construção da recta de calibração, em mg/L:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

x – log 10 (concentração de ião cloreto na solução [mg/L])

y – potencial medido das amostras pelo eléctrodo [mV]

a – declive da recta de calibração [-]

b – valor da ordenada na origem da recta de calibração [mV]

**A5 – Caracterização dos elementos químicos solúveis presentes nas águas de lixiviação: Alumínio, Cádmio, Cálcio, Cobre, Crómio, Ferro, Magnésio, Manganês, Potássio, Níquel, Sódio e Zinco (Método de espectrofotometria de absorção e emissão atómica).**

Material Laboratorial:

- Espectrofotómetro de absorção e emissão atómica.
- Lâmpadas de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn.
- Balões volumétricos.
- Micropipeta e macropipeta.

Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavar o material laboratorial.
- Água acidificada para a preparação dos padrões de calibração e como água de diluição para os metais: 1,5mL de HNO<sub>3</sub>/L água bidestilada.
- Ar- Acetileno.
- Solução stock de Al (1000ppm).
- Solução stock de Ca (1000ppm).
- Solução stock de Cd (1000ppm).
- Solução stock de Cr (1000ppm).
- Solução stock de Cu (1000ppm).
- Solução stock de Fe (1000ppm).
- Solução stock de K (1000ppm).
- Solução stock de Mg (1000ppm).
- Solução stock de Mn (1000ppm).
- Solução stock de Na (1000ppm).
- Solução stock de Ni (1000ppm).
- Solução stock de Zn (1000ppm).
- Solução de lantânio.
- Solução de KCl.

A Tabela 7.2 e Tabela 7.3 apresentam um exemplo das concentrações utilizadas na preparação da solução mãe e dos padrões. Adaptar consoante a concentração desejada.

**Tabela 7.2. Concentração para a preparação da solução mãe.**

Solução Mãe	Concentração [ppm]	Volume pipetado [100mL]
Ca	165	16,5
Mg	10	1,0
Na	320	32,0
K	320	32,0

Procedimento experimental:

- Fazer uma gama de padrões combinados de 50 mL, usando água acidificada para perfazer o volume dos balões, com as concentrações que se encontram na Tabela 7.2.

**Tabela 7.3. Concentração de padrões em mg/L.**

Padrão	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Vol. Pipetado [mL]	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
Vol. Final [mL]	50						
C <sub>Ca</sub> [mg/L]	0	0,825	1,65	2,475	3,3	4,125	4,95
C <sub>Mg</sub> [mg/L]	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
C <sub>Na</sub> [mg/L]	0	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6
C <sub>K</sub> [mg/L]	0	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6

- Realizar a optimização da leitura do espectrofotómetro através dos padrões de ajuste.

- Fazer as diluições perfazer com água acidificada, caso a leitura nas amostras ultrapasse a absorvância lida no padrão com maior concentração.

- Para os padrões de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) colocar 10mL de cada padrão num balão volumétrico de 10mL e adicionar 1mL de lantânio. Nas amostras deve-se adicionar 1 mL de lantânio nos balões volumétricos de 10mL.

- Para os padrões de alumínio (Al) colocar 10mL de cada padrão num balão volumétrico de 10mL e juntar 1mL de KCl. Nas amostras deve-se adicionar 1 mL de KCl nos balões volumétricos de 10mL.

- Para os padrões de ferro (Fe) colocar 10 mL de cada padrão num balão volumétrico de 10 mL e juntar 1 mL de KCl. Nas amostras deve-se adicionar 1 mL de KCl nos balões volumétricos de 10mL.

Cálculos:

- Cálculo para determinar a concentração dos metais nas amostras, em mg/L:

$$x_1 = \frac{y_1 - b_1}{a}$$

Onde:

$x_1$  – concentração do metal da amostra [mg/L]

$y_1$  – absorvância medida [-]

$a$  – declive da reta de calibração [-]

$b_1$  – valor da ordenada na origem da recta de calibração [-]



$$y = c_3 \times x^2 + c_2 \times x + c_1$$

Onde:

y – concentração do metal da amostra [mg/L]

x – absorvância medida [-]

$c_i$  – coeficientes do polinómio de calibração [-],  $i=1,2, e 3$

## ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO.

De seguida, da Tabela 7.4 a Tabela 7.9 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para cada elemento químico. Sendo posteriormente, utilizado para obter as concentrações dos elementos químicos presentes nas soluções de lixiviação de cinzas.

**Tabela 7.4. Curva de calibração para a análise de cloretos pelo método de elétrodo seletivo, para padrões**

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Potencial (mV)	Curva de Calibração
Cloretos	Calibração 1	1	210,0	$P(mV) = -51,79 \log[C(mg/L)] + 210,81$ $R^2 = 0,9993$
		10	161,2	
		100	105,3	
		1000	56,0	

**Tabela 7.5. Curva de calibração para a análise de cálcio para os respectivos padrões.**

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Cálcio	Calibração 1	0,000	0,010	$Abs = 0,0615 C(mg/L) + 0,0096$ $R^2 = 0,9998$
		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 2	0,000	
	0,825		0,057	
	1,650		0,109	
	2,475		0,16	
	3,300		0,215	
	4,125		0,265	
	4,950		0,316	
	Calibração 3		0,000	0,009
		0,825	0,063	
		1,650	0,121	
		2,475	0,175	
		3,300	0,235	
		4,125	0,287	
4,950		0,340		
Calibração 4		0,000	0,012	$Abs = 0,0532 C(mg/L) + 0,0116$ $R^2 = 0,9997$
	0,825	0,056		
	1,650	0,101		
	2,475	0,141		
	3,300	0,185		
	4,125	0,233		
	4,950	0,276		

Tabela 7.6. Curva de calibração para a análise de magnésio, para os respectivos padrões.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
<b>Magnésio</b>	Calibração 1	0,00	0,015	$Abs = 1,5964 C(mg/L) + 0,0134$ $R^2 = 0,9997$
		0,05	0,091	
		0,10	0,171	
		0,15	0,256	
		0,20	0,335	
		0,25	0,408	
		0,30	0,494	
	Calibração 2	0,00	0,007	$Abs = 1,6686 C(mg/L) + 0,0079$ $R^2 = 0,9997$
		0,05	0,092	
		0,10	0,173	
		0,15	0,257	
		0,20	0,348	
		0,25	0,424	
	Calibração 3	0,00	0,016	$Abs = 1,7186 C(mg/L) + 0,0138$ $R^2 = 0,9998$
		0,05	0,096	
		0,10	0,187	
		0,15	0,269	
		0,20	0,360	
		0,25	0,446	
	Calibração 4	0,00	0,014	$Abs = 1,2414 C(mg/L) + 0,0128$ $R^2 = 0,999$
0,05		0,071		
0,10		0,135		
0,15		0,203		
0,20		0,262		
0,25		0,329		
		0,30	0,379	

Tabela 7.7. Curva de calibração para a análise de sódio, para os respectivos padrões.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Sódio	Calibração 1	0,000	66	$Abs = -23300 C (mg/L)^2 + 54848 C(mg/L) + 232,71$ $R^2 = 0,9993$
		0,128	7201	
		0,256	12496	
		0,384	18198	
		0,512	21899	
		0,640	25745	
		0,768	28716	
		Calibração 2	0	
	1,6		13180	
	3,2		18610	
	4,8		22605	
	6,4		25905	
	8,0		28772	
	9,6		31236	
	Calibração 3	0,000	204	$Abs = -19587 C (mg/L)^2 + 53604 C(mg/L) + 493,88$ $R^2 = 0,9993$
		0,128	7414	
		0,256	13042	
		0,384	18196	
		0,512	22679	
		0,640	26411	
		0,768	30394	
		Calibração 4	0,0	
	1,6		13730	
	3,2		19683	
	4,8		24321	
	6,4		28137	
	8,0		30765	
	9,6		32929	
Calibração 5	0,000	722	$Abs = -22824 C (mg/L)^2 + 57401 C(mg/L) + 773,83$ $R^2 = 0,9991$	
	0,128	7867		
	0,256	14153		
	0,384	18801		
	0,512	24626		
	0,640	28209		
	0,768	31304		
	Calibração 6	0,0		171
1,6		11540		
3,2		16618		
4,8		20098		
6,4		23195		
8,0		25667		
9,6		27641		
Calibração 7	0,000	686	$Abs = -12260 C (mg/L)^2 + 47595 C(mg/L) + 381,62$ $R^2 = 0,9993$	
	0,128	5800		
	0,256	11640		
	0,384	17168		
	0,512	21482		
	0,640	26005		
	0,768	29547		
	Calibração 8	0,0		136
1,6		12362		
3,2		18301		
4,8		22546		
6,4		26283		
8,0		28859		
9,6		31342		

Tabela 7.8. Curva de calibração para a análise de potássio, para os respectivos padrões.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Potássio	Calibração 1	0	175	$Abs = -12293C (mg/L)^2 + 48504 C(mg/L) + 59,048$ $R^2 = 0,9994$
		0,128	6042	
		0,256	11211	
		0,384	17298	
		0,512	21651	
		0,640	26090	
		0,768	29997	
		0,768	29997	
	Calibração 2	0	65	$Abs = -161,04C (mg/L)^2 + 4303,1C(mg/L) + 4814,2$ $R^2 = 0,9993$
		1,6	11099	
		3,2	17241	
		4,8	21839	
		6,4	25562	
		8,0	28801	
		9,6	31413	
	Calibração 3	0,000	642	$Abs = 37968 C(mg/L) + 1075,5$ $R^2 = 0,9994$
		0,128	6157	
		0,256	11094	
		0,384	15843	
		0,512	20501	
		0,640	25139	
		0,768	30211	
		0,768	30211	
	Calibração 4	0,0	16	$Abs = -107,01 C (mg/L)^2 + 4199,5 C(mg/L) + 1537,5$ $R^2 = 0,9996$
1,6		7826		
3,2		14196		
4,8		19185		
6,4		23837		
8,0		28327		
9,6		32028		
Calibração 5	0,000	642	$Abs = 37968 C(mg/L) + 1075,5$ $R^2 = 0,9994$	
	0,128	6157		
	0,256	11094		
	0,384	15843		
	0,512	20501		
	0,640	25139		
	0,768	30211		
	0,768	30211		
Calibração 6	0,000	642	$Abs = -1063,73 C (mg/L)^2 + 4403,9 C(mg/L) + 3915,4$ $R^2 = 0,9993$	
	0,128	6157		
	0,256	11094		
	0,384	15843		
	0,512	20501		
	0,640	25139		
	0,768	30211		
	0,768	30211		
Calibração 7	0,000	642	$Abs = 39652 C(mg/L) + 886,86$ $R^2 = 0,9991$	
	0,128	6157		
	0,256	11094		
	0,384	15843		
	0,512	20501		
	0,640	25139		
	0,768	30211		
Calibração 8	0,0	139	$Abs = -167,72 C (mg/L)^2 + 4602,5 C(mg/L) + 2850,6$ $R^2 = 0,9996$	
	1,6	9628		
	3,2	16146		
	4,8	21057		
	6,4	25366		
	8,0	28791		
	9,6	31689		
	9,6	31689		

Tabela 7.9. Curva de calibração para a análise de alumínio, cádmio, cobalto, cobre, crômio, ferro, manganês e níquel.

Elementos químicos	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Alumínio	Calibração 1	0	0,001	$Abs = 0,0034 C(mg/L) + 0,0028$ $R^2 = 0,9993$
		5,9	0,024	
		14,75	0,054	
		23,6	0,083	
		32,45	0,110	
		41,3	0,140	
Cádmio	Calibração 1	50,15	0,173	$Abs = 0,2381 C(mg/L) + 0,0066$ $R^2 = 0,9998$
		0,0	0,003	
		0,3	0,079	
		0,6	0,153	
		0,9	0,222	
		1,2	0,291	
Cobre	Calibração 1	1,5	0,365	$Abs = 0,0811 C(mg/L) + 0,0005$ $R^2 = 0,9995$
		1,8	0,433	
		0,0	0,001	
		0,3	0,025	
		0,6	0,050	
		0,9	0,072	
Crômio	Calibração 1	1,2	0,096	$Abs = 0,047 C(mg/L) + 0,0048$ $R^2 = 0,9964$
		1,5	0,122	
		1,8	0,148	
		0,0	0,002	
		0,4	0,023	
		0,8	0,044	
Ferro	Calibração 1	1,2	0,064	$Abs = 0,0658 C(mg/L) - 0,0026$ $R^2 = 0,999$
		1,6	0,082	
		2,0	0,099	
		2,4	0,114	
		0,0	0,001	
		0,475	0,027	
Manganês	Calibração 1	0,950	0,057	$Abs = 0,1733 C(mg/L) + 0,0001$ $R^2 = 0,9992$
		1,425	0,090	
		1,900	0,123	
		2,375	0,154	
		2,850	0,186	
		0,0	0,001	
Níquel	Calibração 1	0,15	0,027	$Abs = 0,0511 C(mg/L) + 0,00004$ $R^2 = 0,9995$
		0,30	0,052	
		0,45	0,076	
		0,60	0,102	
		0,75	0,132	
		0,90	0,157	
Zinco	Calibração 1	0,0	0,000	$Abs = 0,4823 C(mg/L) + 0,001$ $R^2 = 0,9996$
		0,3	0,015	
		0,6	0,032	
		0,9	0,045	
		1,2	0,061	
		1,5	0,077	
		1,8	0,092	
		0,0	0,000	
		0,2	0,100	
		0,4	0,198	
		0,6	0,286	
		0,8	0,380	
		1,0	0,488	
		1,2	0,581	

## ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO, AO FIM DO PRIMEIRO MÊS DE EXPOSIÇÃO ÀS CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS.

Seguidamente serão mostradas as curvas de calibração nas Tabela 7.10 a Tabela 7.15, que foram usadas com o intuito de obter as concentrações de elementos químicos presentes nas soluções de lixiviação. As amostras lixiviadas correspondendo aos grânulos de cinzas que foram expostas às condições atmosféricas.

Tabela 7.10. Curva de calibração para a análise de cloretos pelo método de elétrico seletivo, para padrões.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Potencial (mV)	Reta de Calibração
Cloretos	Calibração 1	1	257,0	$P(mV) = -51,58 \log[C(mg/L)] + 263,62$  $R^2 = 0,9947$
		10	259,0	
		100	218,0	
		1000	162,4	
		1000	105,6	

Tabela 7.11. Curva de calibração para a análise de cálcio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Cálcio	Calibração 1	0	0,007	$Abs = 0,0666 C(mg/L) + 0,0025$  $R^2 = 0,9993$
		0,825	0,057	
		1,65	0,109	
		2,475	0,165	
		3,3	0,219	
		4,125	0,279	
		4,95	0,335	

Tabela 7.12. Curva de calibração para a análise de magnésio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Magnésio	Calibração 1	0	0,011	$Abs = 1,1707 C(mg/L) + 0,0082$  $R^2 = 0,9991$
		0,05	0,064	
		0,1	0,120	
		0,15	0,187	
		0,2	0,246	
		0,25	0,303	
		0,3	0,356	

Tabela 7.13. Curva de calibração para a análise de sódio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Sódio	Calibração 1	0	953	$Abs = -10594C (mg/L)^2 + 47473C(mg/L) + 905,86$ $R^2 = 0,9998$
		0,256	12113	
		0,384	17840	
		0,512	22437	
		0,640	26868	
	Calibração 2	0,768	31133	$Abs = -159,51C (mg/L)^2 + 4108 C(mg/L) + 6595,2$ $R^2 = 0,9987$
		0	391	
		1,6	12532	
		3,2	18500	
		4,8	22637	
Calibração 3	6,4	26280		
	8,0	28970		
	9,6	31522		

Tabela 7.14. Curva de calibração para a análise de potássio, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Potássio	Calibração 1	0	51	$Abs = 39660 C(mg/L) + 549,71$ $R^2 = 0,9985$
		0,256	10976	
		0,384	16452	
		0,512	20911	
		0,640	25702	
	Calibração 2	0,768	30736	$Abs = -182,1C (mg/L)^2 + 4669,4C(mg/L) + 4076$ $R^2 = 0,9991$
		0	617	
		1,6	10884	
		3,2	17505	
		4,8	22247	
Calibração 3	6,4	26502	$Abs = -196,75C (mg/L)^2 + 4859,8C(mg/L) + 3110,4$ $R^2 = 0,9992$	
	8,0	29495		
	9,6	32294		
	0	849		
	1,6	10170		
Calibração 4	3,2	17042		
	4,8	21862		
	6,4	26034		
	8,0	29245		
	9,6	31763		



Tabela 7.15. Curva de calibração para a análise de alumínio, cádmio, cobre, crómio, ferro, manganês, níquel e zinco, para os padrões dos grânulos ao fim do primeiro mês da sua formação.

Elementos químicos	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Alumínio	Calibração 1	0	0	$Abs = 0,0046 C(mg/L) - 0,00003$ $R^2 = 0,9996$
		3,34	0,015	
		6,68	0,032	
		10,02	0,046	
		13,36	0,061	
		16,7	0,077	
Cádmio	Calibração 1	20	0,093	$Abs = 0,303 C(mg/L) + 0,0077$ $R^2 = 0,9993$
		0,0	0,001	
		0,3	0,099	
		0,6	0,198	
		1,2	0,371	
		1,5	0,466	
Cobre	Calibração 1	1,8	0,547	$Abs = 0,0635 C(mg/L) - 0,0004$ $R^2 = 0,9981$
		0,0	0	
		0,3	0,018	
		0,6	0,036	
		0,9	0,060	
		1,2	0,074	
Crómio	Calibração 1	1,5	0,096	$Abs = 0,0404 C(mg/L) + 0,0015$ $R^2 = 0,9996$
		1,8	0,113	
		0,0	0,001	
		0,4	0,017	
		0,8	0,035	
		1,6	0,067	
Ferro	Calibração 1	2,0	0,082	$Abs = 0,0684 C(mg/L) + 0,0041$ $R^2 = 0,9978$
		2,4	0,098	
		0,0	0,003	
		0,475	0,035	
		0,950	0,068	
		1,425	0,109	
Manganês	Calibração 1	1,900	0,133	$Abs = 0,0952 C(mg/L) + 0,0009$ $R^2 = 0,9995$
		2,375	0,165	
		2,850	0,198	
		0,0	0,001	
		0,15	0,015	
		0,30	0,029	
Níquel	Calibração 1	0,45	0,045	$Abs = 0,0454 C(mg/L) + 0,0005$ $R^2 = 0,9994$
		0,60	0,057	
		0,75	0,072	
		0,90	0,087	
		0,0	0,001	
		0,3	0,013	
Zinco	Calibração 1	0,6	0,028	$Abs = 0,4479 C(mg/L) + 0,0053$ $R^2 = 0,9997$
		0,9	0,042	
		1,2	0,054	
		1,5	0,069	
		1,8	0,082	
		0,0	0,004	
Zinco	Calibração 1	0,2	0,095	$Abs = 0,4479 C(mg/L) + 0,0053$ $R^2 = 0,9997$
		0,4	0,189	
		0,8	0,358	
		1,0	0,453	
		1,2	0,545	

## ANEXO D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO, AO FIM DO TERCEIRO MÊS DE EXPOSIÇÃO ÀS CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS.

Seguidamente serão apresentadas as curvas de calibração, que foram usadas com o intuito de obter as concentrações de elementos químicos presentes nas soluções de lixiviação dos grânulos, como se pode visualizar na Tabela 7.16 Tabela 7.28.

**Tabela 7.16. Curvas de calibração para a análise de cloretos pelo método de elétrodo seletivo, para padrões.**

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Potencial (mV)	Reta de Calibração
Cloretos	Calibração 1	10	211	$P(mV) = -52,4 \log[C(mg/L)] + 263,33$ $R^2 = 1$
		100	158,4	
		1000	106,2	
	Calibração 2	10	208	$P(mV) = -51,75 \log[C(mg/L)] + 259,93$ $R^2 = 1$
		100	156,8	
		1000	104,5	
	Calibração 3	10	206,0	$P(mV) = -50,8 \log[C(mg/L)] + 257,2$ $R^2 = 0,9998$
		100	156,4	
		1000	104,4	

**Tabela 7.17. Curva de calibração para a análise de cálcio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.**

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Cálcio	Calibração 1	0	0,007	$Abs = 0,0701 C(mg/L) + 0,006$ $R^2 = 0,9979$
		0,8	0,059	
		1,7	0,130	
		2,5	0,175	
		3,3	0,235	
		4,1	0,297	
	Calibração 2	0	0,007	$Abs = 0,0526 C(mg/L) + 0,0078$ $R^2 = 0,9997$
		0,8	0,051	
		1,7	0,095	
		2,5	0,137	
		3,3	0,184	
		4,1	0,225	
		4,95	0,266	

Tabela 7.18. Curva de calibração para a análise de magnésio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Magnésio	Calibração 1	0	0,013	$Abs = 1,0024 C(mg/L) + 0,0133$ $R^2 = 0,9983$
		0,05	0,061	
		0,1	0,101	
		0,15	0,143	
		0,2	0,200	
		0,25	0,241	
		0,3	0,281	
	Calibração 2	0	0,006	$Abs = 0,7243 C(mg/L) + 0,0076$ $R^2 = 0,9991$
		0,05	0,043	
		0,1	0,081	
		0,15	0,117	
		0,2	0,156	
		0,25	0,190	
		0,3	0,221	

Tabela 7.19. Curva de calibração para a análise de sódio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Sódio	Calibração 1	0	772	$Abs = -63012 C(mg/L)^2 + 85684 C(mg/L) + 1561,8$ $R^2 = 0,9928$
		0,128	12963	
		0,256	19068	
		0,512	27897	
		0,640	31230	
	Calibração 2	0	61	$Abs = -194,53 C(mg/L)^2 + 4705,3 C(mg/L) + 3385$ $R^2 = 0,9981$
		1,6	10157	
		3,2	17052	
		4,8	21153	
		6,4	25508	
		8,0	28512	
	Calibração 3	0	140	$Abs = -186,28 C(mg/L)^2 + 4319,1 C(mg/L) + 5162,1$ $R^2 = 0,9958$
		1,6	11207	
		3,2	17670	
		4,8	21799	
6,4		24904		
8,0		27308		
9,6	29810			

Tabela 7.20. Curva de calibração para a análise de potássio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Potássio	Calibração 1	0	286	$Abs = -44983 C(mg/L) + 71718 C(mg/L) + 1069,9$ $R^2 = 0,9912$
		0,128	11325	
		0,256	15600	
		0,384	21586	
		0,512	26093	
	0,640	28692		
	Calibração 2	0	9	$Abs = -132,03 C(mg/L)^2 + 4679 C(mg/L) + 56,286$ $R^2 = 0,999$
		1,6	7301	
		3,2	13897	
		4,8	19013	
		6,4	24403	
	8,0	29725		
	9,6	32503		
	Calibração 3	0	737	$Abs = -27772 C(mg/L) + 53193 C(mg/L) + 756,46$ $R^2 = 0,9991$
		0,128	7340	
		0,256	12091	
0,384		17292		
0,512		20869		
0,640	23315			
Calibração 4	0	11	$Abs = -173,15 C(mg/L)^2 + 5040,6 C(mg/L) + 926,3$ $R^2 = 0,9993$	
	1,6	8457		
	3,2	15394		
	4,8	21143		
	6,4	26304		
8,0	29726			
9,6	33560			

Tabela 7.21. Curva de calibração para a análise de alumínio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Alumínio	Calibração 1	0	0,003	$Abs = 0,0034 C(mg/L) + 0,0034$ $R^2 = 0,9979$
		5	0,021	
		10	0,040	
		12,5	0,045	
		20	0,069	
		25	0,090	
		30	0,107	

Tabela 7.22. Curva de calibração para a análise de cádmio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Cádmio	Calibração 1	0,0	0	$Abs = 0,2424 C(mg/L) + 0,0047$ $R^2 = 0,9993$
		0,3	0,076	
		0,6	0,156	
		0,96	0,24	
		1,2	0,298	
		1,5	0,369	
		1,8	0,436	
	Calibração 2	0,0	0	$Abs = 0,2946 C(mg/L) + 0,0057$ $R^2 = 0,998$
		0,3	0,091	
		0,6	0,188	
		0,96	0,288	
		1,2	0,376	
		1,5	0,444	
		1,8	0,527	

Tabela 7.23. Curva de calibração para a análise de cobre, para os padrões dos grânulos das cinzas ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Cobre	Calibração 1	0,0	0,001	$Abs = 0,0774 C(mg/L) + 0,0005$ $R^2 = 0,9991$
		0,3	0,022	
		0,6	0,047	
		0,96	0,075	
		1,2	0,096	
		1,5	0,117	
		1,8	0,138	
	Calibração 2	0,0	0	$Abs = 0,1008 C(mg/L) - 0,0004$ $R^2 = 0,9996$
		0,3	0,029	
		0,6	0,061	
		0,96	0,095	
		1,2	0,122	
		1,5	0,149	
		1,8	0,182	

Tabela 7.24. Curva de calibração para a análise de crómio, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Crómio	Calibração 1	0,0	0,001	$Abs = 0,0301 C(mg/L) + 0,0012$ $R^2 = 0,9987$
		0,3	0,011	
		0,6	0,019	
		0,96	0,029	
		1,2	0,038	
		1,5	0,047	
		1,8	0,055	
	Calibração 2	0,0	0	$Abs = 0,0394 C(mg/L) + 0,0011$ $R^2 = 0,9993$
		0,3	0,014	
		0,6	0,025	
		0,96	0,039	
		1,2	0,048	
		1,5	0,060	
		1,8	0,072	

Tabela 7.25. Curva de calibração para a análise de ferro, para os padrões dos grânulos das cinzas ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Ferro	Calibração 1	0	0,003	$Abs = 0,02023 C(mg/L) + 0,0016$ $R^2 = 0,9992$
		0,8	0,017	
		1,6	0,034	
		2,4	0,049	
		3,2	0,066	
		4,0	0,084	
		4,8	0,099	
	Calibração 2	0	0,003	$Abs = 0,0382 C(mg/L) + 0,0023$ $R^2 = 0,999$
		0,8	0,032	
		1,6	0,061	
		2,4	0,096	
		3,2	0,125	
		4,0	0,158	
		4,8	0,183	

Tabela 7.26. Curva de calibração para a análise de manganês, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Manganês	Calibração 1	0,0	0,001	$Abs = 0,0931 C(mg/L) - 0,0009$ $R^2 = 0,9985$
		0,15	0,012	
		0,30	0,026	
		0,48	0,044	
		0,60	0,054	
		0,75	0,069	
		0,90	0,084	
	Calibração 2	0,0	0,002	$Abs = 0,1404 C(mg/L) + 0,0011$ $R^2 = 0,999$
		0,15	0,021	
		0,30	0,044	
		0,48	0,066	
		0,60	0,087	
		0,75	0,107	
		0,90	0,127	

Tabela 7.27. Curva de calibração para a análise de níquel, para os padrões dos grânulos ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Níquel	Calibração 1	0,0	0,003	$Abs = 0,0308 C(mg/L) + 0,0023$ $R^2 = 0,9992$
		0,3	0,011	
		0,6	0,021	
		0,96	0,031	
		1,2	0,039	
		1,5	0,049	
		1,8	0,058	
	Calibração 2	0,0	0	$Abs = 0,0533 C(mg/L) + 0,0008$ $R^2 = 0,9996$
		0,3	0,017	
		0,6	0,034	
		0,96	0,052	
		1,2	0,065	
		1,5	0,080	
		1,8	0,097	

Tabela 7.28. Curva de calibração para a análise de zinco, para os padrões dos grânulos das cinzas ao fim do terceiro mês de formação.

Elemento químico	Calibração	Concentração (mg/L)	Absorvância	Curva de Calibração
Zinco	Calibração 1	0,0	0,002	$Abs = 0,3651 C(mg/L) + 0,0073$ $R^2 = 0,9996$
		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 2	0,0	0,008	$Abs = 0,3891 C(mg/L) + 0,0119$ $R^2 = 0,9995$
		0,3	0,124	
		0,6	0,253	
		0,96	0,386	
		1,2	0,486	
		1,5	0,596	
		1,8	0,705	

Pode-se visualizar nas diversas tabelas que se encontram no anexo, que para diversos elementos químicos, foi necessário a realização de duas curvas de calibração. Isto aconteceu porque as análises das amostras não foram realizadas todas ao mesmo tempo.

Contudo, verifica-se que para o mesmo elemento químico existem concentrações diferentes, isto ocorre, por esta análise ter ocorrido em conjunto com outras amostras que possuíam uma gama de concentrações mais elevadas.