



Vânia Graciete

Alves Dias Pereira

Avaliação do Potencial das Cinzas de Biomassa no

Sequestro de Carbono



**Vânia Graciete Alves
Dias Pereira**

**Avaliação do Potencial das Cinzas de Biomassa no
Sequestro de Carbono**

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

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

Dedico este trabalho aos meus pais, irmã e namorado pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

vogal

Professora Doutora Célia Maria Dias Ferreira
Investigadora Auxiliar do Instituto Politécnico de Coimbra

vogal

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
Professora Auxiliar Convidada da Universidade de Aveiro

vogal

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Professora Doutora Isabel Nunes agradeço a orientação, os seus conselhos, o incentivo nos momentos críticos que atravessei, a sua disponibilidade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luís Tarelho, pela orientação, disponibilidade e ajuda prestadas.

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Luís Tarelho e ao Sr.^o Nuno Costa pela grande ajuda na recolha das cinzas na unidade industrial e ainda a todas as pessoas que me ajudaram na montagem das pilhas, a vossa ajuda foi preciosa.

À Professora Doutora Teresa Nunes pela ajuda preciosa no esclarecimento do modo de funcionamento do analisador de CO₂, e ainda por facultar o seu uso.

À Doutora Diana Patoilo um obrigado pelo apoio, disponibilidade, e ajuda na realização das tarefas de laboratório do DAO.

À Elisabete Teixeira pelo apoio prestado na realização das amostragens e a sua disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

À Regina Modolo boa disposição e ajuda prestada nas amostragens das pilhas de biomassa.

À Sónia da Rocha pelo “empréstimo da balança”, pela companhia e amizade.

Aos meus amigos, que fui conhecendo ao longo do meu percurso académico, agradeço o incentivo, a amizade e os momentos de boa disposição proporcionados.

Por fim gostaria de expressar a minha gratidão à minha família e namorado pelo apoio incondicional, incentivo, dedicação, carinho e confiança que sempre depositaram em mim.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, um sincero obrigada.

palavras-chave

Valorização, Cinzas volantes, Cinzas de fundo, Carbonatação, Sequestro de CO₂

resumo

A gestão das cinzas resultantes da conversão termoquímica da biomassa florestal é uma questão relevante a nível económico e ambiental. Atualmente, estas cinzas podem ter diferentes destinos: (i) aterro controlado, (ii) indústria cimenteira, (iii) incorporação em materiais de construção civil, (iv) aplicação no solo, com vista à reciclagem de nutrientes e (v) aplicação no tratamento de efluentes gasosos, com vista à redução de emissões de CO₂. As duas últimas alternativas encontram-se em fase de investigação.

No presente trabalho pretende-se avaliar o potencial das cinzas de biomassa florestal (volantes e de fundo) para o sequestro de carbono atmosférico. Para tal, foram realizados ensaios de carbonatação natural (no campo) à escala piloto e no laboratório, à escala laboratorial. No ensaio de campo foram construídas três pilhas (100x100x15cm) enquanto, que no ensaio de laboratório foram usadas três caixas de Petri (11x1,8cm), para cada uma das tipologias de cinzas (cinza volante e de fundo), e com diferentes humidades iniciais, nomeadamente:

- cinza volante: tal e qual, 20% e 40%;
- cinza de fundo: tal e qual, 7,5% e 15%.

No ensaio ao ar livre encontrava-se na parte inferior em contacto o solo e à superfície em contacto com o ar atmosférico, estando sob a influência das condições de meteorológicas. Avaliou-se a carbonatação no perfil vertical de cada pilha, tendo sido realizadas amostragens em quatro camadas: [0-2,5cm], [2,5-5cm], [5-10cm] e [10-15cm]. As amostragens, em ambos os ensaios, foram realizadas ao final da 1^a, 4^a, 8^a e 14^a semana de experiência, sendo monitorizados os seguintes parâmetros: concentração de carbonatos, pH e humidade.

Em termos de CO₂ capturado, os ensaios com cinza volante obtiveram os melhores resultados na amostra de “20% de humidade”, pelo que foi sequestrado cerca de 9,8 g de CO₂/kg de cinza volante, enquanto que o ensaio de cinza de fundo obteve os melhores resultados na amostra de “7,5% de humidade”, assim a captura foi de aproximadamente 11,7 g de CO₂/kg nesta cinza. Tendo em conta que se estima uma produção anual de cinzas de biomassa em Portugal seja de 36 mil toneladas de cinzas volantes e 54 mil toneladas de cinzas de fundo, prevê-se um sequestro de CO₂ de 421 toneladas de CV e 486 toneladas de CF no ensaio de laboratório, e cerca de 144 toneladas de CV e 529 toneladas de CF no ensaio de campo. Na totalidade, o ensaio de laboratório conseguiria capturar 907 toneladas de CO₂, por seu lado, o ensaio de campo conseguiria sequestrar 673 toneladas de CO₂.

keywords

Valorization, Fly Ash, Bottom Ash, Carbonation, CO₂ Sequestration

abstract

The management of ash resulting from the thermochemical conversion of forest biomass is an important environmental and economic issue. Currently these ashes can have different management destinations: (i) landfilling, (ii) cement industry, (iii) incorporation in construction materials, (iv) soil application in order to nutrients recycle and (v) gaseous effluents treatment to reduce CO₂ emissions. Currently, the last two alternatives are under investigation.

The goal of this work is to evaluate the biomass ashes (fly and bottom ashes) potential for atmospheric carbon sequestration. Two different experiments were performed, a pilot experiment (in the field) and a laboratory experiment. In the field experiment were built three heaps of ashes (100x100x15cm), while in the laboratory experiment were used three Petri dishes (11x1,8 cm) for both types of ash (fly ash and bottom). Different levels of initial humidity were considered:

- Fly ash: original, 20% and 40%;
- Bottom ash: original, 7.5% and 15%.

The pilot experiment was exposed to environmental and meteorological conditions, and was in contact with the soil. It was evaluated the carbonation degree in vertical profile of each heap of ashes and were collected samples in four layers: [0-2.5cm], [2,5-5cm], [5-10cm] and [10-15cm]. In both experiments, the samples were performed at the end of the 1st, 4th, 8th and 14th experience week and were monitored the following parameters: concentration of carbonates, pH and humidity.

The best results were obtained for bottom ashes experiments in samples with "7.5% of humidity", where about 11.7 g CO₂/kg bottom ash were sequestered. When considering the fly ash experiments, the best results were obtained in samples with "20% of humidity" where about 9.8 g CO₂/kg fly ash were sequestered. Considering that annual national production of forest biomass ashes is 36 000 tons of fly ash and 54 000 tons of bottom ash, it is expected a CO₂ sequestration, relatively to laboratory experiment, of 421 and 486 tons/year of fly and bottom ashes, respectively. Relatively to pilot experiment it is expected a CO₂ sequestration of 144 and 529 tons of fly and bottom ashes, respectively. So, according to the total laboratory experiment a capture of 907 tons of CO₂ is possible, while pilot experiment results indicate a capture 673 tons of CO₂.

Índice

Índice	i
Nomenclatura	ix
Nomenclatura Química	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação e relevância do tema	1
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Organização da Dissertação.....	6
2 CINZAS DE BIOMASSA FLORESTAL	7
2.1 Introdução	7
2.2 Enquadramento legal	9
2.3 Origem das cinzas	11
2.4 Estimativa da produção de cinzas	13
2.5 Destino atual das cinzas em Portugal	14
2.6 Práticas de gestão noutros países	15
2.7 Propriedades das cinzas de biomassa.....	17
3 CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO ₂	19
3.1 Introdução	19
3.2 Carbonatação Mineral.....	22
3.2.1 Matérias-primas	26
3.2.2 Mecanismo de reação	31
3.2.3 Carbonatação direta.....	32
3.2.4 Carbonatação Indireta	38
3.2.5 Carbonatação natural	38
3.2.6 Carbonatação com cinzas de biomassa florestal.....	38
4 METODOLOGIA DE TRABALHO	41
4.1 Introdução	41
4.2 Metodologia do ensaio de campo	42
4.2.1 Construção das pilhas de cinza	42

4.2.2	Condições meteorológicas exteriores	45
4.2.3	Método de amostragem	46
4.2.4	Processamento das amostras	48
4.3	Metodologia do ensaio laboratorial	49
4.3.1	Montagem do ensaio laboratorial	49
4.3.2	Método de amostragem	50
4.3.3	Nomenclatura das amostras de cinzas	51
4.3.4	Método de análise	51
4.4	Caracterização físico-química das cinzas	53
4.4.1	Elementos solúveis (K, Na, Ca e Mg) num teste de lixiviação	53
4.4.2	Humidade e densidade	55
4.4.3	Distribuição granulométrica	55
4.4.4	Teor de inqueimados	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Caracterização inicial das cinzas	57
5.1.1	Propriedades químicas	58
5.1.2	Propriedades físicas	62
5.2	Carbonatação das cinzas	64
5.2.1	Cinzas volantes	65
5.2.2	Cinzas de fundo	90
5.3	Capacidade de captura de CO ₂	106
5.4	Caraterização das frações de cinzas ao longo da experiência	108
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	111
6.1	Considerações finais	111
6.2	Proposta de trabalhos futuros	113
	REFERÊNCIAS	115
	I. Referência bibliografia	115
	II. Sites de internet consultados	123
	ANEXOS	124

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Evolução temporal das concentrações globais de dióxido de carbono (ppm) na atmosfera entre 2009 e 2014. [URL1].....	2
Figura 2.1 - Esquema conceitual das interações entre cinzas de biomassa e os ecossistemas florestais (adaptado de Augusto, 2008)	8
Figura 3.1 - Esquema de CAC a partir de fontes industriais e o seu armazenamento em formações geológicas profundas ou o oceano profundo (Benson, 2008).	20
Figura 3.2 - Fluxos de materiais e etapas do processo associados à carbonatação mineral ex-situ de rochas de silicato e/ou de resíduos industriais. (IPCC, 2005)	23
Figura 3.3 - Carbonatação mineral direta versus carbonatação mineral indireta (Bobicki, 2012).	26
Figura 3.4 - Elementos da tabela periódica com potencial de sequestro de carbono (Doucet, 2011).	27
Figura 3.5 - Vias ex-situ do processo de carbonatação mineral (adaptado de Doucet (2011) e Torrónategui (2010)).	33
Figura 4.1 - Plano experimental para a avaliação da carbonatação natural das cinzas de biomassa florestal.	41
Figura 4.2 - Construção das pilhas de cinza.	43
Figura 4.3 - Aspeto das pilhas de cinza de biomassa quando finalizada a sua construção.	45
Figura 4.4 - Esquema de amostragem nas pilhas de cinza.	47
Figura 4.5 - Amostragem de cinzas no ensaio de campo.	48
Figura 4.6 - Montagem do ensaio laboratorial finalizado.	50
Figura 4.7- Nomenclatura da tipologia das cinzas e das humidades aplicadas aos ensaios.	51
Figura 4.8 - Analisador de CO ₂	52
Figura 4.9 - Esquema explicativo das etapas de análise.	52
Figura 5.1 - Aspeto macroscópico inicial das cinzas: (a) volantes e (b) de fundo.	57
Figura 5.2 - Elementos (mg/g) maioritários presentes nas cinzas volantes e de fundo.	59
Figura 5.3- Distribuição granulométrica das partículas de cinzas: (a) volantes e (b) de fundo.	64

Figura 5.4 - Aspeto macroscópico das cinzas volantes após uma semana de ensaio: (a) 20% de humidade e (b) 40% de humidade.	66
Figura 5.5 - Evolução temporal: (a) da concentração de carbonatos e (b) do pH dos eluatos volantes, referentes ao ensaio laboratorial.	67
Figura 5.6 - Precipitação referente aos períodos intercalares de amostragens.	72
Figura 5.7 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas volantes com “humidade original”: (a) da concentração de carbonatos, (b) do pH e (c) da humidade.	75
Figura 5.8 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas volantes com “20% de humidade”: (a) da concentração de carbonatos, (b) do pH e (c) da humidade.	79
Figura 5.9 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas volantes com “40% de humidade”: (a) da concentração de carbonatos, (b) do pH e (c) da humidade.	82
Figura 5.10 - Influência da humidade inicial das cinzas volantes, na carbonatação por camada do perfil da pilha: (a) Superfície 1 [0-2,5cm], (b) Superfície 2 [2,5-5cm], (c) Meio [5-10cm] e (d) Fundo [10-15cm].	84
Figura 5.11 - Concentração de carbonatos nas cinzas volantes no ensaio laboratorial e na camada [0-2,5cm] do ensaio de campo	87
Figura 5.12 - Concentração de carbonatos nas cinzas volantes do ensaio laboratorial e o valor médio no perfil das pilhas do ensaio de campo.	89
Figura 5.13 - Aspeto macroscópico das cinzas de fundo após uma semana de ensaio: (a) humidade original, (b) 7,5% de humidade e (c) 15% de humidade.	91
Figura 5.14 - Evolução temporal: (a) da concentração de carbonatos e (b) do pH dos lixiviados das cinzas de fundo, no ensaio laboratorial.	92
Figura 5.15 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas de fundo com “humidade original”: (a) da concentração de carbonatos, (b) do pH e (c) da humidade.	95
Figura 5.16 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas de fundo com “7,5% de humidade”: (a) da concentração de carbonatos, (b) do pH e (c) da humidade.	97
Figura 5.17 - Evolução temporal ao longo perfil vertical da pilha de cinzas de fundo com “15% de humidade”: (a) da concentração de carbonatos, (b) do pH e (c) da humidade.	99

Figura 5.18 - <i>Influência da humidade inicial das cinzas de fundo, na carbonatação por camada do perfil da pilha: (a) Superfície 1 [0-2,5cm], (b) Superfície 2 [2,5-5cm], (c) Meio [5-10cm] e (d) Fundo [10-15cm].</i>	101
Figura 5.19 - <i>Comparação da concentração de carbonatos das cinzas de fundo entre o ensaio laboratorial e a camada [0-2,5cm] da pilha do ensaio de campo.</i>	104
Figura 5.20 - <i>Comparação da carbonatação das cinzas de fundo entre o ensaio laboratorial e o valor médio de carbonatação das pilhas.</i>	106

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Resumo das metodologias de armazenamento de CO ₂ . (adaptado de Bobicki (2012)).....	21
Tabela 3.2 - Lista de minerais estudados para carbonatação mineral (Adaptado de Torrónategui, (2010) e Sipila, (2008)).	29
Tabela 3.3 – Lista de resíduos estudados para carbonatação mineral (Adaptado de Torrónategui, (2010) e Sipila, (2008)).	30
Tabela 3.4 - Lista de publicações de carbonatação mineral que usam CO ₂ puro ou gases de combustão industrial (adaptado de Torrónategui (2010)).	34
Tabela 3.5 - CAC com a via de carbonatação mineral gás-sólido. Adaptado de Bobicki (2012).	36
Tabela 3.6 - CAC com a via de carbonatação mineral aquosa. Adaptado de Bobicki (2012).	37
Tabela 4.1 - Resumo de algumas especificidades das pilhas de cinzas no ensaio de campo.....	44
Tabela 4.2 - Resumo das especificações das caixas de Petri do ensaio laboratorial.	49
Tabela 5.1 - Composição, expressa em termos dos óxidos dos elementos, das cinzas volante e de fundo, em base seca (bs). Análise por FRX.	58
Tabela 5.2 - Concentração dos elementos (mg/g) maioritários nas cinzas volantes e de fundo.....	59
Tabela 5.3 - Elementos minoritários presentes na cinza volante e de fundo, em base seca (bs). Análise por FXR.	60
Tabela 5.4 - Elementos solúveis presentes no eluato referente às amostras iniciais analisadas por Espectrofotometria de absorção atômica.	61
Tabela 5.5 - pH dos eluatos das amostras iniciais de cinza de biomassa.	61
Tabela 5.6 - Teor de inqueimados na cinza volante e de fundo.	62
Tabela 5.7 - Teor de humidade inicial das cinzas e a respetiva densidade.....	63
Tabela 5.8 - Distribuição granulométrica das partículas de cinza volante.	63
Tabela 5.9 - Distribuição granulométrica das partículas de cinza de fundo.	63
Tabela 5.10 - Humidade das cinzas volantes, aquando a amostragem, no ensaio laboratorial.	67
Tabela 5.11 - Valores médios de temperatura e humidade relativa do ar nos períodos que mediaram as amostragens.....	71
Tabela 5.12 - Humidade das cinzas de fundo, aquando a amostragem, no ensaio laboratorial.	92

<i>Tabela 5.13 - Capacidade de captura de CO₂ pelas cinzas nos ensaios de campo e de laboratório.</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 5.14 - Elemento solúveis presentes no eluato, referente às amostras no início e no fim da experiência, analisados por espectrometria de absorção atômica.....</i>	<i>109</i>

Acrónimos

AIE	Agência Internacional de Energia
CAC	Captura e armazenamento de carbono
CCS	CO ₂ <i>Capture and Sequestration</i>
CV	Cinza volante
CF	Cinza de fundo
cP	Caixa de Petri
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
DL	Decreto-lei
EJ	Exajoule
EPA	US Environmental Protection Agency
ETP	Energy Technology Perspectives
EU	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
FRX	Fluorescência de Raios X
GEE	Gases com efeito de estufa
Gt	Giga toneladas
HR	Humidade relativa do ar
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas
LER	Lista Europeia de Resíduos
LOI	Loss on ignition
W	Watts
P	Pilha
TIC	Carbono inorgânico total
UA	Universidade de Aveiro
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas para o Combate às Alterações Climáticas

Nomenclatura

bs	Base seca
Ci	Concentração do elemento i
dp	Diâmetro médio
gi	Frequência de ocorrência em massa

Nomenclatura Química

Ag	Prata
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
As	Arsénio
Ba	Bário
Bi	Bismuto
Br	Bromo
Ca	Cálcio
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ · 26 H ₂ O	Estringita
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CaSO ₄	Gesso
Cd	Cadmio
Ce	Cério
Cs	Césio
CFC	Clorofluorcarboneto
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
Ga	Gálio
Ge	Germânio
HCl	Ácido clorídrico
Hf	Háfnio
I	Iodo
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de potássio

La	Lantânio
Mg	Magnésio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N ₂	Azoto
Na	Sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
Nb	Nióbio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
N ₂ O	Óxido nitroso
P	Fosforo
Pb	Chumbo
P ₂ O ₃	Óxido de fósforo
Rb	Rubídio
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Sc	Escândio
Se	Selênio
Sm	Samário
Sn	Estanho
SiO ₂	Sílio
SO ₃	Óxido de enxofre
Sr	Estrôncio
Ta	Tântalo
Te	Telúrio
Ti	Titânio
TiO ₃	Óxido de titânio
U	Urânio
V	Vanádio
W	Tungstênio
Y	Ítrio
Yb	Ítérbio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

1 INTRODUÇÃO

A capacidade de colmatar as necessidades básicas de 7 mil milhões de pessoas, é um dos grandes desafios da humanidade para o século XXI. Responder a este desafio requer o acesso contínuo a grandes quantidades de energia, prevendo-se que o consumo de combustíveis fósseis venha a aumentar. No entanto, o dióxido de carbono proveniente da queima de combustíveis fósseis não pode acumular-se indefinidamente na atmosfera sem que se atinjam níveis que provoquem consequências, como alterações climáticas. A alternativa é a utilização de fontes de energia renováveis, como a energia eólica, solar e hídrica.

A biomassa surge também como uma alternativa, pois pode ser usada para produzir uma ampla variedade de produtos como calor, eletricidade, combustíveis sólidos, combustíveis líquidos ou combustíveis gasosos, e existe em grandes quantidades. Para além disso, é uma tecnologia que não aumenta o teor de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, o balanço entre captura (aquando do crescimento) e emissão (após queima) é nulo. Contudo, a sua combustão origina como subproduto as cinzas que necessitam de uma gestão apropriada. As cinzas possuem na sua constituição óxidos e hidróxidos que permitem a captura de CO_2 através da formação de carbonatos, este processo designa-se por carbonatação mineral. A carbonatação mineral é uma das vias do processo de captura e armazenamento de carbono (CAC).

A CAC pode ser uma tecnologia de transição que poderá ajudar na diminuição das emissões das unidades de produção, assim como na captura de CO_2 atmosférico de forma contínua e segura. A gestão dos fluxos de carbono antropogénico depende do armazenamento de biliões de toneladas de dióxido de carbono.

1.1 Motivação e relevância do tema

As atividades humanas conduzem à emissão de gases com efeito de estufa (GEE) para a atmosfera, nomeadamente, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e clorofluorcarboneto (CFC) (Kaithwas *et al.*, 2012).

O dióxido de carbono é o principal gás antropogénico com efeito de estufa. A sua concentração atingiu 397 ppm (partes por milhão) em 2013 (Thomas Conway and Pieter Tans, 2013), enquanto, que os níveis pré-industriais eram de apenas 280 ppmv (IPCC,

2007). A figura seguinte mostra a evolução das concentrações globais de CO₂ na atmosfera entre 2009 e 2014.

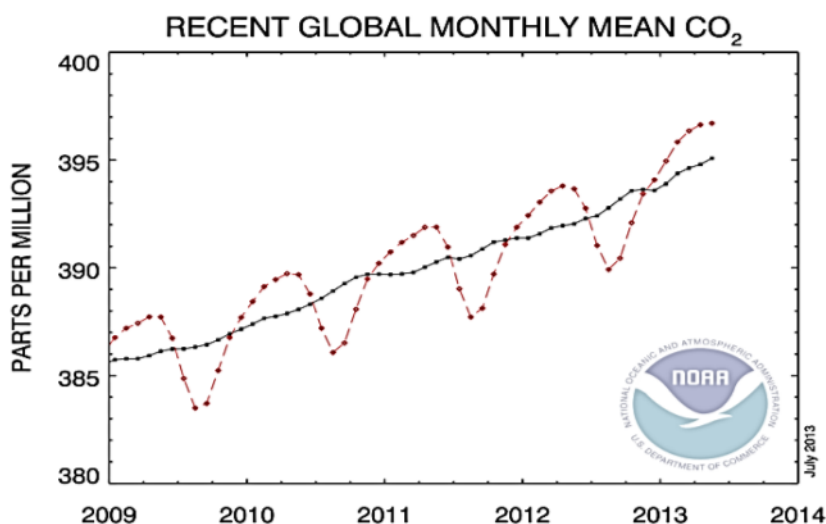


Figura 1.1 - Evolução temporal das concentrações globais de dióxido de carbono (ppm) na atmosfera entre 2009 e 2014. [URL]

Note-se que a linha a tracejado a vermelho representa os valores médios mensais, centrada no meio de cada mês. A linha a preto representa o mesmo, após correção para o ciclo sazonal médio.

O aumento de CO₂ na atmosfera ao longo dos últimos dois séculos e meio tem sido atribuído a dois fluxos antropogénicos principais: (i) as emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e processos industriais, isto é, 44% das emissões antropogénicas de CO₂ advêm de termelétricas a carvão, gás natural e petróleo e (ii) mudança no uso do solo (Bobicki *et al.*, 2012, Canadell *et al.*, 2007). Não se perspectiva nas próximas décadas uma mudança no espectro de energia consumida, além disso, as previsões apontam para um aumento do consumo de energia, podendo ascender a 53% até 2030, pelo que os combustíveis fósseis continuarão a ser a fonte dominante, devido à impossibilidade de se fazer uma substituição rápida e em grande escala, por outras fontes de energias alternativas capazes de suprir as necessidades das atividades humanas (Wang *et al.*, 2011).

O Protocolo de Quioto - sucede à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas - é um dos instrumentos jurídicos internacionais de maior relevância no combate às alterações climáticas. Integra os compromissos assumidos pelos países industrializados de reduzirem as suas emissões de GEE. As emissões totais dos países

desenvolvidos devem ser reduzidas em, pelo menos, 8 % em relação aos níveis de 1990 (ano de referência), durante o período 2008-2012 [URL2].

Atualmente existe um consenso científico de que as atividades humanas, e em particular a forma como se transformam e utilizam a energia de combustíveis fósseis, são as responsáveis pelo aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera e ainda pelas alterações climáticas. O trabalho feito pelo IPCC (Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas) da UNFCCC (Convenção-Quadro das Nações Unidas para o Combate às Alterações Climáticas) tem sido fundamental na construção desse consenso (UE, 2007). Apesar de um número incrivelmente grande de cientistas estarem convencidos de que o aumento da temperatura média global é provocado por atividades humanas, um número de céticos ainda subsiste (Reddy and Assenza, 2008, UE, 2007).

Lidar com a questão das alterações climáticas é atualmente um dos maiores desafios da humanidade (Bauer *et al.*, 2011, IPCC, 2007). O abastecimento seguro, confiável, acessível e sustentável de energia, são necessários para o crescimento económico, mas o aumento do CO₂ na atmosfera causa de grandes impactes. Estima-se que cerca de 69% de todas as emissões de CO₂ e 60% de todas as emissões de GEE, são referentes ao consumo de energia (IEA, 2008).

O relatório Energy Technology Perspectives (ETP) da Agência de Internacional de Energia (AIE) estima que as emissões de CO₂ atribuídas ao sector da energia irão aumentar em 130% até 2050, na ausência de novas políticas ou restrições de fornecimento, resultado sobretudo do uso de combustíveis fósseis. Em 2007, o IPCC apresentou o seu 4º Relatório de Avaliação, este apontava para um aumento de emissões de CO₂, acarretando um aumento da temperatura em torno de 4 - 7 °C, com grandes impactos sobre o ambiente e as atividades humanas. É amplamente aceite que para se conseguir limitar o aumento da temperatura em 2°C até 2050, é necessário que haja uma redução para metade das emissões de CO₂ relacionadas com a energia. Para se atingirem esses objetivos será necessário uma revolução tecnológica de energia que envolve o aumento da eficiência energética, de energias renováveis, e a descarbonização na geração de energia a partir de combustíveis fósseis. A única tecnologia de grande escala disponível para reduzir gases de efeito estufa (GEE) do uso de combustíveis fósseis é a CAC. Os cenários ETP demonstram que a CAC terá que contribuir com cerca de um quinto das reduções de emissões necessárias para se reduzirem as emissões globais de GEE em 50% até 2050, a

um custo razoável. A CAC é, portanto, essencial para a realização de cortes profundos de emissões de carbono (IEA, 2008).

A solução para o problema das emissões de GEE deve ser uma combinação da eficiência energética, energias renováveis e desenvolvimento de novos processos/tecnologias de transição como por exemplo, a captura e armazenamento (sequestro) de CO₂ (Wang *et al.*, 2011, Olajire, 2010). É neste contexto que as atividades que a investigação sobre CAC se tornaram um tema prioritário na investigação em energia nos Programas-Quadro de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico da União Europeia (UE, 2007). Não é possível alcançar metas de redução de CO₂ na União Europeia (EU) ou a nível global sem a CAC, pois esta é capaz de comportar 20% dos cortes necessários na UE até 2030 e 20% dos cortes globais necessários até 2050. A CAC é a única tecnologia disponível que pode capturar pelo menos 90% das emissões das maiores fontes emissoras a nível mundial, além disso a sua implementação à escala global será importante para se conseguir tempo para o desenvolvimento de futuros sistemas de energia sustentáveis (UE, 2007).

As energias renováveis têm também um papel importante para se atingirem as diversas metas referidas anteriormente. Estas podem definir-se como sendo fontes de energia não fóssil, que utilizam recursos que apresentam uma taxa de renovação inferior à taxa de utilização, são exemplos de recursos renováveis o sol (energia solar), os oceanos e mares (energia das ondas), o calor do interior da Terra (energia geotérmica), o vento (energia eólica), correntes de água doce e rios (energia hídrica) e a matéria orgânica (biomassa ou biocombustíveis).

A biomassa como fonte de energia renovável possui um enorme potencial energético, não só devido à sua disponibilidade, mas também à variedade de propriedades que possui. A biomassa pode ser vista uma fonte de energia versátil na medida em que pode ser facilmente armazenada e transformada em eletricidade, calor e combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Em termos energéticos, é o quarto recurso mais utilizado, sendo responsável por cerca de 14% da procura mundial de energia primária, chegando mesmo, em determinados países em desenvolvimento, a ser a fonte de energia primordial, fornecendo cerca de 35% do total de energia produzida [URL4].

O aproveitamento da biomassa pode realizar-se de diversas formas, sendo o processo mais antigo e mais usual - a combustão. Entre as várias tecnologias disponíveis para a combustão de biomassa, evidencia-se, na atualidade, a combustão em leito fluidizado e combustão em grelha, na qual se obtém para além da energia, um subproduto - a cinza.

O crescimento da utilização de biomassa para fins energéticos acarreta um aumento das quantidades de cinza produzidas aquando o processo de combustão. Inevitavelmente, um novo desafio emerge, referente à gestão deste resíduo (subproduto). Várias são as opções possíveis, e sob investigação, na gestão destas cinzas, como são exemplos: (i) deposição em aterro controlado, (ii) indústria cimenteira, (iii) incorporação em materiais de construção civil, (iv) aplicação no solo, com vista à reciclagem de nutrientes e (v) aplicação no tratamento de efluentes gasosos, com vista à redução de emissões de CO₂.

Devido à necessidade de se cumprir metas impostas pela EU, Protocolo de Quioto e legislação em vigor, relativa à deposição de cinzas de biomassa em aterro, torna-se essencial definirem-se estratégias sustentáveis de gestão de cinzas de biomassa que promovam a sua valorização e reciclagem. Neste contexto surge o contributo desta dissertação sobre a captura e armazenamento de carbono que pretende estudar a viabilidade de utilização da cinza de biomassa para o sequestro de CO₂ atmosférico.

1.2 Objetivos

O presente trabalho surge no âmbito do projeto PTDC/AAC-AMB/098112/2008 [(Bios-to-soil) *Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo*], sendo o principal objetivo investigar o potencial das cinzas de biomassa florestal (volantes e de fundo), no sequestro de carbono atmosférico. Para tal, serão realizados ensaios de carbonatação mineral com cinzas (volantes e de fundo) de resíduos florestais: à escala laboratorial e à escala piloto no campo. Os objetivos específicos desta dissertação são os seguintes:

- Elaboração de uma metodologia de avaliação/monitorização da carbonatação;
- Avaliação da evolução temporal da carbonatação a partir de diferentes condições iniciais de humidade do material (ensaio de campo e laboratorial);
- Avaliação da carbonatação ao longo de um perfil vertical (altura da camada de cinza) no ensaio de campo;
- Avaliação dos efeitos das condições meteorológicas (pluviosidade, humidade relativa, etc.) na carbonatação do ensaio de campo;
- Caracterização físico-química das cinzas de biomassa, em termos de teor de humidade, inqueimados, densidade, pH, granulometria, determinação dos elementos maioritários e minoritários, e elementos solúveis.

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação pretende contribuir para um conhecimento mais alargado da capacidade das cinzas de biomassa florestal no sequestro de CO₂ atmosférico, bem como os parâmetros que influenciam a celeridade do processo, contribuindo assim, para o conhecimento das potencialidades de aplicação do processo de carbonatação mineral à gestão sustentável deste resíduo.

1.3 Organização da Dissertação

O presente trabalho está organizado em seis capítulos, adotando a seguinte estrutura:

- **Capítulo 1 - Introdução**, onde são efetuadas breves considerações gerais sobre a motivação e relevância do tema, os objetivos e a organização do trabalho.
- **Capítulo 2 - Cinzas de biomassa florestal**, onde é apresentado o enquadramento legal, a origem das cinzas de biomassa, as estimativas de produção em Portugal e ainda as práticas de gestão em Portugal e noutros países.
- **Capítulo 3 - Captura e armazenamento de CO₂**, é apresentada a revisão bibliográfica sobre as diversas tecnologias de sequestro de CO₂, sendo a carbonatação mineral o tema aprofundado.
- **Capítulo 4 - Metodologia de trabalho**, onde está descrito pormenorizadamente a metodologia do trabalho experimental.
- **Capítulo 5 - Apresentação e discussão de resultados**, onde é efetuada a análise e interpretação dos resultados experimentais.
- **Capítulo 6 - Considerações finais**, onde são apresentadas as principais conclusões respeitantes à análise efetuada no Capítulo 5 e a propostas para trabalhos futuros.

2 CINZAS DE BIOMASSA FLORESTAL

2.1 Introdução

A crescente procura de energia e a natureza poluente das atuais fontes de energia (combustíveis fósseis) evidenciam a necessidade de se criarem/desenvolverem novas tecnologias energéticas, que ofereçam uma maior eficiência com um mínimo de impactes ambientais (Oberberger and Supancic, 2009, Supancic et al., 2012).

As florestas desempenham um importante papel no ciclo global do carbono e têm sido objeto de uma atenção considerável de forma a reduzirem a acumulação de CO₂ na atmosfera (Hofmann and Schellnhuber, 2010). O processo de produção de energia a partir da biomassa é vantajoso devido à sua grande disponibilidade e ainda por ser um recurso considerado neutro em termos de impacto de CO₂, pois as emissões geradas durante a sua utilização neutralizam o dióxido de carbono fixado na biomassa durante o seu crescimento (Fagerlund, 2012). Desta forma, a biomassa pode contribuir para a conservação dos recursos fósseis e para a redução das emissões de GEE (Hofmann and Schellnhuber, 2010, Oberberger and Supancic, 2009).

A diretiva 2009/28/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009 sobre a promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, fixa objetivos ambiciosos para todos os Estados-Membros. A UE deve obter 20% das suas necessidades energéticas a partir de fontes renováveis até 2020 e uma quota de 10% de energias renováveis, especificamente no setor dos transportes. A diretiva exige o desenvolvimento de planos nacionais de ação para fontes de energia renováveis e estabelece critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis.

O interesse crescente em energias renováveis e formas neutras de carbono levou à intensificação do uso de resíduos florestais como combustível. O abate de árvores pode levar à depleção e acidificação do solo, se os nutrientes não forem repostos (Geerlings and Zevenhoven, 2013, Yamasaki, 2003). Uma forma de combater, tanto a acidificação como a exaustão, é devolver as cinzas e outros subprodutos de biomassa gerados na indústria, à floresta, restituindo os nutrientes perdidos (Rothpfeffer, 2007).

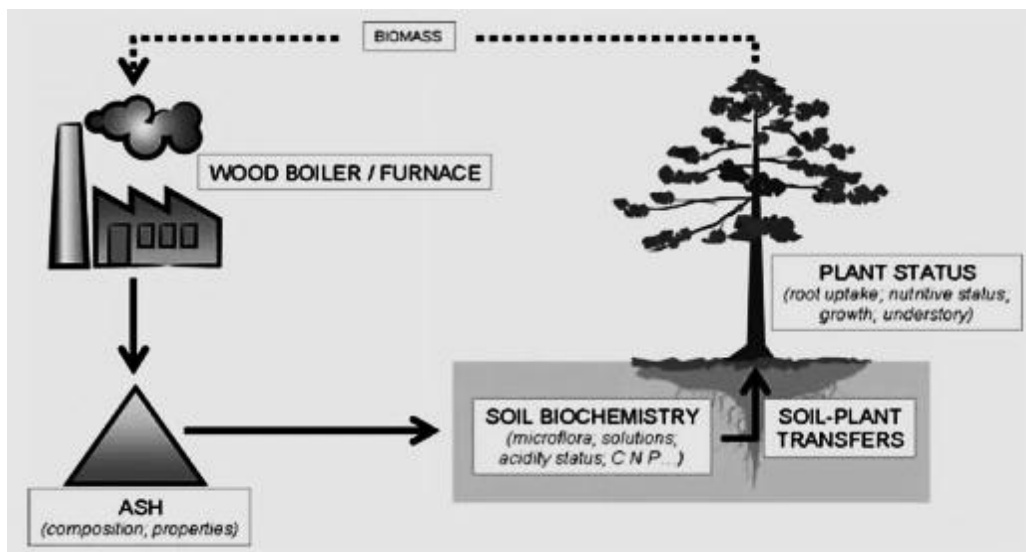


Figura 2.1 - Esquema conceitual das interações entre cinzas de biomassa e os ecossistemas florestais (adaptado de Augusto, 2008)

A reciclagem de nutrientes não é apenas uma questão de colocar os produtos derivados de resíduos de volta à floresta. As suas propriedades de lixiviação e a forma como eles influenciam os processos químicos e biológicos do solo são importantes de entender, de forma a minimizar-se possíveis impactos negativos. A cinza não-tratada tem uma elevada reatividade, necessitando ser estabilizada antes de re-circular os nutrientes presentes na cinza para ecossistemas florestais, de forma a evitar-se um aumento drástico de pH (Steenari and Lindqvist, 1997, Zimmermann and Frey, 2002), altas concentrações de sal na solução do solo (Steenari and Lindqvist, 1997) e para evitar danos na vegetação rasteira (Arvidsson and Lundkvist, 2003, Kellner and Weibull, 1998). O método mais económico de estabilização de cinzas é designado por auto-endurecimento; adiciona-se água as cinzas e deixa-se reagir espontaneamente com a atmosfera. Uma série de transformações das espécies de cálcio ocorre, formando-se minerais secundários mais estáveis. Neste processo, os elementos de carbonatos de cálcio ligam-se uns aos outros formando uma estrutura bastante dura (Mahmoudkhani *et al.*, 2007).

O processo de produção de energia por combustão tem a desvantagem de produzir uma grande quantidade de cinzas. A sua deposição em aterros sanitários tem sido, tradicionalmente, o método mais utilizado. Contudo, uma parte das cinzas é utilizada como material de construção, ou como um substituto de cal como agente de calagem para solos acidificados (Mahmoudkhani *et al.*, 2007). A legislação ambiental tem aumentado os custos de deposição de cinza, tanto em termos de impostos como em taxa de depósito de resíduos (Mahmoudkhani *et al.*, 2007). Daí a importância de

encontrar formas alternativas de gestão de resíduos de cinzas (Oberberger and Supancic, 2009).

Do ponto de vista ambiental, é de interesse que os nutrientes removidos do ecossistema florestal sejam reciclados e devolvidos de novo à floresta. No entanto, o processo de espalhamento das cinzas não-tratadas não é economicamente viável, uma vez que estas se dissolvem rapidamente, pelo que este procedimento teria de ser repetido anualmente. Além disso, devido à sua elevada alcalinidade, provocam um aumento do pH e da concentração de iões nas superfícies da vegetação e, no solo. (Mahmoudkhani *et al.*, 2007, Kellner and Weibull, 1998). Portanto, é necessário tratar as cinzas por forma a diminuir o seu pH e a sua taxa de lixiviação. Uma menor taxa de lixiviação permite reduzir a necessidade de espalhar cinzas durante o tempo de vida das árvores, assim como minimizar o risco de choque alcalino na vegetação e solo. Desta forma, para se minimizar os custos de fertilização e reduzir dos impactes indesejados sobre a vegetação, é necessário uma diminuição das taxas de dissolução e a alcalinidade da cinza para assegurar a fertilização por um tempo de vida mínimo de cerca de 5-10 anos. Outro problema inerente à reciclagem de algumas cinzas na floresta é a presença de metais pesados nas cinzas de biomassa, que podem exceder os níveis máximos recomendados, pelo que necessitam de ser tratadas antes de se espalharem nas florestas. Geralmente, a casca contém uma maior quantidade de metais pesados do que os resíduos de madeira e, portanto, a quantidade de casca pode determinar o nível de metais pesados nas cinzas (Laureysens *et al.*, 2004, Mahmoudkhani *et al.*, 2007).

A estabilização das cinzas contempla durante o processo de formação de carbonatos (carbonatação), a captura de CO₂ atmosférico. Assim, partindo desta técnica de estabilização e da necessidade de redução das concentrações de GEE, torna-se importante o estudo das potencialidades das cinzas de biomassa florestal para o sequestro de carbono. A aplicação desta técnica com o objetivo de se sequestrar carbono pode ser um importante passo no auxílio da tomada de decisão na gestão deste resíduo, permitindo uma outra visão sobre a sua valorização e reciclagem.

2.2 Enquadramento legal

Os resíduos produzidos na combustão de biomassa representam um problema para o detentor, sendo este o responsável pela sua gestão adequada. O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Outubro, que estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos, definindo as prioridades de gestão de resíduos. A hierarquia de gestão de resíduos prevê

a prevenção de resíduos em primeiro lugar, seguida da recuperação (material, reutilização e recuperação de energia) e, finalmente a eliminação, ou seja, deposição em aterro e incineração sem recuperação de energia.

O Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, estabelece o regime geral aplicável à prevenção, produção e gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro, procedendo à alteração do DL n.º 178/2006. Este DL pretende reforçar a prevenção da produção de resíduos e fomenta a sua reutilização e reciclagem com vista a prolongar o seu uso na economia antes de os devolver, em condições adequadas, ao meio natural. Além disso, considera importante promover o pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduos como forma de consolidar a valorização dos resíduos, com vantagens para os agentes económicos, bem como estimular o aproveitamento de resíduos específicos com elevado potencial de valorização.

As opções de valorização são prioritárias em relação à deposição em aterro. Uma das opções de valorização das cinzas de biomassa é a sua reposição no solo, promovendo a reciclagem de nutrientes capazes de melhorar a sua qualidade e produtividade. Não existe legislação comunitária específica que regule a valorização agrícola das cinzas de biomassa. A eliminação surge com última opção na hierarquia de gestão de resíduos, somente possível quando esgotadas as soluções técnicas ou economicamente viáveis de prevenção, reutilização, reciclagem ou outras forma de valorização. A deposição de resíduos em aterro encontra-se abrangida pelo Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, onde são estabelecidos valores limites de lixiviação dos resíduos conforme a classe de aterro e a origem do resíduo.

A Lista Europeia de Resíduos (LER) foi transcrita pela Portaria nº 209/2004, de 3 de Março, em conformidade com a Decisão nº 2000/532/CE, da Comissão, de 3 de Maio de 2000. Esta lista classifica os resíduos de acordo com a sua proveniência e com a atividade industrial que os origina. Esta classificação, salvo algumas exceções, não indica, contudo quais as substâncias que integram os resíduos perigosos e lhes conferem o atributo de perigosos. De acordo com os códigos LER, as cinzas de biomassa provenientes das centrais termoelétricas ou de cogeração podem ser classificadas com o código 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras) ou com o código 10 01 03 (cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada), conforme a sua origem.

2.3 Origem das cinzas

Os resíduos de vários sectores de atividade relacionados com o sector florestal e indústria da madeira são um combustível de baixo custo, por isso são muito atraentes para várias tipologias de instalações de combustão de biomassa. Os resíduos de madeira, compreendem a madeira de demolição, paletes, placas de fibra, resíduos da indústria de transformação de madeira, travessas para vias férreas, postes, etc. Devido a estas diferentes fontes, os resíduos de biomassa são um combustível extremamente heterogéneo e, portanto, a sua composição química, bem como o seu teor de impurezas, pode variar significativamente (Loo and Koppejan, 2008).

A biomassa para além de poder estar acessível a um custo relativamente baixo e com alguma disponibilidade possui também um potencial importante para a produção de calor e eletricidade, pelo que a conversão termoquímica é uma opção cada vez mais utilizada. É neste processo de conversão térmica que ocorre a formação de cinzas de biomassa, e surgem naturalmente questões relacionadas com os aspetos ambientais de gestão de quantidades consideráveis de cinzas produzidas e as emissões de partículas para a atmosfera.

Atualmente Portugal existem duas centrais térmicas dedicadas à produção de eletricidade ligadas à rede elétrica nacional, ambas as instalações utilizam biomassa florestal como combustível. Para além destas, nove centrais de cogeração encontram-se instaladas em indústrias do sector florestal, que usam biomassa como matéria-prima para a produção de calor e eletricidade. Existem ainda uma vasta gama de outros consumidores industriais de biomassa para a produção de calor, embora a uma escala inferior (Rajamma *et al.*, 2009). Prevê-se que num futuro muito próximo 17 novas centrais térmicas a biomassa sejam construídas, e se juntem às já existentes (Rajamma *et al.*, 2009). Caso sejam construídas, o resultado será um aumento bastante acentuado da produção de cinzas de biomassa, que irão requerer uma gestão adequada.

Há uma clara necessidade de diretrizes para a gestão sustentável das cinzas de biomassa (cinza volante e cinza de fundo) a partir de centrais térmicas. As cinzas de biomassa de centrais térmicas são classificados como resíduos industriais e devem ser geridas em conformidade. No entanto, algumas práticas atuais, incluem a utilização de cinzas da biomassa na agricultura ou na construção de estradas. (Rajamma *et al.*, 2009)

A quantidade e qualidade das cinzas produzidas numa unidade de energia de biomassa são fortemente influenciadas pelas características da biomassa usadas, resíduos agrícolas

ou biomassa herbácea, de madeira ou de cascas (Masiá *et al.*, 2007, Van Loo and Koppejan, 2008). A combustão de madeira gera menor quantidade de cinzas, relativamente à biomassa herbácea, aos resíduos de agricultura e aos resíduos da casca.

A tecnologia de combustão de biomassa influencia a quantidade e as características das cinzas produzidas. A combustão em leito fluidizado produz maiores quantidades de cinzas do que a combustão em grelha, uma vez que, para além das cinzas de combustão, o material do leito (areia) também tem que ser removido periodicamente da fornalha (Van Loo and Koppejan, 2008). Num forno de grelha as cinzas de biomassa são submetidas a temperaturas mais elevadas (a temperatura máxima do leito de combustível pode ser 1000-1200 °C) em comparação com um leito fluidizado (inferior a 900 °C), influenciando as quantidades de espécies orgânicas (vários sais e metais pesados), que se volatilizam no forno, e, conseqüentemente varia a composição relativa das cinzas volantes e de fundo. Num forno de grelha a quantidade de cinzas residuais é dominante em comparação com a fração multi-ciclone ou precipitador eletrostático, já no caso de um leito fluidizado as cinzas volantes são quantitativamente dominantes (Mahmoudkhani *et al.*, 2007). A percentagem de cinzas de fundo produzidas num leito fluidizado é consideravelmente inferior a uma grelha, somente cerca de 20-30%. As restantes 70-80% das cinzas produzidas são cinzas volantes (Van Loo and Koppejan, 2008).

Todos os processos de combustão originam um resíduo sólido, proveniente da fração inorgânica do combustível, dependendo da composição do combustível, da tecnologia de combustão, do *design* e operação do sistema e das tecnologias de despoeiramento (Wildbacher, 2007). Podem distinguir-se três frações de cinza:

- cinza de fundo, corresponde à fração de partículas grosseiras recolhida na grelha ou na câmara de combustão primária, encontrando-se normalmente misturada com areia, pedras e outras impurezas da biomassa ou, no caso da combustão em leito fluidizado, com material do próprio leito (Wildbacher, 2007);
- a cinza volante recolhida no ciclone, fração de partículas finas, maioritariamente inorgânicas, que são levadas na corrente gasosa e precipitadas na câmara de combustão secundária, na caldeira e principalmente nos ciclones e multi-ciclones colocados no sistema de combustão; esta fração compreende principalmente as partículas de cinzas volantes grosseiras, com diâmetros superiores a 1 µm (Loo and Koppejan, 2008);
- cinza volante recolhida pelo filtro, corresponde à fração de partículas mais finas, são recolhidas nos precipitadores eletrostáticos ou filtros de fibras colocados

normalmente após os multi-ciclones; esta fração é formada maioritariamente por aerossóis (partículas de cinzas de tamanho submicrométrico); nas pequenas centrais de combustão de biomassa sem tecnologias eficientes de precipitação de partículas, esta fração é normalmente emitida para a atmosfera juntamente com efluente gasosa (Loo and Koppejan, 2008).

A dimensão das partículas de cinza varia segundo: (i) a composição química das cinzas o teor de cinzas da biomassa, (ii) tamanho das partículas do combustível, e ainda com (iii) a quantidade de impurezas minerais no combustível (Loo and Koppejan, 2008).

O tamanho das partículas de cinza de fundo é influenciado pela aglomeração da cinza, por sua vez, a dimensão da cinza volante depende da composição química da biomassa e ainda da tecnologia de despoeiramento usada. Em termos de densidade, a cinza volante apresenta menor densidade de partículas que a cinza de fundo. A densidade média (típica) das cinzas resultantes da combustão em grelha de casca de madeira, pedaços de madeira e serradura (queimadas individualmente) varia entre 2,6-3,0 g/cm³ para a cinza de fundo; 2,4-2,7 g/cm³ para a cinza volante recolhida no ciclone e 2,3-2,6 g/cm³ para a cinza volante recolhida no filtro. A diminuição é justificada pela menor quantidade de impurezas minerais e maior salinidade nas frações mais finas (Wildbacher, 2007).

As cinzas (volantes e de fundo) usadas no presente trabalho experimental são provenientes duma unidade industrial com tecnologia de combustão em leito fluidizado (termoelétrica a biomassa florestal). As cinzas são o subproduto da combustão de resíduos florestais. Note-se que a cinza volante foi recolhida num sistema de despoeiramento por electrofiltro.

2.4 Estimativa da produção de cinzas

As informações relativas às quantidades de cinzas produzidas atualmente em centrais termoelétricas e de cogeração a biomassa são bastante escassas. Em relação às centrais de cogeração sabe-se que, em 2006, a Indústria Papeleira (todas as centrais de cogeração apresentadas, à exceção da SIAF e Amorim Revestimentos) produziu cerca de 352 mil toneladas de resíduos de madeira e de descasque de madeira, sendo na sua totalidade valorizadas energeticamente. A combustão desta biomassa produziu no total 53 mil toneladas de cinzas, escórias, poeiras e outros resíduos da caldeira. Nalgumas

destas unidades industriais as cinzas são misturadas com as lamas, 27% dessa mistura foi aplicada na agricultura e compostagem em 180 mil hectares de floresta que são da sua responsabilidade. Relativamente às restantes centrais termoelétricas e de cogeração não existe informação disponível (Coelho, 2010).

Devido à escassez de informação disponível sobre quantitativos de cinzas de biomassa produzidas nas centrais termelétricas e de cogeração, Coelho (2010) realizou, no âmbito da sua tese de mestrado, uma estimativa das quantidades de cinzas produzidas anualmente em Portugal, tendo inclusivamente feito uma estimativa das quantidades produzidas após a entrada em funcionamento das 17 novas centrais de combustão de biomassa e a ampliação prevista para a Central Termoelétrica de Mortágua. Segundo, Coelho (2010) com as atuais centrais estima-se que a produção anual de cinzas ronde as 90101,7 toneladas de cinzas (base seca), das quais cerca de 36 mil (40%) são cinzas de fundo e 54 mil são cinzas volantes. Posteriormente à entrada em funcionamento da nova central de Mortágua (e desativação da central atual) e entrada em funcionamento das 13 centrais, correspondentes aos lotes projetados e às 4 centrais licenciadas, a produção de cinzas pode aumentar para mais do dobro. Estima-se uma produção de aproximadamente 205 mil toneladas de cinzas (base seca) no futuro, sendo por isso importante uma gestão adequada, incluindo a valorização por incorporação nos solos (Coelho, 2010).

Atualmente não existem informações credíveis relativamente à quantidade de cinzas de biomassa produzidas mundialmente. No entanto, as estimativas apontam para uma produção de cerca de 700 milhões de toneladas de cinzas de carvão em todo o mundo, e apenas 20% são valorizadas (Camões, 2005).

2.5 Destino atual das cinzas em Portugal

Na atualidade, as cinzas de biomassa produzidas nas centrais termelétricas ou de cogeração portuguesas são depositadas em aterro ou recicladas na agricultura, a maioria das vezes sem qualquer tipo de controlo (Coelho, 2010). Desconhece-se as quantidades de cinzas depositadas em aterro sanitário, bem como as quantidades valorizadas no nosso país. Sabe-se apenas que as centrais pertencentes à Indústria Papeleira têm por prática misturar as cinzas de biomassa com lamas do processo produtivo, usando a mistura na agricultura e na compostagem. Apesar de não haver estudos detalhados sobre a gestão praticada em Portugal, sabe-se ainda que em algumas centrais as cinzas de biomassa são incorporadas na construção de estradas

(Coelho, 2010). Tendo em conta o desconhecimento atual das quantidades e práticas de gestão das cinzas de biomassa produzidas em Portugal, e a criação num futuro próximo de novas centrais, torna-se importante fazer-se um estudo aprofundado sobre esta matéria, para que se possa criar um sistema de gestão sustentável.

2.6 Práticas de gestão noutros países

As cinzas provenientes da queima de biomassa florestal contêm na sua composição quantidades significativas de nutrientes (Ca, K, Mg e P), tornando a reciclagem de nutrientes no solo numa aplicação atrativa. Assim a sua deposição em aterro pode ser considerada com um desperdício de nutrientes. A investigação de soluções de gestão de cinzas, deve possibilitar tratar diferentes tipos de cinzas, com diferentes características, acarretando vantagens económicas, relativamente à deposição em aterro. A devolução das cinzas ao solo permite repor nutrientes perdidos aquando a extração de biomassa, fechando o ciclo de minerais (recirculação), contribuindo assim, para a utilização sustentável da biomassa. São vários os estudos publicados sobre a estabilização das cinzas de biomassa e posterior reciclagem nos solos, salientando: (Górecka *et al.*, 2006, Pitman, 2006, Steenari and Lindqvist, 1997, Väätäinen *et al.*, 2011, Emilsson, 2006, Haglund, 2008).

A reciclagem de cinza de biomassa nos solos florestais e agrícolas é prática corrente em alguns países, possuindo inclusivamente legislação específica sobre a colocação de cinza de biomassa no solo. Na Dinamarca, e Finlândia existe legislação nacional sobre a utilização de cinzas em silvicultura e agricultura; na Suécia, a Agência Florestal Sueca tem recomendações sobre a utilização no setor florestal; enquanto, que a Áustria possui mesmo legislação específica sobre a utilização de cinzas (Haglund, 2008). No caso da Suécia é utilizada uma mistura de cinzas de fundo e cinzas volantes do ciclone, sendo exigida um processo de estabilização antes da aplicação na floresta. A legislação sueca estabelece os quantitativos mínimos de nutrientes e ainda os limites máximos de metais pesados nas cinzas. Neste país, a acidificação do solo é um problema devido às chuvas ácidas e a extração de resíduos florestais contribui para a acidificação do solo e da água. Portanto, a reciclagem de cinzas de biomassa é considerada uma parte importante da silvicultura sustentável, de forma a compensar a remoção de nutrientes, e controlar a acidificação do solo e água (Emilsson, 2006, Haglund, 2008). Noutros países, a resistência química e física das partículas do solo, juntamente com a deposição atmosférica, é suficiente para compensar a perda de nutrientes.

Na Finlândia, o principal objetivo é aumentar a produtividade dos solos. Neste país apenas é autorizada a reciclagem de cinza de fundo, fazendo-se distinção entre a cinza destinada à agricultura e à floresta. A reciclagem de cinzas na Dinamarca é considerada como uma forma de compensar a perda de potássio e fósforo. Por seu lado, na Áustria só é permitida a utilização de cinzas de fundo de madeira não tratada, numa quantidade máxima de 2% de cinza (Haglund, 2008).

Com base nas diferentes propriedades químicas e físicas das cinzas de biomassa várias são as possibilidades de gestão das cinzas de biomassa (Oberberger and Supancic, 2009):

- Utilização sustentável da cinza (utilização como matéria-prima para fertilização e melhoria do solo agrícola e florestal);
- Outras opções (utilização na construção de estradas, recuperação paisagística, em processos industriais, deposição em aterro).

Só as cinzas de alta qualidade são adequados para os usos na agricultura e silvicultura. Para as cinzas que são caracterizadas como tendo elevadas concentrações de metais pesados são sugeridas outras utilizações, como a construção de estradas, utilização como camada superficial em aterros sanitários, e como aditivo em processos industriais (tais como a produção de betão, tijolo, vidro e cimento) (Oberberger and Supancic, 2009, Ribbing, 2007, van Alkemade *et al.*, 1999). Estudos com utilização das cinzas na construção de estradas (como camada base) têm sido efetuados sobretudo, na Finlândia e Suécia (Lahtinen, 2001, Ribbing, 2007). Dependendo das características físicas e químicas das cinzas, por vezes, é necessário fazer um pré-tratamento da cinza (Lahtinen, 2001, Ribbing, 2007).

A utilização das cinzas de biomassa como material de construção ou como inerte no fabrico de materiais de construção pode ser entendida como uma forma apropriada de utilização, uma vez que o uso de cinzas evita o consumo de fontes de matérias primas não renováveis. As cinzas de fundo do leito fluidizado são as de mais fácil utilização como material de construção, uma vez que são constituídas por uma grande percentagem de areias, podendo substituir outros tipos de areias na construção de estradas ou terraplanagem (Pels *et al.*, 2005).

As cinzas de biomassa podem ser usadas na recuperação paisagística, devido à presença de CaO as cinzas podem ser usadas como ligante, em vez da cal, na consolidação de solos (Oberberger and Supancic, 2009). Embora, a vertente de

utilização na cobertura de aterros e antigas minas seja também possível, ela ainda não foi muito explorada (Ribbing, 2007).

O uso de cinzas de biomassa em processos industriais é sobretudo feita pela indústria cimenteira como substituto da marga (um tipo de calcário), o que reduz as emissões de CO₂ durante a produção de clínquer (Ribbing, 2007, Wang and Baxter, 2007).

As cinzas de biomassa foram também aplicadas com sucesso no controlo da poluição, tanto no controlo de odores como de pH, em resíduos perigosos e não perigosos. Foram ainda usadas com composto, de forma a controlar cor e odores, revelando-se bastante eficaz na captura de diversos contaminantes na água (Siddique, 2008). Foi ainda estudada a aplicação de cinza volante no fabrico de placas de gesso para paredes interiores. Os resultados foram bastante satisfatórios, concluindo-se que a incorporação de cinza tem potencial para a comercialização de paredes resistentes ao fogo (Leiva *et al.*, 2007).

2.7 Propriedades das cinzas de biomassa

A cinza de biomassa é o resíduo inorgânico produzido durante a combustão de biomassa para produção de calor e eletricidade, contendo macronutrientes e micronutrientes valiosos. As características físicas e químicas das cinzas de biomassa dependem do tipo de planta (origem, espécies e partes da planta), bem como os parâmetros do processo durante a incineração e as condições de armazenamento de cinzas, assim, a qualidade de diferentes cinzas de biomassa diferem consideravelmente, mesmo dentro da mesma instalação de incineração (Insam and Knapp, 2011). Durante a combustão, a maior parte dos elementos presentes no material vegetal são mantidos nas cinzas, com exceção do carbono (C) e azoto (N); o C é em grande parte oxidado, o N é emitido sob a forma de compostos gasosos (Steenari *et al.*, 1999a). As cinzas de madeira são constituídas principalmente por cálcio, potássio, magnésio, silício, alumínio, fósforo, sódio, manganês e enxofre. Contudo, podem ainda ser constituídas por oligoelementos como, ferro, zinco, arsénio, o níquel, o crómio, chumbo, mercúrio, cobre, boro, molibdénio, vanádio, bário, cádmio e prata, porém as suas concentrações são variáveis (Demeyer *et al.*, 2001, Karlton *et al.*, 2008). Os padrões de comportamento destes elementos diferem consideravelmente, pois alguns elementos são completamente ou parcialmente volatilizados durante o processo de combustão, ao passo que outros permanecem na cinza (Miller *et al.* 2002). Devido à combustão incompleta da biomassa uma fração residual do carbono (C) presente na biomassa permanece na cinza.

3 CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂

3.1 Introdução

Com o início da industrialização no século XVIII, a concentração de CO₂ na atmosfera tem aumentado a um ritmo sem precedentes. É hoje amplamente aceite que a emissão de CO₂ na atmosfera em grande escala induz alterações climáticas (IPCC, 2007) e muitos problemas ambientais, como a acidificação dos oceanos (Hofmann and Schellnhuber, 2010).

O Planeta consome atualmente mais de 500 exajoules (EJ) de energia primária por ano, cerca de 80% provém de combustíveis fósseis (BP, 2012). A maioria dos cenários futuros indica que o consumo global de energia vai pelo menos duplicar durante este século, impulsionado pelo desenvolvimento económico e crescimento da população mundial. Apesar da participação de combustíveis fósseis na matriz energética poder vir a diminuir nas próximas décadas, como consequência da crescente implantação de energias renováveis, é razoável supor que a quantidade total de energia fornecida pela queima de combustíveis fósseis aumentará durante esse período, devido ao aumento da procura global (Mazzotti M. *et al.*, 2005).

A captura e armazenamento de carbono (*CO₂ Capture and Sequestration*), possibilita a dissociação do consumo de combustíveis fósseis, da emissão de CO₂ para a atmosfera, ao capturar o CO₂ (Geerlings and Zevenhoven, 2013). A CAC é um processo que usa a tecnologia de captura de carbono a partir de grandes fontes pontuais, transportando o CO₂ para um local adequado onde é armazenado, longe da atmosfera (Torróntegui, 2010). Este processo que consiste em três passos: (i) na separação do CO₂ a partir de fluxos gasosos, (ii) no transporte do CO₂ para locais de armazenamento, e (iii) no isolamento de longa duração do CO₂ capturado (Yamasaki, 2003, Bobicki *et al.*, 2012).

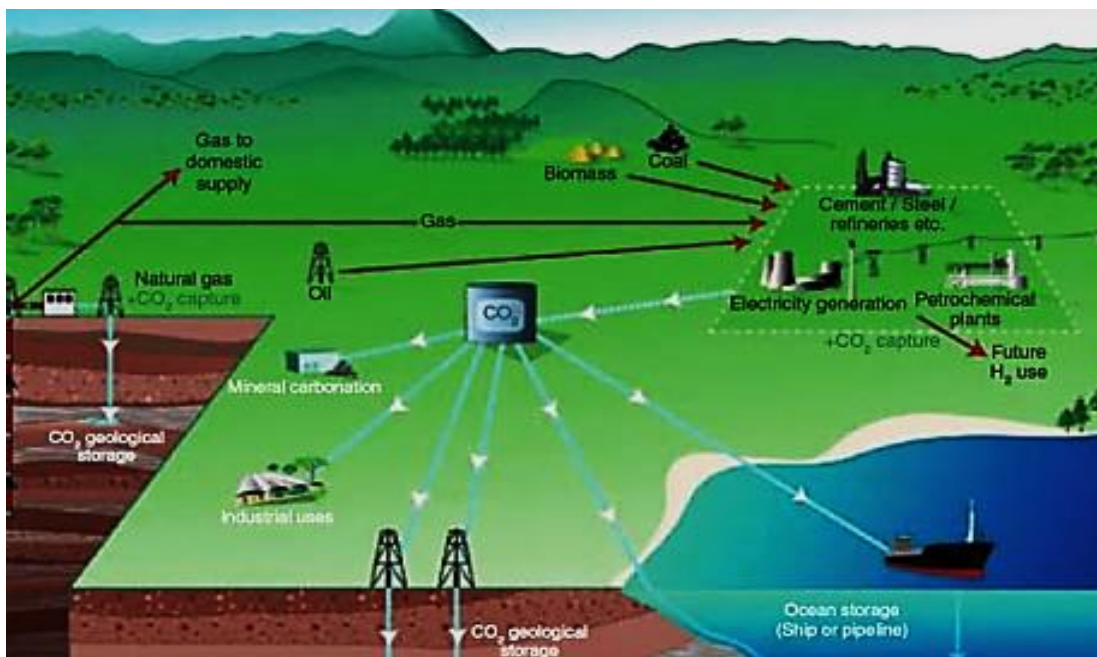


Figura 3.1 - Esquema de CAC a partir de fontes industriais e o seu armazenamento em formações geológicas profundas ou o oceano profundo (Benson, 2008).

O sequestro de CO₂ tem captado cada vez mais interesse, especialmente nos países onde a produção de energia elétrica, e as exportações são fortemente dependentes de combustíveis fósseis, como a China, Europa Ocidental, Canadá e os EUA (van Alphen *et al.*, 2010). A CAC é vista como uma tecnologia de transição, que permitirá gerir as emissões de CO₂ enquanto, a sociedade aumenta progressivamente o uso de energias renováveis (van Alphen *et al.*, 2010, Stephens, 2006, Praetorius and Schumacher, 2009).

A CAC não é um conceito novo. As tecnologias e práticas associadas à captura e armazenamento de CO₂, e alguns tipos de sequestro de carbono, como por exemplo, o armazenamento geológico, são usados pela indústria há algumas dezenas de anos (Praetorius and Schumacher, 2009). Em 2009, existiam quatro instalações comerciais de CAC que faziam armazenamento geológico, sendo elas: Sleipner Oeste e Snøhvit na Noruega, Weyburn em Saskatchewan e In Salah, na Argélia, todas ligadas ao gás natural (Dooley *et al.*, 2009). Apesar da atenção que a CAC tem recebido nos últimos anos, a aplicação desta tecnologia está ainda numa fase inicial (van Alphen *et al.*, 2010, Hansson and Bryngelsson, 2009). Estão disponíveis uma série de tecnologias para cada uma fase da CAC referidas anteriormente. O CO₂ podem ser capturado em: pós-combustão, pré-combustão, a partir da combustão de oxi-fuel ou de fluxos de processos industriais (IPCC, 2005, Gibbins and Chalmers, 2008). O transporte de CO₂ é realizado sobretudo, através de gasodutos (IPCC, 2005, Olajire, 2010).

A injeção de CO₂ por parte da indústria petrolífera em poços de petróleo fez com que habitualmente se associe CAC com armazenamento geológico. Mas existem outras formas de captura/sequestro de CO₂, como o armazenamento oceânico, sequestro mineral e sequestro industrial. Na tabela 3.1 é apresentado um resumo sobre os diversos métodos de CAC.

Tabela 3.1 - Resumo das metodologias de armazenamento de CO₂. (adaptado de Bobicki (2012))

Método de armazenamento	Vantagens	Desvantagens	Custos (dolares/t de armazenamento)
Armazenamento geológico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Viável em larga escala ▪ Capacidade de armazenamento substancial conhecida ▪ Ampla experiência ▪ Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Acompanhamento necessário ▪ Possível fuga 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 0,5-8,0 (armazenamento) ▪ 0,1-0,3 (monotorização)
Armazenamento oceânico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Grande capacidade de armazenamento 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Armazenamento temporário ▪ Potenciais efeitos sobre os microorganismos aquáticos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 6-31 (gasoduto) ▪ 12-16 (cisterna)
Sequestro industrial	<ul style="list-style-type: none"> ▪ CO₂ incorporado em produtos com valor comercial 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capacidade de armazenamento limitado ▪ Tempo de armazenamento curto 	-
Sequestro mineral	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Única forma conhecida de armazenamento permanente ▪ Os minerais necessários estão disponíveis em quantidades capazes de se ligarem ao carbono emitido pela queima de combustíveis fósseis ▪ Produtos de carbonatação ambientalmente benignos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pode requerer o uso de muita energia ▪ Alto custo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 50-100

Apesar de existirem uma série de processos de CAC, esta dissertação foca a sua atenção na carbonatação mineral com cinzas.

3.2 Carbonatação Mineral

A morosidade do progresso de implantação de tecnologias que armazenamento de CO₂ no subsolo (Zevenhoven *et al.*, 2010), associado ao facto do acesso ao armazenamento subterrâneo poder não ser totalmente viável, ou mesmo possível, em algumas partes do mundo, tem crescido o interesse na carbonatação mineral. A carbonatação mineral, também conhecido como sequestro mineral, é uma das mais recentes tecnologias da CAC.

A carbonatação mineral é um conceito relativamente novo sendo mencionado pela primeira vez por Seifritz em 1990. A carbonatação mineral baseia-se no facto de que muitos minerais de ocorrência natural têm propensão para formar carbonatos, na presença de CO₂ (Seifritz, 1990). A este processo chama-se intemperismo natural das rochas, onde o ácido carbónico, formado a partir da dissolução de CO₂ em água da chuva, origina carbonatos minerais ao reagir com o cálcio, magnésio ou outro elemento (capazes de formar carbonatos) existentes nas rochas (Huijgen, 2003, Lackner, 2002). Aos poucos, este conceito começou a difundir-se havendo cada vez mais investimento em investigação, como pode ser visto a partir de revisões da literatura (Fagerlund, 2012, Huijgen, 2003, Huijgen and Witkamp, 2005, Sipilä *et al.*, 2008, Torróntegui, 2010). Até ao ano 2000, os estudos publicados sobre carbonatação mineral foram desenvolvidos essencialmente nos EUA. A partir de 2005, investigadores de outros países focaram-se principalmente em resíduos industriais que continham cálcio na sua composição; em 2009 um grande número de equipas de investigação começou a investigar várias opções/vias de carbonatação mineral (Fagerlund, 2012). O principal problema, da carbonatação mineral reside no facto do processo natural ser muito lento, não evitando que a concentração de CO₂ na atmosfera aumente (Fagerlund, 2012).

O CO₂ presente na atmosfera dissolve-se em água e torna-se disponível para reagir com elementos de metais (Mg, Ca, etc.) formando carbonatos. Por exemplo, a reação entre o magnésio e o CO₂ é exotérmica e espontânea, e o mesmo sucede com a reação entre o CO₂ e rochas de silicatos de magnésio, o que significa que os carbonatos são de facto mais estáveis do ponto de vista termodinâmico que o material inicial (Fagerlund, 2012). Na figura seguinte encontra-se uma imagem esquemática do processo de carbonatação mineral com resíduos industriais e com rochas de silicatos.

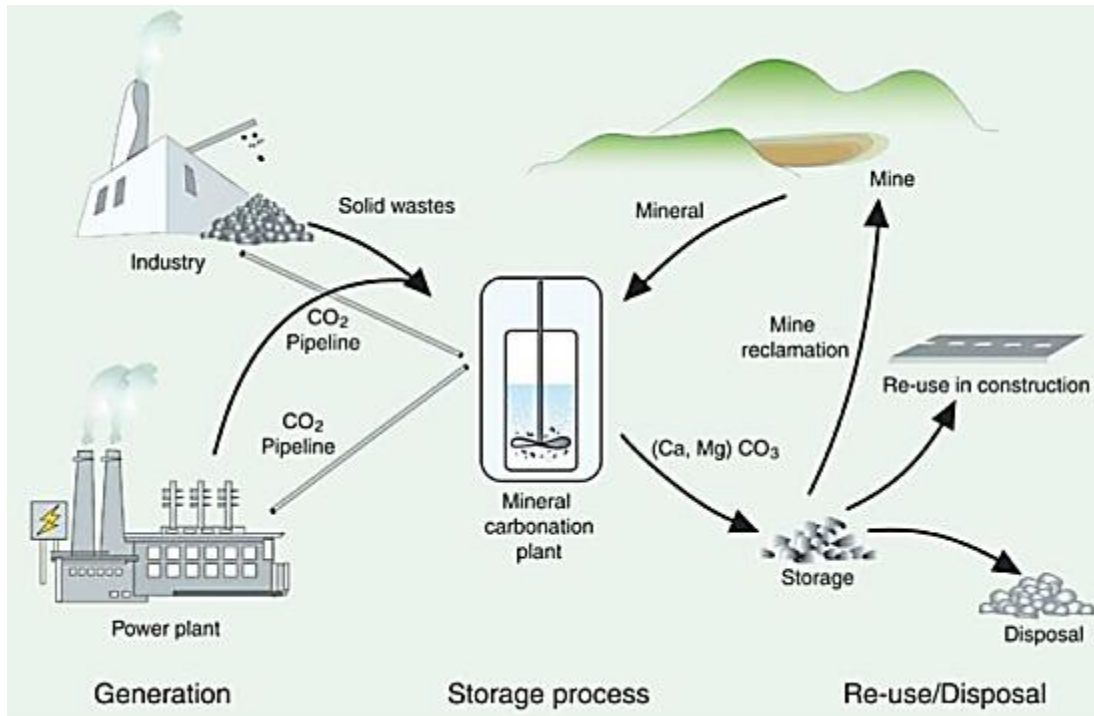


Figura 3.2 - Fluxos de materiais e etapas do processo associados à carbonatação mineral ex-situ de rochas de silicato e/ou de resíduos industriais. (IPCC, 2005)

O processo industrial de carbonatação mineral e os fluxos de materiais envolvidos são apresentados na Figura 3.2. O dióxido de carbono é fornecido a partir de uma fonte que emite uma elevada quantidade de CO₂. Além do CO₂ é necessário uma fonte de magnésio ou cálcio, que pode ser proveniente de uma mina (rochas de silicato) ou em alternativa, a partir de subproduto/resíduos industriais rico em cálcio ou magnésio (Fagerlund, 2012).

Em muitos lugares do mundo estão disponíveis grandes depósitos de minerais adequados à carbonatação mineral, geralmente silicatos de magnésio (serpentina, olivina), e ainda silicatos de cálcio (volastonita). São exemplos: a Finlândia, na costa leste da Austrália, Portugal, e regiões na costa oeste dos EUA e do Canadá, para não mencionar Omã, na Península Árabe, onde um único depósito de rocha olivina, pode fixar todo o CO₂ produzido pela combustão de todo o carvão existente na Terra (Kelemen and Matter, 2008, Zevenhoven *et al.*, 2011).

Apesar das vantagens reconhecidas e bem documentadas, o sequestro mineral de carbono, tem uma capacidade de armazenamento muito grande e não necessita de acompanhamento posterior, porém o trabalho de desenvolvimento ainda é realizado apenas à escala laboratorial. Após vinte anos de trabalho de investigação ainda não se

obteve uma tecnologia madura, que possa ser aplicada em grande escala, e que seja economicamente viável. Várias revisões de literatura e análises críticas da tecnologia mostram o progresso que tem sido feito (Huijgen, 2003, Sipilä *et al.*, 2008, Torrónategui, 2010, Huijgen, 2005). O sequestro mineral de CO₂ tem inegável potencial como uma abordagem geoquímica para gestão de carbono, proporcionando uma fixação permanente de CO₂, embora na opinião da Agência Internacional de Energia (AIE), "é improvável que a mineralização vá oferecer uma oportunidade para sequestro de grandes volumes de CO₂ (IEA, 2008, Stephens and Keith, 2008).

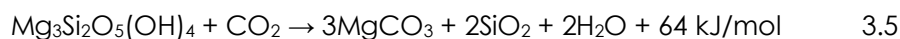
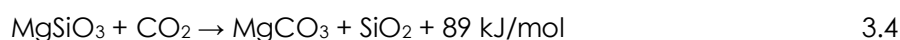
A combustão pode gerar vários subprodutos, entre eles, cinzas de resíduos sólidos urbanos, cinzas volantes de carvão, cinzas de óleo de xisto, cinzas de biomassa, etc. Estas cinzas contêm óxidos de cálcio em quantidades variáveis. A capacidade de fixação do carbono de muitas cinzas é baixa, comparado com outros resíduos alcalinos. No entanto, têm algumas vantagens, o tamanho de partículas faz com que não seja necessária trituração, são produzidas em grandes volumes, e na estreita proximidade com a fonte geradora das emissões de CO₂. A capacidade de sequestro de carbono das cinzas está diretamente relacionada com o teor de CaO. Os processos/vias diretos de gás-sólido e solução aquosa são as vias tipicamente selecionadas para a carbonatação destes resíduos (Bobicki *et al.*, 2012).

O sequestro de carbono mineral tem vantagens em comparação com outras técnicas de armazenamento de carbono, pois é um método de deposição permanente de CO₂ (Lackner *et al.*, 1995), os seus produtos são ambientalmente benignos, e têm potencial económico (Goff and Lackner, 1998). Além disso, o sequestro de carbono mineral pode ser usado em áreas onde outras técnicas de CAC, tais como fixação geológica, não são possíveis ou viáveis (Zevenhoven and Fagerlund, 2010).

Os produtos de carbonatação mineral permanecem naturalmente no estado sólido e, portanto, não há possibilidade de libertação do CO₂ após o sequestro. Para regenerar o CO₂, a partir de carbonatos, é necessário fornecer energia (Lackner *et al.*, 1995). O sequestro de carbono mineral pode ser realizado tanto *In-situ* (no subsolo em formações geológicas) como *Ex-situ* (acima do solo, por exemplo, numa indústria de processamento químico) (Gerdemann *et al.*, 2004).

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos podem ser carbonatados, mas os carbonatos de metais alcalinos são muito solúveis (Huijgen, 2003, Lackner *et al.*, 1995). O cálcio e magnésio são os metais alcalino-terrosos mais abundantes e portanto, são geralmente selecionados para o sequestro de carbono *ex-situ* (Huijgen, 2003). Assim, os óxidos cálcio

e magnésio são as matérias-primas ideais para carbonatação mineral, tal como as reações desses minerais com o CO₂ originam mais calor (reações (3.1) e (3.2)). No entanto, estes minerais são raros na natureza, devido à sua reatividade relativamente elevada (IPCC, 2005), porém, muitos minerais comuns são uma variação destes óxidos na matriz de silicato. Os minerais de magnésio são mais abundantes e frequentes na natureza, relativamente aos minerais que contêm cálcio (Lackner *et al.*, 1997). As estimativas das reservas mundiais de silicatos ricos em magnésio revelam que excedem significativamente as reservas mundiais de carvão (~10 000 Gt) (Lackner *et al.*, 1995). Sendo assim, os minerais que contêm magnésio são os únicos minerais com potencial de reter quantidades significativas (Gt/ano) de CO₂ (Fagerlund, 2012). A incorporação destes minerais na matriz reduz a energia libertada na reação de carbonatação, mas não altera a natureza exotérmica da reação. Os minerais de silicatos naturais comumente selecionados para a carbonatação mineral, incluem a volastonita, a olivina e a serpentina (reações (3.3), (3.4) e (3.5)) (Huijgen, 2003, Lackner *et al.*, 1995).



Uma desvantagem do sequestro de carbono mineral é que grandes quantidades de minério de silicato são necessários para capturar uma fração significativa de CO₂ emitido para a atmosfera (Huijgen and Witkamp, 2005). Enquanto, que os minerais acima mencionados existem, em conjunto, em quantidades capazes de se ligarem a todo o carbono emitido pelo uso de combustíveis fósseis (Zevenhoven and Kohlmann, 2002), o impacto ambiental e os custos associados com a utilização desses minerais e o tipo de escala necessária para a CAC seriam substanciais. O custo da mineração e preparação de minério de silicato para a carbonatação mineral foi estimado em 10 EUA\$/tonelada de CO₂ armazenado, porém tem um acréscimo de 2% de emissões de CO₂ adicionais, associadas ao transporte (IPCC, 2005).

O cálcio, por seu lado, é encontrado nos resíduos industriais e a opção de se recorrer a esse fluxo de resíduos para sequestrar CO₂ é muito promissora (Fagerlund, 2012). Os resíduos industriais alcalinos representam uma fonte mineral alternativa para a carbonatação mineral, e estes materiais são adequados e estão disponíveis. Contudo, as suas quantidades totais são pequenas, e por isso insuficientes para reduzir

substancialmente a concentração de CO₂ na atmosfera. Os resíduos industriais considerados para a carbonatação mineral incluem escórias siderúrgicas, resíduos de betão, mineração de resíduos minerais, cinzas de combustão de resíduos sólidos urbanos, resíduos de fábricas de celuloses e cinzas de biomassa (IPCC, 2005, Huijgen, 2003, Gerdemann et al., 2007).

A carbonatação de resíduos industriais é realizada *ex-situ*. Um certo número de processos foram desenvolvidos para alcançar sequestro de carbono mineral *ex-situ* com cinéticas aceitáveis. Em geral, a carbonatação mineral *ex-situ* pode ser dividida em duas vias: (i) carbonatação direta e (ii) a carbonatação indireta (Figura 3.3).

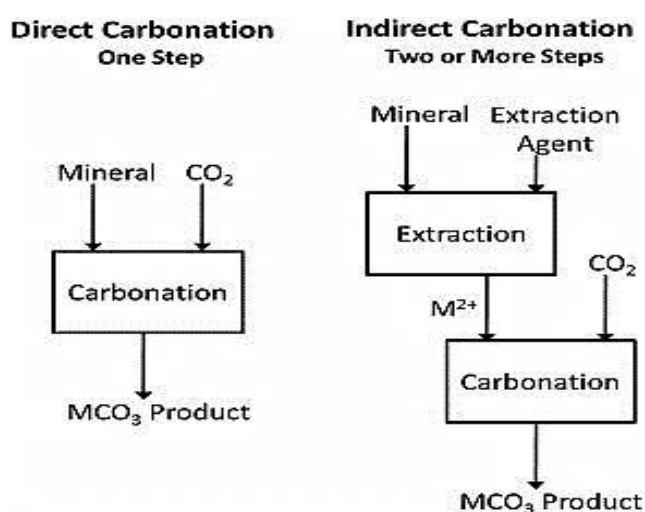


Figura 3.3 - Carbonatação mineral direta versus carbonatação mineral indireta (Bobicki, 2012).

A carbonatação mineral direta é realizada numa única etapa, enquanto que a carbonatação mineral indireta é realizada em dois ou mais passos. Nota-se que o "M" refere-se a cálcio ou magnésio.

Do mesmo modo que a CAC pode ser subdividida em várias opções, a carbonatação mineral também o é, porém o conceito básico mantém-se o mesmo, de modo a formar carbonatos a partir de CO₂. Estas tecnologias são igualmente aplicadas em minerais naturais como em resíduos alcalinos. A carbonatação direta pode ser realizada através de reações gás-sólido ou aquosas.

3.2.1 Matérias-primas

A fim de possibilitar um armazenamento significativo de CO₂ são necessárias grandes quantidades de matérias-primas. Assim, as matérias-primas utilizadas para a carbonatação devem ser abundantes e baratas.

são produzidos continuamente, tendem a ser mais reativos do que os minerais naturais, são produzidos em proximidade das fontes fixas de CO₂, e possibilitam a melhoria da qualidade do ambiente, através da “encapsulação” de elementos potencialmente tóxicos (Teir, 2008, Meima *et al.*, 2002).

Na *Tabela 3.2* e *Tabela 3.3* são apresentados alguns estudos de carbonatação mineral com minerais naturais e resíduos industriais, respetivamente.

Tabela 3.2 - Lista de minerais estudados para carbonatação mineral (Adaptado de Torróntegui, (2010) e Sipilä, (2008)).

Mineral	Fórmula/composição	Referência
Basalto	Depende da formação basáltica	(O'Connor <i>et al.</i> , 2005) (Teir <i>et al.</i> , 2005) (Matter and Kelemen, 2009) (Gislason <i>et al.</i> , 2010)
Olivina	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	(Bertos <i>et al.</i> , 2005) (O'Connor <i>et al.</i> , 2005) (Chen <i>et al.</i> , 2006) (McKelvy <i>et al.</i> , 2006) (Hänchen <i>et al.</i> , 2006) (Hänchen <i>et al.</i> , 2007) (Gerdemann <i>et al.</i> , 2007) (Prigiobbe <i>et al.</i> , 2009b) (Prigiobbe <i>et al.</i> , 2009a)
Serpentinito	Depende da formação da rocha	(Teir <i>et al.</i> , 2007a) (Teir <i>et al.</i> , 2007b) (Teir <i>et al.</i> , 2009) (Fagerlund <i>et al.</i> , 2009) (Boschi <i>et al.</i> , 2009)
Serpentina	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	(O'Connor <i>et al.</i> , 2005) (McKelvy <i>et al.</i> , 2006) (Chen <i>et al.</i> , 2006) (Gerdemann <i>et al.</i> , 2007) (Zevenhoven <i>et al.</i> , 2008) (Lin <i>et al.</i> , 2008) (Li <i>et al.</i> , 2009)
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(Chen <i>et al.</i> , 2006) (Hänchen <i>et al.</i> , 2008) (Zevenhoven <i>et al.</i> , 2008) (Zhao <i>et al.</i> , 2009)
Volastonita	CaSiO_3	(Teir <i>et al.</i> , 2005) (O'Connor <i>et al.</i> , 2005) (Huijgen <i>et al.</i> , 2006a) (Huijgen <i>et al.</i> , 2006b) (Yamasaki <i>et al.</i> , 2006) (Teir <i>et al.</i> , 2007a) (Gerdemann <i>et al.</i> , 2007) (Daval <i>et al.</i> , 2009) (Bałdyga <i>et al.</i> , 2010)
Forsterita	Mg_2SiO_4	(McKelvy <i>et al.</i> , 2006) (Kwak <i>et al.</i> , 2010)
Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	(O'Connor <i>et al.</i> , 2005)
Peridotito	Depende da formação da rocha	(Kelemen and Matter, 2008) (Matter and Kelemen, 2009) (Rudge <i>et al.</i> , 2010)

Tabela 3.3 – Lista de resíduos estudados para carbonatação mineral (Adaptado de Torróntegui, (2010) e Sipila, (2008)).

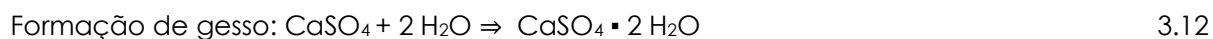
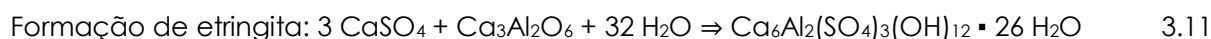
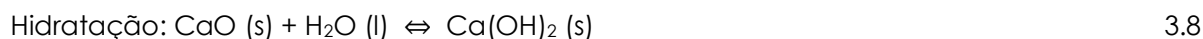
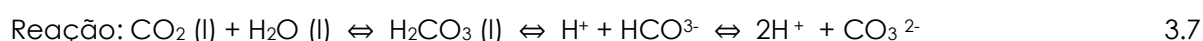
Material	Setor	Referência
Cinzas de biomassa	Produção de energia	(Gunning <i>et al.</i> , 2009) (Gunning <i>et al.</i> , 2010)
Cinzas volantes (despoeiradores)	-	(Baciocchi <i>et al.</i> , 2006) (Sun <i>et al.</i> , 2008) (Prigiobbe <i>et al.</i> , 2009c)
Cinzas de fundo	Produção de energia	(Bertos <i>et al.</i> , 2005) (Rendek <i>et al.</i> , 2006a) (Cornelis <i>et al.</i> , 2006) (Baciocchi <i>et al.</i> , 2008) (Gunning <i>et al.</i> , 2009) (Gunning <i>et al.</i> , 2010)
Cinzas de carvão	Produção de energia	(Montes-Hernandez <i>et al.</i> , 2009) (Muriithi <i>et al.</i> , 2009) (Muriithi, 2009)
Argon Oxygen Decarbonisation (AOD) (escória)	Fabricação de aço	(Teir <i>et al.</i> , 2007a) (Santos <i>et al.</i> , 2010)
Cinzas de resíduos sólidos urbanos		(Fernandez Bertos <i>et al.</i> , 2004) (Bertos <i>et al.</i> , 2005) (Rendek <i>et al.</i> , 2006a) (Rendek <i>et al.</i> , 2006b) (Cornelis <i>et al.</i> , 2006) (Sun <i>et al.</i> , 2008)
Cinzas de combustão de Linhite	Produção de energia	(Soong <i>et al.</i> , 2006) (Uliasz-Bocheńczyk <i>et al.</i> , 2009)
Resíduos de cimento (por exemplo, poeira de forno)	Cimento	(Stolaroff <i>et al.</i> , 2005) (Yamasaki <i>et al.</i> , 2006) (Geerlings <i>et al.</i> , 2007) (Gunning <i>et al.</i> , 2010)
Escória de produção de aço	Produção de aço	(Bertos <i>et al.</i> , 2005) (Stolaroff <i>et al.</i> , 2005) (Huijgen, 2005) (Huijgen <i>et al.</i> , 2006a) (Eloneva <i>et al.</i> , 2008) (Kodama <i>et al.</i> , 2008) (Baciocchi <i>et al.</i> , 2009b) (Baciocchi <i>et al.</i> , 2010) (Bao <i>et al.</i> , 2010) (Doucet, 2010)
Escória de alto forno	Produção de aço	(Teir <i>et al.</i> , 2007a) (Eloneva <i>et al.</i> , 2007) (Eloneva <i>et al.</i> , 2008)
Resíduos de papel	Produção de papel	(Pérez-López <i>et al.</i> , 2008)
Cinzas de xisto betuminoso	Extração de petróleo	(Velts <i>et al.</i> , 2010a) (Velts <i>et al.</i> , 2010b) (Uibu <i>et al.</i> , 2010)

Embora, o conhecimento adquirido sobre carbonatação mineral, permita afirmar que possa ser aplicado como um processo de CAC, existem diferenças significativas entre os dois materiais usados (resíduos industriais e minerais naturais), o que tem implicações importantes no sequestro de CO₂ e na estabilidade ambiental a longo prazo. (Huijgen, 2005). Por exemplo, o elemento alcalino predominante nos resíduos industriais é o cálcio, enquanto que os minerais naturais (excetuando volastonita) são predominantemente ricos em magnésio. O facto, do cálcio carbonatar mais rapidamente que o magnésio (Huijgen, 2003), explica, em parte, que a taxa de carbonatação dos resíduos industriais, seja superior aos minerais. Isto é confirmado pela existência de uma estrutura relativamente aberta, por uma grande área superficial reativa, e pela sua estabilidade geoquímica. Portanto os resíduos têm uma reatividade elevada, por se formarem a elevadas temperaturas e subseqüentemente, serem arrefecidos rapidamente (por exemplo, escórias, cinzas) (Doucet, 2011).

3.2.2 Mecanismo de reação

A carbonatação mineral é a reação de dióxido de carbono, com os sólidos alcalinos. É um processo natural no ciclo global do carbono, produzindo minerais de carbonato, que são estáveis em escalas de tempo geológicas, conseqüentemente, tem potencial para sequestrar dióxido de carbono de forma a reduzir as emissões de GEE e desacelerar as alterações climáticas. Os resíduos industriais (como cinzas da combustão de biomassa florestal) podem ser usados para a carbonatação, devido à presença de óxidos alcalinos, hidróxidos e silicatos na sua composição.

O processo de carbonatação é um exemplo de um sistema de gás-líquido-sólido e consiste em várias etapas sequenciais, que podem ser ilustradas de um sistema simples, como se segue (Santos *et al.*, 2012, Steenari *et al.*, 1999a):



As reações (3.6), (3.7) e (3.8) ocorrem em passos consecutivos. A hidratação de CaO, reação (3.8), é rápida e exotérmica. A carbonatação de Ca(OH)₂ (portlandita), reação

(3.9), requer a presença de uma fase aquosa em que os reagentes, hidróxido de cálcio e dióxido de carbono, podem ser dissolvidos e transportados. O CaCO_3 (calcite) formado precipita da solução e cria uma camada de produto sobre a superfície e nos poros das cinzas (Steenari *et al.*, 1999a). A reação (3.11), formação da etringita, está escrita como uma reação modelo, outras fontes de aluminato solúvel também são possíveis. A etringita contribui para a solidificação inicial do material de cinzas, mas só é estável a pH elevado ($> 10,5$) (Steenari *et al.*, 1999a). A formação de etringita depende do conteúdo de enxofre nas cinzas (Steenari and Lindqvist, 1997). Se o pH da solução nos poros da cinza é demasiado baixo ou existe pouca quantidade de alumínio solúvel na cinza, o sulfato de cálcio forma gesso, de acordo com a reação (3.12) (Steenari *et al.*, 1999a).

A carbonatação afeta as propriedades físicas, químicas e microestruturais de um material (Fernandez Bertos *et al.*, 2004). A formação de carbonato de cálcio está associada a uma expansão de volume, o que reduz a porosidade e auxilia a retenção de contaminantes (Rendek *et al.*, 2006a). A disponibilidade de metal pode também ser reduzida pela precipitação de carbonatos de metais insolúveis (Van Gerven *et al.*, 2006).

A hidratação de fases amorfas de silicatos pode também contribuir para a solidificação da cinza húmida. Tais reações, a maioria das quais são lentas, são comuns na química do cimento (Steenari *et al.*, 1999a). As transformações químicas, para além da alteração da estrutura física, isto é, a aglomeração (solidificação), podem conduzir à neutralização do pH alcalino do material, e como consequência, reduzir a lixiviação de metais pesados (Chimenes *et al.*, 2000, Meima *et al.*, 2002, Zevenbergen and Comans, 1994, Rendek *et al.*, 2006a), e ainda o padrão de lixiviação da cinza (Steenari *et al.*, 1999a).

O processo de carbonatação, por vezes também designado por "auto-endurecimento" é um método de estabilização simples e barato. Baseia-se no facto de que os materiais de cinzas da combustão têm, geralmente, a capacidade de solidificar ou "auto-endurecer" por adição de água. Se as cinzas têm um elevado teor de matéria combustível ($> 10\%$), a solidificação é impedida (Steenari and Lindqvist, 1997).

3.2.3 Carbonatação direta

Existem numerosas vias do processo de carbonatação mineral, com diversos graus de complexidade, foram já investigadas. A *Figura 3.5* fornece uma versão atualizada das vias do processo de carbonatação mineral (Huijgen, 2003, Huijgen, 2005, Sipilä *et al.*, 2008, Torróntegui, 2010, Fagerlund, 2012). As vias do processo de carbonatação mineral têm sido classificadas em três categorias: *ex-situ*, *in-situ* e *outras vias*. A via *ex-situ* (vide *Figura*

3.5) refere-se a abordagem original de carbonatação mineral, envolve a carbonatação na superfície de minerais e resíduos industriais. Em contraste, a via *in-situ* foi desenvolvida mais recentemente, e difere de armazenamento geológico convencional onde o CO₂ é injetado no subterrâneo em condições otimizadas, de forma a acelerar o processo natural de carbonatação mineral. As vias que não se enquadram nestas duas categorias são agrupadas em *outras vias* de carbonatação mineral. Optou-se por fazer menção apenas a estudos do processo *ex-situ*, por estes processos serem os mais aproximados aos realizados no âmbito desta dissertação.

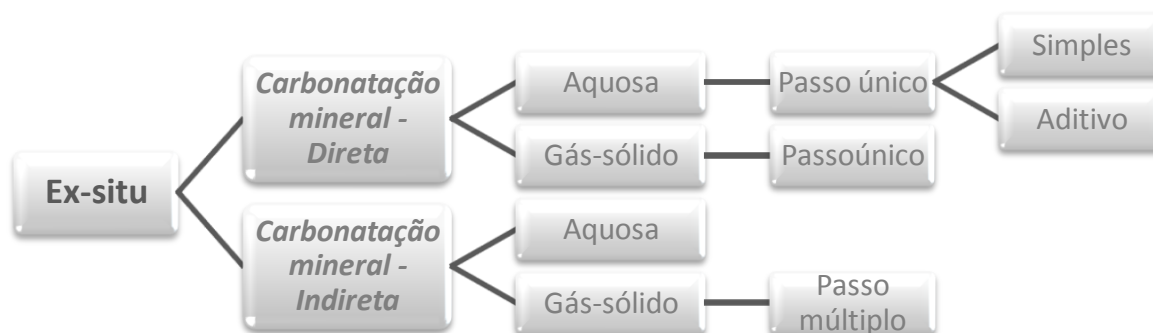


Figura 3.5 - Vias *ex-situ* do processo de carbonatação mineral (adaptado de Doucet (2011) e Torrónategui (2010)).

Nos últimos anos, o interesse no uso de gases de combustão (ricos em CO₂) em alternativa à captura direta de CO₂ da atmosfera, tem aumentado, de forma evitar os custos de captura de CO₂; uma lista com as publicações que mencionam a utilização de CO₂ puro ou gás de combustão com minerais ou de resíduos é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Lista de publicações de carbonatação mineral que usam CO₂ puro ou gases de combustão industrial (adaptado de Torrónategui (2010)).

CO ₂ puro		Gás de combustão	
Resíduo Industrial	Mineral Natural	Resíduo Industrial	Mineral Natural
(Pérez-López <i>et al.</i> , 2008)	(Zevenhoven <i>et al.</i> , 2008)	(Kodama <i>et al.</i> , 2008)	(Lin <i>et al.</i> , 2008)
(Back <i>et al.</i> , 2008)	(Daval <i>et al.</i> , 2009)	(Reddy and Assenza, 2008)	(Li <i>et al.</i> , 2009)
(Baciocchi <i>et al.</i> , 2009a)	(Fagerlund <i>et al.</i> , 2009)	(Sun <i>et al.</i> , 2008)	
(Montes-Hernandez <i>et al.</i> , 2009)	(Zhao <i>et al.</i> , 2009)	(Uibu <i>et al.</i> , 2010)	
(Uliasz-Bocheńczyk <i>et al.</i> , 2009)	(Krevor and Lackner, 2009)	(Baciocchi <i>et al.</i> , 2009c)	
(Gunning <i>et al.</i> , 2010)	(Teir <i>et al.</i> , 2009)	(Prigiobbe <i>et al.</i> , 2009c)	
	(Kwak <i>et al.</i> , 2010)		

Concluindo-se que, apesar do uso de gases de combustão como fonte de CO₂ estar a aumentar, a utilização de CO₂ puro ainda é a mais investigada.

A carbonatação direta é a abordagem mais simples para carbonatação mineral, sendo conseguida por meio de reação de um mineral alcalino sólido (rochas de silicato ou resíduos ricos Ca/Mg) com o CO₂. Pode envolver pré-tratamento, como redução de tamanho, mas não inclui a extração de componentes reativos (por exemplo, iões de cálcio ou de magnésio) de minerais antes da carbonatação. As vantagens de carbonatação mineral direta são a simplicidade do processo, a realização num único passo e uma utilização mínima de reagentes químicos.

3.2.3.1 Carbonatação direta - gás-sólido

A carbonatação gás-sólido é uma abordagem mais básica da carbonatação mineral direta (IPCC, 2005). Nesta via os óxidos de metal, na forma particulada, são postos em contacto com CO₂ gasoso, a uma determinada temperatura e pressão (várias gamas de temperatura e de pressão são aplicadas). O processo seco tem o potencial de produzir vapor de alta temperatura ou eletricidade durante a formação de carbonatos (Sipilä *et al.*, 2008).

Infelizmente, as taxas de reação do processo alcançadas são relativamente lentas e o processo tem limitações termodinâmicas (Zevenhoven and Kavaliauskaite, 2004). Estudos em torno desta alternativa foram na sua maioria abandonados. A partir da revisão da literatura feita por Huijgen *et al.* (2005), concluiu-se que a via de carbonatação direta

gás-sólido não parece ter potencial para se tornar num processo industrial viável. No entanto, a investigação em torno de carbonatação gás-sólido não foi completamente abandonada (Baclocchi *et al.*, 2006, Rendek *et al.*, 2006b, Baclocchi *et al.*, 2009c) e os desenvolvimentos recentes sugerem que há melhorias significativas nesta área, especialmente considerando as vias de carbonatação gás-sólido indireta multi-passo (Zevenhoven *et al.*, 2006, Zevenhoven *et al.*, 2009, Zevenhoven *et al.*, 2008).

A investigação do processo seco tem continuado devido à inexistência do problema de uso de grandes quantidades de soluções, e ainda pelo facto do calor gerado pela reação poder ser explorado de forma a reduzir os gastos de energia com o processo (Torróntegui, 2010).

Carbonatação direta - gás-sólido (resíduos industriais)

O uso de fluxos de resíduos como matéria-prima em vez de minerais tem alguns benefícios: (i) estes resíduos são altamente reativos e estão prontamente disponíveis para a fonte de CO₂ e (ii) os minerais de carbonato formados permitem imobilizar os contaminantes através do processo de adsorção e precipitação (Torróntegui, 2010). Por conseguinte, a solubilidade de poluentes no resíduo pode ser reduzida. No entanto, as quantidades totais de resíduos industriais são muito pequenas para reduzir substancialmente as emissões de CO₂ (IPCC, 2005). Apesar da capacidade de captura de CO₂ ser, em geral, marginal, a possibilidade de reduzir a nocividade dos gases de combustão (remoção de SO₂ e Hg) e a possibilidade de utilização de gás de combustão no mesmo local de produção é uma mais-valia (Fagerlund, 2012). Na Tabela 3.5 são apresentados resultados de CAC com resíduos industriais pela via de carbonatação mineral gás-sólido.

Tabela 3.5 - CAC com a via de carbonatação mineral gás-sólido. Adaptado de Bobicki (2012).

Resíduo industrial	Via de carbonatação	Composição do resíduo (%)	CAC máxima (kg de CO ₂ /kg resíduo)	Resultados	Referencia	Vantagens
RU (cinzas de fundo)	Gás-sólido Temperatura ambiente, 17 bar, 3,5h, 20% de humidade, <4mm	CaO = 16,3 MgO = 2,6	0,16	24 L CO ₂ /kg de cinza	(Rendek <i>et al.</i> , 2006a)	<ul style="list-style-type: none"> •A carbonatação reduz a toxicidade e pH de cinzas para eliminação e/ou reutilização; •Grandes quantidades de cinzas geradas perto a fonte emissora de CO₂.
	Gás-sólido Temperatura ambiente, 3 bar, 2,5h	-	-	3,19% (ganho de peso)	(Fernandez Bertos <i>et al.</i> , 2004)	
RU (cinza volante)	Gás-sólido 21°C, 3bar, 3h	CaO = 36,268	0,28	7-10% de CO ₂ em produto	(Li <i>et al.</i> , 2007)	
	Gás-sólido Temperatura ambiente, 3bar, 2,5h	-	-	7,31% (ganho de peso)	(Fernandez Bertos <i>et al.</i> , 2004)	

Os estudos apresentados na Tabela 3.5 referem como principal desvantagem a baixa capacidade de sequestro de carbono com resíduos industriais.

3.2.3.2 Carbonatação direta - aquosa

A água é um elemento-chave nos processos de intemperismo natural, e foi comprovado que ele melhora as taxas de reação dos processos de carbonatação mineral. Por causa disso, a maior parte dos estudos atuais têm-se concentrado na carbonatação aquosa. A carbonatação direta aquosa pode ser dividida em duas categorias, dependendo do tipo de solução aquosa utilizada: (i) simples, envolve apenas a utilização de água, e (ii) aditivo de reforço, envolve o uso de ácidos ou de agentes complexantes para aumentar as taxas de reação (Torróntegui, 2010). Esta via de carbonatação tem sido descrita como a opção mais promissora de mineralização de CO₂ (Sipilä *et al.*, 2008). A carbonatação direta aquosa envolve três mecanismos coexistentes num único reator: (i) dissolução aquosa de CO₂, (ii) a dissolução aquosa de Ca e Mg, e (iii) a precipitação de carbonatos. Provou-se que a dissolução de silicato é o passo limitante da velocidade de reação (Torróntegui, 2010). Portanto, há um grande interesse em melhorar a cinética da dissolução do silicato utilizando uma grande variedade de aditivos, e condições de operação, tais como temperatura, concentração de CO₂, pressão, proporção líquido/sólido, tamanho de partículas.

Uma das principais desvantagens e críticas apontadas à via aquosa é as quantidades de água necessária para os processos à escala industrial. A reciclagem dos meios aquosos deve ser considerada, de forma a tornar o processo mais rentável (Torróntegui, 2010).

Tabela 3.6 - CAC com a via de carbonatação mineral aquosa. Adaptado de Bobicki (2012).

Resíduo industrial	Via de carbonatação	Composição do resíduo (%)	CAC máxima (kg de CO ₂ /kg resíduo)	Resultados	Referencia	Vantagens
Escória de aço	Direta Aquosa Temperatura 100°C, 19 bar, 30min., > 38µm	CaO = 31,7 MgO = 6	0,31	0,19 kg de CO ₂ /kg de escória	(Huijgen, 2005)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevada capacidade de sequestrar CO₂ ▪ Gerado em grandes quantidades
	Direta Aquosa Temperatura e pressão ambiente, 40h, 30-106 µm	CaO = 51,8 MgO = 6,2	0,52	24,7 g de CO ₂ /100g de escória	(Bonenfant <i>et al.</i> , 2008)	
	Direto Aquosa Temperatura e pressão ambiente, 20 min. 45-75 µm	CaO = 32,1 MgO = 9,4	0,35	6% de carbonatação	(Lekakh <i>et al.</i> , 2008)	
Pó de forno de cimento	Direto Aquoso 38% de humidade, temperatura e pressão ambiente, 3,3 dias	CaO = 34,5 MgO = 2,08	0,29	11% de carbonatação	(Huntzinger <i>et al.</i> , 2009)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gerado em grandes quantidades ▪ Gerado perto da fonte de CO₂ ▪ O produto carbonatado pode ser reutilizado na produção do cimento
Resíduos de cimento	Direto Aquoso 50% de humidade, temperatura ambiente, 4 bar, 0,8 h, 80 µm	Direto Aquoso	0,20	100% de conversão de Ca em carbonatos, 16,5% de carbonatação	(Teramura <i>et al.</i> , 2000)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ O resíduo é constituído por partículas finas ▪ A carbonatação reduz riscos para a saúde
Cinzas de carvão (cinza volante)	Direto Aquoso 30°C, 10bar, 18h, 40 µm	CaO = 5	0,04	26 kg de CO ₂ /t de cinza	(Montes-Hernandez <i>et al.</i> , 2009)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gera grande quantidade de resíduos ▪ Perto da fonte emissora ▪ A moagem não é necessária
	Direto Aquoso Temperatura ambiente, 10 bar, 24h	CaO = 15,72 MgO = 1,91	0,14	7,85 g de CO ₂ /100g de cinza de carvão	(Uliasz-Bocheńczyk <i>et al.</i> , 2009)	
Cinzas de xisto betuminoso	Direto Aquoso Temperatura e pressão ambiente, reator de fluxo contínuo	CaO = 49,69 MgO = 6,49	0,46	Contém 17-20% CO ₂ ligado	(Uibu <i>et al.</i> , 2010)	
Resíduos de papel alcalino	Direto Aquoso 30°C, 10 bar, 2h, 15 µm	CaO = 83,2 MgO = 0,35	0,66	218 kg de CO ₂ /t	(Pérez-López <i>et al.</i> , 2008)	

3.2.4 Carbonatação Indireta

A carbonatação mineral indireta é referente a processos de carbonatação mineral que ocorrem em mais do que uma fase. A carbonatação indireta compreende tipicamente a extração de componentes reativos como magnésio e o cálcio, a partir dos minerais, através da utilização de ácidos ou outros solventes. Os componentes extraídos são colocados a reagir com o CO₂ (na fase gasosa ou aquosa). Uma vantagem da carbonatação pela via indireta é que esta via permite produzir carbonatos puros, pois as impurezas, como a sílica e ferro, podem ser removidas antes da precipitação dos carbonatos (Eloneva *et al.*, 2008). Existem diversas tecnologias disponíveis para a extração dos componentes reativos dos minerais, são exemplos: a extração HCl, outras extrações com ácido, o processo de sal fundido, a biolixiviação, a extração de amónia e a extração cáustica (Bobicki *et al.*, 2012).

3.2.5 Carbonatação natural

Como tivemos oportunidade de ver na subsecção 3.2.3 a maioria dos estudos de carbonatação são baseados em processos de otimização das condições de operação (carbonatação acelerada), pelo que os estudos de carbonatação natural, também chamado de intemperismo, com cinzas de resíduos industriais são escassos e com cinzas de biomassa ainda são mais raros. São exemplos de estudos com cinzas e resíduos industriais: Chimenos *et al.*, (2000), Chimenos *et al.*, (2003), Arick *et al.*, (2006), Arick *et al.*, (2010), Meima *et al.*, (1997), Poletti and Pomi, (2004), Meima *et al.*, (1999), Zevenberg *et al.*, (1994), Gori *et al.*, (2011) e Gori *et al.*, (2013). A maioria dos estudos usam cinzas volantes resultantes da combustão de RU (Gori *et al.*, 2011).

3.2.6 Carbonatação com cinzas de biomassa florestal

Como já foi referido existem variadas processos/vias para se efetuar o sequestro de CO₂ e várias matérias-primas, como minerais naturais e de resíduos industriais alcalinos, para a carbonatação mineral. Nesta subsecção far-se-á menção apenas a estudos de carbonatação com cinzas de biomassa florestal e madeira.

Os estudos sobre carbonatação de cinzas de biomassa/madeira são escassos. A maioria dos estudos visa a estabilização das cinzas, processo também chamado de "auto-endurecimento", com vista à sua aplicação no solo para reciclagem de nutrientes e como fertilizante (Emilsson, 2006, Steenari *et al.*, 1999a, Steenari and Lindqvist, 1997,

Steenari and Lindqvist, 1999). Por esse motivo a eficiência de captura de CO₂ não é mensurada. O processo de endurecimento significa basicamente que, os componentes da cinza são convertidos numa forma menos solúvel, ao passo que o tamanho da partícula é aumentado. As reações que têm lugar durante o endurecimento dependem das substâncias encontradas nas cinzas e a forma na qual elas estão presentes. Durante o endurecimento, os óxidos hidratados formam carbonatos menos reativos, pela exposição ao CO₂. Um exemplo é o óxido de cálcio (cal viva, CaO), que ao reagir com a água, forma em primeiro lugar hidróxido de cálcio (cal apagada, Ca(OH)₂), e em seguida, reage com o dióxido de carbono do ar atmosférico (CO₂) para formar carbonato de cálcio (CaCO₃). Esta reação é muito importante, uma vez que ao diminuir o pH da cinza, faz com que os nutrientes se libertem de uma forma mais lenta, proporcionando um efeito de calagem mais prolongado. Isto é importante, pois diminui o risco de danos no solo e vegetação, e a necessidade de espalhamento porque os nutrientes são libertados lentamente a partir da cinza (Lomander *et al.*, 2005).

Ohlsson (2000) efetuou a medição do sequestro de CO₂ de grânulos de cinza volante de biomassa. Para formar grânulos com 8-11,3 mm de diâmetro foi usado sistema rotativo onde a cinza era misturada com água. Esses grânulos foram colocados na floresta, tendo sido realizadas amostragens periódicas (0, 16, 39, 92 e 401 dias). Os resultados obtidos demonstraram que a carbonatação ocorre rapidamente nos primeiros dias e em maior grau na superfície dos grânulos relativamente ao seu interior. Ao fim de 92 dias obteve-se um sequestro de CO₂ de 7,30 e 7,47 μmol de CO₂/mg de cinza no interior e exterior dos grânulos, respetivamente.

Gunning e co-autores (2009, 2010) realizou estudos de carbonatação com cinzas de resíduos industriais que incluíam cinzas de biomassa. Nos dois estudos as cinzas eram carbonatadas num reator fechado numa atmosfera de CO₂ puro, de pressão 2 bar num período de 24h e 72h. Os resultados demonstram que as cinzas de biomassa sequestraram cerca de 1 - 2% em massa (base seca) nos dois ensaios (Gunning *et al.*, 2009, Gunning *et al.*, 2010).

realizou testes de auto-endurecimento com diferentes frações de cinzas de madeira (cinzas de fundo e mistura de cinzas volantes (grosseiras) e cinza de fundo de grelha, alimentadas por aparas de madeira e casca; cinzas de caldeira de leito fluidizado borbulhante alimentada como aparas de madeira; cinzas de fundo de caldeira de leito fluidizado circulante alimentada por resíduos florestais) sobre diferentes condições de armazenamento (seco/húmido, aberto ou na ausência de ar), com o objetivo de

investigar a conversão e comportamento de lixiviação das cinzas. A experiência de laboratório decorreu num período de 16 semanas, as amostragens realizaram-se na 1ª, 2ª, 4ª, 8ª e 16ª semana de ensaio. As quantidades de água adicionadas foram estimadas em experiências anteriores e baseavam-se no conteúdo de óxido de cálcio e outros componentes hidratáveis. Foram usadas duas taxas de humidade para cada amostra de cinza. Ao longo da experiência as amostras foram humedecidas para evitar a secagem das amostras hidratadas inicialmente. Os resultados demonstram que ocorre uma diminuição do pH de cerca de 0,5 pontos, após 4 semanas de armazenamento independente do tipo de cinza e as condições de armazenagem (seco ou molhado). Depois disso, o nível de pH manteve-se constante até ao final do período de teste (16 semanas). Os resultados dos testes de lixiviação mostraram que ocorre uma diminuição do Ca e Mg e um aumento de K e Na, para todas as amostras molhadas ao longo do tempo em comparação com as amostras originais no início do ensaio de armazenagem. O grau de carbonatação foi bastante baixo na maioria das amostras de cinzas. As amostras de grelha obtiveram um aumento do teor em peso (em base seca) entre 1-1,1%. As amostras de cinzas em leite fluidizado borbulhante conseguiram melhores resultados em relação às amostras provenientes do forno de grelha (2,8% em peso (bs)).

4 METODOLOGIA DE TRABALHO

4.1 Introdução

Neste capítulo é descrita a metodologia adotada no trabalho experimental. A metodologia compreende duas vertentes: “Metodologia dos ensaios de campo” e “Metodologia dos ensaios laboratoriais”, cujos detalhes são apresentados nos subcapítulos 4.2 e 4.3, respetivamente.

Com o objetivo de avaliar a carbonatação natural das cinzas de fundo e volantes, provenientes duma unidade industrial de combustão de biomassa em leito fluidizado, foram realizados ensaios com diferentes teores (iniciais) de humidade e em dois ambientes: em meio laboratorial, portanto na ausência de pluviosidade e vento; e no campo, onde estiveram sujeitas às condições meteorológicas de Aveiro. Na figura 4.1 é ilustrado, de uma forma esquemática, o plano experimental deste trabalho.

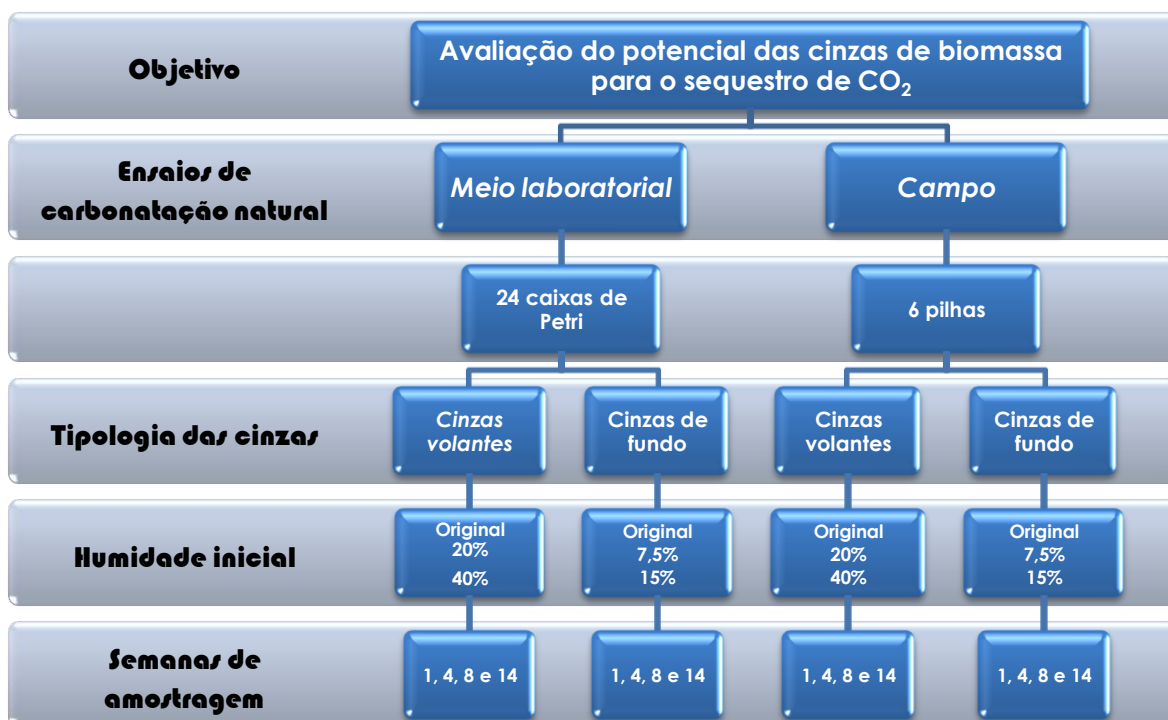


Figura 4.1 - Plano experimental para a avaliação da carbonatação natural das cinzas de biomassa florestal.

Para alcançar o objetivo principal desta dissertação foram realizados dois tipos de ensaios, o ensaio de campo e o ensaio de laboratório. Estes dois ensaios diferiam no que

respeita ao local onde decorreu a experiência, às condicionantes atmosféricas e à escala da experiência. O ensaio de campo foi realizado ao ar livre, sendo um ensaio à escala piloto, sofrendo desta forma a influência das condições meteorológicas, como pluviosidade, humidade relativa, temperatura, vento, etc. Por seu lado, o ensaio de laboratório foi efetuado em condições laboratoriais, pelo que as variações das condições meteorológicas compreendem, essencialmente, a temperatura e humidade relativa. A mesma tipologia de cinzas foi utilizada em ambos os ensaios (cinzas volantes e de fundo resultantes da queima de resíduos florestais), tendo sido avaliada a influência do teor inicial de humidade nas mesmas. No caso, das cinzas volantes optou-se por, num dos testes, manter o teor de humidade apresentado no momento da recolha das cinzas na unidade industrial, sendo designada por humidade original, e nos restantes testes foram estabelecidos 20% e 40% de humidade. Já no caso das cinzas de fundo, optou-se por estabelecer 7,5% e 15% de humidade, mantendo igualmente um dos testes com humidade original. A monitorização da carbonatação das cinzas dos ensaios anteriores compreendeu quatro amostragens, realizadas ao fim de 1 semana, 1 mês, 2 meses e 3,5 meses.

Nas subsecções seguintes será apresentada em pormenor a metodologia adotada nos dois ensaios, para uma melhor compreensão das opções tomadas.

4.2 Metodologia do ensaio de campo

Nesta secção é descrita em pormenor a forma como foram construídas as pilhas de cinza, e o procedimento de amostragem implementado no trabalho de campo, para posterior caracterização físico-química.

4.2.1 Construção das pilhas de cinza

Para a avaliação do potencial das cinzas de biomassa para o sequestro de carbono atmosférico, sob condições meteorológicas não controladas, foi concebido um ensaio à escala piloto onde foram construídas seis pilhas ao ar livre, com duas tipologias de cinzas (volantes e de fundo), e com diferentes teores de humidades iniciais. O local escolhido para a realização do ensaio foi uma área contígua ao Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO), no campus da Universidade de Aveiro.

As referidas pilhas consistiram em caixas de madeira de pinheiro, que confinavam as cinzas, abertas no topo e no fundo. A geometria das caixas era de secção quadrada, com 1m² de área e uma altura de 20 cm.

As cinzas foram recolhidas numa unidade industrial de combustão de biomassa florestal em leito fluidizado e quando rececionadas no DAO foram de imediato caracterizadas em termos de teor de humidade e densidade média. Conhecendo estes valores, e estabelecendo uma altura de 15 cm para o seu confinamento nas caixas, calculou-se a massa e o volume de cinzas necessários, bem como a quantidade de água desionizada a adicionar, de modo a obter o teor de humidade inicial previamente estipulado (Figura 4.1). Note-se que foi usada água desionizada com o objetivo de minimizar a adição de iões que pudessem alterar a composição química inicial das cinzas.

As cinzas foram colocadas dentro das caixas de madeira, em camadas alternadas com água (com exceção das pilhas com humidade "original"), até perfazer uma altura de 15 cm (Figura 4.2). Note-se que a primeira camada de cinza encontrava-se em contacto direto com o solo. A água foi aplicada com um pulverizador (Figura 4.2), de uma forma estratificada, i.e., aplicaram-se camadas de cinza de 2 a 4 cm de altura seguindo-se a adição do proporcional volume de água. Os volumes totais de água adicionados encontram-se na Tabela 4.1.



Figura 4.2 - Construção das pilhas de cinza.

De referir que, as cinzas de fundo foram previamente crivadas com um crivo de malha 0,5 cm. O motivo desta crivagem prendeu-se com a obtenção de uma amostra mais homogénea, visto que estas cinzas apresentam originalmente pedras de grandes dimensões e outros contaminantes, como por exemplo pregos e outros metais. A Tabela 4.1 resume as características e condições iniciais das seis pilhas com cinza, construídas no ensaio de campo.

Tabela 4.1 - Resumo de algumas especificidades das pilhas de cinzas no ensaio de campo.

	Pilha 1	Pilha 2	Pilha 3	Pilha 4	Pilha 5	Pilha 6
Tipologia de cinza	Volante	Volante	Volante	Fundo	Fundo	Fundo
Crivagem prévia	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
Humidade	Original	40%	20%	Original	15%	7,5%
Água adicionada (L)	0	100	38	0	37	17
Altura final (cm)	15	15	15	15	15	15
Área (m²)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Massa de cinza (kg)	150	150	150	209	209	209

De acordo com o apresentado na Capítulo 3, segundo Seifritz (1990) e Steenari and Lindvist (1997), na composição original das cinzas constam óxidos de metais alcalino-terrosos que, quando hidratados, se convertem em hidróxidos. Estes, por sua vez, reagem com o dióxido de carbono formando carbonatos ou bicarbonatos dos referidos metais (Ca, Mg). Assim, o teor de humidade das cinzas será um fator importante a ser estudado, pois poderá condicionar a velocidade com que ocorre a carbonatação, e dessa forma influenciar o sequestro do CO₂ atmosférico.

Os teores de humidade inicial estabelecidos neste trabalho tiveram por base um estudo de Emilsson, (2006), sobre a reciclagem de cinzas de biomassa florestal, compilado no International Handbook "From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling". No referido estudo são indicados teores de humidade de 40% e 15%, respetivamente para as cinzas volantes e de fundo, como sendo suficientes para molhar toda a superfície das partículas. Assim, no presente trabalho aplicaram-se os teores de humidade:

- 40% para a cinza volante e 15% para as de fundo;
- 20% para a cinza volante e 7,5% para a de fundo, ou seja, metade dos valores indicados no estudo "From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling";
- originais, i.e. o teor original de humidade que as cinzas apresentavam quando aplicadas (i.e. não foi adicionada água).

Na Figura 4.3 pode visualizar-se o aspeto final com que ficaram as três pilhas, de cada tipologia de cinza, após a sua construção.

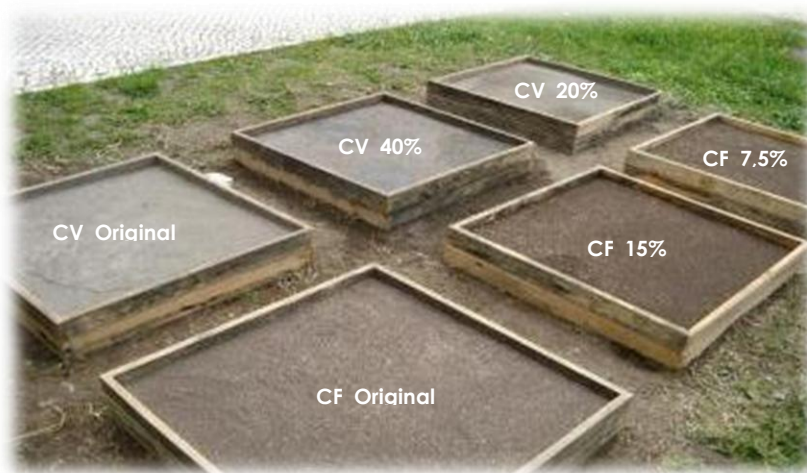


Figura 4.3 - Aspeto das pilhas de cinza de biomassa quando finalizada a sua construção.

Note-se que a construção das pilhas deu-se no primeiro e segundo dia após a sua receção no DAO.

4.2.2 Condições meteorológicas exteriores

O conhecimento dos parâmetros meteorológicos: precipitação, temperatura e humidade relativa é importante num estudo de carbonatação das cinzas de biomassa. Para tal, foram usados os dados meteorológicos da estação meteorológica da Universidade de Aveiro, com coordenadas longitudinais: 8°39'35,05" W e latitudinais: 40°38'07,35" N.

A pluviosidade poderá influenciar o processo de carbonatação das cinzas em três vertentes: (i) hidratação, com repercussões ao nível da velocidade da reação de formação de hidróxidos de metais alcalino-terrosos, (ii) dependendo da sua intensidade, arrastamento de partículas e lixiviação compostos solúveis para o solo (e.g. óxidos e hidróxidos de cálcio de magnésio), e (iii) diminuição da porosidade/colmatação dos espaços entre partículas de cinza, o que dificultará/impedirá a difusão do ar, e conseqüentemente de CO₂. Uma maior porosidade das pilhas de cinza seguramente propiciará a difusão do CO₂ até maiores profundidades, podendo a carbonatação não se limitar a um processo que ocorre apenas à superfície. Todos os processos físico-químicos que envolvem a formação de carbonatos necessitam de um meio aquoso para ocorrer, pelo que a humidade relativa do ar pode ajudar na hidratação das cinzas de humidade original.

Segundo Emilsson (2006), a interação entre a temperatura e a humidade é importante para o processo de endurecimento. Sob condições favoráveis (quente e seco), as cinzas

com teores de matéria não queimada (<10%), endurecem em poucas semanas, ao passo que pode levar vários meses ou não endurecer, em condições de tempo frio e húmido.

4.2.3 Método de amostragem

Em qualquer método de amostragem, a representatividade e homogeneidade da amostra é crucial. Em termos gerais, o procedimento de amostragem adotado no presente trabalho era constituído pelas seguintes etapas (vide *Figura 4.4*):

- Seccionar a superfície da pilha em quadrículas de 10 cm de lado, com um fio aplicado no topo das caixas de madeira;
- Seleção aleatória de três quadrículas a amostrar (em cada período de amostragem);
- Recolha de amostras em profundidade, com a ajuda de uma tubagem cilíndrica (provete) acoplada a um berbequim, de modo a obter informação em perfil vertical, nomeadamente a quatro níveis: (i) dois na camada superficial, (ii) um intermédio (meia profundidade) e (iii) um basal/fundo;
- Junção das três amostras por camada, i.e. as amostras provenientes de cada local de amostragem são seccionadas e juntam-se às relativas a cada perfil (vide secção 4.2.4);
- Reposição de cinza nos orifícios de onde foram extraídas as amostras da etapa anterior, de modo a evitar a difusão preferencial de ar por estes pontos. Sinalização dos pontos de amostragem (na própria pilha), de modo a não repetir o ponto de amostragem.

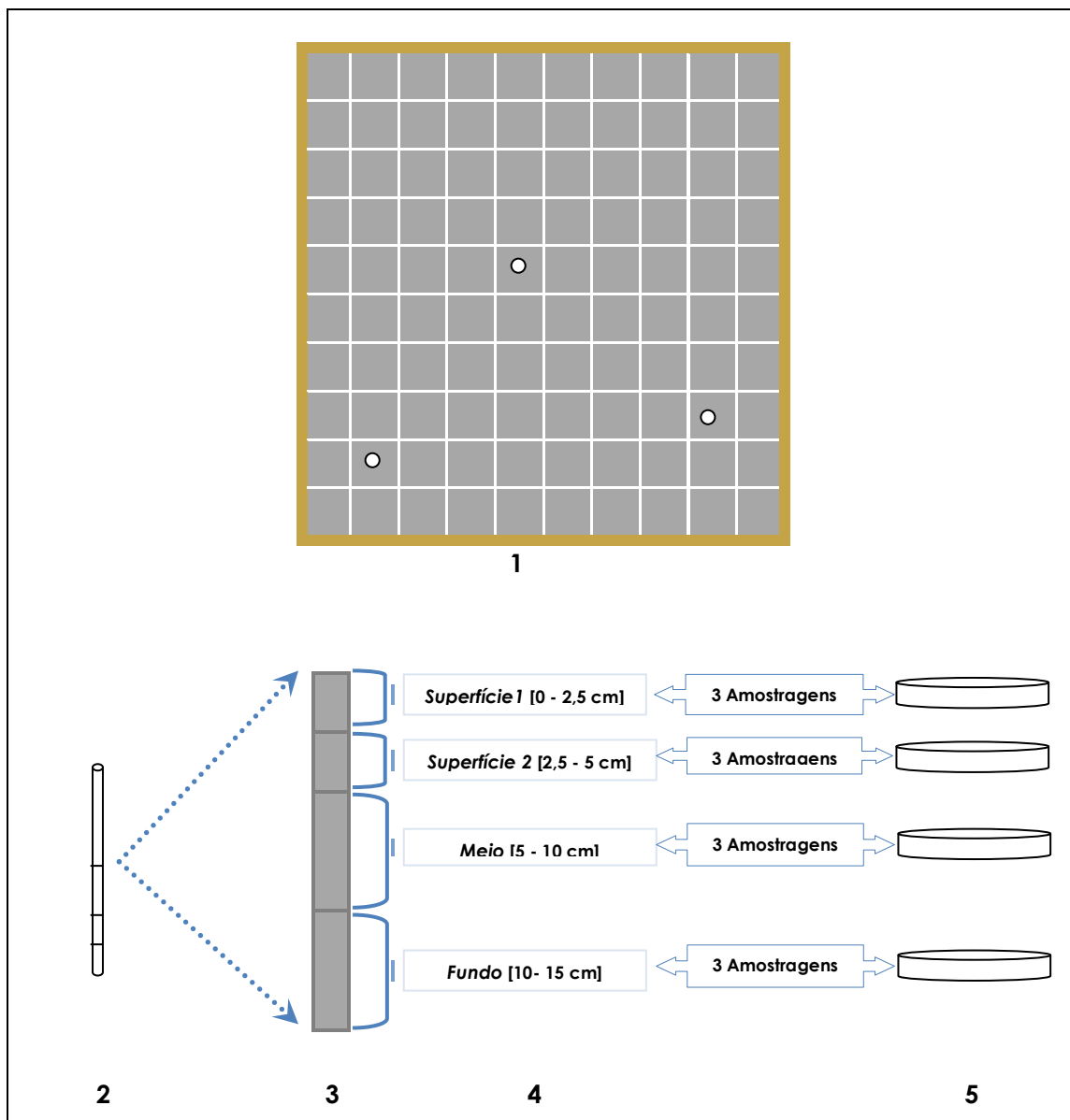


Figura 4.4 - Esquema de amostragem nas pilhas de cinza.

Legenda:

- 1 - Pilha com cinzas de biomassa vista de topo;
- 2 - Tubo de amostragem (provete);
- 3 - Perfil da pilha (15 cm);
- 4 - Designação das diferentes subdivisões do perfil da pilha;
- 5 - Caixas de Petri onde se juntam as 3 amostragens de cada subdivisão do perfil da pilha.

O recurso a um berbequim, referido na etapa 3, deveu-se ao endurecimento das cinzas do ensaio de campo (Figura 4.5). A este equipamento foi aplicado um tubo de aço de cerca de 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, cuja extremidade era dentada, de modo a facilitar a perfuração. Devido à dureza das cinzas nas pilhas, verificou-se ser difícil a amostragem de um perfil de 15 cm, de uma só vez. Assim, no tubo de aço foram feitas marcas identificadoras de várias alturas do perfil (5, 10 e 15 cm), de modo a realizar uma

amostragem estratificada. As amostragens das pilhas de cinza volante (CV) eram realizadas em três etapas, ou seja, eram retiradas de cada vez apenas 5 cm do perfil. Devido à elevada consistência das CV, a sua extração do provete era executada com o auxílio de uma chave de fendas. No caso das pilhas de cinzas de fundo (CF), as suas características granulométricas conferidas pela presença significativa de areias, revelou-se um aspeto dificultador na obtenção de uma amostra íntegra, tendo-se registado a fácil desagregação da amostra no provete, chegando até a perder-se amostra. Para se evitar esta situação, o perfil de 15 cm era retirado de uma só vez e posteriormente procedia-se à subdivisão em quatro porções (superfície 1, superfície 2, meio e fundo).



Figura 4.5 - Amostragem de cinzas no ensaio de campo.

No fim das amostragens, os orifícios deixados pela retirada de amostra eram novamente tapados com cinza fresca, para que a difusão de ar e humidificação se efetuasse apenas pelo topo da pilha. Ao acrescentar-se nova cinza o local era assinalado com um pequeno pau de madeira para não se repetir o local já anteriormente amostrado, e daí se obterem valores desajustados quanto à carbonatação das cinzas, uma vez que as cinzas frescas não possuíam o mesmo período de carbonatação. Outro dos motivos para este procedimento prende-se com o facto de se evitarem os locais contíguos a amostragens anteriores.

4.2.4 Processamento das amostras

Após efetuar três amostragens ao perfil de cada pilha, este era dividido em 4 subamostras (superfície 1, superfície 2, meio e fundo), e juntas por subcamada em caixas de Petri, seguindo-se a sua desidratação numa estufa a 105 °C durante 24 horas. Posteriormente, as amostras de CF foram trituradas num almofariz e armazenadas em tubos de vidro com rolhas de plástico para se minimizar o contacto com o CO₂ atmosférico. As CV não foram trituradas, porque apresentavam uma granulometria fina, tendo sido diretamente armazenadas após secagem.

4.3 Metodologia do ensaio laboratorial

Para a avaliação do potencial das cinzas de biomassa para o sequestro de carbono, sob condições laboratoriais, ou seja, na ausência de precipitação e às condições de temperatura e humidade relativa do laboratório, foi realizado um ensaio com seis caixas de Petri (para cada momento de amostragem), com duas tipologias de cinzas (volantes e de fundo) e com diferentes teores de humidade inicial.

4.3.1 Montagem do ensaio laboratorial

Para melhor compreensão do procedimento de montagem do ensaio à escala laboratorial, na *Tabela 4.2* é apresentado um resumo de alguns dos aspetos e características que foram tidos em conta na sua conceção.

Tabela 4.2 - Resumo das especificações das caixas de Petri do ensaio laboratorial.

	Caixa de Petri 1	Caixa de Petri 2	Caixa de Petri 3	Caixa de Petri 4	Caixa de Petri 5	Caixa de Petri 6
Tipologia de cinza	Volante	Volante	Volante	Fundo	Fundo	Fundo
Crivagem prévia	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
Humidades	Original	40%	20%	Original	15%	7,5%
Massa de cinza (g)	1500	1500	1500	1190	1190	1190
Água adicionada (ml)	0	1000	375	0	353	162

Com se pode observar através da análise da *Tabela 4.2* as especificações do teor de humidade, crivagem e tipologia de cinza são análogas às do ensaio de campo, uma vez que se pretende que este ensaio seja uma espécie de ensaio de controlo em relação ao ensaio de campo, para melhor se perceber a influência das condições ambientais exteriores na eficiência de carbonatação das cinzas de biomassa. Contudo, esta análise comparativa entre o ensaio de campo e laboratorial tem de ser feita com algumas reservas, não só por os ensaios diferirem na exposição a condições ambientais diferentes, nomeadamente precipitação, humidade relativa, temperatura, etc., mas também pelo facto das pilhas poderem ser consideradas com um reator aberto enquanto as caixas de Petri um reator fechado, ou seja, as condições operacionais iniciais são diferentes no dois ensaios, no entanto têm na sua origem características iguais, como sejam a teor de humidade inicial, o tipologia das cinzas e o mesmo teor de carbonatos no início da experiência, o que pode ajudar a compreender e justificar alguns resultados obtidos.

De referir que todas as amostras foram feitas no mesmo dia apresentado então o mesmo período de exposição ao ar ambiente aquando a data de amostragem. No dia de amostragem, retiravam-se um conjunto de seis caixas de Petri, três delas de cinza volante e três de cinzas de fundo com diferentes humidades iniciais.

Tal como foi dito no subsecção 4.2.1, a humificação das cinzas foi feita com água desionizada, e a escolha da percentagem mássica de água foi baseada no International Handbook "From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling, tal como sucedeu no ensaio de campo. Na *Figura 4.6* encontra-se o ensaio laboratorial finalizado onde podemos ver o aspeto das cinzas com diferentes teores de humidade iniciais.

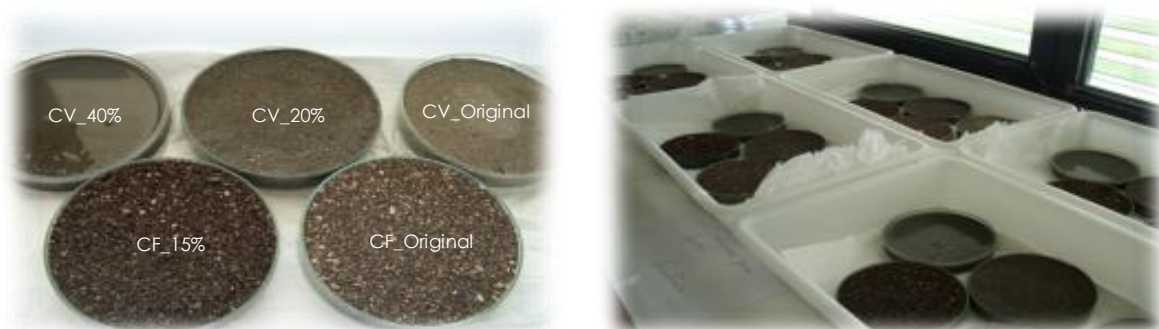


Figura 4.6 - Montagem do ensaio laboratorial finalizado.

As caixas de Petri eram de vidro com dimensões de 11 cm de diâmetro com 1,8 cm de altura. Ao longo do período de ensaio as caixas estiveram sempre com a superfície descoberta.

4.3.2 Método de amostragem

No dia de amostragem das amostras em ensaio laboratorial, seis caixas de Petri diferentes foram colocadas na estufa à temperatura de 105 °C durante 24 horas. A amostragem do ensaio de laboratório consistiu em misturar a amostra até se obter uma mistura o mais homogénea possível, e em seguida foi aplicada a técnica do quarteamo. Esta técnica consiste em dividir-se a amostra em quatro porções iguais aproveitando-se os quartis opostos, repetindo-se a operação até se obter uma amostra de cerca de 15 a 20 gramas. A amostra foi posteriormente colocada em tubos de vidro com rolha de plástico, para se evitar o contacto com o ar atmosférico, e assim se minimizar a reação de carbonatação.

4.3.3 Nomenclatura das amostras de cinzas

Para facilitar a compreensão da nomenclatura utilizada ao longo desta dissertação para codificação das amostras de cinzas, procede-se à sua clarificação através seguinte esquema.

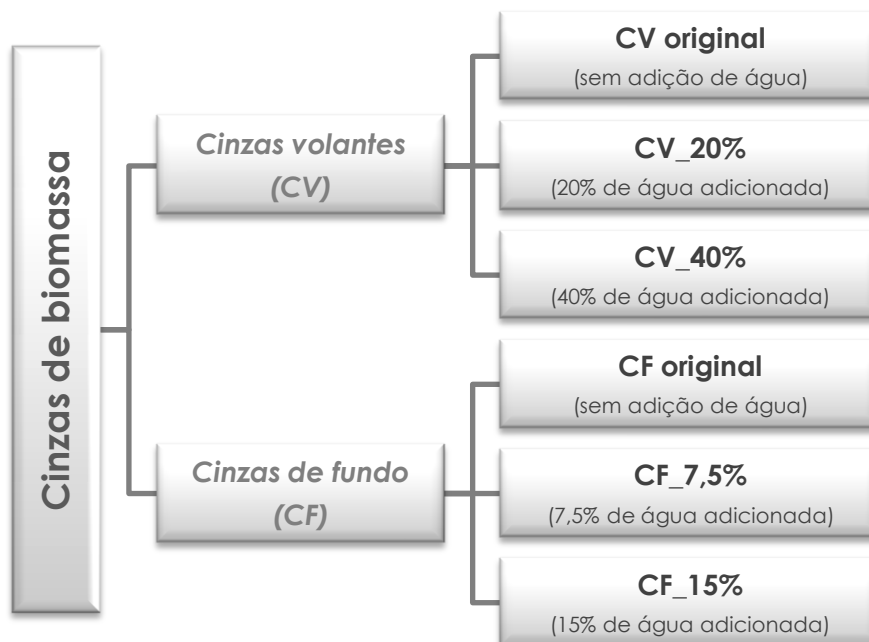


Figura 4.7- Nomenclatura da tipologia das cinzas e das humidades aplicadas aos ensaios.

Para facilitar a análise gráfica optou-se por usar uma nomenclatura própria para o ensaio de campo e outra para o ensaio de laboratório, como tal designou-se o ensaio de campo por "P" alusivo às pilhas, e o ensaio de laboratório por "cP", por o ensaio decorrer em caixas de Petri.

4.3.4 Método de análise

Para se proceder à análise dos carbonatos, contidos nas amostras de cinzas de biomassa florestal, foi usado um analisador de CO₂. A Figura 4.8 ilustra o analisador de CO₂ e respetivo sistema de aquisição de dados usado na análise das amostras de cinza.



Figura 4.8 - Analisador de CO₂.

Devido ao facto das amostras de CF possuíam um tamanho granulométrico considerável, e além disso, a quantidade máxima de amostra a analisar não poderia exceder as 20 mg, com risco da amostra exceder a escala (1000 ppm) do analisador de CO₂, as amostras de CF foram previamente moídas num almofariz. Desta forma obtém-se uma amostra mais homogénea e representativa, com um tamanho das partículas de cinza idêntico às das CV. Na Figura 4.9 encontra-se um diagrama explicativo das etapas de análise de uma amostra.

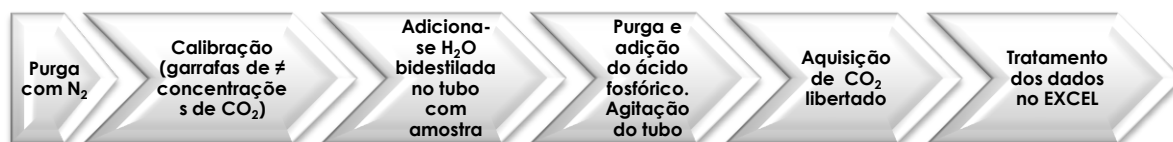


Figura 4.9 - Esquema explicativo das etapas de análise.

As amostras a analisar no analisador de CO₂ seguem o seguinte procedimento experimental:

- O primeiro passo é fazer-se a purga húmida do tubo de ensaio, para tal é adicionada água bidestilada no tubo de ensaio e o azoto (gás de arraste) é colocado a borbulhar, a um caudal de 180 a 250 ml/min num período de 2 a 3 minutos;
- Calibra-se o aparelho com quatro garrafas de CO₂ de diferentes concentrações (45, 81, 349, 809 e ppmv), com um caudal de 180 a 250 ml/min;
- Depois de se obter a curva de calibração pelo analisador, o tubo de ensaio é substituído por um outro mas com amostra. Adiciona-se ao tubo com amostra

água bidestilada e faz-se novamente a purga até o analisador atingir o zero, mas desta vez o azoto não é colocado a borbulhar na água (purga seca).

- Coloca-se o pequeno tubo de N₂ a borbulhar na água com amostra e inicia-se a aquisição dos dados, e após 30 segundos fecha-se a torneira do N₂ adiciona-se o ácido fosfórico concentrado 85% (1 a 2 ml), volta-se a abrir a torneira de azoto para que se dê o arraste de CO₂ libertado. À medida que se procede ao arraste do CO₂ libertado, agita-se bem a amostra para promover o contato mais rápido do ácido com a amostra. O processo de aquisição de uma amostra demora em média 4 a 8 minutos.
- Lava-se muito bem os pequenos tubos de N₂ e de ácido fosfórico, para que não haja contaminação, com ácido, na amostra seguinte, na fase da purga. O que levaria à libertação de CO₂ num período em que a aquisição do CO₂ libertado ainda não estava a decorrer, consequentemente levaria à obtenção de uma menor concentração de amostra.
- Posteriormente à aquisição da curva de CO₂ libertado, procede-se ao tratamento dos dados no Excel. As três réplicas efetuadas para serem validas teriam de ter um desvio-padrão inferior a 10%. Caso, a amostra possuísse um desvio-padrão superior efetuava-se uma nova réplica da amostra.

As amostras e o recipiente utilizado na análise eram pesados numa balança analítica METTLER TOLEDO AG245 com cinco casas decimais. As quantidades de amostra de CV a serem pesadas eram de cerca de 10 a 12 mg, enquanto as quantidades de amostra de CF podiam ser um pouco superiores, podendo ascender às 12 a 18 mg. De referir ainda que as amostras analisadas foram previamente secas na estufa a 105 °C durante 24h.

4.4 Caracterização físico-química das cinzas

Nesta secção serão descritos os procedimentos experimentais realizados na caracterização física e química das cinzas.

4.4.1 Elementos solúveis (K, Na, Ca e Mg) num teste de lixiviação

A fim de se determinar a concentração dos elementos químicos solúveis (K, Na, Ca e Mg) presentes nas cinzas de biomassa, e que podem mobilizar-se para o meio ambiente através da água, foram realizados testes de lixiviação a pH controlado. Neste tipo de lixiviação apenas é usada água bidestilada e ácido acético, para correção do pH, de modo a garantir pH ≈ 5. Optou-se por este tipo de ensaio, com o objetivo de simular a

movilidade dos elementos através da água da chuva, cujo pH típico é ligeiramente ácido.

O procedimento de extração utilizado consistiu na utilização de uma determinada massa de amostra de cinza à qual foi adicionada água bidestilada equivalente a 16 vezes a sua massa. Caso o pH fosse maior de 5,0, teria que ser reduzido para $5,0 \pm 0,2$ por adição lenta de ácido acético (0,5 N). No entanto, em nenhum caso, o valor total de ácido adicionado à solução poderia exceder os 4 ml de ácido por grama (bs) de sólido. A mistura deve ser agitada durante um período de 24 horas e mantida a uma temperatura de 20 - 40°C. A extração decorreu à temperatura ambiente.

O pH da solução deveria ser verificado, e, se necessário, adicionar-se-ia manualmente ácido acético com concentração de 0,5 N até se atingir o pH pretendido ($5,0 \pm 0,2$). O pH da solução deveria ser ajustado para intervalos de 15, 30 e 60 minutos, mover-se-ia para o próximo intervalo, caso o pH não tiver sido ajustado mais de 0,5 unidades de pH.

O procedimento de ajuste deve ser continuado durante pelo menos 6 horas. Se, no final do período de extração de 24 horas, o pH da solução, não for inferior a $5,0 \pm 0,2$ e a quantidade máxima de ácido (4 ml por grama de sólidos), não tiver sido adicionado, o pH deve ser ajustado para $5,0 \pm 0,2$ e a extração continuada por mais 4 horas, durante o qual o pH deve ser ajustado a 1 hora de intervalo.

No final do período de extração, deve-se adicionar água bidestilada ao eluato, numa quantidade determinada pela equação seguinte:

$$V = 20 (W) - 16 (W) - A \qquad 4.1$$

Onde, V (mL) é água a ser adicionada, W o peso em g de sólido a extrair, A (mL) de ácido acético (0,5 N) adicionado durante a extração.

O procedimento de extração resumido anteriormente, baseia-se num método da EPA "Method 1310A". Após a extração dos elementos mais solúveis todas as amostras foram filtradas com um filtro de membrana de 0,45 µm. Para se conservar e posteriormente armazenar as amostras foi adicionado 1% de ácido nítrico 85% e colocou-se o eluato em frascos de polietileno no frigorífico. Posteriormente foram analisados pelo método de espectrometria de absorção atômica, os seguintes elementos: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺.

4.4.2 pH

O pH dos materiais foi determinado colocando 1 g de massa em 100 mL de água destilada e procedendo à sua agitação durante 30 minutos. Findo este tempo, deixou-se sedimentar o material, analisando o sobrenadante por potenciometria.

4.4.3 Humidade e densidade

A densidade, ou massa volúmica, de um material corresponde à massa por unidade de volume. O teor de humidade das cinzas de biomassa foi determinado de acordo com a norma CEN/TS 14774-3, sendo determinada pela razão entre a massa de água perdida das cinzas e a massa de amostra antes de ser colocada na estufa a 105 °C. A densidade média das cinzas foi determinada com uma proveta pela relação peso/volume ocupado nesse recipiente. De referir, que a densidade das cinzas de fundo foi determinada posteriormente, à sua crivagem com um crivo de malha 0,5 cm.

4.4.4 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica diz respeito à determinação das proporções relativas das diversas frações de cinza. A granulometria das partículas está relacionada com a área superficial específica: a um maior diâmetro das partículas corresponde uma menor área superficial. Previamente à análise granulométrica, as amostras foram secas a 105 ± 2 °C durante 24 horas, de forma a remover o excesso de humidade, evitando a agregação das partículas finas e a fácil obturação dos peneiros com malha mais apertada. O método usado foi a peneiração da amostra de cinzas volantes com as seguintes malhas: 2,000 mm, 1,400mm, 1,000mm, 0,710mm, 0,500, 0,355mm, 0,250mm e 0,180mm; e das amostras de cinzas de fundo com: 4,750mm, 4,000mm, 2,800mm, 2,000 mm, 1,400mm, 1,000mm, 0,710mm, 0,500, 0,355mm e 0,250mm.

4.4.5 Teor de inqueimados

A determinação do teor de inqueimados na cinza foi realizada segundo a Norma CEN/TS 14775:2005. Esta análise permite o cálculo do teor de cinzas, através do qual é possível determinar também o teor em matéria orgânica, ou os inqueimados. Permite inferir sobre a eficiência de combustão, pela avaliação da quantidade de matéria não queimada existente na cinza. Esta cinza é normalmente composta por elementos inorgânicos (não combustíveis) e orgânicos (combustíveis). No caso, da combustão ser 100% eficiente,

todo o material orgânico seria convertido em CO₂ e H₂O, não existindo matéria orgânica (combustível) nesta cinza (Bushnell *et al.*, 1990).

Para a determinação deste parâmetro a amostra ver ter dimensões inferiores a 1 mm, para se garantir a sua queima completa. Assim, as amostras de cinzas de fundo foram previamente moídas num moinho de martelos. Previamente todos os cadinhos foram calcinados na mufla durante 1h a 550 °C. Para a determinação dos inqueimados foi usado 1 grama de amostra, sendo realizadas 3 réplicas para a cinza volante e 6 réplicas para a cinza de fundo.

Após a colocação da amostra na mufla, estas são sujeitas a queima segundo um ciclo específico de aquecimento até se atingir a temperatura de 550 °C. Após o início da queima a temperatura é aumentada 50 °C de 10 em 10 minutos até se atingir a temperatura de 250 °C, permanecendo nesta temperatura por um período de 1h. Posteriormente aumenta-se a temperatura 25 °C por períodos de 10 em 10 minutos até à temperatura de 300°C; seguindo-se incremento de temperatura de 50 °C de 10 em 10 minutos até ser alcanço a temperatura final de 550 °C, permanecendo a esta temperatura durante 2h. Após este processo as amostras foram retiradas da mufla e arrefecidas num exsiccador sem material exsicante, sendo posteriormente e pesadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção são apresentados os resultados experimentais obtidos nos ensaios de campo e de laboratório por aplicação dos métodos referidos no Capítulo 4. A apresentação dos resultados é seguida de análise e discussão com base nos conceitos abordados nos Capítulos 2, 3 e 4.

5.1 Caracterização inicial das cinzas

Na figura seguinte é apresentado o aspeto macroscópico dos dois tipos de cinzas de biomassa florestal utilizadas no presente trabalho.

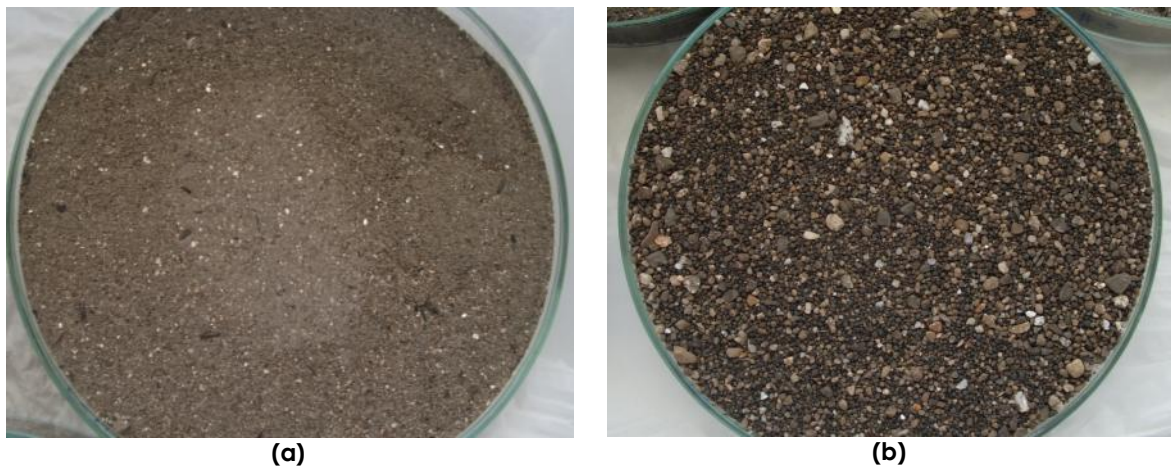


Figura 5.1 - Aspeto macroscópico inicial das cinzas: **(a)** volantes e **(b)** de fundo.

De acordo com o mencionado no Capítulo 4, realizou-se a caracterização físico-química das cinzas volantes e de fundo, nomeadamente:

- Caracterização química: composição elementar (por fluorescência de Raios X), pH e metais alcalino (Na e K) e alcalino-terrosos (Ca e Mg) solúveis num teste de lixiviação. Os resultados encontram-se na secção 5.1.1;
- Caracterização física: teor de humidade, densidade (aparente) e distribuição granulométrica de partículas, cujos resultados são apresentados na secção 5.1.2.

Nas secções 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados experimentais do processo de carbonatação referentes aos ensaios de campo e laboratório com cinza volante (subsecção 5.2.1) e cinza de fundo (subsecção 5.2.2), uma análise comparativa entre os

ensaios (campo e laboratório). Por fim, na secção 5.4 são apresentados os resultados da capacidade de captura das cinzas de biomassa usadas nos ensaios.

5.1.1 Propriedades químicas

As cinzas são um subproduto do processo de combustão, que corresponde à fração inorgânica da biomassa. Naturalmente a sua composição dependerá do solo onde se desenvolveu a biomassa e da própria natureza das espécies vegetais. Nesta subsecção são apresentados os resultados da composição elementar, elementos solúveis e pH das cinzas de biomassa no início dos ensaios.

5.1.1.1 Composição elementar

A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas cinzas volantes e de fundo foram realizados por espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Esta análise à composição elementar compreendeu duas categorias: elementos maioritários e elementos minoritários. Os resultados são apresentados de seguida.

Elemento maioritários

Segundo Jenkins *et al.* (1998) a composição das cinzas de biomassa varia consoante a espécie vegetal e o solo onde se desenvolvem, sendo constituídas maioritariamente por óxidos, nomeadamente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , entre outros. A caracterização química das cinzas volante e de fundo é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição, expressa em termos dos óxidos dos elementos, das cinzas volante e de fundo, em base seca (bs). Análise por FRX.

Composição química (% (bs))	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Cinzas volantes	2,090	1,181	2,253	13,702	56,037	1,323	2,252	0,783	4,515	11,283	0,597	3,555
Cinzas de fundo	0,300	0,460	0,999	4,387	85,288	0,614	0,034	0,076	1,710	4,935	0,116	0,928

*LOI (*Loss on ignition*)

É observado nas cinzas de fundo um baixo valores de LOI (*Loss on ignition*, perda ao rubro) comparativamente com as cinzas volantes. Isto revela o baixo teor em matéria orgânica nas cinzas de fundo, usualmente encontradas em combustão em leito fluidizado borbulhante, relacionadas com o baixo conteúdo em carbono no leito durante

a combustão de combustíveis com elevados teores em matéria volátil como acontece na co-combustão de biomassa (Tarelho *et al.*, 2012).

Na Tabela 5.2 e Figura 5.2 são apresentadas as concentrações dos elementos maioritários nas cinzas utilizadas nos ensaios experimentais.

Tabela 5.2 - Concentração dos elementos (mg/g) maioritários nas cinzas volantes e de fundo.

Elemento	C _i (mg/g)	
	Cinzas de fundo	Cinzas volantes
S	0,136	16,708
Ti	0,695	2,391
Cl	0,760	4,693
P	2,680	5,774
Na	3,413	11,810
Mg	6,024	13,586
Fe	6,491	24,865
K	14,195	37,481
Al	23,218	97,927
Ca	35,270	59,714
Si	398,66	261,93

Para melhor visualização dos diferentes elementos na mesma figura, o valor de sílica (SiO₂) foi dividido por um fator de 10 nas duas tipologias de cinzas.

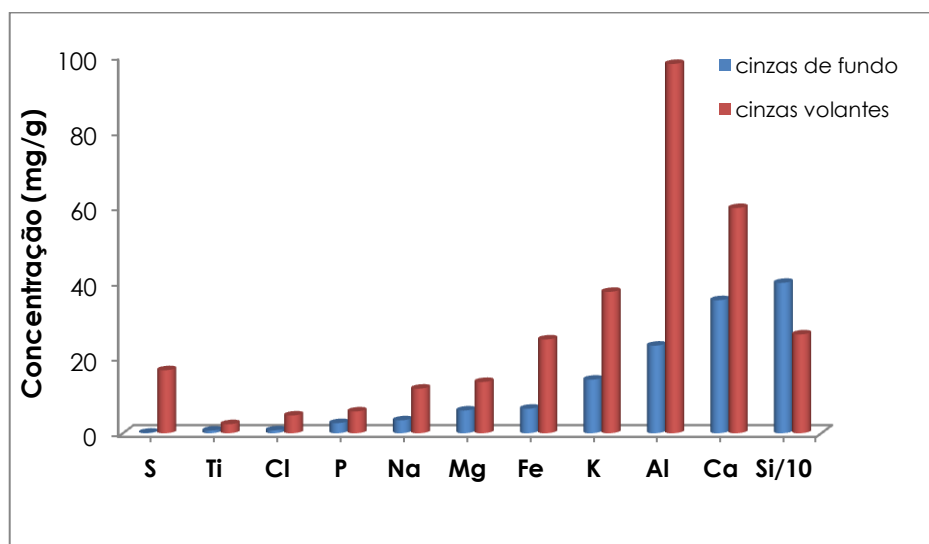


Figura 5.2 - Elementos (mg/g) maioritários presentes nas cinzas volantes e de fundo.

O elemento químico com maior concentração nas cinzas volantes e de fundo é a sílica (não considerando o oxigénio). Esta composição está relacionada com o material

original do leito - a areia. Os elementos em maior concentração nas cinzas volantes por ordem decrescente são: Si > Al > Ca > K > Fe > S > Mg > Na > P > Cl > Ti. Enquanto, que nas cinzas de fundo é Si > Ca > Al > K > Fe > Mg > Na > P > Cl > Ti > S. A cinza volante é a que apresenta na sua constituição maior concentração de elementos essenciais ao processo de carbonatação, como metais alcalino terrosos (Ca, Mg), Fe, etc.

Elementos minoritários

A composição das cinzas em termos dos elementos minoritários é apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Elementos minoritários presentes na cinza volante e de fundo, em base seca (bs). Análise por FXR.

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

nd – não determinado, abaixo do nível de deteção do equipamento.

O conhecimento da composição das cinzas em termos destes elementos minoritários é de extrema importância na definição do processo de valorização que poderá vir a ser aplicado ao material, devido ao nível de toxicidade e relevância ambiental que grande parte deles possui (Singh *et al.*, 2011).

Os elementos minoritários das cinzas volantes por ordem decrescente de abundância são: Mn>Ba>Sr>Zn>Zr>Cr>Pb>V>Cu>Ce>La>Br>Nd>As>Ga>Y>Cs. No caso, das cinzas de fundo a ordem decrescente é: Mn>Ba>Sr>Zn>Cr>Rb>Cu>Zr>Pb>V>La.

5.1.1.2 Elementos solúveis (K, Na, Ca e Mg) num teste de lixiviação

A determinação da concentração dos elementos solúveis, Na, K, Ca e Mg, nas cinzas de biomassa, num ensaio de lixiviação (com água), permite inferir sobre a sua mobilização para a fase aquosa. Esta mobilização dependerá da solubilidade de cada elemento, da temperatura e do pH.

Tabela 5.4 - Elementos solúveis presentes no eluato referente às amostras iniciais analisadas por Espectrofotometria de absorção atómica.

Elemento (mg/L)	Cinzas volantes	Cinzas de fundo
[Ca ²⁺]	1991,0 ± 12,30	809,0 ± 3,43
[Mg ²⁺]	96,2 ± 0,55	50,1 ± 0,80
[Na ⁺]	63,6 ± 0,35	18,6 ± 0,09
[K ⁺]	82,4 ± 0,08	18,9 ± 0,01

Da análise da Tabela 5.4 verifica-se que as concentrações mais elevadas registam-se nas soluções resultantes da lixiviação de cinzas volantes, para qualquer um dos metais. Das análises efetuadas aos eluatos, a abundância dos elementos removidos varia da seguinte forma, em ordem decrescente: Ca > Mg > K > Na. A composição dos elementos solúveis é mais elevada na cinza volante. Em termos de composição em óxidos inicial realizada por FRX para os dois tipos de cinzas analisadas, os elementos maioritários seguem a seguinte ordem: Ca > K > Mg > Na.

5.1.1.3 pH

O pH permite ter uma perceção da quantidade de sais alcalinos que são extraídos da amostra sólida para a água. Na Tabela 5.5 são apresentados dos resultados do pH dos eluatos referentes as amostras iniciais de cinza volante e de fundo.

Tabela 5.5 - pH dos eluatos das amostras iniciais de cinza de biomassa.

	Cinzas volantes	Cinzas de fundo
pH	12,12	11,97

Como podemos ver pela análise da *Tabela 5.5* as duas tipologias de cinzas apresentava valores semelhantes de pH dos lixiviados da cinzas. Segundo Obernberger (2009), a grande quantidade de cálcio na cinza madeira e casca leva a um elevado nível de pH das cinzas (geralmente $\text{pH} > 12$). Assim, os elevados teores de cálcio das amostras de cinza usadas nesta experiência ajudam a justificar os elevados valores de pH das cinzas.

5.1.1.4 Teor de inqueimados

Durante a combustão a 550 °C, a matéria orgânica é eliminada, restando a matéria mineral, as cinzas. Sabendo o teor de cinzas, é possível saber o teor de inqueimados, ou o teor de carbono orgânico, uma vez que a matéria orgânica eliminada durante a combustão é essencialmente, carbono.

Tabela 5.6 - Teor de inqueimados na cinza volante e de fundo.

	% Inqueimados (valor médio)	Desvio-padrão	Desvio-padrão (%)
Cinza volante	0,434	0,105	24,24
Cinza de fundo	0,086	0,019	22,66

Segundo Emilsson (2006), um elevado teor de material não queimada geralmente dificulta o endurecimento das cinzas. O conteúdo não queimado deve ser preferencialmente inferior a 2-3% e não deve exceder 10%. Como podemos ver na *Tabela 5.6*, o teor de inqueimados determinados nas cinzas são muito inferior aos 10% que prejudicariam o seu endurecimento.

5.1.2 Propriedades físicas

Nesta subsecção são apresentados os resultados das propriedades físicas das cinzas, que inclui, a densidade, humidade inicial e distribuição granulométrica.

5.1.2.1 Humidade e densidade

Na *Tabela 5.7* são apresentados os teores de humidade no momento em que são rececionadas, e densidade aparente das cinzas de biomassa determinadas no início da experiência. De referir que o teor de humidade nas cinzas é um dos parâmetros monitorizado nos períodos de amostragem.

Tabela 5.7 - Teor de humidade inicial das cinzas e a respetiva densidade.

	Cinzas volantes	Cinzas de fundo
Densidade (kg/m³)	1000	1390
Humidade inicial (g H₂O/kg de cinza)	1,61	0,14

A humidade inicial das cinzas é relativamente baixa, o que se justifica pelo facto das cinzas terem sido armazenadas em sacos para evitar o contacto com o ar atmosférico até à montagem dos ensaios.

5.1.2.2 Distribuição granulométrica

De forma, a determinar-se a distribuição granulométrica de partículas das cinzas foi efetuada a análise granulométrica, através da técnica de crivagem. A composição granulométrica da cinza volante e de fundo traduzida em termos de frequências de ocorrência ponderal (gi) de um conjunto de classes granulométricas é apresentada nas Tabela 5.8, Tabela 5.9 e Figura 5.3.

Tabela 5.8 - Distribuição granulométrica das partículas de cinza volante.

Classe granulométrica (mm)	Fração ponderal (gi)
dp ≥ 2,000	0,0027
2,000 > dp ≥ 1,400	0,0009
1,400 > dp ≥ 1,000	0,0009
1,000 > dp ≥ 0,710	0,0021
0,711 > dp ≥ 0,500	0,0186
0,500 > dp ≥ 0,355	0,2313
0,355 > dp ≥ 0,250	0,2489
0,250 > dp ≥ 0,180	0,3676
dp < 0,180	0,1270

Tabela 5.9 - Distribuição granulométrica das partículas de cinza de fundo.

Classe granulométrica (mm)	Fração ponderal (gi)
dp ≥ 4,750	0,00034
4,750 > dp ≥ 4,000	0,00066
4,000 > dp ≥ 2,800	0,02223
2,800 > dp ≥ 2,000	0,04396
2,000 > dp ≥ 1,400	0,06537
1,400 > dp ≥ 1,000	0,13052
1,000 > dp ≥ 0,710	0,27258
0,710 > dp ≥ 0,355	0,44357
0,355 > dp ≥ 0,250	0,01792
dp < 0,250	0,00285

Na Figura 5.3 encontram-se os gráficos da distribuição granulométrica das frações ponderais das cinzas de biomassa.

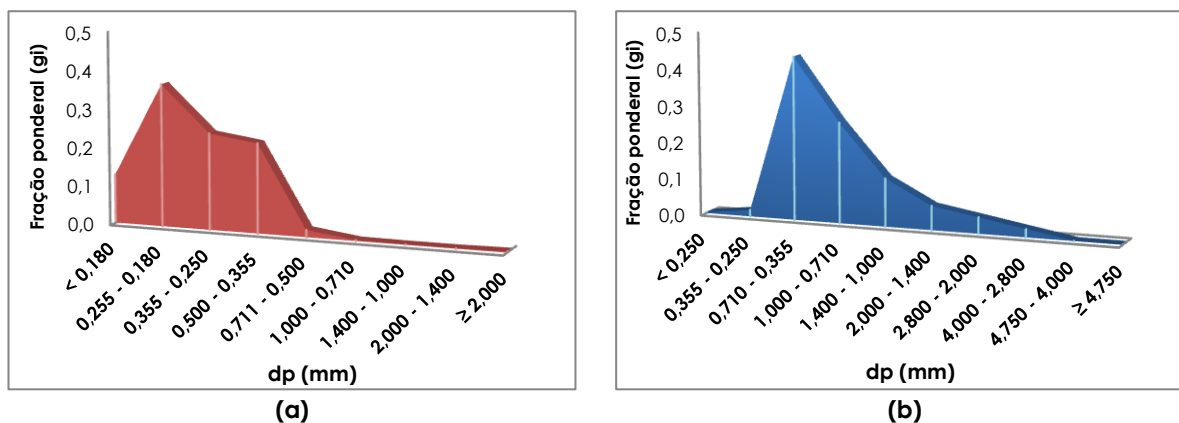


Figura 5.3- Distribuição granulométrica das partículas de cinzas: **(a)** volantes e **(b)** de fundo.

Ao analisar a Figura 5.3 verifica-se que a classe granulometria das cinzas volantes que apresenta maior fração de partículas corresponde ao intervalo $0,255 > dp \text{ (mm)} \geq 0,180$. Enquanto, que a classe granulometria das cinzas de fundo com maior fração de partículas é $0,710 > dp \text{ (mm)} \geq 0,355$ (Figura 5.3 (b)).

A dimensão média de partículas de cinza volante é muito inferior à observada na cinza de fundo. As diferenças de porosidade no meio sólido podem ter implicações na eficiência de difusão do ar, percolação de água (pluviosidade), podendo implicar o arraste/lixiviação de elementos e ainda acarretar a colmatação dos poros fazendo com que haja variações na eficiência do processo de carbonatação. De realçar, que a granulometria das partículas de cinza pode ser um parâmetro importante na justificação dos resultados de captura de CO_2 .

5.2 Carbonatação das cinzas

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados da evolução temporal da concentração de carbonatos das cinzas volantes e de fundo, nos ensaios de campo e de laboratório.

De acordo com o descrito na secção 4.2, os dois ensaios (de campo e laboratório) foram usadas a mesma tipologia de cinzas (volantes e de fundo) e empregues os mesmos valores das humidades iniciais:

- cinzas volantes: tal e qual, 20 e 40%;
- cinzas de fundo: tal e qual, 7,5% e 15%.

O ensaio de campo decorreu no período de 18 de maio a 24 de agosto de 2012, enquanto que o ensaio de laboratório decorreu entre o dia 23 de maio e 30 de agosto do mesmo ano. As amostragens em ambos os ensaios foram efetuadas na 1ª, 4ª, 8ª e 14ª semana.

De assinalar que após o arranque dos ensaios não foi adicionada água às cinzas. Contudo, o ensaio de campo sofre a influência das condições meteorológicas, e à exceção dos três primeiros dias, não foi tomado qualquer procedimento para proteção das pilhas da introdução de água da pluviosidade ou da humidade do ar.

A designação adotada para as amostras de cinza: “humidade original”, “humidade de 20%” e “humidade de 40%” refere-se exclusivamente à situação inicial, i.e., humidade empregue aquando o arranque do ensaio.

5.2.1 Cinzas volantes

Nas subsecções seguintes analisam-se e interpretam-se dos resultados da evolução temporal da concentração de carbonatos nas cinzas volantes, nos ensaios de campo e laboratório e por fim uma análise comparativa dos ensaios.

5.2.1.1 Ensaio laboratorial

No arranque da experiência observou-se que, as caixas de Petri que continham cinza com 40% de humidade apresentavam duas fases: uma sólida, com cinza humedecida, e outra líquida (sobrenadante), constituída por água e cinzas em suspensão. Conclui-se assim que, com valor de humidade pré-estabelecido para o ensaio, foi atingida a capacidade de campo deste material, ou seja, atingiu-se o limite máximo de retenção de água das cinzas volantes. Contudo, poucos dias depois, a água no sobrenadante evaporou totalmente, ficando a fase sólida com uma altura de aproximadamente 1,2 cm (altura inicial total = 1,8 cm). Registou-se ainda o aparecimento de uma fina camada à superfície da cinza (Figura 5.4 (b1 e b2)), constituída pela menor fração granulométrica de partículas. Este fenómeno não foi visualizado na amostra com 20% de humidade inicial, e que pode ser confirmado na Figura 5.4 (a1 e a2).

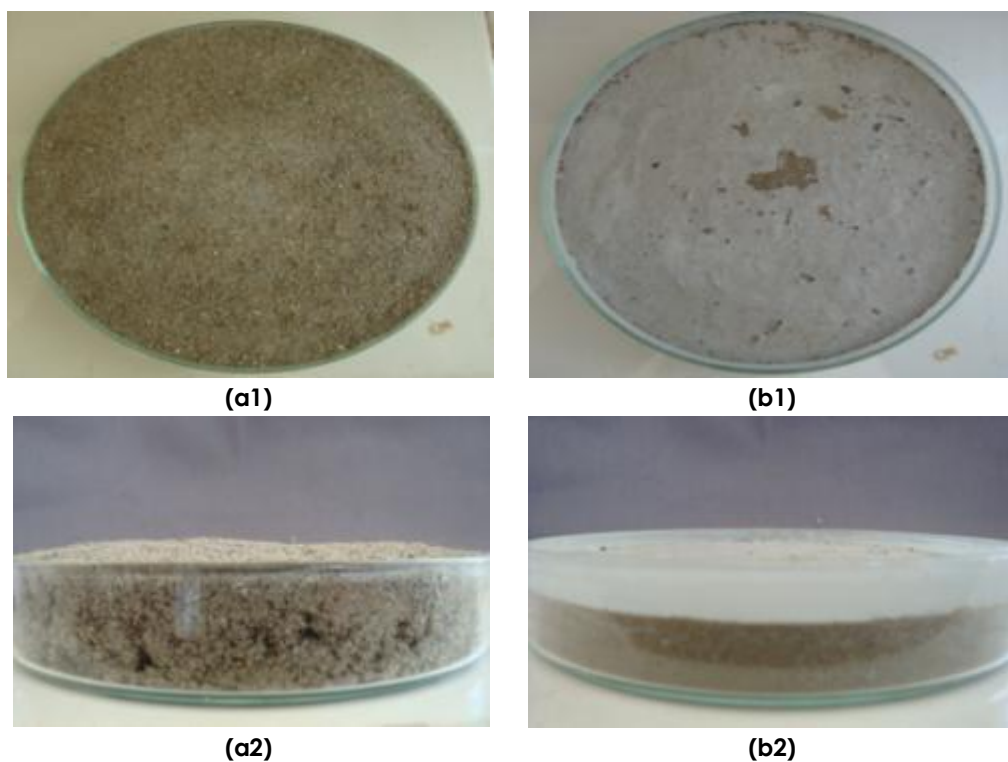


Figura 5.4 - Aspeto macroscópico das cinzas volantes após uma semana de ensaio: **(a)** 20% de humidade e **(b)** 40% de humidade.

Na Figura 5.4 observa-se que o meio constituído por cinza com 20% de humidade é mais poroso (Figura 5.4 (a1)) quando comparado com o existente na cinza com 40% de humidade (Figura 5.4 (b1)).

Os resultados da evolução temporal da concentração de carbonatos, bem como dos respetivos valores de pH dos eluatos são apresentados na Figura 5.5. Note-se que as linhas a tracejado, representadas nas figuras deste capítulo, não têm qualquer significado físico, tendo sido colocadas apenas para facilitar a visualização da evolução relativa dos resultados.

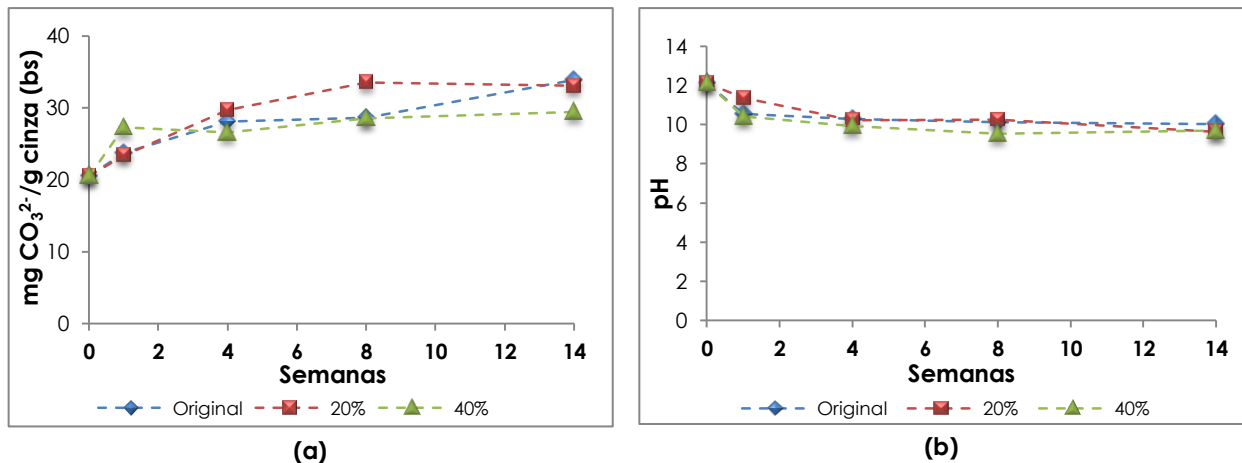


Figura 5.5 - Evolução temporal: **(a)** da concentração de carbonatos e **(b)** do pH dos eluatos volantes, referentes ao ensaio laboratorial.

A humidade das amostras de cinza foi monitorizada no dia de cada amostragem, e os valores são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Humidade das cinzas volantes, aquando a amostragem, no ensaio laboratorial.

Humidade	Tempo (semanas)				
	t = 0	1 ^a	4 ^a	8 ^a	14 ^a
Original	0,16%	0,40%	0,34%	0,35%	0,38%
20%	19,2%	2,1%	0,77%	0,78%	0,69%
40%	40,8%	1,0%	0,49%	0,51%	0,51%

Na Figura 5.5 (a) observa-se que, ao longo do período experimental, a concentração de carbonatos aumenta gradualmente em todas as amostras de cinzas (humidade original, 20% e 40%). Sendo seguida de uma diminuição do pH dos respetivos eluatos, em aproximadamente 2 valores (Figura 5.5 (b)). Este facto pode ser explicado quimicamente pela natureza das bases em questão, i.e., os carbonatos são bases mais fracas que os hidróxidos. Inicialmente na cinza, os óxidos e hidróxidos devem ser mais abundantes do que os carbonatos, e à medida que a carbonatação ocorre, a sua concentração diminui. Além disso, sendo a cinza mais rica em cálcio (vide Tabela 5.1 e Tabela 5.2) e havendo formação de carbonatos deste metal, eles têm uma menor solubilidade em água ($K_{sp}=3,36 \times 10^{-9}$), comparativamente aos óxidos e hidróxidos ($K_{sp}=6,47 \times 10^{-6}$) deste metal, o que também contribuirá para a diminuição do pH observada.

Relativamente à análise da Figura 5.5, de um modo geral, verifica-se a ocorrência de carbonatação nas três amostras de cinzas. O maior valor de humidade inicial parece favorecer a carbonatação na primeira semana, mas é prejudicial no restante período do

ensaio. A água é um dos fatores imprescindível no processo de carbonatação, uma vez que permite por um lado a hidratação dos óxidos, e por outro a dissolução do CO₂ para a reação de carbonatação, que ocorre em fase líquida. Na amostra com 40% de humidade, a água não é um fator limitante nos primeiros dias de ensaio, pelo que é favorecida a reação de conversão dos óxidos em hidróxidos. Além disso, a existência de água no sobrenadante pode favorecer, na primeira semana, a dissolução de CO₂. No entanto, ao fim desta semana a amostra já se encontrava seca (vide Tabela 5.10), com valores de humidade da mesma ordem de grandeza das outras duas amostras. Na amostragem seguinte (4ª semana) o valor de carbonatos diminuir ligeiramente. De acordo com o referido no Capítulo 3, após a formação de carbonatos não é possível reverter, em condições ambientais normais, a reação de carbonatação, logo não é justificável a diminuição observada. Possivelmente a variação registada encontra-se dentro do erro experimental do método analítico adotado. Ainda relativamente à evolução temporal da concentração de carbonatos nas cinzas com 40% de humidade, observa-se que o incremento sofrido, após a primeira semana, até ao final do período do ensaio é pouco significativo. Possivelmente, a formação da camada de partículas finas à superfície desta amostra (Figura 5.5 (b1)) pode ter dificultado a difusão de CO₂. Segundo Steenari (1997), se essa fina camada for de carbonatos, a difusão de CO₂ é dificultada. Esta difusão, para camadas mais profundas, é ainda dificultada pela baixa porosidade do meio, observada na Figura 5.5 (b2). Concluindo-se assim, que a carbonatação desta amostra ocorreu essencialmente na camada superior de cinza, em contacto direto com a atmosfera, e na primeira semana de ensaio.

Das três condições experimentais, o teor de 20% de humidade revela ser a mais favorável à carbonatação a “longo prazo”. A água adicionada terá sido suficiente para a ocorrência da formação de hidróxidos (de Ca e Mg) e não promoveu a colmatação dos poros (Figura 5.5 (a2)) que dificultaria a difusão do CO₂ atmosférico.

As diferenças dos níveis de carbonatação observados entre as amostras de 20% e 40% devem-se sobretudo, as alterações do meio, conferindo-lhe diferentes porosidades e por isso maior ou menor facilidade na difusão do CO₂ atmosférico. Vários são os fatores que podem influenciar as alterações deste meio, como o endurecimento das cinzas, a colmatação dos poros, a agregação de partículas e os carbonatos nas cinzas.

Registou-se um maior endurecimento nas cinzas com 40% de humidade e uma maior aglomeração nas cinzas com 20% de humidade. O meio mais poroso observado nas cinzas com 20% de humidade terá sido favorável à difusão do CO₂, com consequentes

concentrações de carbonatos superiores. Ao fim da 8ª semana de ensaio parece terem sido atingidos os níveis máximos de carbonatação desta cinza

A partir da 1ª semana, a cinza com humidade inicial tal e qual apresenta valores de concentração de carbonatos iguais ou superiores aos registados na cinza com humidade 40%, e em vários pontos muito semelhantes aos observados na cinza com 20% de humidade. Este facto pode ser atribuído às características hidrofílicas das cinzas volantes, que lhe permitem a absorção de água do ar em quantidade suficiente para a ocorrência de carbonatação a taxas semelhantes, durante o primeiro mês, às observadas na cinza com 20% de humidade. No período seguinte, até à 8ª semana, não se verificou qualquer evolução na concentração de carbonatos, porém nas seis semanas seguintes os valores igualaram os observados na cinza com 20% de humidade.

Na cinza com humidade tal e qual, é necessário que ocorra a difusão de água da atmosfera para o meio sólido, de modo a que ocorram as reações de hidratação dos óxidos. Esta etapa não existe nas outras duas amostras de cinza, uma vez que inicialmente foi-lhes fornecida água. Mais, esta etapa que antecede a carbonatação poderia ser limitante, contudo verifica-se que não, porque a concentração de carbonatos até à 4ª semana é idêntica na cinza com humidade tal e qual e na com 20% de humidade. Isto significa que a humidade relativa do ar e a porosidade das cinzas foram favoráveis a esta amostra.

Analisando a evolução da concentração de carbonatos nesta amostra, no restante período do ensaio, conclui-se que a difusão de água e do CO₂ para as camadas mais profundas terá sido o passo limitante, visto que nas 4 semanas a sua tendência não acompanhou a das cinzas com 20% de humidade. Assim, infere-se que a carbonatação observada nas primeiras semanas tenha ocorrido nas camadas de cinza mais superficiais e não em todo o perfil. Contudo, as 14 semanas foram suficientes para que a concentração de carbonatos nas duas amostras igualasse novamente, ou seja, finalmente deve ter ocorrido a carbonatação em todo o perfil da cinza com humidade tal e qual.

Em suma, as ilações que se podem tirar dos resultados em laboratório com cinzas volantes são:

- As características hidrofílicas e a porosidade da cinza volante, bem como a humidade relativa do ar favoreceram a ocorrência de carbonatação da amostra com teor de humidade tal e qual. Todavia, o tempo necessário para se atingirem

níveis de carbonatação máximos é muito superior ao observado na cinza com 20% de humidade. Sendo o passo limitante deste processo a difusão da água e do CO₂ até às camadas mais profundas da cinza;

- Das três condições testadas, a humidade 20% foi a mais favorável à carbonatação, quer em termos da concentração atingida, quer no tempo necessário para tal. Nesta amostra, a etapa de hidratação dos óxidos não foi limitada, pela presença de água fornecida no início, e o meio não sofreu colmatação que impedisse a difusão do CO₂ necessário à carbonatação. O passo limitante é a difusão do CO₂ até às camadas mais profundas;
- A água adicionada para assegurar os 40% de humidade inicial apenas favoreceu a taxa de carbonatação inicial, tendo esta ocorrido apenas à superfície da cinza em contacto direto com a atmosfera. A colmatação promovida pelo excesso de água inicial dificultou, ou mesmo impediu, a difusão do CO₂ até camadas mais profundas, e por isso não se observou qualquer aumento digno de registo no restante período do ensaio (após a 1ª semana).

Relativamente à evolução do pH, observa-se uma tendência de diminuição ao longo do período experimental, sendo que a partir da 4ª semana, a taxa de decaimento é menor. Em cada momento de amostragem, as diferenças observadas nas três amostras não são significativas; o que leva a concluir que este parâmetro permite avaliar a evolução da carbonatação apenas de um modo qualitativo, não sendo muito sensível a pequenas diferenças de concentração de carbonatos.

As condições ambientais (não controlado) do laboratório em que decorreu este ensaio conduziram a que as humidades nas três amostras de cinza se assemelhassem ao final da primeira semana, deixando de existir as diferenças inicialmente definidas.

5.2.1.2 Ensaio de campo

Paralelamente ao ensaio laboratorial foi realizado um ensaio de campo com cinzas volantes, apresentando-se os resultados nesta secção. Nesta mesma secção são também apresentados os dados meteorológicos, visto que podem afetar os resultados registados do ensaio de campo. Note-se, que estes dados correspondem a valores médios registados nos períodos que mediaram (antecederam) a data de amostragem.

Dados meteorológicos

Parâmetros meteorológicos como a pluviosidade, humidade relativa do ar e temperatura podem influenciar a velocidade das reações envolvidas na carbonatação, bem como a mobilização de material nas pilhas de cinza.

Os dados médios diários de temperatura, humidade relativa, precipitação, intensidade de precipitação foram monitorizados na estação meteorológica do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Esta informação é apresentada com maior detalhe no Anexo A.

Na Tabela 5.11 encontram-se os valores médios, máximos e mínimos de temperatura e humidade relativa, referentes aos períodos intercalares (anteriores) à realização da amostragem.

Tabela 5.11 - Valores médios de temperatura e humidade relativa do ar nos períodos que mediram as amostragens.

Tempo [semanas]	Temperatura média a 1,5m (°C)	Temperatura máxima a 1,5m (°C)	Temperatura mínima a 1,5 (°C)	Humidade relativa média (%)	Humidade relativa máxima (%)
t=0	14,7	17,2	12,3	70	84
1ª	16,3	19,8	13,1	74	87
4ª	18,6	22,2	15,2	74	88
8ª	18,6	22,4	15,5	74	87
14ª	19,7	23,9	16,2	77	89

O ensaio de campo teve início no dia 18 de maio e finalizou a 24 de agosto de 2012, pelo que a experiência decorreu em duas estações do ano, nomeadamente, a primavera e verão. As temperaturas médias observadas são típicas das referidas estações do ano.

A *Figura 5.6* ilustra os registos de precipitação cumulativa ocorridos nos períodos intercalares de amostragens.

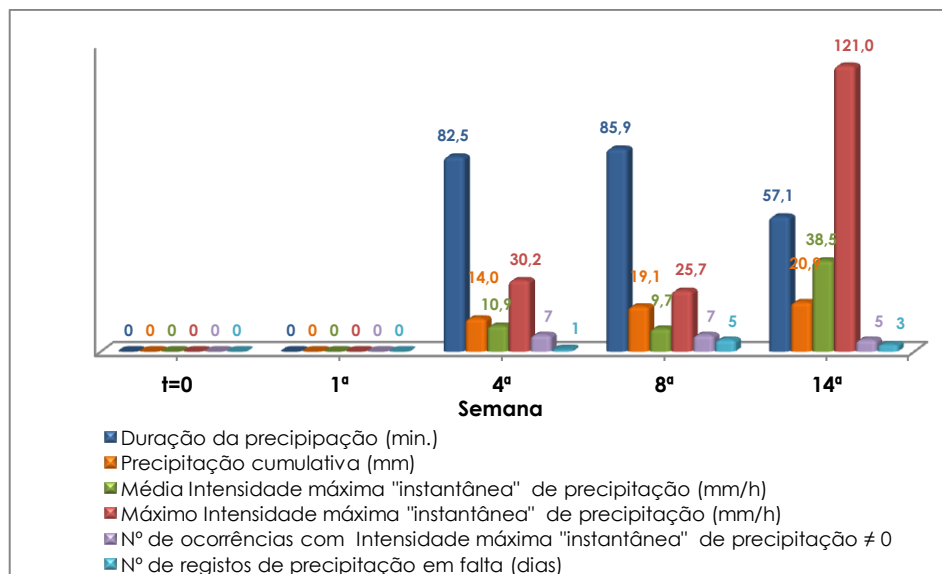


Figura 5.6 - Precipitação referente aos períodos intercalares de amostragens.

De salientar que, em determinados períodos, existem algumas incertezas em relação aos dados de precipitação, devido à inexistência de alguns registos diários (vide Anexo A). A falta destes registos é de ordem técnica. Na Figura 5.6 observa-se que a 8ª semana é a que apresenta um maior número de registos em falta, seguida da 14ª semana.

Relativamente aos dados de pluviosidade, denotam-se semelhanças de valores entre a 4ª e 8ª semana de ensaio. Na 14ª semana registaram-se durações médias de precipitação inferiores aos restantes períodos de amostragem, mas a sua intensidade é muito superior as ocorridas até então.

Evolução temporal da concentração de carbonatos

Na interpretação da evolução temporal da concentração de carbonatos é importante verificar se existe evidência de alguma influência dos diversos parâmetros meteorológicos anteriormente apresentados. A temperatura, a humidade relativa e a pluviosidade poderão influenciar: a cinética de reação de carbonatação, o arraste de material, o humedecimento das amostras de cinzas com humidade original, etc.

Antes de se iniciar a análise e interpretação dos resultados do ensaio são apresentados algumas considerações inerentes à experiência de campo:

- Devido à probabilidade de ocorrência de pluviosidade nos dias imediatamente a seguir ao arranque do ensaio, optou-se por cobrir toda as pilhas com uma tela de plástico, nos primeiros 3 dias após o início da experiência, com objetivo de evitar a

entrada não controlada de água. Se tal medida não fosse tomada, não havia garantia de que as pilhas partiriam como os diferenciais de humidade pré-estipulados para esta experiência.

- A entrada de ar na pilha é preferencialmente realizada pelo topo. No entanto, a própria madeira é permeável à entrada de ar, e para além disso, existem pequenas brechas na junção das caixas de madeira, e das caixas com o próprio solo, que podem permitir a difusão de CO_2 atmosférico.
- Como já foi referido no *Capítulo 3*, aquando a formação de carbonatos estes em condições atmosféricas normais, não se dissociam, logo a sua diminuição não pode ser fundamentada por este processo.
- A solubilidade é um fator importante e a ter em conta quando se pretende estudar a carbonatação num perfil vertical e num ensaio ao ar livre, sujeito às condições meteorológicas. Note-se que existem vários metais presentes na constituição das cinzas, como sejam, Na, Mg, Fe, Ca, K. No entanto, o mais abundante é o Ca seguido do Mg. Por esse motivo, o cálcio é principal interveniente no processo de carbonatação. Posto isto, apenas serão tecidas considerações sobre as constantes dos produtos de solubilidade (K_{sp}) do cálcio [$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2)=6,47 \times 10^{-6}$; $K_{sp}(\text{CaCO}_3)=3,36 \times 10^{-9}$]¹ e do magnésio [$K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2)=5,61 \times 10^{-12}$; $K_{sp}(\text{MgCO}_3)=6,82 \times 10^{-6}$ a 25°C]. Concluindo-se que CaCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são os menos solúveis em água, logo menos propensos a lixiviação.
- A pluviosidade poderá influenciar a concentração de carbonatos ao longo do perfil vertical da pilha, de várias formas: no fornecimento de água e de CO_2 nela dissolvido, e no transporte de material, quer na fase sólida quer na fase líquida (lixiviação).
- A concentração de CO_2 e a quantidade de água variam ao longo do perfil das pilhas, consoante a facilidade de difusão de ar, a disponibilidade de água e de óxidos. Se por um lado, a camada [0-2,5cm] está em maior contacto com o CO_2 atmosférico, este não está na forma aquosa, para que tal aconteça, é necessário haver água no meio. Em termos da entrada de água da chuva ou da humidade relativa do ar, esta é incondicionalmente a camada mais favorecida. Por outro lado, é a camada mais suscetível à perda de água por evaporação, em dias sem pluviosidade. Neste contexto, a camada [2,5-5cm] é parecida com a anterior, no entanto, tem um pequeno acréscimo na dificuldade de difusão de ar e uma ligeira vantagem na conservação de água. A camada [5-10cm] é, por seu turno,

¹ General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications (2007), Bruce A. Averill.

a camada com condições mais difíceis à ocorrência de carbonatação, pois a resistência à difusão do ar deverá ser maior, quando comparada com as camadas superiores, e a acessibilidade de água também. Porém, após períodos de precipitação, esta camada poderá ter maior dificuldade na perda de água (por evaporação e/ou percolação), devido à diminuição da porosidade nas camadas superiores. Por outras palavras, a camada intermédia da pilha é a que se pode encontrar “mais protegida”. A camada do fundo, aparentemente é a que se encontra em condições menos favoráveis à ocorrência de carbonatação, pois apresenta, em relação à camada [5-10cm], uma maior dificuldade no afluxo de ar por difusão. Esta camada de cinza encontra-se em contacto com o solo, podendo de algum modo sofrer a influência deste, através fornecimento, por parte deste, de água e CO₂, através de processos de capilaridade e difusão, respetivamente. Assim, o solo poderá constituir a fonte primordial do fornecimento destes dois agentes essenciais à carbonatação, da camada [10-15cm] (fundo).

- O endurecimento, colmatação/agregação de partículas e o aumento da concentração de carbonatos na camada mais superficial das pilhas podem dificultar a difusão de CO₂ atmosférico (Steenari, 1997).

Na Figura 5.7 são apresentados os resultados de concentração de carbonatos nas várias amostras recolhidas no perfil das três pilhas de cinza volante, os respetivos valores de pH dos lixiviados e humidades no momento da amostragem.

Note-se que a designação das pilhas: “humidade original”, “humidade de 20%” e “humidade de 40%” referem-se exclusivamente à situação inicial, i.e., no arranque do ensaio de campo. Após este ter iniciado, não foi tomada qualquer medida para controlar a humidade das pilhas, com exceção dos primeiros três dias de ensaio.

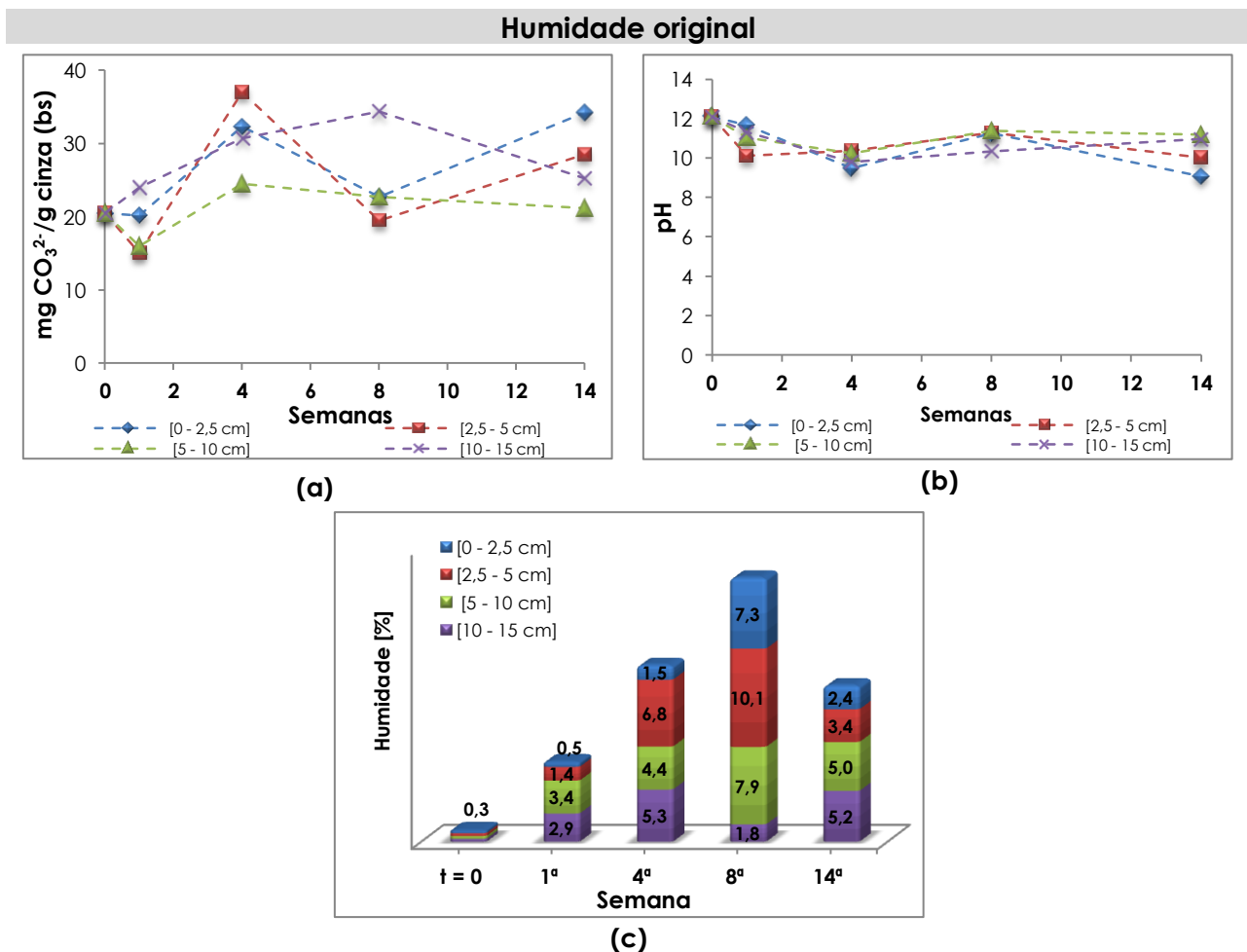


Figura 5.7 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas volantes com "humidade original": **(a)** da concentração de carbonatos, **(b)** do pH e **(c)** da humidade.

Na Figura 5.7 (a) observa-se que, de um modo geral, entre o início e o final do período experimental, ocorre um aumento da concentração de carbonatos na cinza, e este é acompanhado por uma diminuição do pH em cerca de 1-2 valores (vide Figura 5.7 (b)).

A relação entre o aumento da concentração de carbonatos nas cinzas e a diminuição do seu pH nem sempre é observada nos resultados experimentais deste ensaio de campo. Dois exemplos deste facto observam-se na 4ª semana, na camada [2,5-5cm] e na 8ª semana na camada [10-15cm].

Contrariamente ao que se verificou no ensaio laboratório de cinzas volantes, no qual se observou uma diminuição progressiva do pH à medida que a concentração de carbonatos aumentava (vide Figura 5.5), neste não se observa essa tendência "monótona decrescente". A principal diferença entre os dois ensaios reside na exposição (ou não) às condições meteorológicas. A pluviosidade a que as pilhas estão sujeitas pode

promover o transporte de bases, de camadas superiores para as inferiores, estratificando assim o perfil vertical em termos de composição, e tal pode repercutir-se nos valores de pH dos lixiviados. Assim, as variações de pH registadas nas pilhas não serão devidas apenas à carbonatação, mas também a mobilidade de substâncias alcalinas das camadas superiores para as subjacentes. No caso particular da camada [0-2.5cm], que é a que se encontra mais exposta às condições meteorológicas, o pH deveria diminuir ao longo do tempo ou, quando muito ser contante, pois a formação de carbonatos (espécies alcalinas menos solúveis que os respetivos óxidos) e a eventual migração de bases para camadas inferiores conduziria à diminuição do pH. Caso de não ocorra nenhuma destas situações, o pH deveria ser constante. Um aumento de pH, na referida camada, só seria possível pela introdução de bases solúveis provenientes da atmosfera, contudo esta situação é pouco crível, pelo que o aumento observado na 8ª semana não é explicável senão por um erro experimental. Conclui-se portanto, que o pH nesta semana de amostragem não estará bem determinado (sendo inferior ao registado) ou eventualmente na amostragem anterior (4ª semana) seja superior ao determinado.

Se na discussão dos resultados do ensaio laboratorial já havia sido concluído que o pH constitui um parâmetro de avaliação qualitativa da evolução da carbonatação, tal não é extensível a ensaios de campo, onde a influência da pluviosidade nos processos de transporte compromete a sua "utilidade", mesmo que para uma monitorização qualitativa.

A diminuição da concentração de carbonatos observada na 1ª semana, nas camadas [2,5-5cm] e [5-10cm], aparentemente não faz sentido. Quando muito poderia haver uma constância de valores, tal como se observa na camada [0-2,5cm]. Não tendo ocorrido pluviosidade (vide Figura 5.6) na pilha, uma vez que nos primeiros 3 dias após o arranque da experiência de campo, ela foi protegida com uma tela de plástico, e nos restantes dias não ocorreu pluviosidade. Assim, não existem motivos que justifiquem a ocorrência de arraste e/ou lixiviação de material de camadas superiores para as subjacentes. Verifica-se ainda que, nesse mesmo período, o pH diminuiu nas quatro camadas, pelo que seria expectável um aumento da concentração de carbonatos em todas elas. Contudo, tal não se observa nas camadas [2,5-5cm] e [5-10cm], reforçando o comentário tecido acima, acerca deste parâmetro. O pH das amostras da 1ª semana não é muito diferente em qualquer uma das camadas do perfil vertical da cinza, à exceção da camada [2,5-5cm].

As duas camadas superficiais (0-2,5cm e 2,5-5cm) são as que registam maiores flutuações da concentração de carbonatos, e também uma evolução temporal mais instável, o que pode ser justificado pela maior exposição às condições meteorológicas e conseqüentemente, mais sujeitas a processos de transporte (pela água da chuva) e de carbonatação, devido à disponibilidade de CO₂ atmosférico.

Comparando-se as camadas superiores, na 4ª semana, verifica-se que a referente a [2,5-5cm] apresenta um valor de carbonatos superior à outra. Analisando em simultâneo os teores de humidade da cinza, para o mesmo período, observa-se que a camada mais externa possui um valor inferior, provavelmente devido à sua maior exposição às condições meteorológicas (como temperatura, HR), e tal reflete-se em maiores e mais frequentes flutuações nos seus teores de humidade. No caso particular desta 2ª semana, a temperatura (valores da ordem dos 18 °C) propiciaram à existência de uma menor quantidade de água nesta camada. A carência de água é um fator limitante nas reações de carbonatação.

A camada intermédia [5-10cm] mantém sensivelmente a concentração de carbonatos e o pH, ao longo do ensaio. Esta ocorrência pode dever-se a vários fatores:

- a) nesta camada da pilha não existem condições favoráveis à ocorrência das reações de carbonatação. Com já foi referido, existem dois elementos essenciais à carbonatação: água e CO₂. Observando a Figura 5.7 (c) verifica-se que esta zona do perfil da pilha não é das mais desfavorecidas em termos de água. Assim, as limitações difusionais à transferência de CO₂, podem ser um motivo que justifique a baixa concentração de carbonatos nesta camada. Mais, se a transferência do CO₂ (g) ocorrer preferencialmente na seção transversal da pilha, além da resistência difusional referida, ele vai sendo consumido à medida que atravessa o meio. A conjugação destes fatores conduz a que, comparativamente às restantes camadas do perfil, esta seja mais deficitária em CO₂;
- b) esta camada pode ser uma zona de "passagem de material", ou seja, recebe carbonatos (e outro material) das camadas superiores, mas também os perde para a camada inferior devido ao arraste e/ou lixiviação em condições de chuva intensa ou por períodos prolongados.

Finalmente na camada da pilha em contacto com o solo, observa-se um aumento progressivo das concentrações de carbonatos, com exceção da 14ª semana, onde ocorre uma diminuição acentuada. À partida e teoricamente, a camada [10-15cm] deveria ser a zona da pilha com menor concentração de carbonatos, pois a

acessibilidade do CO₂ atmosférico a esta camada é difícil, comparativamente às camadas superiores. No entanto, esta camada encontra-se em contacto com o solo, podendo por isso sofrer influência dele. O solo e a atividade biológica que nele existe poderão ser fontes de água e de CO₂ para a camada mais profunda da pilha. Deste modo, uma camada que à partida poderia ser a mais desfavorecida em termos de acessibilidade de água de dióxido de carbono, pode não o ser, por estar em contacto com o solo. Mais, até à 8ª semana (inclusive), esta zona da pilha apresenta um constante incremento da concentração de carbonatos, refletindo talvez alguma proteção a fenómenos de transporte de material provocado pela pluviosidade. Todavia, na última amostragem a concentração de carbonatos nesta camada diminuiu significativamente, contrariando assim a tendência que vinha tendo.

Analisando os dados meteorológicos no período que antecedeu a última amostragem, verifica-se que 11 dias antes há registos de precipitação intensa, sendo inclusivamente a mais intensa de que se tem registo. Este pode ser o motivo para a inflexão da tendência da evolução (crescente) de carbonatos na camada em contacto com o solo. Contudo, regista-se um aumento da concentração de carbonatos nas duas camadas mais superficiais, neste período, que se atribui ao acesso facilitado ao CO₂. Estas duas camadas são as mais suscetíveis a sofrer transporte de material pela água da chuva, mas simultaneamente as mais favorecidas em termos de acessibilidade do CO₂ atmosférico. Assim, enquanto contiverem óxidos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, poderão haver as eventuais perdas de carbonatos, por transporte, compensadas pelas reações de carbonatação.

Voltando à análise da Figura 5.7 (a), observa-se na 8ª semana o maior dos decréscimos da concentração nas duas camadas superficiais. No período precedente a esta amostragem, não existem dados meteorológicos que possam justificar este comportamento pois, como já foi dito na apresentação dos dados meteorológicos (vide Figura 5.6), existem uma série de dados de pluviosidade em falta na base de dados consultada. Todavia, o teor de humidade das cinzas na 8ª semana é o maior, à exceção da última camada, o período temporal (vide Figura 5.7 (c)), o que evidencia a ocorrência de pluviosidade nos dias precedentes (recentes) à amostragem.

Ainda relativamente à humidade das cinzas volantes, no início do ensaio de campo ela é praticamente nula. Porém, na 1ª semana, o seu teor aumenta consideravelmente, provavelmente por hidratação natural face às condições meteorológicas (HR elevada). O que indica que as características higroscópicas destas cinzas, conjuntamente com as

condições meteorológicas (como HR do ar) possibilitam a humedecimento as camadas superiores. Contudo, nas camadas inferiores este processo tornar-se-ia difícil, por uma questão de acessibilidade, pelo que a humidade do solo pode ter um papel preponderante, principalmente no caso na camada da pilha diretamente em contacto com ele. Nesta camada [10-15cm], e tal como referido anteriormente, os níveis de carbonatação são crescentes, indicando que o solo exerce uma influência também ao nível do fornecimento de CO₂. Esta camada, é uma região do perfil vertical da pilha com as condições mais favoráveis à ocorrência de carbonatação.

A Figura 5.8 ilustra os resultados da concentração de carbonatos nas diversas amostras do perfil vertical da pilha de cinzas com “20% de humidade”, os respetivos valores de pH e também a sua humidade no momento da amostragem.

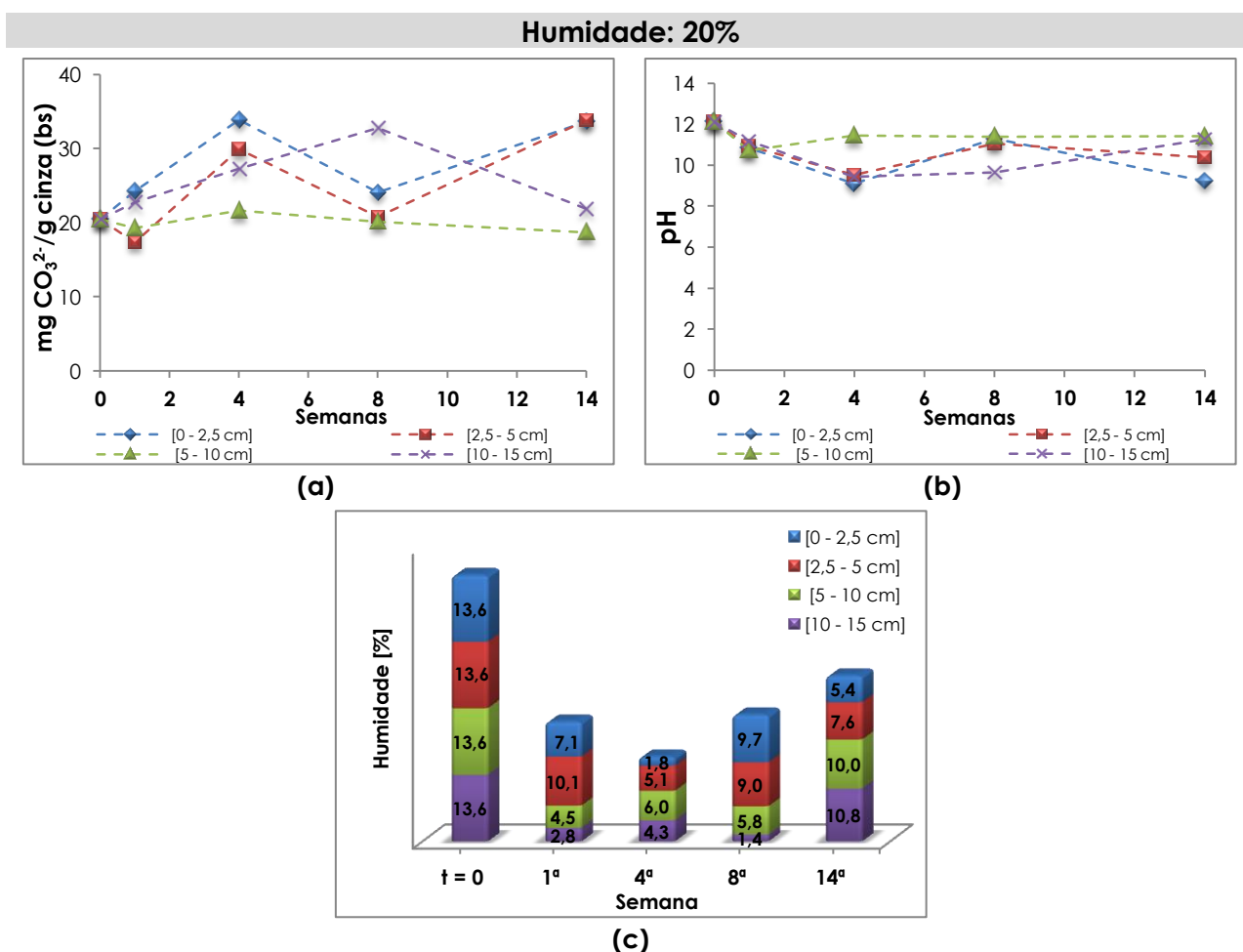


Figura 5.8 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas volantes com “20% de humidade”: **(a)** da concentração de carbonatos, **(b)** do pH e **(c)** da humidade.

Na Figura 5.8 (a) e (b) observa-se um comportamento (temporal e em perfil) relativamente semelhante ao registado nas cinzas com humidade original (Figura 5.7). No entanto, identificam-se diferenças, destacando-se a evolução da concentração de carbonatos, na camada superficial da pilha, do arranque para a 1ª semana. A adição de água neste ensaio favoreceu a ocorrência de carbonatação nesta camada em contacto direto com a atmosfera, enquanto que na camada “homóloga” do ensaio com cinza com humidade original, observa-se uma constância de valores no período em análise.

A presença de água, no início do ensaio, não parece ter induzido a diferentes tendências na evolução da carbonatação, entre as restantes camadas “homólogas” dos dois ensaios, na primeira semana. Por exemplo, à semelhança do observado no ensaio com cinza com humidade original, neste ensaio volta a verificar-se uma diminuição (embora mais ligeira) da concentração de carbonatos nas camadas [2,5-5cm] e [5-10cm] na primeira semana. Não há motivos que justifiquem a diminuição, a não ser estas diferenças encontrarem-se dentro do erro analítico do método de quantificação, ou o valor inicial não estar corretamente determinado.

Aquando a construção das pilhas, a água foi adicionada e parte dela deverá ter percolado e atingido o solo. Verifica-se por isso que, a humidade monitorizada do tempo zero não corresponde aos 20% pretendidos, mas sim a 13.6%. Este valor reduziu significativamente ao final de uma semana, mas continua a ser mais elevados do que as da cinza original (na mesma data de amostragem). Na 4ª e 8ª semana o teor de humidade é semelhante nas diversas camadas “homólogas” das duas pilhas. Porém, na 14ª semana na pilha “20% de humidade” verificam-se valores de humidade sensivelmente o dobro dos observados na original. Aparentemente não existe qualquer motivo que justifique esta diferença.

Os teores de humidade em discussão podem justificar as diferenças, em termos absolutos, entre as concentrações de carbonatos registadas na cinza de “20% de humidade” e a original.

A camada junto ao solo sofre carbonatação a uma taxa inferior à observada na pilha com humidade original, o que indicia que a água adicionada inicialmente, neste caso, não beneficiou o processo. A água adicionada, no início do ensaio, deve ser saturado a zona superficial do solo, e com isso dificultado a difusão do CO₂ proveniente da atividade sua atividade (seres vivos – animais e plantas), o que explicaria a carbonatação inferior à

observada na pilha com humidade original, onde esta questão não se coloca, por não ter sido adicionada água.

A camada de cinza junto ao solo, apresenta predominantemente os valores de humidade mais baixos das quatro camadas, mas isso não se reflete ao nível da concentração de carbonatos que apresenta, i.e., sendo a água fundamental ao sistema reacional de formação de carbonatos, a camada que menos carbonatos apresenta poderia ser a que tivesse menor humidade. Não se verificando isso, significa que mesmo baixos valores de humidade foram suficientes para a ocorrência da carbonatação. Contudo, não podem ser esquecidos os processos de transporte a que esta camada pode estar sujeita: tanto pode enriquecer de carbonatos vindos das camadas superiores, como os pode perder para o solo. Estas ocorrências poderão verificar-se em situações de chuva intensa e/ou prolongada.

A partir da 8ª semana, inclusive, o comportamento de cada uma das camadas em termos da concentração de carbonatos, é semelhante nas duas pilhas discutidas. Portanto, as condições meteorológicas apontadas como responsáveis pelos decréscimos de concentração tiveram efeitos qualitativamente semelhantes nas duas pilhas.

Relativamente ao pH, as conclusões quanto ao seu interesse na avaliação (indireta) da carbonatação, são as mesmas apresentadas anteriormente, na subsecção 5.2.1.1.

Em suma, comparativamente às cinzas volantes com humidade original, a condição pré-definida de 20% para este parâmetro, demonstrou ter maior influência na camada do topo da pilha e na primeira semana de ensaio. Os mecanismos de transporte de CO₂, de água e de material constituinte da cinza, bem como a sua eficiência parecem não ter sido diferentes em qualquer uma das condições de humidade inicial. De acordo com o visualizado no ensaio laboratorial, as cinzas com 20% de humidade inicial constituem um meio poroso, o que deve ter acontecido também no ensaio de campo.

Na Figura 5.9 são apresentados os resultados da concentração de carbonatos nas diversas amostras do perfil vertical da pilha de "40% de humidade", os respetivos valores de pH e sua humidade no momento da amostragem.

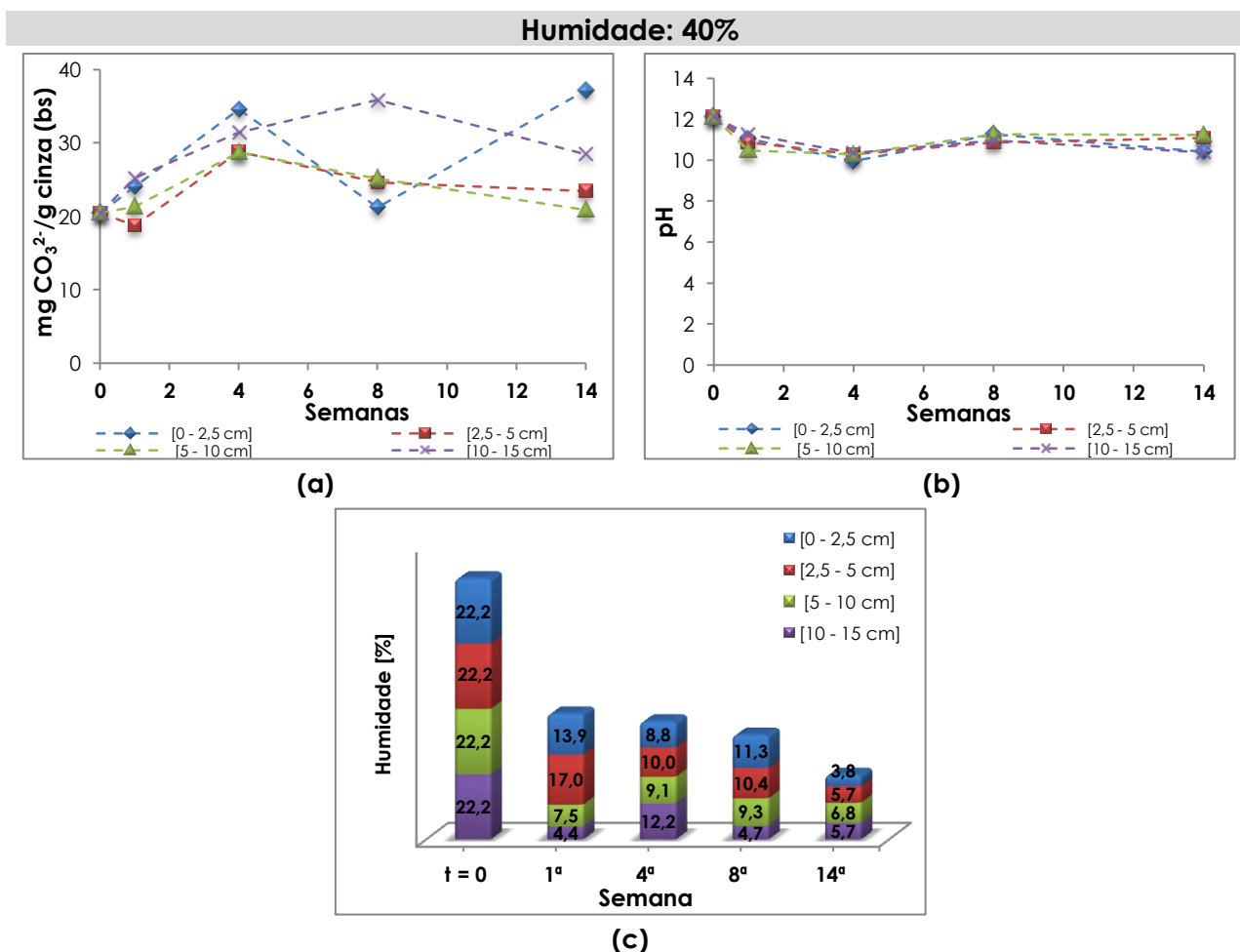


Figura 5.9 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas volantes com "40% de humidade": **(a)** da concentração de carbonatos, **(b)** do pH e **(c)** da humidade.

Observando a Figura 5.9 (a) facilmente se reconhecem evoluções, temporais e em perfil, da concentração de carbonatos semelhantes, às da pilha de cinza com humidade inicial de 20%. A camada [2,5-5cm] é a exceção, exibindo aqui um registo muito próximo da camada [5-10cm].

Nas primeiras quatro semanas observa-se a ocorrência de carbonatação em todas as camadas, sendo maior na camada do topo e na junto ao solo, e similar nas restantes duas. A partir desta data, a camada junto ao solo segue uma tendência semelhante à exibida pelas suas "homólogas" nas outras duas pilhas. O mesmo acontece com a camada mais superficial. A maior diferença observa-se na camada [2,5-5cm], que apresenta uma composição quase constante no tempo, e por isso com uma tendência diferente das observadas nas anteriores pilhas.

No ensaio laboratorial com as mesmas condições de humidade inicial, observou-se um endurecimento do meio constituído por estas cinzas e colmatção dos seus poros. Neste ensaio do campo registou-se o mesmo fenómeno.

As consequências da alteração física do meio provocarão naturalmente um aumento da resistência à transferência de massa, com repercussões ao nível da acessibilidade de água e de CO₂ a camadas mais profundas da pilha, e a migração (lixiviação e transporte na fase sólida) de material constituinte da cinza, por ação da água da chuva. Nestas circunstâncias a carbonatação deverá ocorrer predominantemente à superfície da camada [0-2,5cm]. Contudo, e atendendo a que a pilha tem uma superfície em contacto direto com o solo, verifica-se a ocorrência de carbonatação também nessa camada [10,15cm] (vide Figura 5.9 (a)).

A diminuição acentuada da concentração de carbonatos na camada [0-2,5cm], registada na 8ª semana é consequência da pluviosidade que, mesmo com a resistência à transferência de massa, que se deve fazer sentir neste meio mais colmatado, não foi suficiente para impedir a variação.

A colmatção e o endurecimento das cinzas refletem-se também ao nível da conservação dos teores de humidade, que são dos mais elevados das três pilhas, durante quase todo o período experimental. O valor pré-definido para a humidade no início da experiência não se verificou, registando-se cerca de metade, porque parte significativa da água adicionada percolou e infiltrou-se no solo.

Influência da humidade inicial

A avaliação da influência do teor de humidade inicial na extensão da reação de carbonatação é um dos objetivos desta dissertação, simultaneamente avalia-se o seu efeito nas camadas do perfil vertical das pilhas ao longo do tempo experimental.

Nas figuras seguintes são ilustrados resultados, previamente apresentados, mas agora conjugados de outra forma, de modo a facilitar o entendimento da influência na taxa de carbonatação ao longo do tempo, da aplicação de diferentes condições iniciais de humidade.

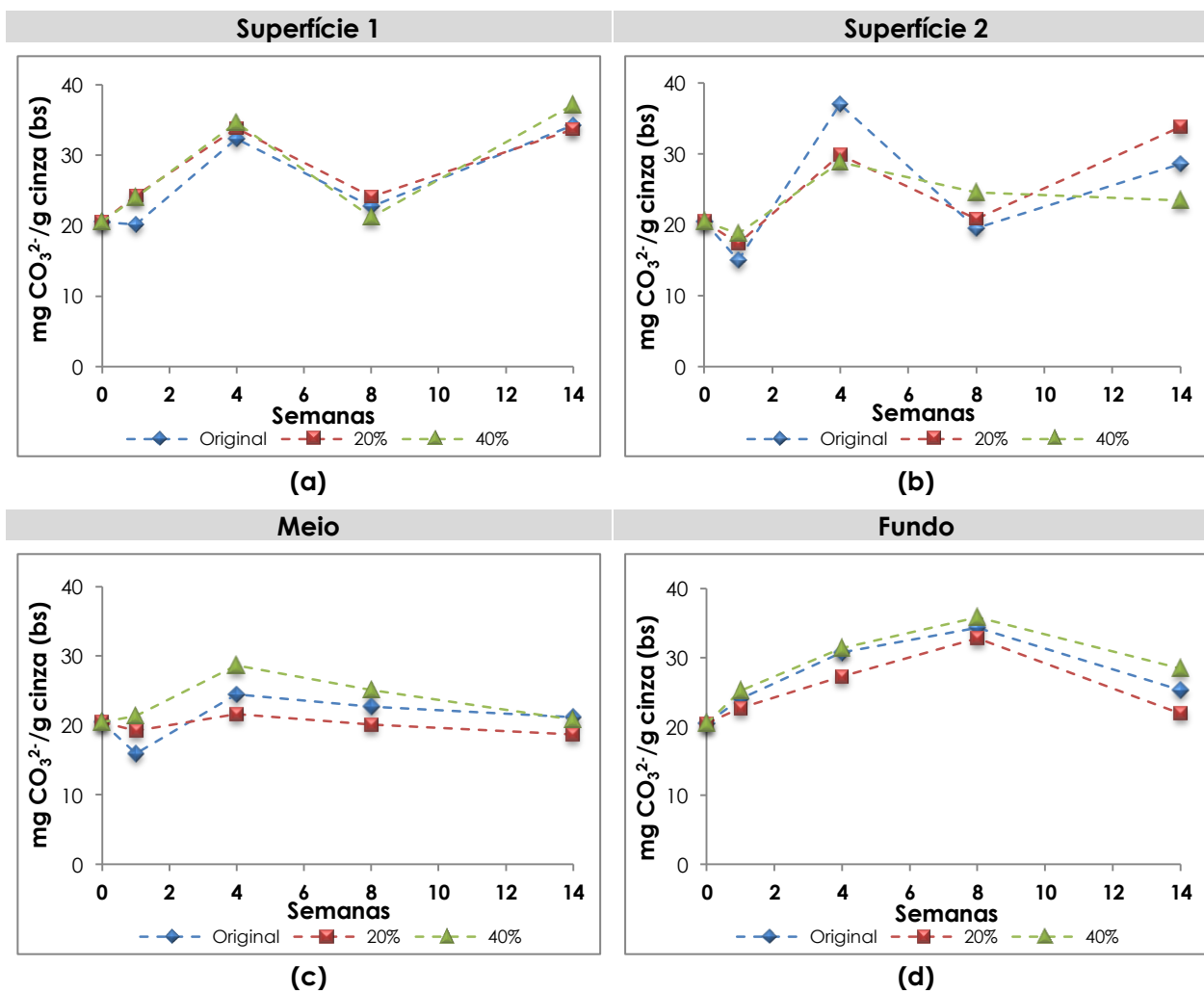


Figura 5.10 - Influência da humidade inicial das cinzas volantes, na carbonatação por camada do perfil da pilha: **(a)** Superfície 1 [0-2,5cm], **(b)** Superfície 2 [2,5-5cm], **(c)** Meio [5-10cm] e **(d)** Fundo [10-15cm].

Genericamente, para uma dada profundidade, a evolução temporal da carbonatação é semelhante em todas nas três pilhas de cinzas volantes.

Na 1ª semana de ensaio verifica-se, na camada [0-2,5cm] da pilha de humidade original, que não ocorre um aumento da concentração de carbonatos, devido à menor disponibilidade de água nas cinzas. Isto significa que a reação de hidratação dos óxidos e silicatos é lenta quando realizada de forma natural (HR do ar). O mesmo não aconteceu nas amostras às quais foi adicionada água, concluindo-se que esta tem um efeito impulsionador na ocorrência das reações de carbonatação. No entanto, as diferenças na concentração de carbonatos entre as pilhas de 20% e 40% de humidade não são expressivas. Neste período os aumentos de carbonatos são detetados apenas na camada superficial e na camada junto ao solo.

Nas primeiras semanas de ensaio as quantidades de carbonatos são idênticas nas três pilhas. Demonstrando que o humedecimento no arranque do ensaio pode, numa primeira fase, promover a iniciação mais rápida da sequência de reações de carbonatação. Porém as características hidrofílicas das cinzas permitem a hidratação da pilha de humidade original conseguindo inclusivamente recuperar, e até mesmo alcançar valores de carbonatos semelhantes as restantes pilhas de cinzas volantes.

Na 4ª semana de ensaio registam-se os melhores resultados de carbonatos no perfil vertical das pilhas devido principalmente à maior disponibilidade de óxidos hidratados nas cinzas.

Nas três condições experimentais do ensaio de campo observa-se, nas primeiras 4 semanas, uma ligeira subida na concentração de carbonatos na camada [5-10cm], mas nos restantes períodos de amostragem observa-se uma diminuição progressiva nas três pilhas. Nas primeiras semanas, devido à reduzida concentração de carbonatos, a difusão de CO₂ faz-se com maior facilidade em todo o perfil vertical da pilha, proporcionando para além do aumento de CO₂, a hidratação da pilha de humidade original. Nos períodos de amostragem seguintes, o aumento significativo de carbonatos acresce a dificuldade no afluxo de CO₂, que conjuntamente com o transporte de material ao longo do perfil vertical faz com que o aumento da concentração de carbonatos não seja observado nos períodos de amostragem.

As transformações químicas, provocadas pela adição de água no arranque da experiência, para além da alteração (rápida) da estrutura física, isto é, da aglomeração (solidificação) da cinza, pode influenciar: (i) o padrão de transporte de material (óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc.), (ii) a maior ou menor facilidade na difusão de ar nos poros e ainda (iii) acelerar a formação de carbonatos. Este último ponto pode também influenciar negativamente o processo de afluxo de ar nas diferentes camadas, uma vez que a calcite ao precipitar forma uma camada nos agregados dos poros impedindo o transporte eficiente de CO₂ para o interior da pilha. Posto isto, conclui-se que pode ter havido condições que dificultaram o processo de carbonatação nas pilhas inicialmente hidratadas, quando comparado com a pilha de humidade original, daí que se tenha verificado na 4ª semana, na camada [2,5-5cm], uma carbonatação superior.

Em suma, as ilações que se podem tirar dos resultados do ensaio de campo com cinzas volantes são:

- As características hidrofílicas e a porosidade da cinza volante, bem como a humidade relativa do ar e a pluviosidade favoreceram a ocorrência de carbonatação nas camadas superficiais do perfil vertical da pilha de humidade original. Contudo, o tempo necessário para se atingirem níveis de carbonatação idênticos aos observados nas pilhas de 20% e 40% de humidade é superior. Concluindo-se portanto, que o passo limitante do processo é a difusão da água e do CO₂ nas camadas da cinza mais profundas, à exceção da que se encontra em contacto com o solo;
- Denota-se que nas camadas superficiais, devido ao seu posicionamento no perfil vertical, existem maiores variações/flutuações da concentração de carbonatos. Se por um lado, estas camadas estão sujeitas a uma maior exposição ao CO₂ atmosférico, por outro lado, estão mais expostas às condições meteorológicas (como pluviosidade, temperatura), e conseqüentemente, suscetíveis a mecanismos de transporte mais ou menos intensos;
- No caso particular de camada do meio é notório que existe uma certa constância de valores em todas as pilhas, ao longo do tempo de ensaio. Concluindo-se que esta camada funciona como uma espécie de tampão, sendo a mais protegida das influências do solo e da atmosfera;
- A camada junto ao solo é uma zona pilha com condições favoráveis à ocorrência de carbonatação pela introdução de água e CO₂ proveniente no solo, facto visível na primeira semana de ensaio. Nos restantes períodos é difícil de mensurar esse incremento devido ao transporte de material pela água da chuva;
- Das três condições do ensaio, a humidade 20% foi a mais favorável à carbonatação, quer em termos da concentração atingida, quer no tempo necessário para tal. As mesmas ilações foram retiradas no ensaio laboratorial. Nesta amostra, a hidratação inicial das cinzas e por conseguinte dos óxidos não foi limitada e o meio não sofreu colmatação que dificulta-se a difusão de dióxidos de carbono. O passo limitante é a difusão do CO₂ nas camadas mais profundas;
- A pluviosidade pode influenciar de várias formas o processo de carbonatação deste ensaio: (a) fornecer água e CO₂ ao meio, (b) transportar material de umas camadas para outras contíguas, incluindo para o solo e ainda (c) colmatar os poros dificultado a difusão de ar, diminuindo assim o rendimento do processo de carbonatação.

5.2.1.3 Análise comparativa dos ensaios: laboratorial versus campo

Nesta subsecção far-se-á uma comparação entre os ensaios de campo e laboratorial. De referir, que as análises comparativas efetuadas são feitas com algumas reservas, uma vez que as condições de cada ensaio são distintas

Para a realização de ensaios de carbonatação natural realizaram-se dois ensaios: um à escala piloto (ensaio de campo) e um outro à escala laboratorial (ensaio laboratorial). No ensaio de campo, a cinza ficou exposta às condições meteorológicas, enquanto que o ensaio laboratorial não, apesar de não terem sido controladas a humidade relativa do ar e a temperatura. Nas condições laboratoriais ocorrem trocas de água e CO₂ entre a cinza e a atmosfera. Nas condições de campo, além dessas trocas também existem, pode haver transferência de material das camadas superiores para as inferiores, e até mesmo perdas da pilha para o solo.

Na Figura 5.11 pretende-se mostrar de forma comparada a evolução temporal da concentração de carbonatos nas cinzas volantes, nos ensaios supramencionados. No entanto, a altura da cama de cinzas foi diferente nos dois ensaios, e de acordo com o verificado na secção anterior, este é um fator determinante na carbonatação. Atendendo a que a altura de cinzas no ensaio laboratorial era de ≈1,7cm, considerou-se apenas, como primeira abordagem, a camada [0-2,5cm] das pilhas, nesta análise.

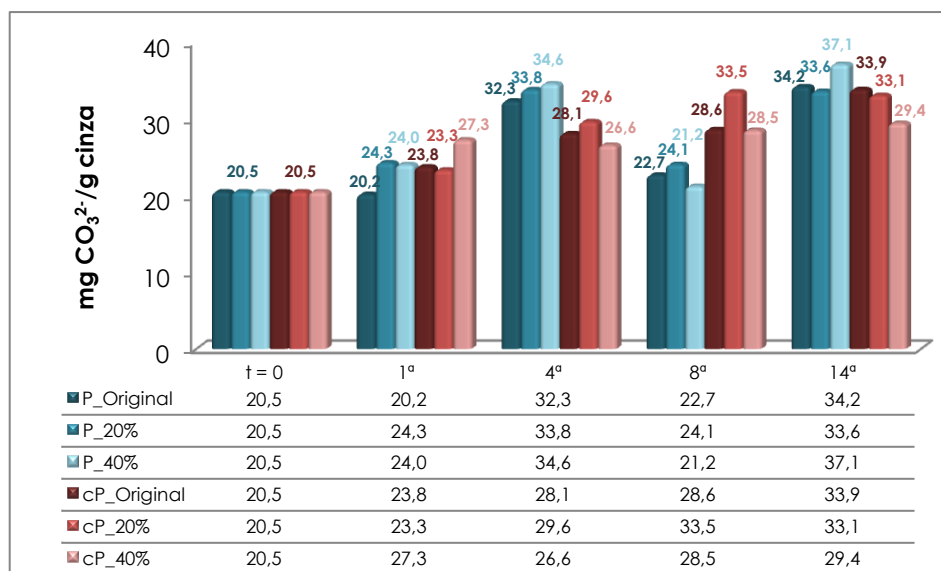


Figura 5.11 - Concentração de carbonatos nas cinzas volantes no ensaio laboratorial e na camada [0-2,5cm] do ensaio de campo

Na 1ª semana em que decorreram os dois ensaios, não houve entrada de água da chuva nas pilhas pelo que, neste período, é possível ser feita uma avaliação isenta de fatores que podem mascarar a ocorrência de carbonatação. Por outras palavras, o incremento das concentrações de carbonatos que se registarem nas pilhas, será devido exclusivamente à carbonatação, tal como sempre acontece nas "caixas de Petri".

No referido período, verifica-se que ocorre carbonatação em todas as amostras, com exceção das cinzas do campo, com humidade original. As cinzas com 20% de humidade apresentam valores idênticos de carbonatação no campo e no laboratório. Já as com 40% de humidade, no laboratório, carbonataram mais, cerca de 14% do que se encontravam no campo. Em suma, não se observa uma tendência sistemática que permita inferir sobre a influência de diferentes condições de temperatura, humidade relativa e presença/ausência de vento, na carbonatação, durante a primeira semana de ensaio.

Na amostragem seguinte (4ª semana), as cinzas expostas às condições meteorológicas beneficiaram em termos de carbonatação, ultrapassando em todas as pilhas os valores do ensaio de laboratório. Contudo, na 8ª semana inverte-se o cenário, porque as cinzas no campo, na camada mais superficial perderam material para as camadas subjacentes, enquanto que no ensaio de laboratório esses mecanismos de transporte não se verificam, e por isso continuam a registar-se incrementos na concentração de carbonatos.

Finalmente na última amostragem, as cinzas no campo conseguem recuperar (porque as taxas de carbonatação deverão ter sido superiores à perda de material), e apresentam valores de carbonatos muito semelhantes às das cinzas no laboratório, isto para as humidades original e de 20%. As concentrações nas cinzas com humidade 40% apresentam valores muito distintos nos dois ensaios, sendo cerca de 21% superiores no ensaio de campo.

Resumindo, no ensaio de laboratório observa-se uma crescente carbonatação e a evolução da concentração de carbonatos não reflete as taxas de carbonatação, porque existem outros fatores que influenciam os valores. Essa evolução é inconstante.

Se o ensaio fosse prolongado por mais tempo, esperar-se-ia que a concentração de carbonatos nas cinzas no laboratório fosse superior aos das camadas [0-2,5cm] das pilhas, porque estas últimas estão condicionadas pela perda de materiais como óxidos e

hidróxidos dos metais alcalino e alcalino-terrosos, e até das próprias espécies carbonatadas.

Na

Figura 5.12 comparam-se as concentrações de carbonatos do ensaio de laboratório com os valores médios das pilhas (ensaio de campo).

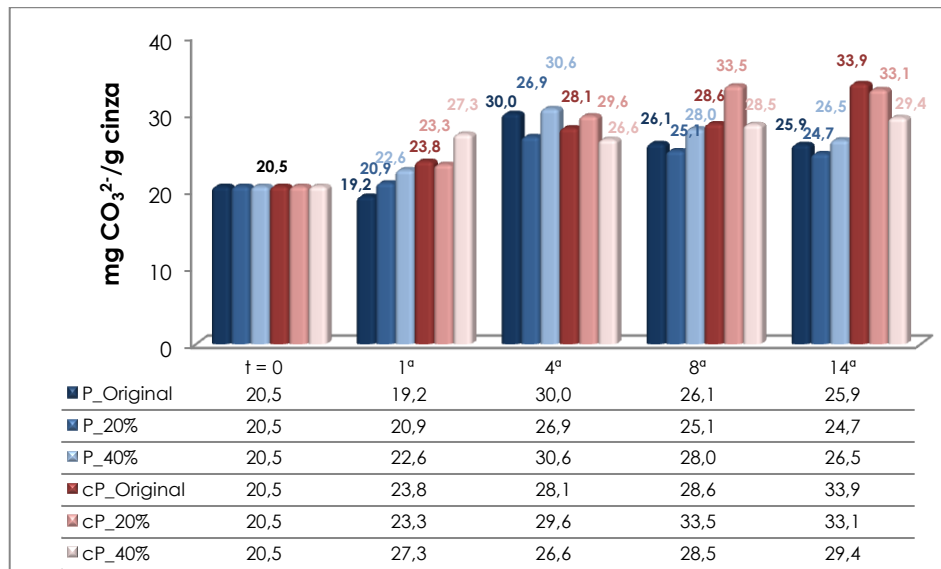


Figura 5.12 - Concentração de carbonatos nas cinzas volantes do ensaio laboratorial e o valor médio no perfil das pilhas do ensaio de campo.

Comparando-se os resultados dos ensaios de campo e laboratorial (vide Figura 5.12), na 1ª semana, observa-se que os valores médios na pilha são inferiores aos do ensaio laboratorial, independentemente da humidade inicial. Devido às diferentes profundidades de cinza usada nos dois ensaios, sendo a do campo cerca de 9 vezes superior, é natural que nesta situação ocorram maiores dificuldades de difusão de CO_2 e H_2O em todo o seu perfil vertical. No caso do ensaio laboratorial essa questão é facilmente ultrapassada.

Comparativamente ao observado na Figura 5.11, os valores médios de concentração de carbonatos nas cinzas não são tão inconstantes no tempo, e as diferenças entre os dois ensaios (campo e laboratorial) não são tão notórias, à exceção da última semana. Podendo retirar-se a ilação de que, apesar de na pilha as resistências à transferência de massa serem maiores, devido à sua profundidade, e poder sofrer perdas de material para o solo, este é também uma fonte de reagentes para o processo de carbonatação, que pode de alguma forma compensar as limitações supramencionadas.

Na última semana, as concentrações médias nas pilhas praticamente estagnaram, enquanto que no laboratório continua a assistir-se a uma crescente carbonatação. Isto não significa que a carbonatação no ensaio de campo tenha cessado, mas as perdas de material para o solo podem não ter sido compensadas pelas taxas de carbonatação.

5.2.2 Cinzas de fundo

Nas subsecções apresentam-se e discutem-se os resultados da evolução temporal da concentração de carbonatos nas cinzas de fundo, nos ensaios de campo e de laboratório.

De acordo com o mencionado no Capítulo 4, nos ensaios com cinzas de fundo foram pré-estabelecidos valores de humidade inicial de: original (i.e., tal e qual), 7,5% e 15%. Mais uma vez, as designações adotadas neste trabalho para referenciar cada uma das amostras de cinza ("humidade original", "7,5%" e "15%"), recolhidas ao longo do período experimental, referem-se exclusivamente à situação inicial, i.e., no arranque do ensaio. Após este ter iniciado, não foi adicionada água as cinzas do ensaio de laboratório.

5.2.2.1 Ensaio laboratorial

No arranque deste ensaio não se verificou a existência de uma fase com água líquida, em nenhuma das caixas de Petri, às quais foi adicionada água. Assim, com os valores de humidade pré-estipulados não foi atingida a capacidade de campo das cinzas de fundo.

O aspeto macroscópico das cinzas de fundo nas três condições de humidade, ao final de uma semana de ensaio, pode ser visualizado na *Figura 5.13*. Nesta figura é notória a existência de um sólido branco à superfície da cinza com humidade 15% (*Figura 5.13 (c)*), depreendendo tratar-se de carbonatos.

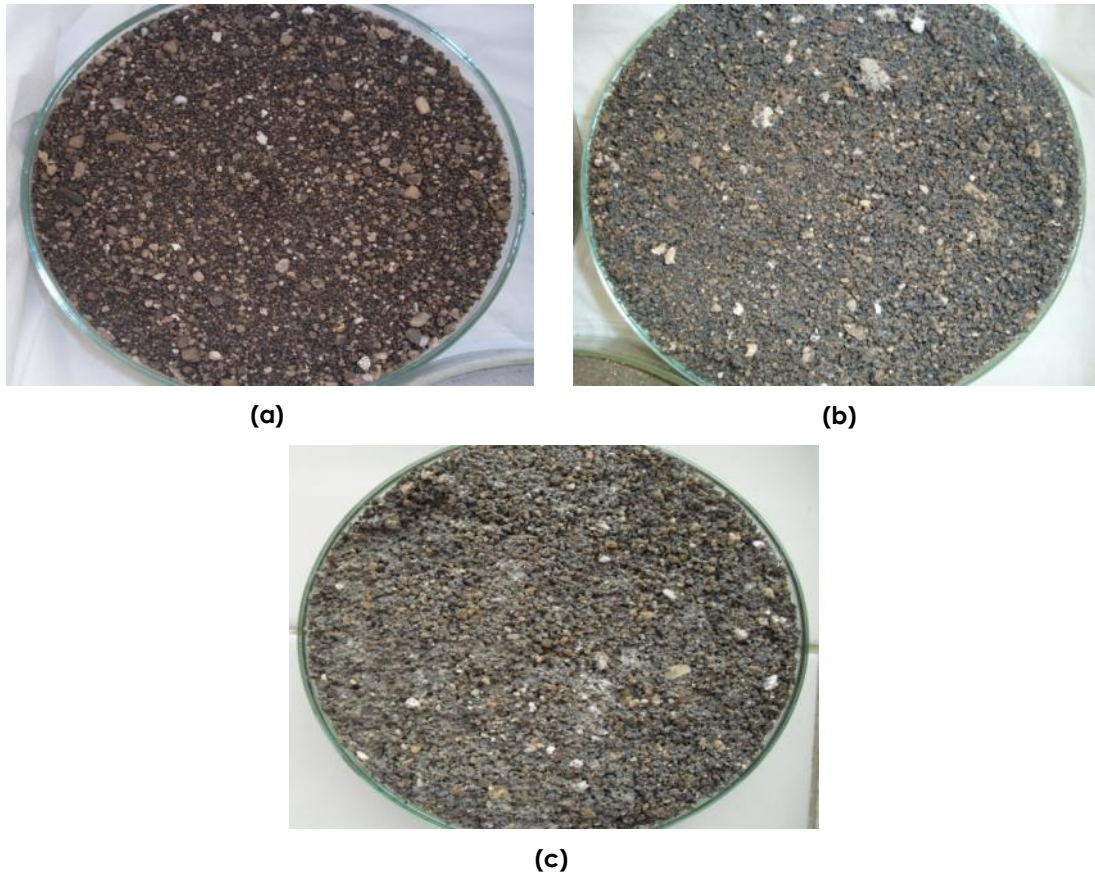


Figura 5.13 - *Aspeto macroscópico das cinzas de fundo após uma semana de ensaio: (a) humidade original, (b) 7,5% de humidade e (c) 15% de humidade.*

O endurecimento e a colmatção do meio não foram evidentes, como no caso das cinzas volantes.

Os resultados da evolução temporal da concentração de carbonatos e os respetivos valores de pH dos lixiviados são apresentados na Figura 5.14.

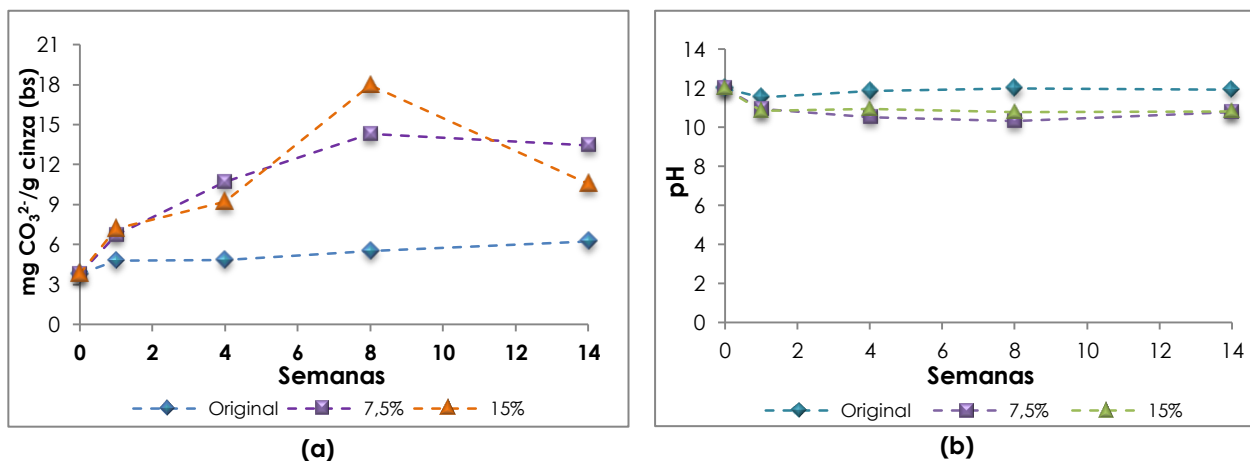


Figura 5.14 - Evolução temporal: **(a)** da concentração de carbonatos e **(b)** do pH dos lixiviados das cinzas de fundo, no ensaio laboratorial.

A humidade das amostras de cinza foi monitorizada no dia de cada amostragem, e os seus valores encontram-se na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Humidade das cinzas de fundo, aquando a amostragem, no ensaio laboratorial.

Humidade	Tempo (semanas)				
	t = 0	1 ^a	4 ^a	8 ^a	14 ^a
Original	0,01%	0,01%	0,03%	0,02%	0,00%
7,5%	6,91%	0,21%	0,16%	0,16%	0,39%
15%	14,8%	0,10%	0,11%	0,11%	0,20%

Na Figura 5.14 (a) observa-se que, ao longo do período experimental, a concentração de carbonatos aumenta gradualmente em todas as amostras de cinzas (humidade original, 7,5% e 15%). Sendo seguida de uma diminuição do pH dos respetivos lixiviados, no máximo de 1 valor (vide Figura 5.14 (b)).

A cinza de fundo com humidade original possui valores deste parâmetro praticamente nulos em todo o período experimental, o que justifica a fraca carbonatação que exhibe. Este facto é comprovado pela constância dos valores do pH dos lixiviados. Sendo uma cinza pouco higroscópica não consegue adsorver água da única fonte que teve disponível: a humidade do ar. Assim, as baixas taxas de carbonatação registadas nesta amostra devem-se a limitações de água para a reação.

A água adicionada às restantes duas amostras, para assegurar os valores de 7,5% e 15% parece ter sido suficiente para que ocorresse carbonatação até um valor máximo de

cerca de 14 mg CO₃²⁻/g cinza bs. Após uma semana ambas as amostras encontravam-se praticamente desidratadas, o que significa que a hidratação dos óxidos a hidróxidos ocorreu exclusivamente durante este período, ficando disponíveis para carbonatar até ao final do ensaio.

Da análise da *Figura 5.14 (a)* é evidente que a adição de água favoreceu as taxas de carbonatação, sendo estas semelhantes, até à 1ª semana, nas cinzas com 7,5% e 15%. A partir desta data observa-se um abrandamento da carbonatação, e naturalmente da evolução do pH. Sendo que a cinza com 15% apresenta níveis de carbonatação ligeiramente inferiores aos da cinza com 7,5% de humidade. A evolução do pH é concordante com a evolução da concentração de carbonatos nestas duas condições de humidade inicial. Possivelmente, a formação da fina camada à superfície da amostra de 15% (vide *Figura 5.13 (c)*) corresponde à formação de carbonatos, que segundo Steenari (1997) poderão dificultar a difusão de CO₂ para zonas mais profundas

Note-se que o valor registado na 8ª semana na cinza “15% (assinalado a vermelho na *Figura 5.14 (a)*) é erróneo, e o pH do lixiviado corrobora esta afirmação, pelo que foi desconsiderado na análise dos resultados.

Ao final da 8ª semana, o processo de carbonatação parece ter atingido o estado estacionário na cinza com 7,5%. Esta cinza poderá encontra-se completamente carbonatada, caso a água adicionada inicialmente e o seu tempo de residência na cinza, tenham sido suficientes para que todos os óxidos fossem convertidos a hidróxidos.

No final do período do ensaio, a cinza com 15% de humidade inicial apresenta uma concentração de carbonatos inferior à cinza com 7,5% mas, os respetivos pH são idênticos. Concluindo-se que o pH ou a concentração de carbonatos na cinza com 15% não estarão bem determinados.

As ilações a retirar dos resultados obtidos pelas cinzas de fundo no ensaio laboratorial são:

- As cinzas de fundo apresentam uma hidroscofia menor quando comparada com as cinzas volantes. Isto reflete-se numa menor capacidades destas cinzas em hidratar e com consequentemente a taxa de carbonatação é substancialmente menor aos observados nas amostras de 7,5% e 15% de humidade. Sendo o passo limitante a hidratação natural das cinzas;

- Das três condições testadas, a humidade de 7,5% foi a mais favorável à formação de carbonatos, tanto nas concentrações auferidas como no tempo para as atingir;
- A água adicionada à amostra 15% de humidade parece favorecer a taxa de carbonatação apenas nos primeiros dias de ensaio. Contudo, no restante período do ensaio, a formação da camada superficial de hidróxidos e carbonatos pode ter dificultado a difusão de CO₂ até às camadas inferiores. Sendo o passo limitante da carbonatação, neste caso, a difusão de CO₂ até as camadas mais profundas;
- Relativamente ao pH, concluiu-se que é um parâmetro que permite avaliar a evolução da carbonatação do ponto de vista qualitativo, não sendo muito sensível a pequenas variações de concentração de carbonatos.

5.2.2.2 Ensaio de campo

Nesta subsecção são apresentados e discutidos os resultados da evolução temporal da concentração de carbonatos na cinza de fundo, no ensaio de campo.

Evolução temporal da concentração de carbonatos

A *Figura 5.15* ilustra os resultados da concentração de carbonatos de várias amostras do perfil vertical das três pilhas de cinzas de fundo, os respetivos valores de pH dos lixiviados e as suas humidades no momento da amostragem.

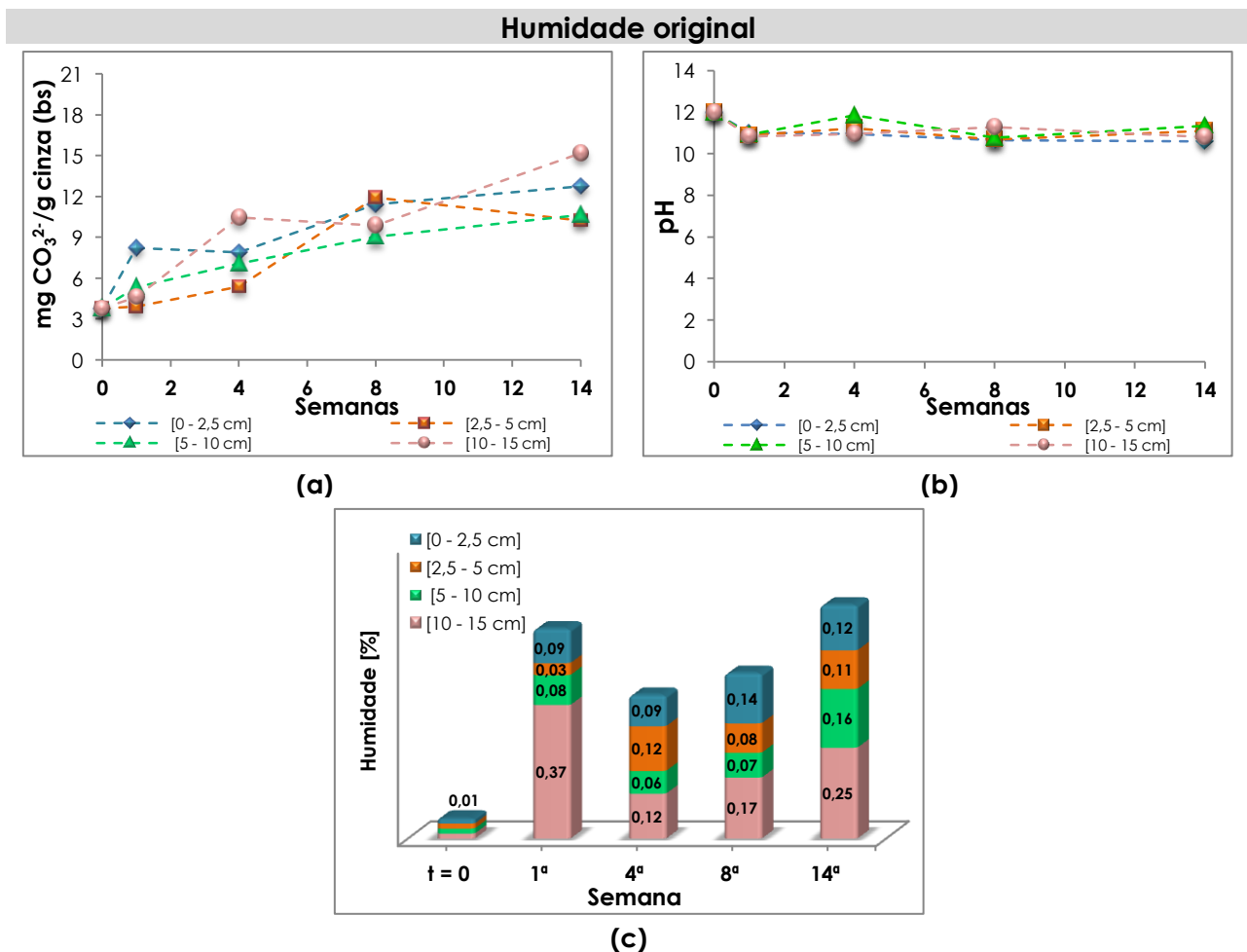


Figura 5.15 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas de fundo com “humidade original”: **(a)** da concentração de carbonatos, **(b)** do pH e **(c)** da humidade.

Na Figura 5.15 (a) observa-se que ao longo do ensaio de campo ocorre, de modo geral, um aumento das concentrações de carbonatos nas cinzas, acompanhada por uma diminuição do pH dos lixiviados, de aproximadamente 1 valor (vide Figura 5.15 (b)). Todavia, os comentários tecidos, no ensaio de campo com as cinzas volantes, relativamente à fiabilidade do pH como parâmetro de monitorização qualitativa da carbonatação, são extensíveis a este ensaio e aos restantes ensaios de campo.

No arranque da experiência estas cinzas apresentavam uma humidade praticamente nula (0,01%). À medida que o tempo decorreu, a humidade das diversas camadas de cinza aumentou, relativamente ao arranque, mas os valores são muito baixos. A camada [10-15cm] é a que apresenta um valor de humidade superior às restantes camadas do perfil vertical, o que leva a crer que é uma região com alguma (pouca) acumulação de água. Os valores diminutos de humidade observados devem-se à baixa higroscopicidade

e capacidade de campo das cinzas desta natureza, constituídas maioritariamente por areia.

Na primeira semana, aparentemente a taxa de carbonatação na camada mais superficial da pilha possui uma taxa de carbonatação muito superior às restantes camadas. Contudo, o valor de concentração de carbonatos dessa camada não deverá estar corretamente determinado, como se verá e discutirá mais à frente.

O meio constituído por estas cinzas é poroso, o que deve facilitar a difusão de água e CO₂ a qualquer uma das camadas da pilha, e tal facto denota-se na evolução relativamente semelhante da concentração de carbonatos em todas elas.

A camada em contacto com o solo possui normalmente concentrações ligeiramente superiores às da camada imediatamente acima. Na génese deste facto poderão estar os efeitos do solo na carbonatação ou uma acumulação de material vindo das outras camadas. Curiosamente, os efeitos da pluviosidade não são tão evidentes nesta pilha como os observados nas pilhas com cinzas volantes.

Na Figura 5.16 ilustra os resultados da concentração de carbonatos para as diversas amostras do perfil vertical da pilha de 7,5% de humidade, valores de pH dos lixiviados e de humidade, no momento da amostragem.

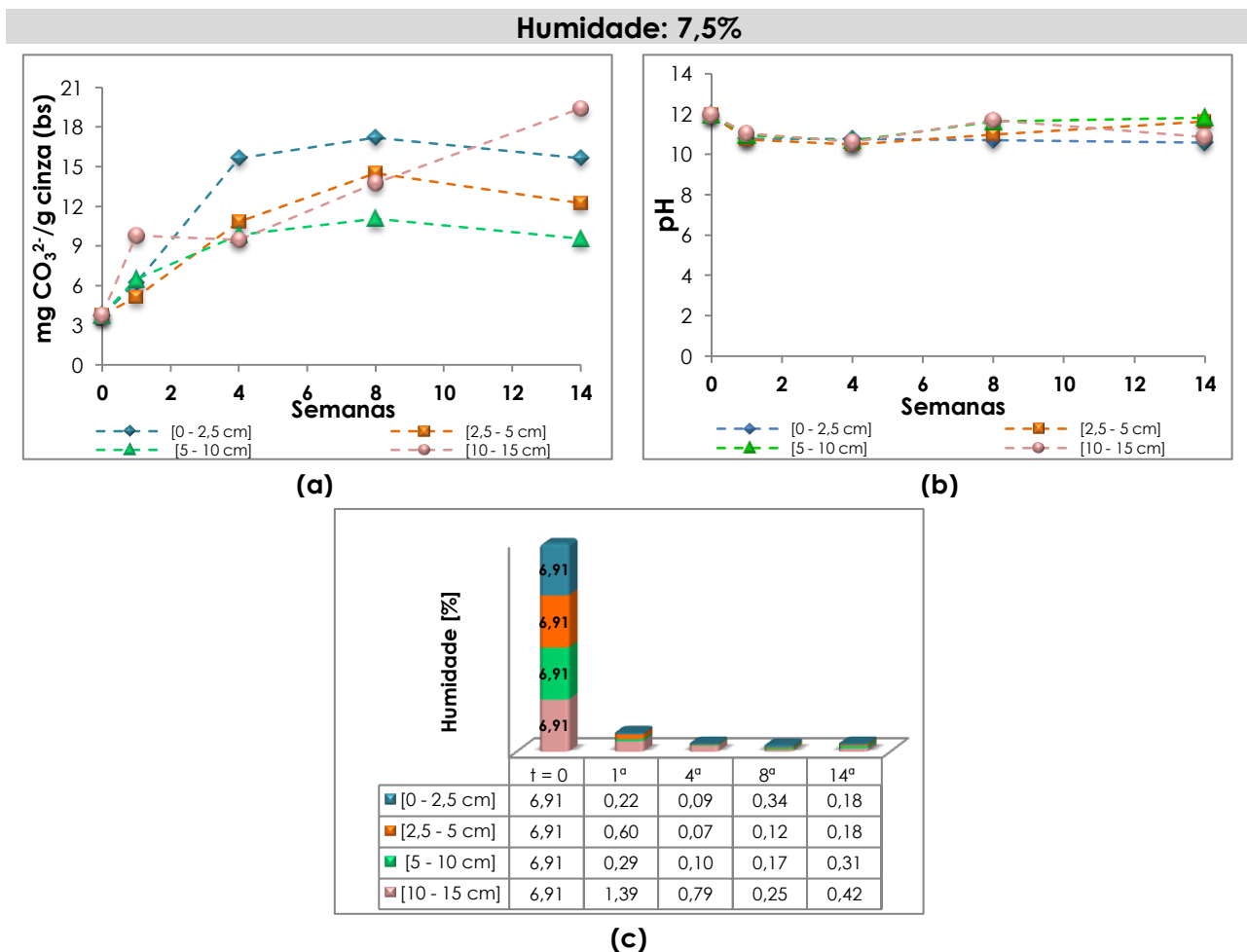


Figura 5.16 - Evolução temporal e ao longo perfil vertical da pilha de cinzas de fundo com "7,5% de humidade": **(a)** da concentração de carbonatos, **(b)** do pH e **(c)** da humidade.

Tal como aconteceu na pilha com "humidade original", nesta com 7,5% ocorre de forma geral um aumento das concentrações de carbonatos nas cinzas, ao longo do ensaio, seguido de uma diminuição do pH dos lixiviados, até à 4^a semana, de pouco mais de 1 valor (vide Figura 5.16 (b)).

Na primeira semana, as taxas de carbonatação são similares nas várias camadas. No restante período experimental, o incremento das concentrações de carbonatos sofre um crescente abrandamento à medida que aumenta a profundidade da camada. Ao final da 8^a semana atinge-se a concentração máxima. A camada junto ao solo é a única que não segue as tendências descritas anteriormente. Excluindo do dado da 1^a semana, a evolução temporal das concentrações de carbonatos naquela camada, é praticamente linear crescente.

Em cada data de amostragem, as concentrações de carbonatos são decrescentes à medida que se desce no perfil da pilha. Esta tendência poderá ser consequência da facilidade de acesso do CO₂ e água às diferentes camadas, e da sua concentração, pois enquanto existir material por carbonatar nas camadas superiores, estes reagentes vão sendo consumidos à medida que se difundem em profundidade. Mais uma vez a camada junto ao solo sofre também influências deste, e por isso exhibe uma tendência tão distinta. As concentrações de carbonatos que nela se verificam podem advir da carbonatação da cinza nessa própria camada, com o CO₂ a ser maioritariamente fornecido pelo solo (mais propriamente da sua atividade), ou da acumulação de material transferido pelas camadas acima.

À semelhança do ensaio das cinzas com “humidade original”, os presumíveis efeitos da pluviosidade no transporte de material não se conseguem identificar na Figura 5.16. Por outras palavras, não se verificam decréscimos muito acentuados de carbonatos em períodos onde ocorreu pluviosidade, pelo que a granulometria da cinza de fundo parece desempenhar um papel facilitador do processo de difusão de CO₂ e água, tornando a recuperação dos carbonatos neste ensaio mais célere.

Encontra-se uma exceção na 14^a semana, onde se observa uma diminuição generalizada da concentração de carbonatos, à exceção da camada [10-15cm] que registou um aumento considerável. O que leva a crer, que a precipitação intensa ocorrida dias antes levou ao transporte de elementos para a camada [10-15cm] e eventualmente para o solo. Devido à proximidade da amostragem e da ocorrência de pluviosidade as camadas que sofreram um decréscimo de concentração não puderam recuperar de forma significativa a concentração de carbonatos. Isto no pressuposto dessas camadas ainda conterem óxidos por carbonatar.

A humidade das cinzas no início não é exatamente o valor pré-estipulado para o ensaio, sendo um pouco inferior, provavelmente por evaporação da água ou percolação até ao solo, já que a capacidade de retenção de água por parte das cinzas de fundo é diminuta. Do arranque para a 1^a semana a humidade diminuiu abruptamente, sendo praticamente irrisória nas restantes datas de amostragem.

Na Figura 5.17 são apresentados os resultados da concentração de carbonatos para as diversas amostras do perfil da pilha de “15% de humidade”, valores de pH dos lixiviados e humidade, no momento da amostragem.

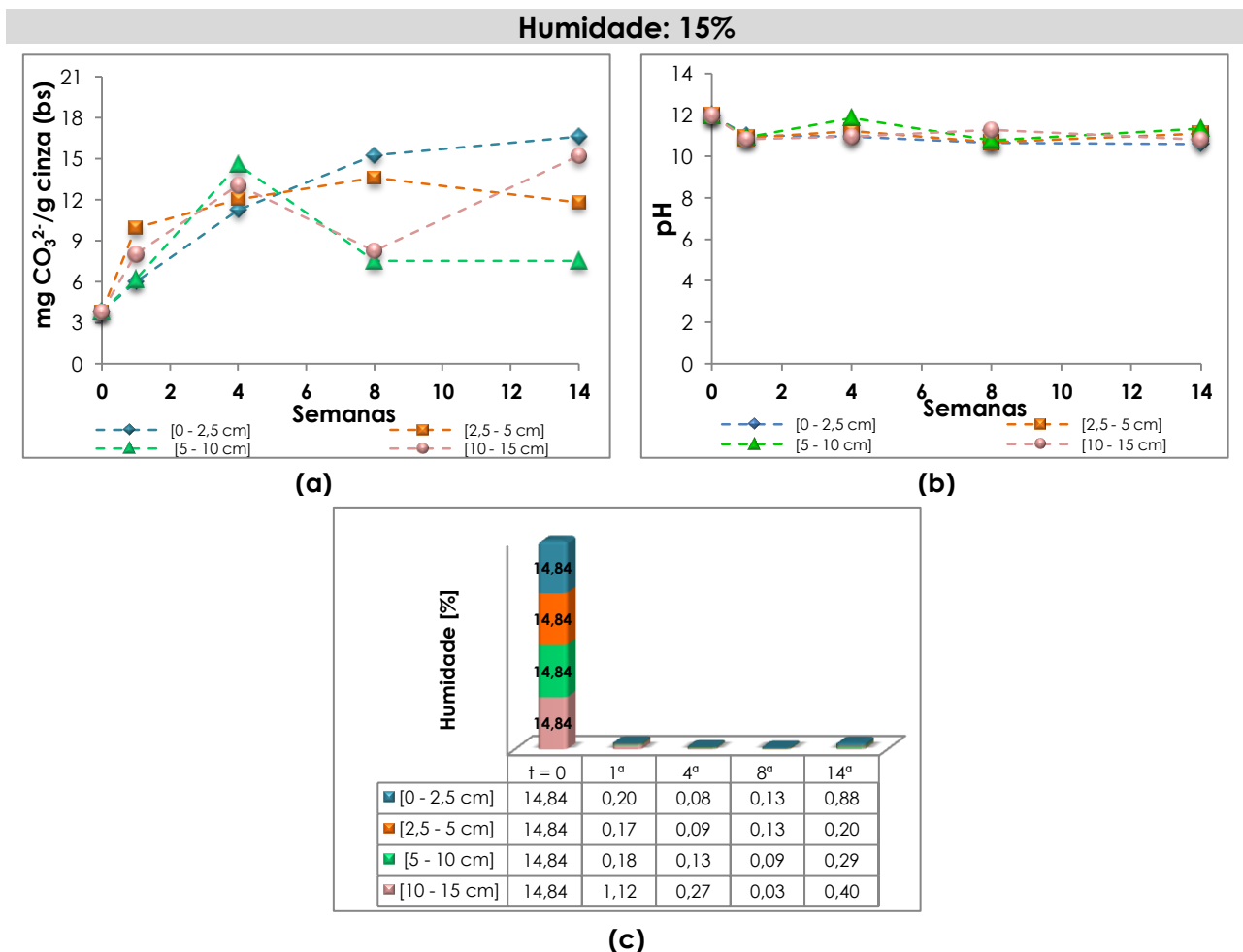


Figura 5.17 - Evolução temporal ao longo perfil vertical da pilha de cinzas de fundo com “15% de humidade”: **(a)** da concentração de carbonatos, **(b)** do pH e **(c)** da humidade.

Na Figura 5.17 (a) e (b) observa-se que ao longo do ensaio, de forma geral, ocorre um aumento da concentração de carbonatos na cinza, seguido de uma diminuição do pH em cerca de 1 valor.

A concentração de carbonatos nesta pilha aumentou ao longo do tempo para a algumas camadas, à exceção das [5-10cm] e [10-15cm] na 8ª semana de ensaio, que sofrem uma diminuição considerável. Este facto pode dever-se a pluviosidade ocorrida nesse período, que promove o transporte de uma camadas para outras e/ou para o solo. Contudo, as camadas de [0-2,5 cm] e [2,5-5cm] conseguem ter tempo para aumentar a sua concentração, ao contrário as camadas do meio (5-10cm) e junto ao solo (10-15cm) que têm mais dificuldade por terem pouca quantidade de água e CO₂ nos seus poros.

Ao contrário dos resultados obtidos nas pilhas de umidade original e 7,5%, esta pilha apresenta flutuações acentuadas entre a 4ª e 8ª semana de ensaio. A concentração de carbonatos obtida na 4ª semana de experiência é surpreendente, na medida em que até então não tinham sido obtidos valores tão elevados na camada [5-10 cm] – suspeita-se que este valor possa estar errado.

Na última amostragem a camada [2,5-5cm] diminui a concentração, enquanto a camada [5-10cm] aumenta. Por seu turno, as regiões do topo e fundo da pilha aumentam de forma expressiva. Um comportamento idêntico têm as restantes pilhas de cinzas de fundo no mesmo período de amostragem, onde as zonas do perfil [2,5-5cm] e [5-10cm] são onde foram detetadas as menores quantidades de carbonatos, em comparação com as camadas da [0-2,5cm] e [10-15cm], o que leva a crer que a pluviosidade ocorrida no período antecedente à última amostragem fez com que muito do material carbonatado fosse transportado para a camada inferior e eventualmente para o solo. No entanto, a camada de [0-2,5cm] ainda teve a capacidade de carbonatar significativamente, enquanto, que as camadas adjacentes foram igualmente carbonatando, mas a taxas inferiores devido à sua posição no perfil.

Tal como já se tinha observado na pilha de umidade original e 7,5%, nas duas camadas mais superficiais desta pilha, não se verificam diminuições muito acentuadas da concentração de carbonatos em períodos onde ocorre pluviosidade.

Influência da umidade inicial

A avaliação da influência do teor de umidade inicial na extensão da reação de carbonatação é um dos objetivos da dissertação, paralelamente pretende-se avaliar o seu efeito nas camadas do perfil vertical das pilhas ao longo do tempo experimental.

Nas figuras seguintes são ilustrados resultados, previamente apresentados, mas agora conjugados de outra forma, de modo a facilitar o entendimento da influência na taxa de carbonatação ao longo do tempo, da aplicação de diferentes condições iniciais de umidade.

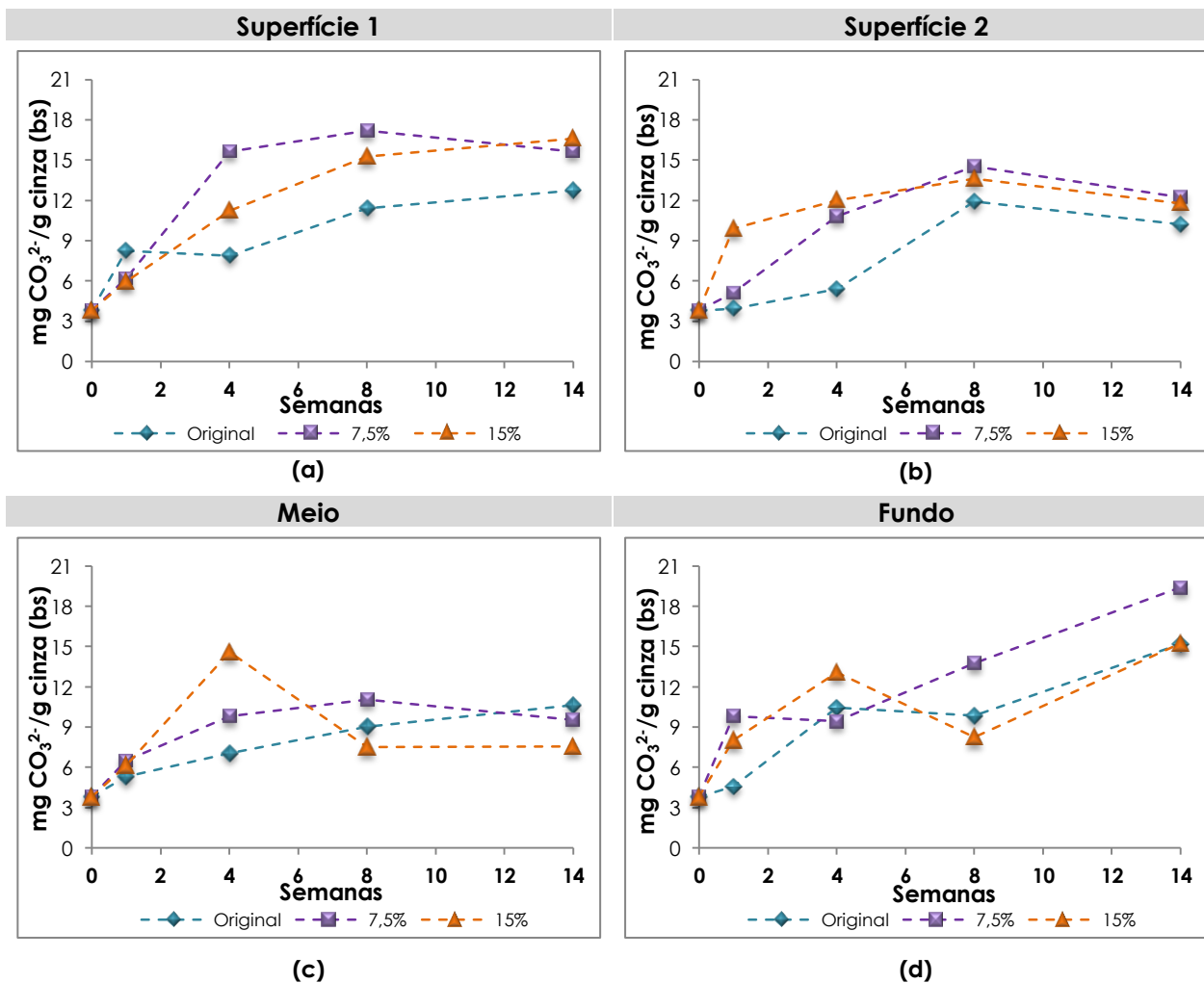


Figura 5.18 - Influência da humidade inicial das cinzas de fundo, na carbonatação por camada do perfil da pilha: **(a)** Superfície 1 [0-2,5cm], **(b)** Superfície 2 [2,5-5cm], **(c)** Meio [5-10cm] e **(d)** Fundo [10-15cm].

A evolução temporal da carbonatação tem um comportamento semelhante em todas as pilhas de cinzas volantes. Na generalidade, a concentração de carbonatos aumenta nas três condições de ensaio.

Na Figura 5.18 (a) pode-se observar que, na 1ª semana de ensaio, ocorre um aumento expressivo de carbonatos na pilha humidade original. Sendo inclusivamente, a pilha que apresenta o maior aumento de carbonatos na cinza, o que significa que numa fase inicial, o humedecimento das cinzas, pode provocar a lixiviação de óxidos e hidróxidos para camadas inferiores, fazendo com que haja na camada [0-2,5cm], menor disponibilidade de óxidos e silicatos (de Mg e Ca) para a ocorrência das reações de carbonatação. Em oposição, a camada seguintes (2,5-5cm) da pilha de humidade original, apresenta um aumento menor, em comparação às restantes pilhas, o que vem

reforçar a ideia que óxidos e hidróxidos percolam pela adição de água, da camada mais superficial para adjacente, e neste local, devido à sua maior disponibilidade ocorre carbonatação em maior extensão que a observados na camada antecedente. O que demonstra que o humedecimento “forçado” das cinzas não é crucial para iniciar o processo de carbonatação; as características físico-químicas das cinzas, conjuntamente com as condições meteorológicas, como a temperatura e humidade relativas do ar, conseguem de uma forma natural e relativamente rápida, aumentar o teor de humidade. Contudo, a hidratação inicial é um fator que aumenta significativamente a eficiência de reação de carbonatação, fazendo com que ao longo do tempo experimental, haja na camada de topo da pilha uma diferença de eficiência de carbonatação entre as três condições testadas.

Na primeira semana de ensaio, a camada [0-2,5cm] apresenta quantidades de carbonatos semelhantes, nas pilhas que foram hidratadas no início do ensaio, mas um pouco inferiores às obtidas na pilha de humidade original. Evidenciando, que o humedecimento no arranque do ensaio pode numa primeira fase, prejudicar a eficiência de carbonatação nesta camada, mas nos restantes períodos favorece a taxa de carbonatação em todo o perfil vertical.

A concentração de carbonatos na camada [5-10cm] aumenta de forma gradual em praticamente todas as amostragens (vide Figura 5.18 (c)), com exceção da 8ª semana, na pilha 15% de humidade; onde a diminuição de carbonatos ocorre em praticamente todo o perfil, excetuando a camada superficial (0-2,5cm). Tal ocorrência é consequência da pluviosidade sentida no período antecedente à amostragem da 8ª semana, provocando o transporte de carbonatos para as camadas do meio e junto ao solo. Contudo, apenas na pilha de 15% de humidade se verifica esta diminuição tão acentuada; pelo que se pressupõe, que as cinzas das três condições testadas apresentam características físico-químicas diferentes, que propiciam uma maior ou menor dificuldade na percolação de elementos.

Pela análise do anexo A pode verificar-se que uns dias antes da última amostragem ocorreu precipitação intensa, que pode ter provocado uma diminuição da concentração de carbonatos no perfil das pilhas. No entanto, essas diminuições acentuadas não são observadas em todas as camadas, apenas nas camadas [2,5-5cm] e [5-10cm] se denota uma redução. Indicando que a zona mais externa da pilha consegue ainda carbonatar nos dias seguintes e a camada junto ao solo aumenta pelo transporte de matéria até esse local.

Em síntese, as ilações que se podem retirar dos resultados do ensaio de campo com cinzas de fundo são:

- Esta tipologia de cinzas tem uma grande quantidade de areia na sua composição, pelo que apresenta menor higroscopia quando comparada com as cinzas volantes, daí que a hidratação de forma natural (pela humidade relativa do ar) seja um processo mais difícil e lento;
- A porosidade da cinza de fundo, bem como a humidade relativa do ar favoreceram a ocorrência de carbonatação, na camada superficial do perfil vertical da pilha de humidade original. Porém, o tempo necessário para alcançar níveis de carbonatação idênticos aos observados nas camadas inferiores das pilhas de 7,5% e 15% de humidade é superior. Assim, os fatores limitantes do processo são a difusão de CO₂, e sobretudo, a água. Devido à granulometria das cinzas de fundo, estas tem uma resistência menor na retenção de material particulado quando comparado com as cinzas de volantes. Assim, o transporte de material pode ter um papel importante, na diminuição generalizada da concentração de carbonatos.
- Neste ensaio com cinza de fundo, não se denota, nas camadas superficiais, variações acentuadas de carbonatos. Se por um lado, estas camadas estão sujeitas a uma maior exposição ao CO₂ atmosférico, têm maior facilidade na difusão de ar; por outro lado, estão sujeitas a uma maior exposição às condições meteorológicas (como pluviosidade, temperatura), e conseqüentemente, sujeitas a processo de transporte mais ou menos intensos. Contudo, devido à sua porosidade permitem uma difusão de ar e CO₂ maior tornando a recuperação mais célere;
- No caso da camada do meio denota-se que nesta região os valores de concentração de carbonatos são menores do que nas restantes camadas. Concluindo-se que nesta camada, existe dificuldade no afluxo de CO₂ a esta zona da pilha; O mesmo já se tinha verificado no ensaio de campo com cinzas volantes;
- A camada do fundo apresenta condições favoráveis à ocorrência de carbonatação devido à introdução de água e CO₂ proveniente das atividade do solo, facto visível na 1ª semana de experiência. Nos restantes períodos de amostragem é difícil mensurar esse incremento devido ao transporte de material pela água da chuva;
- Nas primeiras 4 semanas, das três condições do ensaio, a humidade 7,5% foi a mais favorável à carbonatação, mas nas restantes amostragens a pilha de 15% de

humidade apresentou resultados mais favoráveis. Nesta amostra, a hidratação inicial das cinzas não foi limitada e o meio não sofreu colmatação que dificulta-se a difusão de CO₂. O passo limitante foi a difusão do CO₂ nas camadas mais profundas;

- A pluviosidade pode influenciar de várias formas o processo de carbonatação deste ensaio: (a) promover a hidratação dos óxidos, (b) fornecer água e CO₂ ao meio, e ainda (c) transportar material para outras camadas contíguas e ainda para o solo;
- Algo comum em todas as pilhas de cinzas de fundo é o facto dos valores de pH dos lixiviados não terem diminuído abaixo de pH ≈10,5, como no início do ensaio o pH dos lixiviados era de aproximadamente 11,79, conclui-se que este não decaiu de forma expressiva no decorrer da experiência.

5.2.2.3 Análise comparativa dos ensaios: laboratorial versus campo

Nesta subsecção far-se-á uma análise comparativa entre o ensaio de laboratório e o ensaio de campo. A análise efetuada deve ser realizada com algumas reservas, uma vez que as condições meteorológicas e quantitativos dos referidos ensaio são distintos.

Na Figura 5.19 mostra a evolução temporal da concentração de carbonatos nas cinzas de fundo comparando os ensaios de campo e laboratório.

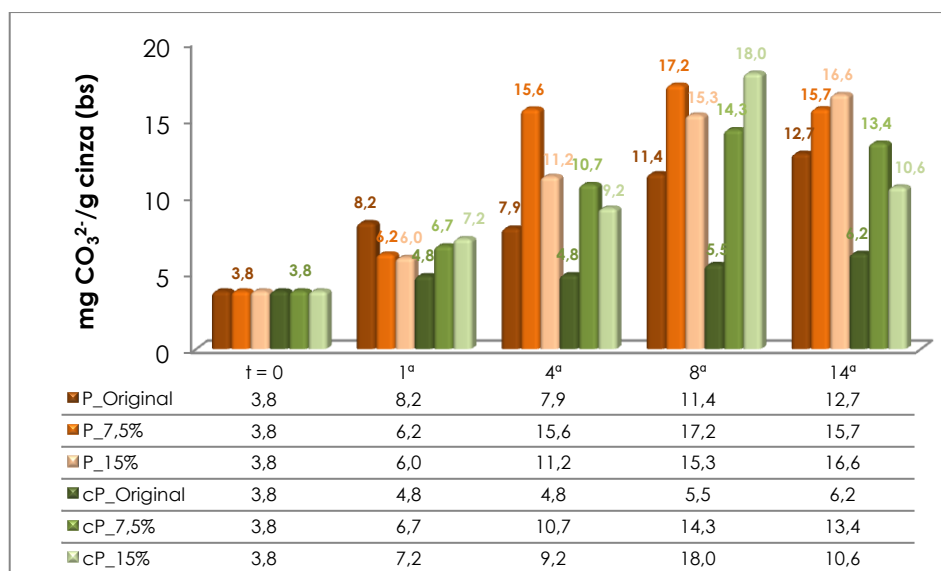


Figura 5.19 - Comparação da concentração de carbonatos das cinzas de fundo entre o ensaio laboratorial e a camada [0-2,5cm] da pilha do ensaio de campo.

Comparando-se os resultados dos ensaios de campo e laboratorial, na 1ª semana, verifica-se que a carbonatação na pilha de humidade original é superior aos detetados nas amostras homólogas de laboratório; comparando-se as amostras de cinzas volantes nos ensaios análogos não se observa os mesmos comportamentos, ou seja, o ensaio de laboratório auferir melhores resultados que o ensaio de campo. Parecendo indiciar que a granulometria das partículas de cinza é o facto diferenciador que permite de uma forma mais eficiente a difusão de ar, favorecendo as reações de carbonatação; por oposição dificulta nas cinzas volantes. As caixas de Petri de 7,5% e 15% de humidade obtêm valores de carbonatos superiores aos auferidos no ensaio de campo; tal ocorre porque a água adicionada no arranque permite o transporte de óxidos e hidróxidos da camada [0-2,5cm] para camadas inferiores. Como já foi anteriormente referido, a pilha de humidade original, os óxidos e hidróxidos não são percolados, então a taxa de reacção é superior à ocorrida no ensaio laboratorial.

A partir da 4ª semana, os valores de carbonatação da camada da [0-2,5cm] das pilhas são superiores aos obtidos no ensaio laboratorial, apesar das pilhas terem sofrido a acção da pluviosidade. No ensaio de laboratório, a amostra de 15% de humidade é superior aos obtidos na camada [0-2,5cm]. Como já foi explicado anteriormente esse valor não deve corresponder ao valor real de carbonatação da cP, devendo ter ocorrido uma insuficiente homogeneização, troca de amostra, ou eventualmente, o facto da amostra poder não estar bem seca, pode ter como consequência a continuação do processo de carbonatação após armazenamento.

Na Figura 5.20 pretende-se fazer uma análise comparativa do ensaio de laboratório e a carbonatação média das pilhas (ensaio de campo).

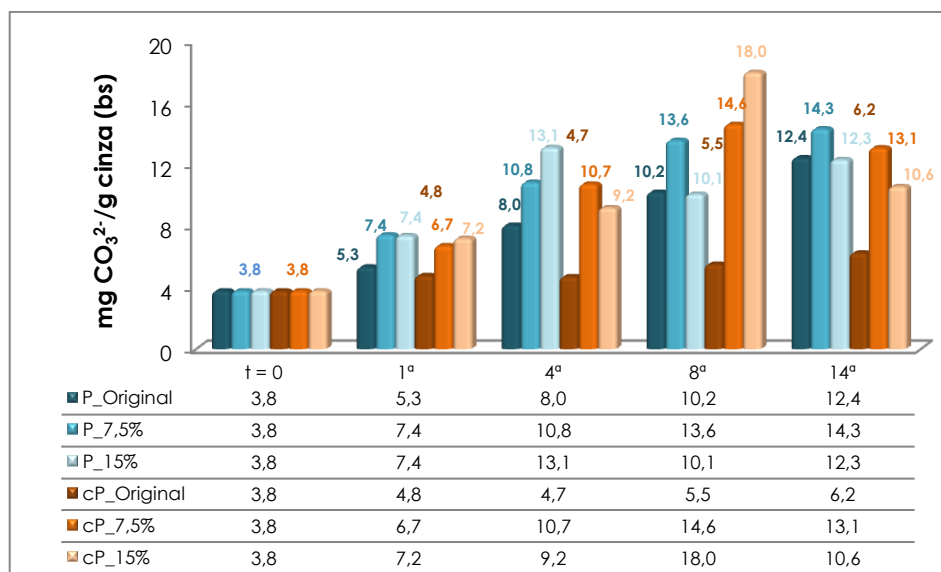


Figura 5.20 - Comparação da carbonatação das cinzas de fundo entre o ensaio laboratorial e o valor médio de carbonatação das pilhas.

Comparando-se os resultados dos dois ensaios de humidade original observa-se que os valores médios obtidos na pilha são superiores ao ensaio de laboratório. Isto significa que as condições meteorológicas parecem favorecer a extensão das reações de carbonatação. Os resultados auferidos nos ensaios análogos com cinza volante são o oposto, inferindo-se que quanto maior for os espaços entre partículas mais favorecida será a taxa de carbonatação. Concluindo-se que o passo limitante é a difusão de ar nos poros.

Nos dois ensaios as amostras de cinzas com 7,5% de humidade são as que apresentam, ao longo do tempo experimental, as maiores concentrações de carbonatos. Contudo, o ensaio de campo apresenta a maior quantidade de carbonatos por unidade de cinza fundo.

5.3 Capacidade de captura de CO₂

Nesta subsecção far-se-á uma análise comparativa entre ensaios e tipologia de cinzas, no que se refere à captura de CO₂ atmosférico. Tendo em conta que nos ensaios realizados se utilizaram duas tipologias de cinzas (volantes e de fundo), torna-se importante perceber-se qual das cinzas apresenta, em termos percentuais, o maior aumento de carbonatos ao longo do ensaio experimental.

Na equação seguinte é calculado a percentagem de captura de CO₂ entre o início e o final da experiência.

$$\% \text{ de Captura de CO}_2 = \frac{C_{\text{final}} - C_{\text{inicial}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \times \frac{Mr(\text{carbonatos})}{Mr(\text{CO}_2)}$$

Na Tabela 5.13 encontram-se sintetizados os resultados experimentais da captura de CO₂ atmosférico nos ensaios de campo e laboratório.

Tabela 5.13 - Capacidade de captura de CO₂ pelas cinzas nos ensaios de campo e de laboratório.

Tipo de cinza	Condições de ensaio	Conteúdo de água	Captura de CO ₂ (g de CO ₂ /kg de cinza)	% de Captura de CO ₂ (g de CO ₂ /kg de cinza)
Cinza volante	Laboratório	≈ 0%	12,5 ⁽¹⁾	60,9
		20%	11,7	57,3
		40%	8,3	40,7
	Campo	≈ 0%	5,1	31,0
		20%	4,0	29,5
		40%	5,6	31,7
Cinza de fundo	Laboratório	≈ 0%	2,3	61,0
		7,5%	9,0	239,0
		15%	6,3	168,0
	Campo	≈ 0%	8,1	208,5
		7,5%	9,8	258,6
		15%	8,0	223,1

(1) Captura de carbono auferida na 14ª semana.

Como se pode ver pela análise da Tabela 5.13, na maioria dos ensaios, a cinza de fundo apresenta, em termos percentuais, valores de captura de CO₂ superiores aos obtidos na cinza volante. O que vem corroborar com a teoria formulada que a granulometria das cinzas tem um papel fundamental no que se refere à permeabilidade do ar atmosférico nos poros das partículas de cinza; granulometrias menores têm poros igualmente menores, o que dificulta no afluxo de ar atmosférico para camadas mais profundas.

Nas três condições testadas, o ensaio de laboratório com cinza volante, apresenta capturas de CO₂ semelhantes. Apesar das diferenças serem pouco significativas a amostra de humidade original apresenta os melhores resultados no final do ensaio, porém, a amostra de 20% consegue obter, ao longo da experiência (em termos médios), as maiores concentrações de carbonatos. O que significa que a adição de água no início do ensaio causa a formação de uma fina película de hidróxidos e carbonatos, que dificulta a difusão de ar para camadas inferiores. No final da 14ª semana de ensaio, parece ter sido atingida a capacidade máxima de carbonatação. No entanto, a

“saturação” parece ocorrer apenas na superfície da amostra. Por seu lado, na amostra de humidade original não foi observada a formação dessa fina camada à superfície, pelo que a difusão de ar não foi impedida nas camadas inferiores, daí que se tenham obtido concentrações de carbonatos superiores.

Em relação ao ensaio de campo, verifica-se no final da experiência valores de carbonatos muito inferiores aos obtidos no ensaio de laboratório. O que significa que a cinza volante tem boa capacidade de carbonatar, mas devido ao transporte de material pela água da chuva, perde muitos dos seus carbonatos para camadas inferiores e solo, e a sua recuperação é mais lenta quando comparada com a cinza de fundo.

No ensaio laboratorial com cinzas de fundo os percentuais são bem diferentes; ao comparar-se as amostras de cinzas hidratadas (no arranque da experiência) e as amostras não hidratadas verifica-se uma grande discrepância de resultados. O que significa que esta tipologia de cinzas necessita de ser hidratada para que o seu potencial de captura seja maximizado, ou seja, a falta de água é um fator limitante no processo de carbonatação. Relativamente ao ensaio de campo as diferenças são menores entre as pilhas hidratadas e a pilha não hidratada, o que indicia que as condições meteorológicas, como humidade relativa do ar exterior, vento, etc. permitem que haja um afluxo permanente de água e sobretudo de CO₂ nos poros do perfil vertical das pilhas, daí que os percentuais não sejam tão baixos como os obtidos no ensaio laboratorial.

5.4 Caracterização das frações de cinzas (ensaio de campo)

Na *Tabela 5.14* são apresentados os dados dos elementos solúveis (Ca, Mg, Na e K) das cinzas de biomassa referentes ao ensaio de campo, analisados por espectrometria de absorção atómica, e como foi referido na subsecção 4.4.1, extraídos por lixiviação a pH controlado segundo método da EPA “Method 1310A”.

Tabela 5.14 - Elemento solúveis presentes no eluato, referente às amostras no início e no fim da experiência, analisados por espectrometria de absorção atômica.

Amostra de cinza		[Ca ²⁺] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)	[Na ⁺] (mg/L)	[K ⁺] (mg/L)
Início do ensaio	Volante	1991 ± 12,30	96,2 ± 0,55	63,6 ± 0,35	82,4 ± 0,08
	Volante 0%	1030 ± 7,73	55,0 ± 0,40	107,4 ± 0,41	105,7 ± 0,08
Final do ensaio	Volante 20%	1739 ± 4,40	75,6 ± 0,58	72,3 ± 0,31	91,6 ± 0,06
	Volante 40%	2101 ± 6,26	95,2 ± 0,18	83,9 ± 0,24	92,3 ± 0,09
Início do ensaio	Fundo	809 ± 3,48	50,1 ± 0,80	18,6 ± 0,09	18,0 ± 0,01
	Fundo 0%	1061 ± 3,51	69,7 ± 0,99	27,5 ± 0,06	20,5 ± 0,03
Final do ensaio	Fundo 7,5%	1014 ± 0,10	55,0 ± 0,80	25,3 ± 0,06	20,8 ± 0,03
	Fundo 15%	1014 ± 1,68	64,8 ± 0,6	29,8 ± 0,10	21,4 ± 0,03

Como se pode ver pela análise da tabela anterior, apenas as amostras de cinza volante com humidade original e 20% apresentam uma diminuição, em relação ao arranque dos ensaios, do elemento cálcio e magnésio. O que parece indicar que o processo de endurecimento não contribui, de um modo geral, para a diminuição da solubilidade de elementos de metais. O método de extração usado pode ter contribuído para este facto, uma vez que o pH alvo ($5 \pm 0,2$) não foi alcançado; no final do período de extração (24h) verificou-se que o pH nas amostras oscilava entre 4,3-4,7, podendo ter prejudicado o ensaio, através do aumento da concentração de metais no eluato, afetando assim os resultados obtidos.

Segundo Steenari (1999b) as cinzas granuladas estabilizadas durante 4 meses, tanto ao ar livre como no laboratório, obtiveram diminuições significativas na lixiviação de cálcio. No entanto, os valores de potássio e sódio aumentam após o endurecimento, o mesmo sucedeu nesta experiência.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção são apresentadas as principais conclusões e propostas para as atividades a realizar em trabalho futuro.

6.1 Considerações finais

As emissões antropogénicas de CO₂ tem sido consideradas as principais responsáveis pelas alterações climáticas. A CAC tem ganho popularidade como forma de auxílio no combate às alterações climáticas, pois permite que as emissões de carbono possam ser sequestradas diretamente da atmosfera, ou ainda nas próprias infraestruturas emissoras. A carbonatação mineral é a única forma conhecida de CAC com sequestro permanente, e oferece a possibilidade de captura e armazenamento CO₂ num único passo. Um certo número de matérias-primas como minerais ou resíduos industriais ricos em cálcio e magnésio podem ser utilizados na carbonatação mineral. Os resíduos industriais proporcionam uma fonte alternativa de alcalinidade mineral para sequestro de carbono. Além disso, a formação de carbonatos permite a fixação de CO₂, melhorando a sua estabilidade ambiental, assim como possibilita o seu uso como fertilizante, como fonte de nutrientes, como produto de calagem dos solos, etc.

No caso particular das cinzas de biomassa, não existem publicações que estudem a sua capacidade para o sequestro de CO₂, pelo que esta dissertação vem contribuir para colmatar a lacuna existente nesta área. Assim, o trabalho desenvolvido vem proporcionar um melhor conhecimento do processo de carbonatação natural, tanto ao ar livre como em laboratório, bem como as potencialidades das cinzas de biomassa para sequestro de carbono.

O trabalho realizado pretendeu estudar o potencial das cinzas de biomassa florestal no sequestro de CO₂, para concretizar esse objetivo, foram realizados dois ensaios: um à escala piloto no campo e outro à escala a laboratorial, no laboratório com cinzas (volante e de fundo).

Carbonatação: De modo geral, ao longo do tempo experimental, ocorreu um aumento da concentração de carbonatos na cinza, nos dois ensaios realizados, sendo acompanhado por uma diminuição do pH em cerca de 1-2 valores. Os resultados mostram que a adição de água nas cinzas, no arranque dos ensaios, propicia, numa fase inicial, uma carbonatação mais célere. No caso particular do ensaio de campo, devido

às condições meteorológicas, esse efeito deixa de ser evidente. A pluviosidade é uma fonte de água essencial à ocorrência das reações de carbonatação. Porém, quando ela é intensa e prolongada pode ocorrer transporte de material para camadas inferiores e inclusive para o solo.

As camadas mais superficiais são as que apresentam variações mais acentuadas de concentrações de carbonatos, atribuindo-se este facto à sua maior exposição às condições atmosféricas. A camada intermédia é notoriamente aquela que se encontra mais protegida quer da ação do solo quer da atmosfera, manifestando-se através de uma constância nos valores de carbonatos. Finalmente, na camada mais profunda é observada uma influência do seu contacto com o solo e da sua atividade biológica, através da ocorrência de uma carbonatação significativa.

Em termos percentuais, quando comparadas com as cinzas volantes, as cinzas de fundo são as que apresentam o maior aumento de carbonatação. No entanto, é nas primeiras onde se registam as maiores concentrações de carbonatos.

Influência da hidratação inicial sobre as propriedades químicas e físicas: A adição de água no arranque das experiências favorece o aumento de carbonatos, porém as amostras de cinza não hidratadas no arranque da experiência têm a capacidade de, através da humidade relativa do ar, aumentar o seu teor em água. O mesmo é verificado no ensaio de laboratório. Contudo, existem diferenças na hidratação as amostras de humidade original, entre as cinzas volantes e as de fundo, pelo que características como a higroscopia e porosidade pode influenciar a hidratação natural.

A água adicionada no arranque dos ensaios provocou um rápido endurecimento das cinzas, sendo as amostras de cinzas volantes com humidade (inicial) de 20% e 40% as que apresentavam uma dureza maior. Uma outra consequência da adição de água foi apenas observada no ensaio laboratorial. Neste ensaio, foi observada uma fina camada nos poros das cinzas, de cor branca, que se pensa que sejam um ligante formando por hidróxidos e carbonatos. Verificou-se ainda que teores de humidade mais elevados (15% e 40% de humidade), aumentam a coloração esbranquiçada nas cinzas. No ensaio de campo, não se observa esta ocorrência.

Taxa de mistura de água ideal: Das três condições do ensaio de campo com cinzas volantes, a humidade 20% foi a mais favorável à carbonatação, quer em termos da concentração atingida, quer no tempo necessário para tal. As mesmas ilações foram

retiradas no ensaio laboratorial. Nos ensaios com cinzas de fundo, a humidade 7,5% é a mais favorável à carbonatação nos dois ensaios.

Lixiviação e impacto ecológico: O período de carbonatação de 14 semanas não foi suficiente para estabilizar completamente o resíduo. O pH diminuiu apenas 1-2 valores, e os resultados do teste de lixiviação mostram que apenas as amostras de humidade original e 20% diminuíram os elementos de cálcio e magnésio.

Em termos de CO₂ capturado, os ensaios com cinza volante obtiveram os melhores resultados na amostra de 20% de humidade, pelo que foi sequestrado cerca de 9,8 g de CO₂/kg de cinza volante, enquanto que o ensaio de cinza de fundo obteve os melhores resultados na amostra de 7,5% de humidade, assim a captura foi de aproximadamente 11,7 g de CO₂/kg nesta cinza. Tendo em conta que se estima uma produção anual de cinzas de biomassa em Portugal seja de 36 mil toneladas de cinzas volantes e 54 mil toneladas de cinzas de fundo, prevê-se um sequestro de CO₂ de 421 toneladas de CV e 486 toneladas de CF, usando os melhores resultados do ensaio de laboratório, e cerca de 144 toneladas de CV e 529 toneladas de CF usando os melhores resultados do ensaio de campo. Na totalidade, o ensaio de laboratório conseguiria capturar 907 toneladas de CO₂, por seu lado, o ensaio de campo conseguiria sequestrar 673 toneladas de CO₂.

As quantidades sequestradas são baixas quando comparadas com as quantidades emitidas em Portugal anualmente. No entanto, a carbonatação pode ser um processo de apoio à gestão de cinzas de biomassa, uma vez que permite a estabilização, e por conseguinte a sua aplicação no solo, incorporado em materiais de construção, etc.

6.2 Proposta de trabalhos futuros

Dada a importância, dos processos de CAC na redução de GEE da atmosfera, e da necessidade de se valorizarem/reciclarem as cinzas de biomassa, sugerem-se alguns trabalhos futuros:

- Fazer-se testes de carbonatação natural com mistura de cinza volante e de fundo, para aumentar o tamanho dos poros e facilitar a difusão de ar;
- Efetuar ensaios no campo, à escala piloto, com cinzas de biomassa (volantes e de fundo), mas com controlo da entrada de água, ou seja, hidratando artificialmente as cinzas com teores água pré-estipulados;
- Realizar ensaios de carbonatação natural com grânulos de cinza;

- Fazer ensaios de carbonatação acelerada para se obter o valor máximo de captura de CO₂ que estas cinzas teriam em termos teórico capacidade de capturar. Para se perceber a eficiência do processo global de carbonatação;
- Estudar os parâmetros ótimos para a carbonatação destas cinzas.

REFERÊNCIAS

I. Referência bibliografia

- ARICKX, S., DE BORGER, V., VAN GERVEN, T. & VANDECASTEELE, C. 2010. Effect of carbonation on the leaching of organic carbon and of copper from MSWI bottom ash. *Waste Management*, 30, 1296-1302.
- ARICKX, S., VAN GERVEN, T. & VANDECASTEELE, C. 2006. Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 235-243.
- ARVIDSSON, H. & LUNDKVIST, H. 2003. Effects of crushed wood ash on soil chemistry in young Norway spruce stands. *Forest Ecology and Management*, 176, 121-132.
- BACIOCCHI, R., COSTA, G., DI BARTOLOMEO, E., POLETTINI, A. & POMI, R. 2009a. The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues. *Waste Management*, 29, 2994-3003.
- BACIOCCHI, R., COSTA, G., DI BARTOLOMEO, E., POLETTINI, A. & POMI, R. 2010. Carbonation of Stainless Steel Slag as a Process for CO₂ Storage and Slag Valorization. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 467-477.
- BACIOCCHI, R., COSTA, G., MARINI, C., POLETTINI, A., POMI, R., POSTORINO, P. & ROCCA, S. Year. Accelerated carbonation of RDF incineration bottom ash: CO₂ storage potential and environmental behaviour. In: Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Accelerated carbonation for Environmental and Materials Eng. ACEME08, Rome, Italy, 2008. 1-3.
- BACIOCCHI, R., COSTA, G., POLETTINI, A. & POMI, R. 2009b. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia*, 1, 4859-4866.
- BACIOCCHI, R., COSTA, G., POLETTINI, A., POMI, R. & PRIGIOBBE, V. 2009c. Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues. *Energy Procedia*, 1, 4851-4858.
- BACIOCCHI, R., POLETTINI, A., POMI, R., PRIGIOBBE, V., VON ZEDWITZ, V. N. & STEINFELD, A. 2006. CO₂ Sequestration by Direct Gas-Solid Carbonation of Air Pollution Control (APC) Residues. *Energy & Fuels*, 20, 1933-1940.
- BACK, M., KUEHN, M., STANJEK, H. & PEIFFER, S. 2008. Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO₂ in water. *Environmental Science & Technology*, 42, 4520-4526.
- BAŁDYGA, J., HENCZKA, M. & SOKOLNICKA, K. 2010. Utilization of carbon dioxide by chemically accelerated mineral carbonation. *Materials Letters*, 64, 702-704.
- BAO, W., LI, H. & ZHANG, Y. 2010. Selective Leaching of Steelmaking Slag for Indirect CO₂ Mineral Sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2055-2063.
- BAUER, M., GASSEN, N., STANJEK, H. & PEIFFER, S. 2011. Carbonation of lignite fly ash at ambient T and P in a semi-dry reaction system for CO₂ sequestration. *Applied Geochemistry*, 26, 1502-1512.
- BERTOS, F., SIMONS, S., HILLS, C. & CAREY, P. Year. Accelerated carbonation of contaminated land and waste residues as a contribution to carbon sequestration. In, 2005. 2-5.
- BOBICKI, E. R., LIU, Q., XU, Z. & ZENG, H. 2012. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 302-320.
- BONENFANT, D., KHAROUNE, L., SAUVE', S. B., HAUSLER, R., NIQUETTE, P., MIMEAULT, M. & KHAROUNE, M. 2008. CO₂ Sequestration Potential of Steel Slags at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7610-7616.
- BOSCHI, C., DINI, A., DALLAI, L., RUGGIERI, G. & GIANELLI, G. 2009. Enhanced CO₂-mineral sequestration by cyclic hydraulic fracturing and Si-rich fluid infiltration into serpentinites at Malenrata (Tuscany, Italy). *Chemical Geology*, 265, 209-226.
- BP 2012. BP Statistical Review of World Energy June 2012. London, UK.

- BUSHNELL, D. J., HALUZOK, C. & DADKHAH-NIKOO, A. 1990. Biomass Fuel Characterization: Testing and Evaluating the Combustion Characteristics of Selected Biomass Fuels: Final Report May 1, 1988-July, 1989. USDOE Bonneville Power Administration, Portland, OR (USA); Oregon State Univ., Corvallis, OR (USA). Dept. of Mechanical Engineering.
- CAMÕES, A. 2005. *Betões de elevado desempenho com elevado volume de cinzas volantes*. Universidade do Minho.
- CANADELL, J. G., LE QUÉRE, C., RAUPACH, M. R., FIELD, C. B., BUITENHUIS, E. T., CIAIS, P., CONWAY, T. J., GILLET, N. P., HOUGHTON, R. & MARLAND, G. 2007. Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104, 18866-18870.
- CHEN, Z.-Y., O'CONNOR, W. K. & GERDEMANN, S. J. 2006. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental Progress*, 25, 161-166.
- CHIMENOS, J. M., FERNÁNDEZ, A. I., MIRALLES, L., SEGARRA, M. & ESPIELL, F. 2003. Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. *Waste Management*, 23, 887-895.
- CHIMENOS, J. M., FERNÁNDEZ, A. I., NADAL, R. & ESPIELL, F. 2000. Short-term natural weathering of MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 79, 287-299.
- COELHO, A. M. 2010. *Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*. Universidade de Aveiro.
- CORNELIS, G., VAN GERVEN, T. & VANDECASTEELE, C. 2006. Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1284-1292.
- DAVAL, D., MARTINEZ, I., CORVISIER, J., FINDLING, N., GOFFÉ, B. & GUYOT, F. 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265, 63-78.
- DEMEYER, A., VOUNDI NKANA, J. C. & VERLOO, M. G. 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, 77, 287-295.
- DOOLEY, J. J., DAVIDSON, C. L. & DAHOWSKI, R. T. 2009. *An assessment of the commercial availability of carbon dioxide capture and storage technologies as of June 2009*, Pacific Northwest National Laboratory.
- DOUCET, F. J. 2010. Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation. *Minerals Engineering*, 23, 262-269.
- DOUCET, F. J. 2011. Scoping Study on CO₂ Mineralization Technologies. South African Centre for Carbon Capture and Storage.
- ELONEVA, S., TEIR, S., SALMINEN, J., FOGELHOLM, C.-J. & ZEVENHOVEN, R. 2008. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy*, 33, 1461-1467.
- ELONEVA, S., TEIR, S., SAVOLAHTI, J., FOGELHOLM, C. J. & ZEVENHOVEN, R. 2007. Co-utilisation of CO₂ and Calcium Silicate-rich Slags for Precipitated Calcium Carbonate Production (Part II). *Proceedings of ECOS*, 1389-1396.
- EMILSSON, S. 2006. International Handbook: From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling. *RecAsh - a LIFE-environment demonstration project*. Swedish Forest Agency.
- FAGERLUND, J. 2012. *Carbonation of Mg(OH)₂ in a pressurised fluidised bed for CO₂ sequestration*. Åbo Akademi University.
- FAGERLUND, J., TEIR, S., NDUAGU, E. & ZEVENHOVEN, R. 2009. Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurised gas/solid process. *Energy Procedia*, 1, 4907-4914.

- FERNANDEZ BERTOS, M., LI, X., SIMONS, S. J. R., HILLS, C. D. & CAREY, P. J. 2004. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. *Green Chemistry*, 6.
- GEERLINGS, H. & ZEVENHOVEN, R. 2013. CO₂ Mineralization-Bridge Between Storage and Utilization of CO₂. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 4.
- GEERLINGS, J. J. C., VAN MOSSEL, G. A. F. & IN'T VEEN, B. C. M. 2007. Process for Sequestration of Carbon Dioxide. WO Patent WO/2007/071,633.
- GERDEMANN, S. J., DAHLIN, D. C., O'CONNOR, W. K., PENNER, L. R. & RUSH, G. 2004. Ex-situ and in-situ mineral carbonation as a means to sequester carbon dioxide. Albany Research Center (ARC), Albany, OR.
- GERDEMANN, S. J., O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., PENNER, L. R. & RUSH, H. 2007. Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41, 2587-2593.
- GIBBINS, J. & CHALMERS, H. 2008. Carbon capture and storage. *Energy Policy*, 36, 4317-4322.
- GISLASON, S. R., WOLFF-BOENISCH, D., STEFANSSON, A., OELKERS, E. H., GUNNLAUGSSON, E., SIGURDARDOTTIR, H., SIGFUSSON, B., BROECKER, W. S., MATTER, J. M. & STUTE, M. 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 537-545.
- GOFF, F. & LACKNER, K. 1998. Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. *Environmental Geosciences*, 5, 89-102.
- GÓRECKA, H., CHOJNACKA, K. & GÓRECKI, H. 2006. The application of ICP-MS and ICP-OES in determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners. *Talanta*, 70, 950-956.
- GORI, M., BERGFELDT, B., PFRANG-STOTZ, G., REICHELT, J. & SIRINI, P. 2011. Effect of short-term natural weathering on MSWI and wood waste bottom ash leaching behaviour. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 435-443.
- GORI, M., BERGFELDT, B., REICHELT, J. & SIRINI, P. 2013. Effect of natural ageing on volume stability of MSW and wood waste incineration residues. *Waste Management*, 33, 850-857.
- GUNNING, P. J., HILLS, C. D. & CAREY, P. J. 2009. Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste Management*, 29, 2722-2728.
- GUNNING, P. J., HILLS, C. D. & CAREY, P. J. 2010. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Management*, 30, 1081-1090.
- HAGLUND, N. A. E. G. 2008. Guideline for classification of ash From solid biofuels and peat utilized For recycling and fertilizing In forestry and agriculture.
- HÄNCHEN, M., KREYOR, S., MAZZOTTI, M. & LACKNER, K. S. 2007. Validation of a population balance model for olivine dissolution. *Chemical Engineering Science*, 62, 6412-6422.
- HÄNCHEN, M., PRIGIOBBE, V., BACIOCCHI, R. & MAZZOTTI, M. 2008. Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, 63, 1012-1028.
- HÄNCHEN, M., PRIGIOBBE, V., STORTI, G., SEWARD, T. M. & MAZZOTTI, M. 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–1500°C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4403-4416.
- HANSSON, A. & BRYNGELSSON, M. 2009. Expert opinions on carbon dioxide capture and storage—a framing of uncertainties and possibilities. *Energy Policy*, 37, 2273-2282.
- HOFMANN, M. & SCHELLNHUBER, H. J. 2010. Ocean acidification: a millennial challenge. *Energy & Environmental Science*, 3, 1883-1896.
- HUIJGEN, W. 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. *Energy*, 1-52.
- HUIJGEN, W. J. & WITKAMP, G.-J., ROB NJ 2005. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science & Technology*, 39, 9676-9682.
- HUIJGEN, W. J. J., ROB N. J. 2005. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environmental Science & Technology*, 39, 9676-9682.

- HUIJGEN, W. J. J., RUIJG, G. J., COMANS, R. N. J. & WITKAMP, G.-J. 2006a. Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 9184-9194.
- HUIJGEN, W. J. J., WITKAMP, G.-J. & COMANS, R. N. J. 2006b. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science*, 61, 4242-4251.
- HUNTZINGER, D. N., GIERKE, J. S., SUTTER, L. L., KAWATRA, S. K. & EISELE, T. C. 2009. Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 31-37.
- IEA 2008. CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY.
- INSAM, H. & KNAPP, B. A. 2011. *Recycling of biomass ashes*, Springer Verlag.
- IPCC 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. In: METZ B, D. O., DE CONINCK HC, LOOS M, MEYER LA, EDITORS (ed.). Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC 2007. Fourth Assessment Report, Synthesis Report - Intergovernmental Panel on Climate Change.
- JENKINS, B., BAXTER, L., MILES JR, T. & MILES, T. 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17-46.
- KAITHWAS, A., PRASAD, M., KULSHRESHTHA, A. & VERMA, S. 2012. Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review. *Chemical Engineering Research and Design* [Online].
- KARLTUN, E., SAARSALMI, A., INGERSLEV, M., MANDRE, M., ANDERSSON, S., GAITNIEKS, T., OZOLINČIUS, R. & VARNAGIRYTE-KABASINSKIENE, I. 2008. Wood Ash Recycling – Possibilities And Risks Sustainable Use of Forest Biomass for Energy. In: RÖSER, D., ASIKAINEN, A., RAULUND-RASMUSSEN, K. & STUPAK, I. (eds.). Springer Netherlands.
- KELEMEN, P. B. & MATTER, J. 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 17295-17300.
- KELLNER, O. & WEIBULL, H. 1998. Effects of wood ash on bryophytes and lichens in a Swedish pine forest.
- KODAMA, S., NISHIMOTO, T., YAMAMOTO, N., YOGO, K. & YAMADA, K. 2008. Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy*, 33, 776-784.
- KREVER, S. C. & LACKNER, K. S. 2009. Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration. *Energy Procedia*, 1, 4867-4871.
- KWAK, J. H., HU, J. Z., HOYT, D. W., SEARS, J. A., WANG, C., ROSSO, K. M. & FELMY, A. R. 2010. Metal carbonation of forsterite in supercritical CO₂ and H₂O using solid state ²⁹Si, ¹³C NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 4126-4134.
- LACKNER, K. S. 2002. Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon. *Annual Review of Energy and the Environment*, 27, 193-232.
- LACKNER, K. S., BUTT, D. P. & WENDT, C. H. 1997. Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*, 38, Supplement, S259-S264.
- LACKNER, K. S., WENDT, C. H., BUTT, D. P., JOYCE JR, E. L. & SHARP, D. H. 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20, 1153-1170.
- LAHTINEN, P. 2001. *Fly ash mixtures as flexible structural materials for low-volume roads*, Helsinki University of Technology.
- LAUREYSENS, I., BLUST, R., DE TEMMERMAN, L., LEMMENS, C. & CEULEMANS, R. 2004. Clonal variation in heavy metal accumulation and biomass production in a poplar coppice culture: I. Seasonal variation in leaf, wood and bark concentrations. *Environmental Pollution*, 131, 485-494.
- LEIVA, C., GÓMEZ-BAREA, A., VILCHES, L., OLLERO, P., VALE, J. & FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. 2007. Use of biomass gasification fly ash in lightweight plasterboard. *Energy & Fuels*, 21, 361-367.

- LEKAKH, S. N., RAWLINS, C. H., ROBERTSON, D. G. C., RICHARDS, V. L. & PEASLEE, K. D. 2008. Kinetics of Aqueous Leaching and Carbonization of Steelmaking Slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39, 125-134.
- LI, W., LI, W., LI, B. & BAI, Z. 2009. Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 210-215.
- LI, X., BERTOS, M. F., HILLS, C. D., CAREY, P. J. & SIMON, S. 2007. Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste Management*, 27, 1200-1206.
- LIN, P.-C., HUANG, C.-W., HSIAO, C.-T. & TENG, H. 2008. Magnesium Hydroxide Extracted from a Magnesium-Rich Mineral for CO₂ Sequestration in a Gas-Solid System. *Environmental Science & Technology*, 42, 2748-2752.
- LOMANDER, A., WALLSTEDT, A. & C., K. 2005. Recirculating Wood Ash - Theory, practise and recommendations. International Teaching Material produced within the Life Project RecAsh.
- LOO, S. V. & KOPPEJAN, J. 2008. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*.
- MAHMOUDKHANI, M., RICHARDS, T. & THELIANDER, H. 2007. Sustainable Use of Biofuel by Recycling Ash to Forests: Treatment of Biofuel Ash. *Environmental Science & Technology*, 41, 4118-4123.
- MASIÁ, A. A. T., BUHRE, B. J. P., GUPTA, R. P. & WALL, T. F. 2007. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*, 88, 1071-1081.
- MATTER, J. M. & KELEMEN, P. B. 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience*, 2, 837-841.
- MAZZOTTI M., ABANADES J. C., ALLAM R. , LACKNER K. S., MEUNIER F., RUBIN E., SANCHEZ J. C., YOGO K. & R., Z. 2005. Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide. IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage.
- MCKELVY, M. J., CHIZMESHYA, A. V. G., SQUIRES, K., CARPENTER, R. W. & BEARAT, H. 2006. A Novel Approach To Mineral Carbonation: Enhancing Carbonation While Avoiding Mineral Pretreatment Process Cost.
- MEIMA, J. A. & COMANS, R. N. J. 1997. Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environmental Science & Technology*, 31, 1269-1276.
- MEIMA, J. A. & COMANS, R. N. J. 1999. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Applied Geochemistry*, 14, 159-171.
- MEIMA, J. A., VAN DER WEIJDEN, R. D., EIGHMY, T. T. & COMANS, R. N. J. 2002. Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Applied Geochemistry*, 17, 1503-1513.
- MONTES-HERNANDEZ, G., PÉREZ-LÓPEZ, R., RENARD, F., NIETO, J. M. & CHARLET, L. 2009. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1347-1354.
- MURIITHI, G. N. 2009. CO₂ sequestration using brine impacted fly ash. *Unpublished M. Sc. thesis, Earth Sciences Department, University of the Western Cape, South Africa*.
- MURIITHI, G. N., GITARI, M. W. & PETRIK, L. F. 2009. BRINE REMEDIATION USING FLY ASH AND ACCELERATED CARBONATION.
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., RUSH, G. E., GERDEMANN, S. J., PENNER, L. R. & NILSEN, D. N. 2005. AQUEOUS MINERAL CARBONATION: Mineral Availability, Pretreatment, Reaction Parametrics, And Process Studies. National Energy Technology Laboratory.
- OBERNBERGER, I. & SUPANCIC, K. Year. Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants. *In: Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition, 2009. 2373-2384*.
- OHLSSON, K. E. A. 2000. Carbonation of Wood Ash Recycled to a Forest Soil as Measured by Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 2155-2161.

- OLAJIRE, A. A. 2010. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, 35, 2610-2628.
- PELS, J. R., DE NIE, D. S. & KIEL, J. H. Year. Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. *In: 14th European Biomass Conference & Exhibition*, 2005.
- PÉREZ-LÓPEZ, R., MONTES-HERNANDEZ, G., NIETO, J. M., RENARD, F. & CHARLET, L. 2008. Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, 23, 2292-2300.
- PITMAN, R. M. 2006. Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts. *Forestry*, 79, 563-588.
- POLETTINI, A. & POMI, R. 2004. The leaching behavior of incinerator bottom ash as affected by accelerated ageing. *Journal of Hazardous Materials*, 113, 209-215.
- PRAETORIUS, B. & SCHUMACHER, K. 2009. Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage. *Energy Policy*, 37, 5081-5093.
- PRIGIOBBE, V., COSTA, G., BACIOCCHI, R., HÄNCHEN, M. & MAZZOTTI, M. 2009a. The effect of and salinity on olivine dissolution kinetics at. *Chemical Engineering Science*, 64, 3510-3515.
- PRIGIOBBE, V., HÄNCHEN, M., COSTA, G., BACIOCCHI, R. & MAZZOTTI, M. 2009b. Analysis of the effect of temperature, pH, CO₂ pressure and salinity on the olivine dissolution kinetics. *Energy Procedia*, 1, 4881-4884.
- PRIGIOBBE, V., POLETTINI, A. & BACIOCCHI, R. 2009c. Gas–solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage. *Chemical Engineering Journal*, 148, 270-278.
- RAJAMMA, R., BALL, R. J., TARELHO, L. A. C., 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.
- REDDY, B. S. & ASSENZA, G. B. 2008. The Great Climate Debate – A Developing Country Perspective. 47.
- RENDEK, E., DUCOM, G. & GERMAIN, P. 2006a. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 128, 73-79.
- RENDEK, E., DUCOM, G. & GERMAIN, P. 2006b. Influence of organic matter on municipal solid waste incinerator bottom ash carbonation. *Chemosphere*, 64, 1212-1218.
- RIBBING, C. 2007. Environmentally friendly use of non-coal ashes in Sweden. *Waste Management*, 27, 1428-1435.
- ROTHPEFFER, C. 2007. *From Wood to Waste and Waste to Wood*. Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences.
- RUDGE, J. F., KELEMEN, P. B. & SPIEGELMAN, M. 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 291, 215-227.
- SANTOS, R., FRANÇOIS, D., VANDEVELDE, E., MERTENS, G., ELSEIN, J. & VAN GERVEN, T. Year. Process intensification routes for mineral carbonation. *In: Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, 2010. 13-22.
- SANTOS, R. M., FRANÇOIS, D., MERTENS, G., ELSEIN, J. & VAN GERVEN, T. 2012. Ultrasound-intensified mineral carbonation. *Applied Thermal Engineering*.
- SEIFRITZ, W. 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486 (1990).
- SIDDIQUE, R. 2008. Waste Materials and By-Products in Concrete.
- SINGH, S., RAM, L. C., MASTO, R. E. & VERMA, S. K. 2011. A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 87, 112-120.
- SIPILÄ, J., TEIR, S. & ZEVENHOVEN, R. 2008. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. Åbo Akademi Univ., *Heat Engineering Lab. report VT*.

- SOONG, Y., FAUTH, D. L., HOWARD, B. H., JONES, J. R., HARRISON, D. K., GOODMAN, A. L., GRAY, M. L. & FROMMELL, E. A. 2006. CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. *Energy Conversion and Management*, 47, 1676-1685.
- STEENARI, B. M., KARLSSON, L. G. & LINDQVIST, O. 1999a. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy*, 16, 119-136.
- STEENARI, B. M. & LINDQVIST, O. 1997. Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. *Biomass and Bioenergy*, 13, 39-50.
- STEENARI, B. M. & LINDQVIST, O. 1999. Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat. *Fuel*, 78, 479-488.
- STEENARI, B. M., SCHELANDER, S. & LINDQVIST, O. 1999b. Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12MW CFB – a comparative study. *Fuel*, 78, 249-258.
- STEPHENS, J. & KEITH, D. 2008. Assessing geochemical carbon management. *Climatic Change*, 90, 217-242.
- STEPHENS, J. C. 2006. Growing interest in carbon capture and storage (CCS) for climate change mitigation. *Sustainability: Science Practice and Policy*, 2, 4-13.
- STOLAROFF, J. K., LOWRY, G. V. & KEITH, D. W. 2005. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management*, 46, 687-699.
- SUN, J., BERTOS, M. F. & SIMONS, S. J. R. 2008. Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO₂. *Energy & Environmental Science*, 1.
- SUPANCIC, K., OBERNBERGER, I., KIENZL, N. & ARICH, A. 2012. Conversion and leaching characteristics of ashes during outdoor storage - results of laboratory tests. Bios Bioenergiesysteme GmbH, Graz, Austria.
- TARELHO, L. A. C., TAIXEIRA, E. R., SILVA, D. F. R. & MODOLO, R. C. E. 2012. Treatment by leaching of bottom bed ash from biomass combustion in bubbling fluidizer bed.
- TEIR, S. 2008. *Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags*. Helsinki University of Technology.
- TEIR, S., ELONEVA, S., FOGELHOLM, C.-J. & ZEVENHOVEN, R. 2007a. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. *Energy*, 32, 528-539.
- TEIR, S., ELONEVA, S., FOGELHOLM, C.-J. & ZEVENHOVEN, R. 2009. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Applied Energy*, 86, 214-218.
- TEIR, S., ELONEVA, S. & ZEVENHOVEN, R. 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 46, 2954-2979.
- TEIR, S., KUUSIK, R., FOGELHOLM, C.-J. & ZEVENHOVEN, R. 2007b. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing*, 85, 1-15.
- TERAMURA, S., ISU, N. & INAGAKI, K. 2000. New Building Material from Waste Concrete by Carbonation. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12, 288-293.
- TORRÓNTEGUI, M. D. 2010. *Assessing the Mineral Carbonation Science and Technology*. MSc, Institute of Process Engineering - Separation Processes Laboratory.
- UE 2007. EUR 22574 – CO₂ Capture and Storage Projects. In: COMMISSION, E. (ed.) Office for Official Publications of the European Communities, 2007 ed.
- UIBU, M., VELTS, O. & KUUSIK, R. 2010. Developments in CO₂ mineral carbonation of oil shale ash. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 209-214.
- ULIASZ-BOCHEŃCZYK, A., MOKRZYCKI, E., PIOTROWSKI, Z. & POMYKAŁA, R. 2009. Estimation of CO₂ sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland. *Energy Procedia*, 1, 4873-4879.

- VÄÄTÄINEN, K., SIRPARANTA, E., RÄISÄNEN, M. & TAHVANAINEN, T. 2011. The costs and profitability of using granulated wood ash as a forest fertilizer in drained peatland forests. *Biomass and Bioenergy*, 35, 3335-3341.
- VAN ALKEMADE, I. M. M. C., LOO, I. S. & SULILATU, W. F. 1999. Exploratory investigation into the possibilities of processing ash produced in the combustion of reject wood.
- VAN ALPHEN, K., HEKKERT, M. P. & TURKENBURG, W. C. 2010. Accelerating the deployment of carbon capture and storage technologies by strengthening the innovation system. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 396-409.
- VAN GERVEN, T., CORNELIS, G., VANDOREN, E., VANDECASTEELE, C., GARRABRANTS, A., SANCHEZ, F. & KOSSON, D. 2006. Effects of progressive carbonation on heavy metal leaching from cement-bound waste. *AIChE Journal*, 52, 826-837.
- VAN LOO, S. & KOPPEJAN, J. 2008. *The handbook of biomass combustion and co-firing*, Earthscan.
- VELTS, O., HAUTANIEMI, M., KALLAS, J., KUOSA, M. & KUUSIK, R. 2010a. Modeling calcium dissolution from oil shale ash: Part 2.: Continuous washing of the ash layer. *Fuel Processing Technology*, 91, 491-495.
- VELTS, O., HAUTANIEMI, M., KALLAS, J. & KUUSIK, R. 2010b. Modeling calcium dissolution from oil shale ash: Part 1. Ca dissolution during ash washing in a batch reactor. *Fuel Processing Technology*, 91, 486-490.
- WANG, Q., LUO, J., ZHONG, Z. & BORGNA, A. 2011. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, 4, 42-55.
- WANG, S. & BAXTER, L. 2007. Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability. *Fuel Processing Technology*, 88, 1165-1170.
- WILDBACHER, N. 2007. Project "Biomass Energy for Heating and Hot Water Supply in Belarus" - Fact sheet ash utilisation.
- YAMASAKI, A. 2003. An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming— Emphasizing CO₂ Sequestration Options. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 36, 361-375.
- YAMASAKI, A., IIZUKA, A., KAKIZAWA, M., KATSUYAMA, Y., NAKAGAWA, M., FUJII, M., KUMAGAI, K. & YANAGISAWA, Y. Year. Development of a carbon sequestration process by the carbonation reaction of waste streams containing calcium or magnesium. *In*, 2006. 8-11.
- ZEVENBERGEN, C. & COMANS, R. 1994. Geochemical factors controlling the mobilization of major elements during weathering of MSWI bottom ash. *Studies in Environmental Science*, 60, 179-194.
- ZEVENHOVEN, R., ELONEVA, S. & TEIR, S. 2006. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today*, 115, 73-79.
- ZEVENHOVEN, R. & FAGERLUND, J. 2010. Fixation of Carbon Dioxide into Inorganic Carbonates: The Natural and Artificial "Weathering of Silicates". *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- ZEVENHOVEN, R., FAGERLUND, J. & SONGOK, J. K. 2011. CO₂ mineral sequestration: developments toward large-scale application. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1, 48-57.
- ZEVENHOVEN, R., FAGERLUND, J., WIKLUND, A., NDUAGU, E., FORSMAN, A., FÄLT, M., MATTILA, H., ELONEVA, S. & SAID, A. 2009. CO₂ EMISSIONS MITIGATION IN FINLAND BY CARBONATION OF SILICATE MINERALS AND INDUSTRIAL WASTES. *International Flame Research Foundation*, 1-15.
- ZEVENHOVEN, R. & KAVALIAUSKAITE, I. 2004. Mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis. *International Journal of Thermodynamics*, 7, 23-31.
- ZEVENHOVEN, R. & KOHLMANN, J. Year. CO₂ sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland. *In*, 2002.
- ZEVENHOVEN, R., TEIR, S. & ELONEVA, S. 2008. Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*, 33, 362-370.

- ZEVENHOVEN, R., WIKLUND, A., FAGERLUND, J., ELONEVA, S., IN'T VEEN, B., GEERLINGS, H., VAN MOSSEL, G. & BOERRIGTER, H. 2010. Carbonation of calcium-containing mineral and industrial by-products. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 4, 110-119.
- ZHAO, L., SANG, L., CHEN, J., JI, J. & TENG, H. H. 2009. Aqueous Carbonation of Natural Brucite: Relevance to CO₂ Sequestration. *Environmental Science & Technology*, 44, 406-411.
- ZIMMERMANN, S. & FREY, B. 2002. Soil respiration and microbial properties in an acid forest soil: effects of wood ash. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 1727-1737.

II. Sites de internet consultados

[URL1]: Thomas Conway and Pieter Tans, NOAA/ESRL

Endereço: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/

[consultado a 26 de setembro de 2012]

[URL2]: Síntese da legislação da EU

Endereço:

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/l28060_pt.htm

[consultado a 26 de setembro de 2012]

[URL3]: Zero emissions platform

Endereço: <http://www.zeroemissionsplatform.eu/carbon-capture-and-storage.html>

[consultado a 6 de outubro de 2012]

[URL4]: Veringa HJ. Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste

Endereço: http://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/units/bio/Overig/pdf/Biomassa_voordelen.pdf

[consultado a 6 de Outubro de 2012]

[URL5]: Lista europeia de Resíduos (Portaria n.º 209/2004 de 3 de Março)

Endereço: <http://dre.pt/pdf1sdip/2004/03/053B00/11881206.pdf>

[consultado 12 de junho de 2013]

ANEXOS

Anexo A

Estação Automática (EMA702) [Longitude= 8°39'35,05" W; Latitude= 40°38'07,35" N]

Tabela - Dados meteorológicos da precipitação, temperatura e humidade relativa do ar referentes ao período de ensaio de campo.

Mês	Dia	Temperatura média do ar a 1,5m (°C)	Temperatura máxima do ar a 1,5m (°C)	Temperatura mínima do ar a 1,5m (°C)	Humidade relativa média (%)	Humidade relativa máxima (%)	Duração da precipitação (min.)	Quantidade de precipitação (mm)	Intensidade máxima "instantânea" de precipitação (mm/h)
5	19	14,7	17,2	12,3	70	84	176	0,8	10,3
5	20	13,6	16,2	10,5	72	87	339	1,6	2,5
5	21	15,4	18,3	13	72	90	169	0,6	1,4
5	22	17	20,2	14	78	90	0	0	0
5	23	17,8	23,6	12,3	75	89	4	0	0
5	24	17,6	21,9	15,1	82	89	44	0	0
5	25	17,4	21,1	15,3	71	84	82	0	0
5	26	16,5	19,9	12,4	69	84	72	0,2	0
5	27	16,7	20,7	12,2	72	84	19	0	0
5	28	17	20,7	12,2	71	87	30	0	0
5	29	17,8	22,3	12,2	73	88	16	0	0
5	30	18,5	22,2	15,8	77	87	16	0	0
5	31	20,6	25,8	14,7	71	89	0	0	0
6	1	20,9	24,9	17,9	77	89	15	0	0
6	2	18,7	21,2	17,4	79	88	177	0,4	0,6
6	3	19,1	21,8	17	75	89	24	0	0
6	4	19,6	23,7	14,6	72	87	2	0	0
6	5	20,4	25	18,2	78	87	39	0	0
6	6	19,8	22,2	18,2	81	91	270	1,5	20
6	7	18,9	21,2	16,9	75	91	209	7,4	30,2
6	8	17,7	20,5	14,8	67	83	26	0	0
6	9	17,3	21,7	12	77	91	287	2,1	2
6	10	19,1	21,6	17	80	92	243	1,9	2,3
6	11	18,2	20,7	16,3	76	91	-999*	-999*	16,4
6	12	17,7	20,4	15,6	70	80	23	0	0
6	13	16,5	20,1	11,3	67	87	0	0	0
6	14	17,4	22,3	13,4	73	83	64	0	0
6	15	19	23,7	14,1	75	85	12	0	0
6	16	19,9	22,9	17	76	89	178	0,7	4,8
6	17	19,7	24,6	14,5	73	87	34	0,1	0
6	18	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*
6	19	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*
6	20	17,2	21,3	14	80	90	531	15,5	25,7
6	21	18,3	21,1	15,7	72	90	99	0,6	1,3
6	22	17	20,6	13,6	68	83	2	0	0
6	23	16,9	20,9	12,3	76	89	16	0	0
6	24	17,9	21,9	13,7	78	89	0	0	0
6	25	19,4	26,5	14,6	81	93	72	0	0
6	26	22,8	30,6	16,5	71	89	0	0	0
6	27	21,8	27,9	18,9	74	83	5	0	0
6	28	20,5	23,9	18,5	69	79	10	0	0
6	29	19,5	22,8	16,5	69	82	24	0	0
6	30	18,4	20,8	16,8	71	85	39	0	0

7	1	17,4	20,3	13,6	67	82	0	0	0
7	2	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*
7	3	19	22,6	16,5	80	90	17	0	0
7	4	18,8	21,7	16,8	81	90	213	1	2
7	5	18,2	20,9	16	72	85	0	0	0
7	6	18,5	21,3	15,8	71	86	0	0	0
7	7	18,7	21,8	16,7	77	91	162	1,9	9,7
7	8	18,6	21,5	15,8	78	88	0	0	0
7	9	18,8	21,6	17	76	86	0	0	0
7	10	18,2	20,5	16,7	75	84	-999*	-999*	0
7	11	17,5	20,4	15,3	71	82	-999*	-999*	0
7	12	16,5	20,8	12	75	92	26	0	0
7	13	18,4	23	13,3	78	89	38	0	0
7	14	18,2	21,1	15,2	76	89	0	0	0
7	15	17,9	21,2	14,3	74	86	0	0	0
7	16	21	29,2	14,2	65	88	0	0	0
7	17	24,9	37,1	17,9	55	88	2	0	0
7	18	19	22,9	16,3	79	89	2	0	0
7	19	18	21,7	15	78	87	0	0	0
7	20	17,9	20,9	16	79	87	5	0	0
7	21	18,6	23,1	15,1	77	88	0	0	0
7	22	18,8	23	15,7	79	89	5	0	0
7	23	18,7	21,8	16,6	83	90	8	0	0
7	24	20,1	23,6	17,3	74	87	0	0	0
7	25	19	22,1	17,5	84	90	1	0	0
7	26	19,3	22,6	17,3	83	91	34	1	20
7	27	19,6	22,1	18,4	79	87	10	0	0
7	28	19,8	22,6	17,6	77	88	59	0	0
7	29	18,5	22,2	15,1	75	86	0	0	0
7	30	17,9	20,9	12,4	78	90	-999*	-999*	0
7	31	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*	-999*
8	1	20	24	15,6	75	88	0	0	0
8	2	18,9	21,7	16	79	93	0	0	0
8	3	18,1	22,3	13,5	80	92	25	0	0
8	4	19,1	22,4	15,8	79	91	0	0	0
8	5	18,5	22	16,5	76	86	2	0	0
8	6	18,2	21,9	13,3	75	90	2	0	0
8	7	18,6	23,6	13,8	75	89	0	0	0
8	8	18,6	22	14,7	84	93	-999*	-999*	0
8	9	18,9	24,6	15,6	83	93	128	0	0
8	10	18,8	23,5	15,3	84	93	22	0	0
8	11	20,3	24	16,2	83	92	0	0	0
8	12	20,3	23,1	17,4	79	92	0	0	0
8	13	20,9	25,5	15,9	73	87	0	0	0
8	14	22,4	26,5	17	73	91	218	14,9	121
8	15	20	23,6	16,9	70	91	149	2,3	4,9
8	16	19,6	24,7	14,6	69	88	0	0	0
8	17	20,3	26,4	15,2	75	89	0	0	0
8	18	21,4	26,5	17,3	77	89	8	0	0
8	19	23	28,7	19,4	76	87	0	0	0
8	20	21,6	25,6	19,1	85	92	4	0	0
8	21	20,8	24,5	19,1	80	92	35	0	0
8	22	21	24,8	18,2	77	84	7	0	0
8	23	20,7	23,1	18,7	78	86	126	0	0
8	24	19,7	24,9	15,5	80	91	405	2,7	8
8	25	20,1	23	17,3	74	90	0	0	0

* -999 (não foi possível apurar os dados)

1ª Amostragens; 2ª Amostragens; 3ª Amostragens; 4ª Amostragens.