



**Andreia da Silva
Sequeira**

**Aplicação de cinzas da combustão de biomassa
na remoção do dióxido de carbono**



**Andreia da Siva
Sequeira**

**Aplicação de cinzas da combustão de biomassa na
remoção do dióxido de carbono**

Tese 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 Prof. Doutora Ana Paula Gomes Duarte, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação da Prof. Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

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

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão pelo incansável apoio e dedicação.

“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer” Mahatma Gandhi

“A mente que abre uma nova janela, jamais volta ao seu tamanho original” Albert Einstein

O júri

Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro
(orientadora)

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

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

Agradecimentos

Este trabalho é o culminar de uma das etapas mais importantes e enriquecedoras da minha vida, mas também o início de uma de muitas importantes etapas que irei realizar.

Como tal, gostaria de agradecer à minha Orientadora, Professora Doutora Ana Paula Gomes, pelo conhecimento transmitido ao longo destes anos, pela sua orientação científica, pelo apoio, disponibilidade, e pela Amizade.

À Professora Doutora Maria Isabel Nunes, pelo apoio, pelos conselhos, disponibilidade e estima.

À Engenheira Elisabete Teixeira, pela ajuda, conselhos, amizade e boa disposição.

À Doutora Diana Patoilo e Dona Manuela pela ajuda que sempre me deram no laboratório.

Aos meus Amigos de sempre, Ângelo, Eduardo, Duarte, Miguel e Hugo, por todos os conselhos que me deram ao longo destes anos. E às minhas Amigas, Ana Isabel Malaquias, Mariana, Marta, Melissa, Cátia e “Titi” Augusta por todo o apoio, ajuda, carinho e Amizade. E à Isabel “Bela”, por ter acreditado sempre em mim, sou um bocadinho daquilo que me ensinas-te.

À Doutora Ana Sofia Rochinha, pela força, amizade e ajuda preciosa neste percurso.

Aos meus Pais, por tudo o que fizeram por mim, por todo o amor, carinho, dedicação. Obrigada por me fazerem acreditar que tudo é possível, com trabalho e dedicação.

Ao meu irmão, por me fazer acreditar que, apesar de tudo ser possível quando se crê, que tudo é mais fácil com um sorriso e com amigos. Obrigada por estares sempre disposto a ajudar-me e, por seres o melhor irmão do mundo.

Ao meu namorado, Luís Vieira, pelo carinho, amizade, amor e apoio transmitido ao longo destes anos.

Aos meus avós Rosa e Joaquim, que estarão sempre comigo.

A todos o meu muito Obrigada.

Resumo

Devido à forte dependência de combustíveis fósseis para a produção de energia no mundo, o nível de emissões de dióxido de carbono aumentou levando a um aumento do aquecimento global, que é acompanhada por mudanças climáticas em várias partes do mundo.

Para reverter este facto, atualmente têm-se tentado utilizar fontes de produção de energia mais limpa, tal como a biomassa. A biomassa é considerada como uma fonte de energia renovável e pode desempenhar um papel importante nas tendências futuras de abastecimento de combustível.

O principal problema da combustão de biomassa é gerar vários subprodutos e em grandes quantidades, nomeadamente as cinzas de biomassa, tais como, cinzas volantes e cinzas de fundo, que são constituídas por óxidos de cálcio e de magnésio, materiais estes que conferem às cinzas a potencialidade para capturar o dióxido de carbono, por carbonatação.

Para avaliar o potencial de carbonatação de cinzas de biomassa, as amostras foram expostas a uma atmosfera rica em CO₂, com o objetivo de acelerar o processo (carbonatação acelerada). A quantificação dos carbonatos formados foi determinada por dois métodos: i) um método titrimétrico, usando solução de hidróxido de bário e equilíbrios ácido-base; ii) um método instrumental por infravermelhos. Verificou-se que o método titrimétrico de quantificação de carbonatos não é suficientemente robusto para avaliar o potencial de carbonatação das cinzas de biomassa.

Recorrendo a um método instrumental por infravermelho (IR), para quantificar carbonatos, estudou-se a formação de carbonatos nas cinzas volantes (CV), cinzas de fundo (CF) e por último na mistura de ambas as cinzas (50% CV e 50% CF).

A CV original possui um teor de carbonatos que corresponde a um valor médio de CO₂ capturado em base seca (bs) de 28,5 mg CO₂/g CV, em condições de armazenamento.

A humidade da cinza de 17% e o tempo de reação de carbonatação de 8 horas, mostrou ser as condições mais favoráveis à carbonatação da CV. O valor de carbonatos formados corresponde a uma captura de CO₂ de 68,8mg CO₂/g CV bs, que descontando 28,5 mg CO₂/g CV bs da cinza original, representa um acréscimo de 40,3 mg CO₂/g CV bs, ou seja, 142 %. Contudo, os diferentes valores de humidade conferidos à cinza, geram diferenças no grau de carbonatação que se esbatem no tempo de reação e ao cabo de 8 h as várias experiências conduzem a um valor semelhante de captura de CO₂, traduzido por um valor médio de 65 mg CO₂/g CV.

As cinzas de fundo possuem um potencial de carbonatação três vezes inferior ao das cinzas volantes e a mistura de cinzas volantes com cinzas de fundo não favorece a carbonatação da cinza volante.

Keywords

Capture and storage of CO₂, Biomass, Fly Ash, Bottom Ash

Abstract

Due to people's strong dependency on fossil fuels for energy production worldwide, the emission levels of carbon dioxide have raised, leading to the increase of global warming, along with climatic changes everywhere in the planet.

To change this, cleaner sources of energy production have been used, like biomass. Biomass is considered to be a source of renewable energy and can play an important role in the future tendency of fuel supplies.

The main problem of biomass combustion is that it creates several subproducts in great quantities, particularly, the biomass ashes: the fly ash and the bottom ash.

These ashes consist of calcium and magnesium oxide, which gives the ashes the capacity to capture carbon dioxide. The mechanism of the CO₂ capture through biomass ashes is carried out through a system of chemical reactions, named carbonation.

To evaluate the potential of biomass ashes carbonation, it was necessary to expose samples of ash to an atmosphere enriched in CO₂, with the aim of accelerating the carbonation (accelerated carbonation) in the ash. The quantification of the formed carbonates was determined by two methods: i) A titrimetric method, using a solution of barium hydroxide and acid-base balances. ii) An instrumental method through infrareds. It was possible to see that the titrimetric method of carbonate quantification is not robust enough to evaluate the carbonation potential of biomass ash.

By turning to an instrumental method through infrareds (IR) to quantify carbonates, we studied the carbonate formation in the fly ash (FA), in the bottom ash (BA) and finally in the mixture of both ashes (50% FA and 50% BA).

The fly ash has a carbonate nature which corresponds to a medium value of captured CO₂ of 28,5mg CO₂/g FA under storage conditions.

The 17% ash humidity and the eight hour carbonation time showed to be the most favourable conditions to the fly ash carbonation. The formed carbonate value corresponds to a CO₂ capture of 68,8mg CO₂/g FA db, which, by deducting 28,5 mg CO₂/g FA db of the original ash, represents an increase of 40,3 mg CO₂/g FA db, meaning, 142%. However, the different humidity values conferred to the ash, cause differences on the carbonation level which fade out during the reaction time. After 8 hours the different experiments lead us to a similar value of CO₂ capture, meaning a medium value of 65 mgCO₂/g FA.

The bottom ash has a carbonation potential which is three times less than the fly ash one, and the carbonate formation in a mixture of fly ash with bottom ash does not favour the fly ash carbonation.

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas.....	iv
Abreviaturas	vii
Preâmbulo	1
1.Introdução	3
1.1. Objetivos do trabalho.....	4
1.2 Estrutura da dissertação	5
2. Captura e armazenamento de CO ₂ (CAC).....	7
2.1 Tecnologias de captura de CO ₂	8
2.2 Transporte e Armazenamento de CO ₂	10
2.2.1 Transporte.....	10
2.2.2 Armazenamento.....	11
2.3 Projetos de CAC a decorrer	13
3. Carbonatação.....	17
3.1 Carbonatação Mineral.....	17
3.1.1 Carbonatação mineral via Ex-situ e In-situ	19
3.1.2 Carbonatação mineral <i>Ex-situ</i> - Direta	20
3.1.3 Carbonatação mineral <i>Ex-situ</i> - Indireta	23
3.2 Carbonatação Acelerada	25
3.3 Fatores que influenciam a Reação de Carbonatação	27
3.3.1 Reatividade do CO ₂	28
3.3.2 Difusividade do CO ₂	29
3.4 Aplicações da Carbonatação acelerada e estudos realizados.....	30
4. Cinzas da combustão de biomassa	33
4.1 Biomassa.....	33
4.2 Cinzas de biomassa	36
4.2.1 Caracterização das cinzas volantes e das cinzas de fundo	36
4.3 Destino atual das cinzas e sua aplicação.....	40
4.4 Enquadramento legal para a gestão de cinzas.....	41

5.Trabalho experimental	43
5.1 Preparação da Amostra	43
5.2 Metodologia do trabalho laboratorial	44
5.3 Ensaio de Carbonatação Acelerada	45
5.3.1. Procedimento	46
5.4 Determinação dos Carbonatos	48
5.4.1 Método Titrimétrico	48
5.4.2 Método Instrumental por infravermelhos (IR)	54
5.5 Análise estatística.....	57
5.6 Caraterização do material.....	57
5.6.1 Teor de Humidade e densidade a granel.....	57
5.6.2 Teor de inqueimados.	57
6. Apresentação e Análise dos Resultados Obtidos	59
6.1 Caraterização inicial da cinza de biomassa	59
6.1.1 pH.....	59
6.1.2 Teor de humidade e densidade a granel.	60
6.1.3 Teor de inqueimados	61
6.1.4 Potencial de captura de CO ₂	62
6.2 Carbonatação das cinzas	63
6.2.1 Método Titrimétrico	63
6.2.2 Método instrumental por infravermelhos (IR)	67
7.Conclusões.....	81
Anexos	85
Bibliografia.....	105

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema do processo de captura do CO ₂ por pós-combustão, adaptado de (Feron and Hendriks, 2005).....	8
Figura 2 - Esquema do processo da captura do CO ₂ por pré- combustão (Feron and Hendriks, 2005).	9
Figura 3 - Esquema do processo da captura do CO ₂ por oxi-combustão (Feron and Hendriks, 2005).	10
Figura 4 - Esquema das três tecnologias de captura de CO ₂ (Gibbins and Chalmers, 2008).	10
Figura 5 - Esquema da carbonatação mineral <i>Ex-situ</i> direta e indireta (Bobicki et al., 2012).	19
Figura 6 - Vias da carbonatação mineral <i>ex-situ</i> , adaptado de (Olajire, 2013).....	20
Figura 7 - Mecanismo da reação de carbonatação acelerada (Lim et al., 2010).	25
Figura 8 - Mecanismo de reação de Carbonatação Acelerada, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004)	26
Figura 9 – Esquema das variáveis que influenciam o processo de carbonatação.	27
Figura 10 - Microestrutura das cinzas volantes não carbonatadas (a), e carbonatadas (b).	31
Figura 11 - Imagens de cinzas volantes antes da carbonatação (A e B) e depois da carbonatação (C e D), adaptado de (Hernandez., 2009).	32
Figura 12 - Ciclo nulo do carbono (Saidur et al., 2011).	35
Figura 13 - Concentração dos elementos maioritários em ambas as cinzas, adaptado de (Pereira, Dias V.2013).	38
Figura 14- Esquema da metodologia usada no trabalho experimental.	45
Figura 15 - Montagem laboratorial para a carbonatação acelerada em cinzas volantes, adaptado de (Alves, 2013).....	46
Figura 16 - Montagem experimental da carbonatação acelerada.	47
Figura 17 - Resumo da metodologia utilizada.....	48
Figura 18 - Esquema experimental usado para a quantificação dos carbonatos em cinzas volantes, por reação com hidróxido de bário e titrimétria. (Alves,2013).	50
Figura 19 – Imagem da montagem experimental para determinação dos carbonatos, por reação com hidróxido de bário e titrimétria.	51
Figura 20- Célula de leitura IR de CO ₂ Vaisala CARBOCAP, calibrado na gama 0 a 20 (% v/v), à esquerda. Medidor de fluxo mássico da Aalborg, calibrado com N ₂ na gama de 0 a 2 litro por minuto, à direita.....	54
Figura 21 - Montagem laboratorial para determinação dos carbonatos pelo método Instrumental por Infravermelhos, adaptado de (Alves, 2013).....	55
Figura 22 - Esquema ilustrativo do procedimento de calcinação utilizado para a determinação do teor de inqueimados.	58
Figura 23 - Aspeto da cinza volante e da cinza de fundo, ambas com uma granulometria menor de 2 mm.....	59

Figura 24- Representação da concentração de carbonatos nas diferentes humidades em função do tempo da reação de carbonatação.....	64
Figura 25- Concentração de carbonatos para diferentes humidades da cinza e em função do tempo de reação.	67
Figura 26 - Representação do pico de CO ₂ e do caudal volumétrico de N ₂	68
Figura 27 - Concentração de carbonatos na cinza volante em função do tempo de reação, para diferentes humidades.	69
Figura 28 - Representação do pico de CO ₂ e do caudal volumétrico de N ₂ , após a reação da carbonatação acelerada.	70
Figura 29 – Concentração de carbonatos na cinza volante e, respetivas incertezas, em função do tempo de reação e para diferentes humidades.....	71
Figura 30 – Concentração de carbonatos na mistura a 5% e a 30% de humidade de acordo com os valores calculados e esperados.	80
Figura 31- Resistência mecânica à compressão CEM I 42,5 R	89

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resumo dos métodos de armazenamento de CO ₂ , adaptado de (Bobicki et al., 2012).	12
Tabela 2 - Projetos de demonstração de CAC na EU. Abreviaturas: captura de (pós), pós-combustão; captura (oxi), oxi - fuel; (pré)-captura de pré-combustão. O financiamento, Plano de Relançamento da Economia EERP-europeu; NER1-Reserva para Novos Operadores 300; (RU), adaptado de (Scott, 2013).	15
Tabela 3 – Processos de carbonatação mineral direto e indireto (Bobicki <i>et al.</i> , 2012)	24
Tabela 4 - Propriedades químicas necessárias para que ocorra uma carbonatação eficaz, adaptado de Fernández Bertos et al., 2004.....	28
Tabela 5 - Características físicas que influenciam a carbonatação, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004)	29
Tabela 6 - Efeito das condições de exposição sobre o processo de carbonatação, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004).	29
Tabela 7 - Resíduos utilizados para carbonatação acelerada, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004).	31
Tabela 8 - Participação da biomassa em diferentes regiões do mundo (Saidur et al., 2011).	34
Tabela 9 - Propriedades químicas das cinzas volantes e das cinzas de fundo, adaptado de Dahl et al., 2009.	37
Tabela 10 - Composição elementar das CV e das CF, em termos de óxidos. Análise por FRX. (Pereira, Dias V.2013).	38
Tabela 11 - Concentração dos elementos majoritários nas cinzas volantes e nas cinzas de fundo (Pereira, Dias V.2013).	38

Tabela 12 - Elementos minoritários presentes nas cinzas volantes e nas cinzas de fundo. Análise por FRX, (Pereira, Dias V.2013).	39
Tabela 13 - Adição de água para conferir a humidade desejada.	44
Tabela 14 - Validação do método usando CaCO_3	53
Tabela 15 - Valores obtidos de CaCO_3 para a validação do método.	55
Tabela 16 - Teor de humidade na cinza volante e na cinza de fundo.	60
Tabela 17 - Densidade a granel ou aparente da cinza volante e da cinza de fundo.....	61
Tabela 18 - Teor de inqueimados na cinza volante.....	61
Tabela 19 - Estimativas do potencial de captura de CO_2 das cinzas volantes e das cinzas de fundo.....	62
Tabela 20 - Quantidade de carbonatos na cinza inicial.....	63
Tabela 21 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17%, 20%, 25%, 30% e os respetivos tempos de reação, com uma concentração de CO_2 11% (v/v).	65
Tabela 22 - Resultados da ANOVA para a comparação das amostras obtidas entre tempos diferentes, para a percentagem de humidade de 17%, 20%, 25% e 30%.....	66
Tabela 23 – Quantidades de carbonatos na cinza volante original (bs), sem sofrer carbonatação acelerada.	68
Tabela 24 - Resumo da concentração de carbonatos nas amostras de cinzas volantes com 5%, 12% e 17% de humidade e respetivos tempos de carbonatação.....	72
Tabela 25 - Concentração de carbonatos nas amostras de cinzas volantes com 20%, 25% e 30% de humidade e respetivo tempo de carbonatação.	73
Tabela 26 - Capacidade de captura de CO_2 pelas cinzas volantes.....	74
Tabela 27 - Resultados da ANOVA de mais de duas médias, para a comparação dos resultados obtidos entre tempos diferentes, para a percentagem de humidade de 12%, 17%, 20%, 25% e 30%.....	75
Tabela 28 - Resultados da ANOVA de mais de duas médias, para a comparação dos resultados obtidos entre humidades diferentes, para os tempos de 20, 30, 60, 120 e 480 min.	76
Tabela 29 – Concentração de carbonatos formados na cinza volante utilizando uma corrente de gás seco e uma corrente de gás húmido, ambos ricos em CO_2 (11 – 12% v/v).	76
Tabela 30 - Resultado da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito do tempo (20, 30, 60, 120 e 480 min) e da humidade (12%, 17%, 20%, 25%, 30%) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para uma concentração de 11% - 12% CO_2 (v/v).	77
Tabela 31 - Quantidade de carbonatos na cinza de fundo após carbonatação acelerada (11 – 12% v/v CO_2).....	78
Tabela 32 - Concentração de carbonatos na mistura de CV+CF com 5 % e 30 % de humidade após um tempo de carbonatação de 120 min.....	79
Tabela 33 – Valores de obtidos e valores esperados da carbonatação na CV E CF a 5% e a 30%, a um tempo de carbonatação de 120min e, 11% CO_2 (v/v).....	80
Tabela 34- Capacidade de captura de CO_2 por parte das cinzas de biomassa.	83
Tabela 35 - Validação do método usando CaCO_3	92

Tabela 36 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v).....	93
Tabela 37 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v).....	94
Tabela 38- Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17% e 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),	95
Tabela 39 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	96
Tabela 40 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v).....	97
Tabela 41 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	98
Tabela 42 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 25% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	99
Tabela 43 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 25% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	100
Tabela 44 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	101
Tabela 45 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 30% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	102
Tabela 46 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 30% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	103
Tabela 47 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 30% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO ₂ de 11% (v/v),.....	104

Abreviaturas

bs	Base seca
Btq	Base tal e qual
BaCO ₃	Carbonato de bário
Ba(OH) ₂	Hidróxido de bário
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
Ca	Cálcio
CAC	Captura e armazenamento do dióxido de carbono
CaO	Óxido de cálcio
CV	Cinza volante
CF	Cinza de fundo
CO ₂	Dióxido de carbono
EERP	Plano relançamento da Economia Europeia
EUA	Estados Unidos da América
EOR	Enhanced oil recovery (recuperação avançada de petróleo)
GEE	Gases com efeito de estufa
Gton	Giga-tonelada
HCl	Ácido Clorídrico
Mg	Magnésio
Mt	Mega-toneladas
H ₂ CO ₃	Ácido carbónico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
N ₂	Azoto
NER300	Reserva 300 do regime comunitário do comércio
ppm	Partes por milhão
t	Tonelada

Preâmbulo

“A civilização humana começou, de facto, quando o homem aprendeu a servir-se do fogo e de outros instrumentos para modificar o seu ambiente”(Odum 1971).

A partir deste momento a civilização começou a crescer e a evoluir. A evolução tecnológica e a descoberta de novas fontes de energia revolucionaram as diferentes civilizações, aumentando o potencial da ação do homem sobre o meio. Ao longo destas centenas de anos o Homem sempre pretendeu o melhor para si, e sempre soube utilizar os recursos que a natureza tem oferecido. Estes recursos podem ser renováveis, como a energia do sol e do vento, ou não renováveis, os que não podem ser reutilizados a uma escala que possa sustentar a taxa de consumo, sendo exemplos deste tipo de recursos o petróleo, carvão e gás natural.

Hoje em dia os combustíveis fósseis, recursos não renováveis, são uma importante fonte de energia, representando 80 a 85% do uso total de energia do mundo (Olajire, 2013). A combustão de carvão é responsável por mais de 42% das emissões de CO₂ em todo o mundo.

Os combustíveis fósseis contêm alta quantidade de carbono, usado para alimentar a combustão (Olajire, 2013). Atualmente, devido à forte dependência de combustíveis fósseis para a produção de energia no mundo, fez com que, o nível da concentração de dióxido de carbono (CO₂) aumentasse cerca de 30% desde a revolução industrial (sendo grande parte deste crescimento atribuído ao aumento do uso de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural) (Siegenthaler, Oeschger and Bern, 1987), levando desta forma a um aumento do aquecimento global, que é acompanhado pelas mudanças climáticas em várias partes do mundo (IPCC, 2007).

O nível atual de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera aproxima-se de 380 ppm (Feely *et al.*, 2004). O uso e o fornecimento de energia mundial deverá continuar a crescer, especialmente nos países em desenvolvimento. Se a procura pelos combustíveis fósseis continuar, estima-se que em 2100, as concentrações de CO₂ na atmosfera cheguem a 540 – 970 ppm (Change and Basis, 2001), resultando assim num aumento da temperatura média global de 1,8 a 4°C. Este aumento poderá vir a ter consequências drásticas, tais como, a disponibilidade dos alimentos, a falta de água potável, a destruição de ecossistemas, entre outros (Barker, 2007).

Em resposta à hipótese que as alterações climáticas poderão estar ligadas à emissão de gases com efeito de estufa (GEE) antropogénicos, os governos em todo o mundo comprometeram-se a reduzir as suas emissões de GEE. Estratégias para combater as alterações climáticas incluem a redução do consumo de energia, aumento da eficiência das

tecnologias de conversão energética, redução da intensidade de carbono nas fontes de energia e a implementação de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ (CAC) (Olajire, 2013).

Atualmente existe uma preocupação crescente em usar os combustíveis fósseis, de uma forma eficiente, assim como, em usar combustíveis alternativos que promovam uma queima mais limpa. A legislação é cada vez mais restritiva nesta área. Em consequência, cresce a tecnologia que visa reduzir as emissões de poluentes e aumentar a eficiência energética dos sistemas. Existem várias alternativas capazes de reduzir as emissões de poluentes consoante o tipo de emissão e o poluente em questão. A captura e o armazenamento de CO₂ é uma tecnologia muito utilizada para capturar o dióxido de carbono e, desta forma, diminuir a sua concentração na atmosfera. Utilizando esta tecnologia, estima-se que se consiga limitar a temperatura global a um aumento de 2°C até 2100 (Olajire, 2013).

1.Introdução

O aumento da consciencialização pública das ameaças representadas pelo aquecimento global levou a uma maior preocupação, como o impacto das emissões de carbono antropogénico sobre o clima global. O nível atual de CO₂ na atmosfera aproxima-se de 380 ppm. Se não existirem mudanças na tecnologia, as concentrações projetadas para o final deste século serão superiores a 800 ppm de CO₂ emitido (Olajire, 2013).

É necessário reduzir as emissões de CO₂ para a atmosfera. O Painel Intergovernamental sobre as mudanças climáticas (IPCC) exigiu que existisse uma redução de 50-85% das emissões em relação aos níveis atuais até 2050 (IPCC,2007). Neste sentido, vários cenários têm sido propostos para reduzir o aquecimento global, tais como, uma melhoria da eficiência energética e a troca de combustíveis fósseis por outros combustíveis. O recurso à utilização de biomassa, como fonte de energia renovável, a captura e armazenamento do CO₂, têm sido estratégias para reduzir as emissões do mesmo (Bałdyga, Henczka and Sokolnicka, 2010).

Neste momento existem vários estudos relativos à redução das emissões de carbono, e abrandamento do aquecimento global. Entre os vários estudos e metodologias utilizadas, está a captura e armazenamento de carbono (CAC) em formações geológicas, tais como, reservatórios salinos profundos, reservatórios de óleo/gás, rochas basálticas, recuperação avançada de petróleo.

A carbonatação mineral é das tecnologias de CAC, mais promissoras (Doucet, 2011), podendo contribuir para a redução das emissões de CO₂, tecnologias como a carbonatação mineral *In-situ* ou *Ex-situ* são referidas no capítulo 3 do presente trabalho.

A carbonatação mineral ocorre naturalmente na natureza, e consiste na reação do CO₂ atmosférico com rochas que contenham metais alcalinos e alcalino-terrosos, ocorrendo numa escala de tempo geológico. Uma das vantagens da carbonatação mineral é a estabilização dos produtos carbonatados, formados ao longo de períodos de tempo geológico (Muriithi *et al.*, 2013).

Os materiais ideais para a carbonatação são os óxidos de cálcio e de magnésio, no entanto estes são raros na natureza, (Barker, 2007). Sendo os minerais de magnésio mais abundantes na natureza que os de cálcio (Fagerlund, 2012).

Por outro lado, o cálcio encontra-se em resíduos industriais (cinzas de combustão de resíduos sólidos urbanos, resíduos de fábrica de celulose e cinzas de biomassa), (Muriithi *et al.*, 2013)) e, portanto a opção de se recorrer a esse fluxo de resíduos para capturar o CO₂ é

muito promissora (Olajire, 2013). Assim, a CAC é a tecnologia mais indicada para estabilizar as concentrações de CO₂ na atmosfera (Pires *et al.*, 2011) e, é vista como uma importante tecnologia de transição que permitirá a redução do CO₂ na atmosfera (Bobicki *et al.*, 2012).

No presente trabalho irão utilizar-se cinzas provenientes da combustão de biomassa em leito fluidizado, em centrais térmicas associadas à indústria de produção de pasta para papel. Estas cinzas serão utilizadas para estudar o potencial de captura do CO₂, bem como as condições ótimas de operação da captura, já que este tipo de resíduo é considerado um bom material para capturar o CO₂.

1.1. Objetivos do trabalho

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

O principal objetivo deste trabalho científico é avaliar o potencial de captura do CO₂ pelas cinzas de biomassa florestal (volantes e de fundo), em ambiente controlado. Para tal é necessário realizar uma avaliação de vários fatores que podem afetar a reação envolvente de captura de CO₂. Os fatores avaliados foram:

- Humidade, uma vez que esta pode influenciar positivamente ou negativamente a reação de carbonatação acelerada;
- Tipologia da cinza;
- Tempo de reação, com o objetivo de encontrar o tempo ótimo de exposição da cinza à carbonatação acelerada, para obter uma maior captura de CO₂;

O trabalho realizado pretende contribuir, para um conhecimento mais aprofundado sobre os diferentes fatores que poderão influenciar a captura do dióxido de carbono pelas cinzas, resultantes da combustão de biomassa interna provenientes de um sistema de leito fluidizado borbulhante. Contribuindo assim para o conhecimento e desenvolvimento de técnicas e tecnologias de gestão de resíduos, com vista à gestão sustentável deste material.

1.2 Estrutura da dissertação

A estrutura da dissertação divide-se em 7 capítulos, sendo cada um deles abordado por um tema, tais como:

Capítulo 1 – Introdução, foi realizada uma abordagem geral ao tema, foi apresentado o objetivo e na presente seção descreve-se a estrutura da dissertação.

Capítulo 2 – Captura e Armazenamento de CO₂ (CAC), são abordadas de uma forma geral as várias tecnologias existentes de CAC, como o seu transporte e armazenamento, bem como os projetos de CAC que se encontram a decorrer.

Capítulo 3 – Carbonatação, neste capítulo define-se os diferentes tipos de carbonatação existentes, tais como, a carbonatação mineral, direta e indireta, sendo a carbonatação direta a mais utilizada e mais simples.

Neste capítulo também é abordada a carbonatação acelerada, e os principais fatores que afetam este tipo de carbonatação. Por último, refere-se as principais aplicações da carbonatação e estudos realizados.

Capítulo 4 – Cinzas de combustão de biomassa, define-se biomassa e as características principais do resíduo produzido pela sua combustão, as cinzas.

As cinzas de biomassa (cinza de fundo e cinza volante) são caracterizadas segundo os elementos minoritários e os elementos majoritários constituintes. Neste capítulo aborda-se também o destino atual das cinzas e suas aplicações, bem como, o enquadramento legal para uma gestão adequada de cinzas.

Capítulo 5 – Trabalho experimental, são apresentados os procedimentos e a metodologias elaboradas na parte laboratorial, para os dois métodos utilizados para a quantificação dos carbonatos, bem como a validação dos respetivos métodos.

Capítulo 6 – Apresentação e Análise dos resultados obtidos, neste capítulo à medida que os resultados vão sendo apresentados também serão discutidos, com base na revisão bibliográfica.

Capítulo 7 – Conclusão, são apresentadas as principais conclusões respeitantes aos dois métodos utilizados e é concluído sobre os parâmetros que potenciam a reação de carbonatação.

2. Captura e armazenamento de CO₂ (CAC)

A dependência das economias mundiais pelos combustíveis fósseis como fonte de energia, levou a um aumento das emissões dos GEE, principalmente do CO₂. As concentrações de CO₂ continuam a aumentar devido à queima de combustíveis fósseis (Pires *et al.*, 2011). Os processos que envolvem a captura e armazenamento de CO₂ têm ganhado grande atenção na comunidade científica como alternativa para diminuir as emissões de CO₂ e as concentrações deste gás no ambiente (Pires *et al.*, 2011). A tecnologia mais indicada para estabilizar as concentrações de CO₂ na atmosfera, é a captura e armazenamento do CO₂.

A captura e armazenamento de CO₂, CAC (conhecida pela sua sigla em inglês CCS- *carbon capture and storage*), pode assumir um papel importante na diminuição das emissões de CO₂ para a atmosfera, uma vez que permite capturar, transportar e armazenar, o CO₂ emitido por fontes industriais, em formações geológicas adequadas. A CAC é considerada tecnicamente viável em escala comercial, usando uma variedade de tecnologias (Gibbins & Chalmers, 2008).

Estas tecnologias estão a ser desenvolvidas para permitir a captura das emissões dos gases com CO₂ provenientes de combustíveis fósseis, de modo a que sejam transportados e armazenados em segurança através de formações geológicas, em vez de emitidos para atmosfera (Gibbins and Chalmers, 2008).

A CAC compreende três etapas: a captura, o transporte, e o armazenamento do CO₂. Este poluente pode ser capturado em fontes pontuais, tais como centrais de energia, fábricas de cimento, entre outras entidades poluidoras. A adsorção, absorção e separação por membranas são exemplos de diferentes métodos de captura (Kanniche and Bouallou, 2007; Steeneveldt, Berger and Torp, 2006).

Após a sua captura, o dióxido de carbono é transportado por oleodutos ou por navios para o local onde vai ser armazenado. Este armazenamento pode ser geológico, oceânico ou mineral (Koornneef *et al.*, 2012; Svensson *et al.*, 2004).

Portanto, a CAC é uma tecnologia de transição que poderá ajudar na diminuição das emissões das unidades de produção, assim como na captura de CO₂ atmosférico de forma contínua e segura (Bobicki *et al.*, 2012). Além disso, o armazenamento de CO₂ minimiza os efeitos adversos para a atmosfera e para a saúde pública. Deste modo, este processo interfere na gestão dos fluxos de carbono antropogénico, uma vez que ele depende do armazenamento de biliões de toneladas de carbono. No entanto, a tecnologia de CAC ainda está em desenvolvimento, devendo esperar-se uma evolução nos próximos 50 anos e uma

eventual adoção da mesma como prática comum para quase todas as instalações de combustíveis fósseis (Gibbins & Charmers, 2008).

2.1 Tecnologias de captura de CO₂

Como referido anteriormente, o dióxido de carbono é um dos mais importantes gases que contribuem para o efeito de estufa logo, o seu controlo é bastante importante e imperativo.

O CO₂, proveniente da indústria e de outras fontes, poderá ser separado por diferentes técnicas de captura que irão ser abordadas neste capítulo. Neste momento existem três principais tecnologias utilizadas para a captura do CO₂, nomeadamente, captura por pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (Damen *et al.*, 2006; Kaggerud, Bolland and Gundersen, 2006).

Na Figura 1 está representado o processo de captura de CO₂ por pós-combustão. O CO₂ é separado dos gases de combustão após a queima do combustível na presença de ar. Esta tecnologia pode ser designada por “fim de linha”, uma vez que é utilizada para remover a maior parte do CO₂ a partir de produtos de combustão, antes de serem ventilados para atmosfera (Gibbins and Chalmers, 2008). Numa primeira fase existe a produção de eletricidade a partir da queima de um combustível, e de seguida a separação de CO₂ dos gases de combustão resultantes, que tipicamente apresenta valores de concentração nos gases de 10-15% (v/v) (Feron and Hendriks, 2005).

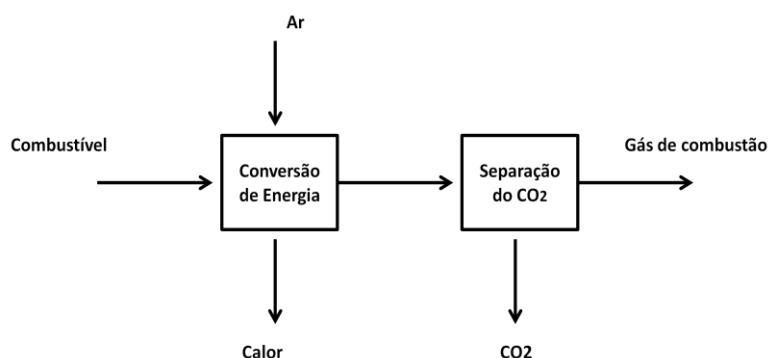


Figura 1 - Esquema do processo de captura do CO₂ por pós-combustão, adaptado de (Feron and Hendriks, 2005).

Métodos mais avançados da tecnologia de pós-combustão utilizam a lavagem molhada com solução de amina aquosa para remover o CO₂ (Damen *et al.*, 2006; Kaggerud, Bolland and Gundersen, 2006). A amina é um absorvente que remove o CO₂ a temperaturas baixas

(aproximadamente 50°), e o CO₂ seguidamente pode ser regenerado por aquecimento (cerca de 120°) para ser utilizado noutros processos.

Após a remoção do CO₂ pelo solvente, este é comprimido e transportado para ser armazenado geologicamente (Gibbins and Chalmers, 2008).

Também poderão ser aplicados outros processos de separação do CO₂, tais como, adsorção, membranas de separação de gás e destilação criogénica (Pires *et al.*, 2011).

Na Figura 2, observa-se o esquema apresentado por Feron and Hendriks, 2005, da tecnologia de pré-combustão para remoção do CO₂. Na pré-combustão o CO₂ é previamente separado antes de existir combustão, uma vez que o combustível é primeiro gaseificado, produzindo uma mistura de CO₂ e H₂, do qual o CO₂ pode ser recuperado e o H₂ aproveitado para produzir energia (Gibbins and Chalmers, 2008). A separação de CO₂ e H₂ pode ser feita por absorção, adsorção ou por membranas (Blomen, Hendriks and Neele, 2009).

A principal desvantagem da captura por pré-combustão é o elevado custo de investimento (Olajire, 2013)

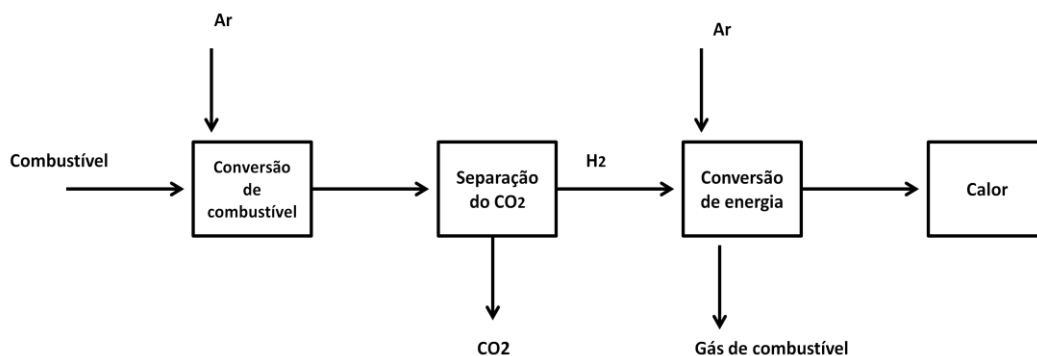


Figura 2 - Esquema do processo da captura do CO₂ por pré- combustão (Feron and Hendriks, 2005).

Por último, o processo de oxi-combustão é realizado com oxigénio puro, isto é, existe uma separação prévia do O₂ e do N₂, antes de existir a queima do combustível. Esta separação é realizada por membranas ou por separação de ar criogénico (Zanganeh, Shafeen and Salvador, 2009). Assim, o combustível é queimado na presença de O₂ puro e gases reciclados, resultando num fluxo de gases compostos apenas por CO₂ puro e H₂O.

É importante referir que o N₂ é separado do O₂, porque o azoto é um dissipador de calor e, neste processo usa-se os gases de combustão de refrigeração como dissipadores de calor. A tecnologia de oxi-combustão permite aumentar a concentração de CO₂ nos gases de combustão para cerca de 90%. Sendo assim mais fácil recuperá-lo por compressão e

transporte até aos locais de armazenamento (Feron and Hendriks, 2005). A figura 3 ilustra o esquema de oxidação-combustão. A principal desvantagem deste processo são os elevados custos relacionados com a separação do O_2 e N_2 , visto que a destilação criogénica é um processo muito caro e requer alto consumo energético (Blomen, Hendriks and Neele, 2009; Bolland and Undrum, 2003).

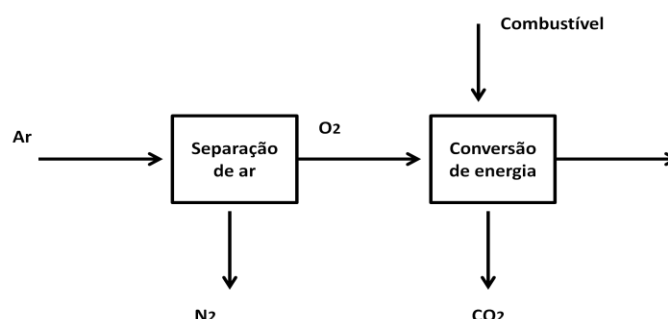


Figura 3 - Esquema do processo da captura do CO_2 por oxidação-combustão (Feron and Hendriks, 2005).

A Figura 4 resume as três tecnologias existentes para captura do dióxido de carbono.

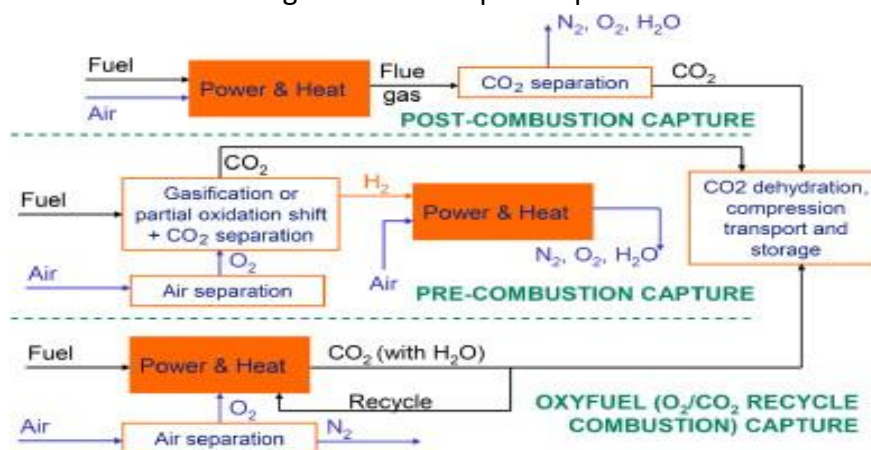


Figura 4 - Esquema das três tecnologias de captura de CO_2 (Gibbins and Chalmers, 2008).

2.2 Transporte e Armazenamento de CO_2

2.2.1 Transporte

O CO_2 depois de capturado é transportado para locais onde vai ser armazenado. O transporte depende da distância entre o local onde é capturado e, do local onde é armazenado. O transporte pode ser realizado através de condutas (gasodutos), navios-cisternas ou camiões. Para grandes volumes de CO_2 o transporte por gasodutos é o mais

adequado, uma vez que é considerado o método mais rentável e fiável (Haugen *et al.*, 2009; McCoy and Rubin, 2008) .

Antes de se efetuar o transporte o gás de CO₂ tem de ser tratado, uma vez que, o CO₂ capturado pode ter impurezas, tais como vapor de água, H₂S, N₂, metano, entre outros. Assim, o CO₂ deve ser desidratado e não conter H₂S, para evitar corrosão (Koornneef *et al.*, 2010). Este gás também deverá ser comprimido mais ou menos até 150 bar (Plasynski *et al.*, 2009).

Nos Estados Unidos (EUA) as infraestruturas de gasodutos têm cerca de 5600 km, estando em funcionamento há quase quatro décadas e possuem a capacidade de transportar cerca de 50 Mt de CO₂ anuais (IEA 2008a). O Canyon Reef é o gasoduto de transporte de CO₂ mais antigo, situando-se no estado do Texas, EUA, tendo cerca de 225 km de extensão, possuindo uma capacidade de transporte anual de cerca de 5 Mt de CO₂ (IPCC 2005-(Panel and Change, [2005])).

O transporte de CO₂ por navios é considerado o mais perigoso, existindo a necessidade de se seguirem normas para evitar eventuais acidentes.

2.2.2 Armazenamento

Depois de capturado e transportado, o CO₂ é armazenado em locais adequados para garantir que fique retido e não seja libertado, existindo, conseqüentemente, redução nas emissões deste poluente para a atmosfera (Pires *et al.*, 2011).

O armazenamento, como referido anteriormente, pode ser geológico, oceânico ou mineral. O armazenamento por mineralização é um processo permanente e seguro, que consiste na conversão do CO₂ em carbonatos inorgânicos sólidos (Allen and Brent, 2010), tendo como principal desvantagem o seu custo elevado (Pires *et al.*, 2011).

O armazenamento oceânico consiste na injeção do CO₂ em profundidade. Este gás pode ser dissolvido ou formar plumas mais pesadas do que a água, submergindo até ao fundo do oceano. Sendo este o maior tipo de armazenamento de CO₂, uma vez que se estima que contém 40.000 Gton de CO₂ armazenado, em contraste com os 750 Gton da atmosfera e os 2.200 Gton da biosfera terrestre (Pires *et al.*, 2011). No entanto, o aumento da concentração de CO₂ no fundo oceânico poderá ter conseqüências graves na vida marinha, uma vez que este gás provoca a acidificação dos oceanos e, conseqüentemente, uma diminuição no crescimento dos recifes de corais (Pires *et al.*, 2011).

Relativamente ao armazenamento geológico, existem várias formas de armazenar o CO₂, nomeadamente, em reservatórios de petróleo e gás, em aquíferos salinos ou, em camadas

de carvão. Este tipo de armazenamento necessita de cumprir alguns requisitos a nível de porosidade, espessura (capacidade de armazenamento) e permeabilidade (injectividade), necessitando ainda de um ambiente geológico estável para evitar comprometer a integridade do local de armazenamento (Solomon, Carpenter and Flach, 2008). Este tipo de armazenamento é considerado o mais seguro e viável (Celia and Nordbotten, 2009).

A captura e armazenamento de CO₂ em formações geológicas é uma das abordagens mais promissoras para reduzir as emissões de CO₂ (Olajire, 2013).

Na Tabela 1, podem observar-se as diferentes formas de armazenamento do CO₂.

Tabela 1 - Resumo dos métodos de armazenamento de CO₂, adaptado de (Bobicki et al., 2012).

Método de armazenamento	Vantagens	Desvantagens	Custos (dolares/t de armazenamento)
Armazenamento geológico	Viável em larga escala. Capacidade de armazenamento substancial conhecida. Ampla experiência e baixo custo.	Acompanhamento necessário. Existe Possibilidade de fuga.	0,5-8,0 (armazenamento) 0,1-0,3 (monotorização)
Armazenamento oceânico	Grande capacidade de armazenamento.	Armazenamento temporário. Potenciais efeitos sobre os microorganismos aquáticos.	6-31 (gasoduto) 12-16 (cisterna)
Captura industrial	CO ₂ incorporado em produtos com valor comercial.	Capacidade de armazenamento limitado. Tempo de armazenamento curto.	–
Captura mineral	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.	Pode requerer o uso de muita energia. Custo elevado.	50-100

2.3 Projetos de CAC a decorrer

A tecnologia CAC, não é de todo, um conceito novo, uma vez que as tecnologias e as práticas associadas à captura, transporte e armazenamento geológico de carbono estão em operação em várias indústrias, em média, há mais de 10 a 50 anos. Os sistemas de captura de CO₂ estão presentes em indústrias de carvão, gás - natural, na produção de eletricidade, em instalações de gaseificação de carvão, assim como, em outras instalações industriais (Praetorius and Schumacher, 2009).

Nos EUA, desde a década de 1970, existem mais de 6200 km de oleodutos industriais de petróleo, onde o CO₂ é injetado em formações geológicas para aumentar a recuperação de petróleo (EOR), (Dooley, 2009; Praetorius and Schumacher, 2009). Atualmente existem quatro instalações comerciais que utilizam armazenamento geológico, nomeadamente, a Sleipner - Oeste e Snøhvit na Noruega, a Weyburn em Saskatchewan, e a In Salah, na Argélia, estando todas relacionadas com o gás natural e com a operação de gás síntese. Além disso, estão a decorrer numerosos projetos de investigação e de demonstração em todo o mundo (Alphen, van, Hekkert and Turkenburg, 2009; Alphen, van *et al.*, 2010; Jürgen-Friedrich *et al.*, 2009).

A União Europeia (EU) tem tentado desempenhar um papel importante para a diminuição do CO₂ através da implementação da captura e armazenamento deste. O Roteiro para a Energia da Comissão da UE, criado a 15 de Dezembro de 2011, em Bruxelas, delineou opções de políticas energéticas para os países membros da UE. Estas políticas são necessárias para atingir o objetivo de redução das emissões de CO₂ em mais de 80% até 2050, e nesta data espera-se que cerca de metade da indústria pesada da UE esteja abrangida pela tecnologia de CAC. Para tal a produção de energia na Europa terá de ser quase inteiramente isenta de carbono. A questão principal apresentada pela comissão deste Roteiro para a Energia 2050 foi, “como consegui-lo sem prejudicar o aproveitamento energético e a competitividade.”(Scott, 2013).

Este Roteiro, baseado na análise de vários cenários, expõe os benefícios de um sistema energético isento de carbono e o quadro de políticas necessárias. Os Estados-Membros poderão assim fazer as escolhas que se impõem em matéria de energia e criar um clima empresarial estável para o investimento privado, especialmente até 2030 (Comissão Europeia 2011).

No entanto, ainda se luta por alcançar uma aceitação da tecnologia de CAC à escala comercial na UE, através de cofinanciamento público de projetos de CAC. No presente, de forma global, a operação à escala comercial de CAC é limitada a um pequeno número de instalações, sendo a maior parte aplicada em instalações de processamento de gás (por

exemplo a plataforma de gás Sleipner da Statoil na Noruega), nas quais a captura de CO₂ é um processo bem estabelecido e integrado (Scott, 2013).

Em todo o Mundo existem programas de projetos de demonstração de CAC cofinanciados, incluindo na UE. Até ao momento, existem quatro projetos de CAC completos à escala comercial, dois deles situados no Canadá, e os outros dois nos Estados Unidos da América (EUA), com um investimento positivo (Scott, 2013).

O programa de demonstração de CAC da UE é projetado principalmente para fornecer informações relativas a dois temas fundamentais, nomeadamente, a possibilidade de técnica de CAC e o custo da tecnologia. Também tem ainda como objetivo indicar a parte interessada (governo, empresas/indústria e públicos) e a aceitabilidade da aplicação da CAC em escala. Este programa é composto por dois fundos, a Reserve 300 (NER300) do regime comunitário do comércio (UE ETA), e o Plano Relançamento da Economia Europeia (EERP), que visa incluir toda a gama e tecnologias de captura disponíveis atualmente (pré, pós e oxi-combustão para produção e métodos aplicáveis à captura industrial), e soluções de armazenamento (em alto mar, aquíferos salinos, em campos de hidrocarbonetos esgotados). Os resultados são destinados a fornecer conhecimento técnico para esta tecnologia em escala comercial ([Comissão Europeia, 2009](#)).

Na tabela 2, é possível observar os países da UE que estão abrangidos pelo programa de demonstração da tecnologia de CAC. Até ao momento alguns projetos têm sido cancelados, sobretudo na Alemanha e na Holanda, resultado, em grande parte, da oposição pública relativamente ao armazenamento do CO₂ no solo. No Reino Unido, alguns projetos de CAC foram abandonados por falta de apoio financeiro (Scott, 2013).

Tabela 2 - Projetos de demonstração de CAC na EU. Abreviaturas: captura de (pós),pós-combustão; captura (oxi), oxi - fuel; (pré)-captura de pré-combustão. O financiamento, Plano de Relançamento da Economia EERP-europeu; NER1- Reserva para Novos Operadores 300; (RU), adaptado de (Scott, 2013).

País	Projeto	Captura	Armazenamento	Financiamento	Comentário
	Peterhear (gás)	Cargo	Gás Offshore-esgotado	NER1-sem valor de financiamento conhecido - RU	Local de armazenamento, Alimentação concluída
Reino Unido	Drax (carvão)	Oxy	Aquífero-Offshore	NER1-sem valor de financiamento conhecido - RU	
	Don Valley (carvão)	Pré	Offshore- CO2 -EOR	EERP (180 milhões de €)	Cancelado após a retirada do apoio do Governo do Reino Unido (Outubro de 2012)
	Teeside (carvão)	Pré	Offshore	NER1-sem valor de financiamento conhecido - RU	
	Capitão (carvão)	Pré	Offshore	RU- sem financiamento Conhecido	
Holanda	ESTRADA (carvão)	Cargo	Gás Offshore-esgotado	EERP (180 milhões de €) + NL (150 milhões de €)	Alimentação concluída (encerrada em 2012)
	Hydrogen Green (Hidrogénio)	Criogênico	Gás Offshore-esgotado	NER1-sem valor de financiamento conhecido	
França	Floranges (aço)	Reciclagem de gás Top	Aquífero - Onshore	NER1-sem valor de financiamento conhecido	Atualmente parado, enfrentando um futuro incerto (outubro 2012)
Itália	Porto Tolle (carvão)	Cargo	Aquífero-Offshore	EERP (100 milhões de €) + NER1-sem valor de financiamento conhecido	Sujeito a licença (anulada 2011)
Espanha	Compostilla (carvão)	Oxy	Aquífero - Onshore	EERP (180 milhões de €)	
Polónia	Belchatow (carvão)	Cargo	Aquífero - Onshore	EERP (180 milhões de €) + NER1-sem valor de financiamento conhecido	
Roménia	Getina (carvão)	Cargo	Aquífero - Onshore	NER1-sem valor de financiamento conhecido	
Alemanha	Jaeschwalde (carvão)	Oxy	Aquífero - Onshore	PEER (180 milhões €)	Projeto cancelado em Novembro de 2011

3. Carbonatação

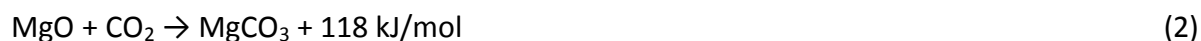
A CAC em formações geológicas é uma das abordagens mais promissoras para reduzir as emissões do CO₂ (Olajire, 2013). Uma das tecnologias que poderá contribuir para esta redução, é a captura mineral *In-situ* e *Ex-situ* que se irá abordar neste capítulo.

3.1 Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral é um processo de captura e armazenamento do carbono, que consiste na fixação do CO₂ em materiais alcalinos ou alcalino-terrosos, formando carbonatos estáveis, tais como a calcite (CaCO₃), dolomite (CaO·5MgO·5CO₃), magnesita (MgCO₃) e siderite (FeCO₃) (Panel and Change, 2005).

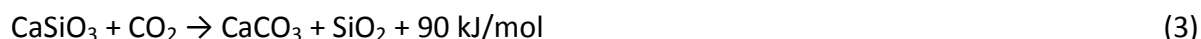
Deste modo, a carbonatação mineral tem a capacidade de reduzir o aumento do nível do CO₂ na atmosfera, uma vez que a carbonatação converte o dióxido de carbono em minerais mais estáveis em escala de tempo geológico (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013), e é um processo que ocorre naturalmente.

A reação de carbonatação mineral é uma reação ácido-base, em que o CO₂ presente na atmosfera se dissolve em água, formando H₂CO₃, ácido carbónico (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013). Seguidamente o ácido carbónico reage com os minerais de cálcio (Ca) e de magnésio (Mg) das rochas, formando carbonatos, sendo estes, do ponto de vista termodinâmico, mais estáveis que o material inicial (Fagerlund, 2012). É importante referir que quando o CO₂ reage com os óxidos metálicos (CaO e MgO), o carbonato correspondente é formado e existe libertação de calor, uma reação exotérmica, de acordo com as seguintes reações, segundo (Bobicki *et al.*, 2012):

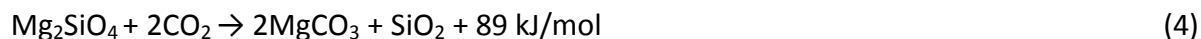


Os óxidos de cálcio e de magnésio são as matérias-primas ideais para a carbonatação mineral. No entanto, estes minerais são raros na natureza devido à sua elevada reatividade (Barker, 2007), podendo ser encontrados em rochas de silicato, rochas máficas e ultramáficas. Estas rochas contêm grandes quantidades de magnésio, cálcio e ferro, e baixo teor em sódio e potássio. Os principais constituintes minerais destas rochas são as olivinas, serpentina, enstatite (MgSiO₃), talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) e wollastonita. A carbonatação de silicatos é também uma reação exotérmica, mas a quantidade de calor libertado é neste caso menor (Olajire, 2013).

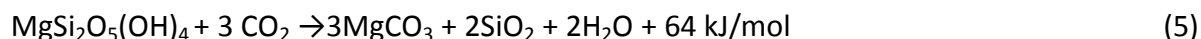
Reação da wollastonite:



Reação da olivina:



Reação da serpentina:



Os minerais de magnésio são mais abundantes na natureza que os de cálcio (Fagerlund, 2012). Deste modo, os minerais que contêm magnésio são os únicos na natureza com mais potencial para fixar quantidades significativas de CO_2 da ordem de Gt/ano. Por exemplo, rochas contendo silicato de magnésio apresentam uma maior concentração de óxidos de magnésio MgO (até 50% em peso, correspondendo a uma capacidade de armazenamento teórica de 0.55 kg de CO_2 /kg de rocha), enquanto que, rochas contendo óxidos de cálcio, como por exemplo o basalto, apresentam um teor de CaO (10% em peso, com uma capacidade de armazenamento de CO_2 teórico de 0.08 kg de CO_2 /kg de rocha).

Os depósitos de Wollastonita são os que contêm mais silicato de cálcio. Porém, este tipo de rocha é muito raro na natureza, sendo mais raro do que as rochas que contêm silicatos ricos em magnésio. Assim, os silicatos de magnésio podem encontrar-se em maior quantidade na natureza do que os silicatos de cálcio. Por outro lado, o cálcio encontra-se em resíduos industriais e, portanto, a opção de se recorrer a esse fluxo de resíduos para capturar o dióxido de carbono é muito promissora (Olajire, 2013).

Existem vários argumentos favoráveis para o uso de resíduos indústrias alcalinos, tais como, a sua disponibilidade a baixo custo, a sua alta reatividade, quando comparada com a de minerais naturais e, a proximidade de melhorar a sua qualidade ambiental através do encapsulamento de elementos potencialmente tóxicos (Meima *et al.*, 2002).

Os resíduos industriais utilizados para a carbonatação mineral são as cinzas de combustão de resíduos sólidos urbanos, escórias siderúrgicas, resíduos de fábricas de celulose e cinzas de biomassa (Barker, 2007; Gerdemann *et al.*, 2007). Estes recursos podem fornecer cálcio em grande quantidade e, em menor quantidade, magnésio, necessários para converter o CO_2 em carbonatos. Assim, os resíduos alcalinos industriais poderão desta forma ser considerados como um recurso ideal de Ca e Mg.

A carbonatação mineral possui como desvantagem o facto do processo de formação dos carbonatos na natureza ser lento e, desta forma, não evitar o aumento da concentração do

CO₂ na atmosfera (Fagerlund, 2012). Por outro lado, a captura mineral do carbono tem vantagens em comparação com outras técnicas, uma vez que fixa ou captura permanentemente o CO₂ (Olajire, 2013).

O desafio é encontrar formas de acelerar a carbonatação e explorar o calor de reação dentro das restrições ambientais, por exemplo, com as perdas de energia e materiais mínimos (Olajire, 2013).

3.1.1 Carbonatação mineral via Ex-situ e In-situ

Existem duas vias de carbonatação mineral, a *Ex-situ* que envolve a carbonatação à superfície tanto de minerais naturais como de resíduos alcalinos industriais através de processos industriais. E a *In-situ*, desenvolvida recentemente, difere do armazenamento geológico convencional, uma vez que o CO₂ é injetado subterraneamente em condições otimizadas, com o objetivo de acelerar o processo natural de carbonatação mineral (Olajire, 2013).

A carbonatação de resíduos industriais é realizada *Ex-situ*, e pode ser dividida em métodos diretos e indiretos, como se observa na figura 5. No método direto, o mineral é carbonatado numa única etapa e no método indireto é realizado em duas etapas, onde os componentes reativos (por exemplo Ca e Mg), numa primeira fase, são extraídos a partir da matriz mineral e, seguidamente são gaseificados, originando como produto final um carbonato muito puro (Olajire, 2013).

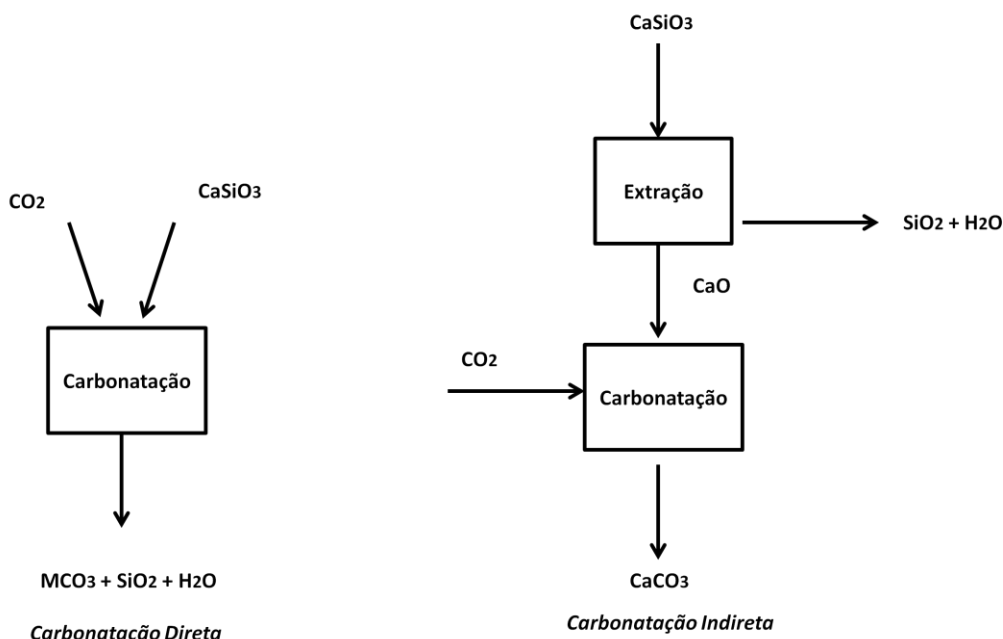


Figura 5 - Esquema da carbonatação mineral *Ex-situ* direta e indireta (Bobicki et al., 2012).

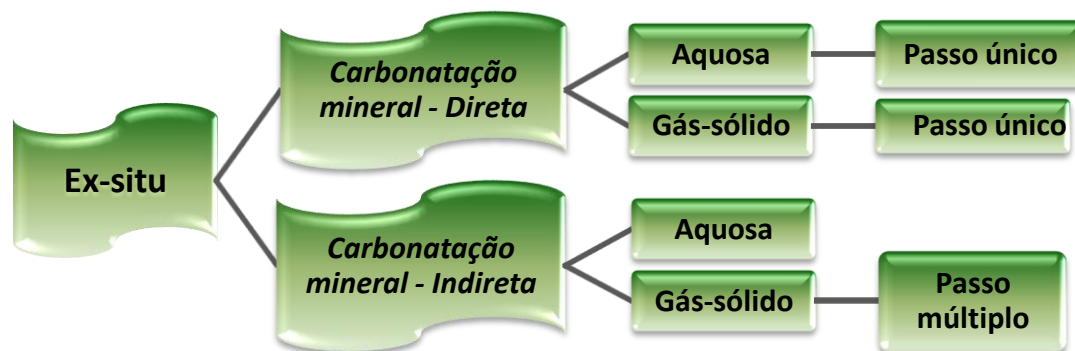


Figura 6 - Vias da carbonatação mineral *ex-situ*, adaptado de (Olajire, 2013).

É importante referir que neste trabalho apenas se irá abordar a carbonatação mineral *Ex-situ*.

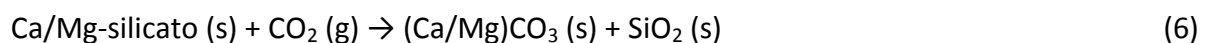
3.1.2 Carbonatação mineral *Ex-situ* - Direta

A carbonatação mineral direta consiste na reação de um mineral alcalino sólido com o CO₂ em fase gasosa ou aquosa. Neste tipo de reações pode ser necessário um pré-tratamento (mineração, trituração e moagem) dos minerais antes da carbonatação. A vantagem deste pré-tratamento é de aumentar a taxa de reação, aumentando a superfície reativa disponível para a carbonatação (Olajire, 2013).

A carbonatação direta pode ser realizada por duas vias, por carbonatação direta de gás - sólido e por carbonatação direta aquosa. A vantagem deste tipo de carbonatação é a simplicidade do processo e a utilização mínima de reagentes químicos (Olajire, 2013).

3.1.2.1 Carbonatação gás-sólido

A carbonatação direta gás-sólido consiste na reação exotérmica do CO₂ gasoso com materiais contendo óxidos metálicos, a temperaturas e pressões adequadas, num único passo (Bobicki *et al.*, 2012). É considerada a forma mais básica de carbonatação mineral direta (Panel and Change, 2005), tendo como vantagem a simplicidade do processo e, de este não necessitar de reagentes químicos (Olajire, 2013). Um exemplo deste tipo de carbonatação é a reação de Ca/Mg-silicato, dada pela equação 6 (Olajire, 2013):



Este processo tem potencial para produzir vapor de alta temperatura que pode ser usado para produzir eletricidade, enquanto capta o CO₂ (Sipilä, Teir and Zevenhoven, 2008). Neste tipo de carbonatação o mineral necessita de ser moído antes do processo de carbonatação.

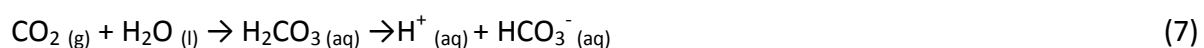
Este tipo de carbonatação possui uma cinética de reação muito lenta para silicatos de Ca²⁺/Mg²⁺ (Lackner,1995 e Lackner,1997) e, para melhorar a cinética de reação, a temperatura e a pressão devem ser elevadas durante o processo. Para os minerais de silicatos naturais, o limite de temperatura varia entre 170°C e 410°C. Mas mesmo em condições “ideais”, a reação gás – sólido continua a ser muito lenta para ser prática comum para as reações de silicato de cálcio e de magnésio. Por outro lado, a carbonatação de cálcio e de magnésio contendo óxidos e hidróxidos, tem provado ser viável. Estes minerais são raros na natureza, e podem ser encontrados em resíduos industriais (Bobicki *et al.*, 2012).

Constatou-se que este tipo de carbonatação não reduz as emissões de CO₂ substancialmente, devido à cinética de reação lenta. Muitos autores deixaram de investigar este tipo de carbonatação como uma forma viável para armazenamento de CO₂(Olajire, 2013).

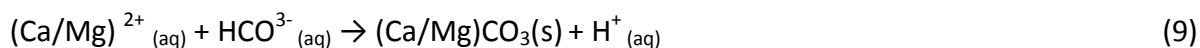
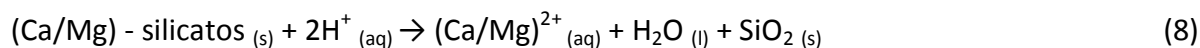
A investigação que ainda se continua a realizar sobre o processo de carbonatação direto gás-sólido, tem-se centrado principalmente no uso de CaO e MgO para a captura do CO₂, ao invés de armazenamento, em regimes cíclicos carbonatação / calcinação, conhecido como looping-químico (Grasa *et al.*, 2006; Gupta and Fan, 2002; Lee *et al.*, 2008) , e na utilização de correntes de resíduos industriais com elevado teor de CaO ou MgO como os materiais de base (Bacocchi *et al.*, 2009; Larachi, Daldoul and Beaudoin, 2010; Lim *et al.*, 2010 e Prigiobbe, Polettini and Bacocchi, 2009).

3.1.2.2 Carbonatação aquosa

A carbonatação mineral aquosa direta envolve a reação do CO₂ com minerais alcalinos numa suspensão aquosa, numa única etapa (Sipilä, Teir and Zevenhoven, 2008). Este tipo de carbonatação abrange três mecanismos num único reator, sendo a água o elemento chave do processo. Em primeiro lugar ocorre (i) a dissolução aquosa de CO₂, em que o CO₂ se dissolve na água, formando ácido carbónico, H₂CO₃, originando um protão (H⁺) e um anião de bicarbonato (HCO₃⁻), segundo a reação da equação (7):



Seguidamente ocorre (ii) a dissolução aquosa de Ca^{2+} e Mg^{2+} , onde os protões existentes ajudam na lixiviação do Ca^{2+} e do Mg^{2+} a partir da matriz mineral, equação 8, formando um precipitado de carbonato de cálcio e/ou de magnésio, equação 9, isto é, ocorre (iii) a precipitação de carbonatos, segundo as reações da equação 9 (Olajire, 2013):



A dissolução de silicatos é um passo limitante da velocidade de reação (Olajire, 2013). Posto isto, vários esforços incidem sobre a melhoria da cinética da dissolução dos silicatos, usando vários aditivos e variando as condições de operação, tal como, a temperatura, a pressão, a concentração do CO_2 , a humidade e o tamanho da partícula (Olajire, 2013).

O aumento da pressão e da temperatura favorecem a reação da carbonatação mineral direta aquosa, pois o aumento da pressão facilita a dissolução do CO_2 , aumentando assim a reação direta. O aumento da temperatura diminui a constante de solubilidade do $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ e aumenta a dissolução do CO_2 aquoso a bicarbonato e, em seguida, a carbonato. No entanto, o aumento da temperatura diminui a solubilidade do CO_2 , impondo assim um limite para o aumento da temperatura. Para a olivina e serpentina as temperaturas ótimas de reação são 185°C e 155°C , respetivamente (Chen, O'Connor and Gerdemann, 2006; Doe, 2003).

A dissolução de cálcio e magnésio a partir de partículas sólidas de silicato tem sido alvo de estudo, devido à sua importância para a carbonatação aquosa. Através do uso deste método já se obtiveram conversões elevadas de carbonatos e velocidades de reações aceitáveis, através da otimização das condições de reação (Lackner, 2002; Maroto-Valer *et al.*, 2005). Contudo, este processo ainda é muito dispendioso para ser aplicado em grande escala, uma vez que o consumo de energia para o pré-tratamento deste tipo de reação é muito elevado (Sipilä, Teir and Zevenhoven, 2008).

No entanto, a investigação desta tecnologia continua ainda a ser realizada, sendo focada na compreensão dos mecanismos de reação e de cinética (Dufaud, Martinez and Shilobreeva, 2009; Prigiobbe *et al.*, 2009, 2009 (a)). Melhorar a cinética através da variação das condições do processo e os conteúdos da fase aquosa (Krevor and Lackner, 2009; Zhao *et al.*, 2010). O estudo também incide na melhoria das técnicas usadas no pré-tratamento, e estuda a aplicabilidade de diferentes tipos de resíduos como matérias-primas.

A carbonatação aquosa é considerada por muitos autores a técnica mais promissora de mineralização do CO_2 (Olajire, 2013).

3.1.3 Carbonatação mineral *Ex-situ* - Indireta

A carbonatação mineral indireta é um processo que ocorre em mais do que uma fase, pois envolve a extração dos componentes reativos (Mg^{2+} e Ca^{2+}) a partir dos minerais, utilizando ácidos ou solventes, seguida da reação dos componentes extraídos com o CO_2 na fase gasosa ou aquosa (Bobicki *et al.*, 2012). A vantagem deste tipo de carbonatação é que se extraem os componentes importantes para a carbonatação, produzindo carbonatos puros, uma vez que as impurezas tais como o ferro e a sílica, são removidas antes da precipitação do carbonato (Eloneva *et al.*, 2008).

Existem várias tecnologias para a extração dos componentes reativos dos minerais, sendo as mais utilizadas a extração de HCl, o processo de sal fundido, a extração de amónia, entre outros (Bobicki *et al.*, 2012). É importante referir que estes processos apresentam limitações e problemas de aplicação comparativamente com os processos desenvolvidos para a carbonatação mineral direta (Olajire, 2013).

Na tabela 3, encontram-se resumidos os processos de carbonatação mineral direta e indireta.

Tabela 3 – Processos de carbonatação mineral direto e indireto (Bobicki *et al.*, 2012)

Método de captura por carbonatação Mineral	Características
Carbonatação direta	Gás - sólido Reação gás-sólido do CO ₂ com o mineral. Método mais simples de carbonatação mineral. Não é viável para minerais de silicato.
	Aquoso Reação do CO ₂ com o mineral numa suspensão. Pré-tratamento necessário. Técnica mais promissora.
Carbonatação indireta	Extração HCl Extração de íões metálicos com HCl. Precipitação do íão metálico com hidróxido, para a reação de carbonatação. Recuperação de HCl. Utilização intensiva de energia
	Sal fundido Utilização de sal fundido de cloreto de magnésio para a extração do íão metálico com hidróxido, para a reação de carbonatação. Custos muito elevados devido à utilização de químicos. Sal fundido altamente corrosivo.
	Extração de ácido Extração ácida dos íões metálico. Taxa de conversão elevada. Quimicamente intensiva.
	Biolixiviação Múltiplos passos do processo permitem que os contaminantes a serem separados, resultando em um produto puro carbonatação. Bactérias quimiolitotróficas em combinação com ácido, extraem os íões metálicos para que ocorra uma carbonatação aquosa. Passivo e económico.
	Extração de amônia Sais de amônia usados para extraírem íões metálicos. Lixiviação seletiva de metais alcalino-terrosos Taxas de formação de carbonato aceitáveis.
	Extração cáustica Sólida cáustica usada para extrair íões metálicos. Técnica pouco promissora.

3.2 Carbonatação Acelerada

O processo de carbonatação é uma reação de longo prazo, que acontece na natureza a um ritmo muito lento, e sendo assim, limita a obtenção de qualquer benefício na captura do CO₂. Segundo (Mo and Panesar, 2013), a carbonatação mineral possui uma taxa de reação muito lenta, sendo, deste modo, uma abordagem ineficiente para mitigar o aquecimento global (Mo and Panesar, 2013).

Neste âmbito, vários investigadores tentaram acelerar a reação de mineralização através da manipulação de vários parâmetros do processo, para possibilitar a existência de vantagens (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

Assim a mistura que se pretende carbonatar é exposta a um ambiente rico em CO₂, dando-se o nome de carbonatação acelerada a este processo. De modo a otimizar o processo de carbonatação acelerada e com o objetivo de obter um processo eficiente de carbonatação acelerada, vários investigadores têm testado parâmetros, tais como, a temperatura da reação, humidade da mistura e o tempo de reação (tempo de contacto entre a amostra e o gás CO₂), (Fernandez Bertos, Li, Simons, Hills, & Carey, 2004).

A reação global da carbonatação acelerada aquosa ocorre em três passos: a lixiviação do íão Ca²⁺ a partir da matriz sólida, a dissolução de CO₂ em água para formar bicarbonatos, seguida pela formação de carbonatos. A Figura 7 ilustra o mecanismo de carbonatação acelerada de resíduos sólidos alcalinos.

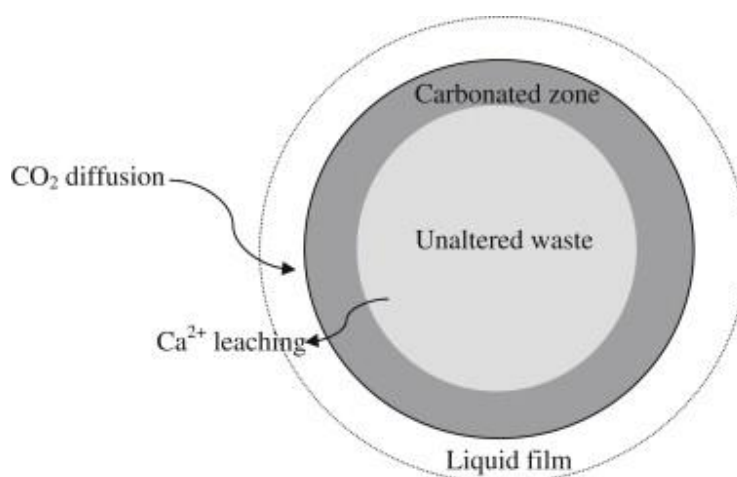


Figura 7 - Mecanismo da reação de carbonatação acelerada (Lim et al., 2010).

De acordo com a Figura 7, a reação de carbonatação acelerada ocorre da superfície para o núcleo das partículas sólidas. O CO₂ difunde-se através da matriz húmida da amostra e reage com o íão lixiviado de cálcio. A disponibilidade de humidade na amostra é

importante, pois a lixiviação do íon cálcio e de outros íões é um passo limitante na taxa de carbonatação, sendo assim, é necessário que exista umidade suficiente para que os íões consigam atravessar a matriz sólida e reagir com o CO_2 de modo a formar carbonatos (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013). No entanto o excesso de água é um passo limitante da reação de carbonatação, uma vez que reduz a difusão do CO_2 devido á colmatação dos poros da mistura (Lim *et al.*, 2010).

Na Figura 8, é possível observar as etapas do mecanismo proposto para a carbonatação acelerada.

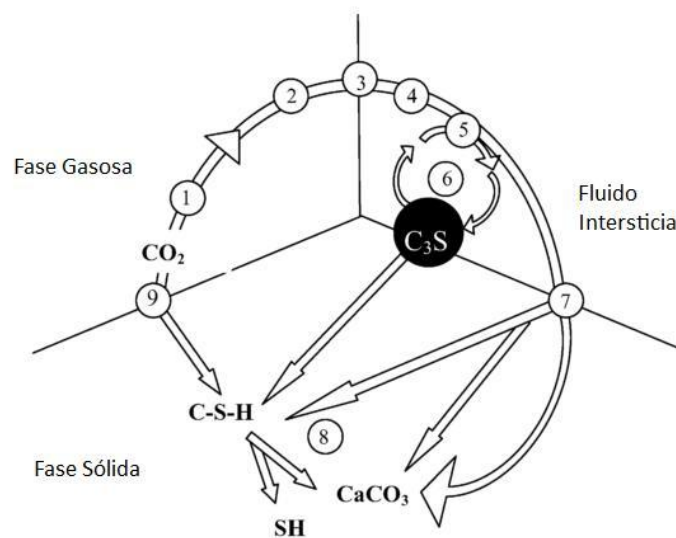


Figura 8 - Mecanismo de reação de Carbonatação Acelerada, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004)

O mecanismo sequencial para a carbonatação acelerada da figura 8, consiste em:

1. Difusão do CO_2 no ar.
2. Propagação do CO_2 pelo sólido.
3. Solvatação do CO_2 (g) em CO_2 (aq).
4. Hidratação do CO_2 (aq) a H_2CO_3 . É um passo importante na reação, pois este é bastante lento.
5. Ionização do H_2CO_3 a H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Ocorre quase instantaneamente, baixando o pH para cerca de 8.
6. Dissolução das fases $\text{CaO}_3.\text{SiO}_2$ e $\text{CaO}_2.\text{SiO}_2$. Como o processo é cíclico, esta fase é rápida e extensa, produzindo uma grande quantidade de calor. Os grãos de silicato de cálcio são cobertos por uma camada de gel de hidrato de silicato de cálcio, o qual é rapidamente dissolvido, libertando íões de Ca^{2+} e SiO_4^{4-} .

7. Nucleação de CaCO_3 e de C-S-H ($3 \text{ CaO} \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A nucleação é favorecida pelo aumento ligeiro da temperatura e pela presença de material fino particulado.
8. Precipitação das fases sólidas, formação de materiais poliformos de CaCO_3 para serem convertidos a calcite (carbonato de cálcio).
9. Carbonatação secundária, formação do gel de C-S-H ($3 \text{ CaO} \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a sua descalcificação progressiva, até à conversão em CaCO_3 e S-H.

A carbonatação acelerada é uma tecnologia em desenvolvimento, que pode ter potencial para o tratamento de resíduos e solos contaminados, e para capturar o CO_2 , importante GEE (Fernández Bertos *et al.*, 2004b).

3.3 Fatores que influenciam a Reação de Carbonatação

Para que um sólido seja adequado para o processo de carbonatação acelerada, é necessário que este possua determinadas propriedades químicas e físicas que o tornam adequado ao processo. Existem várias variáveis que influenciam o processo de carbonatação, tais como, o tempo de reação, a humidade, a reatividade e a difusividade do CO_2 , entre outras (Fernández Bertos *et al.*, 2004b).

A extensão e a qualidade da carbonatação, bem como a fixação e imobilização dos contaminantes, dependem de vários parâmetros (Fernández Bertos *et al.*, 2004b). O esquema da Figura 9 demonstra os fatores de que a carbonatação depende:

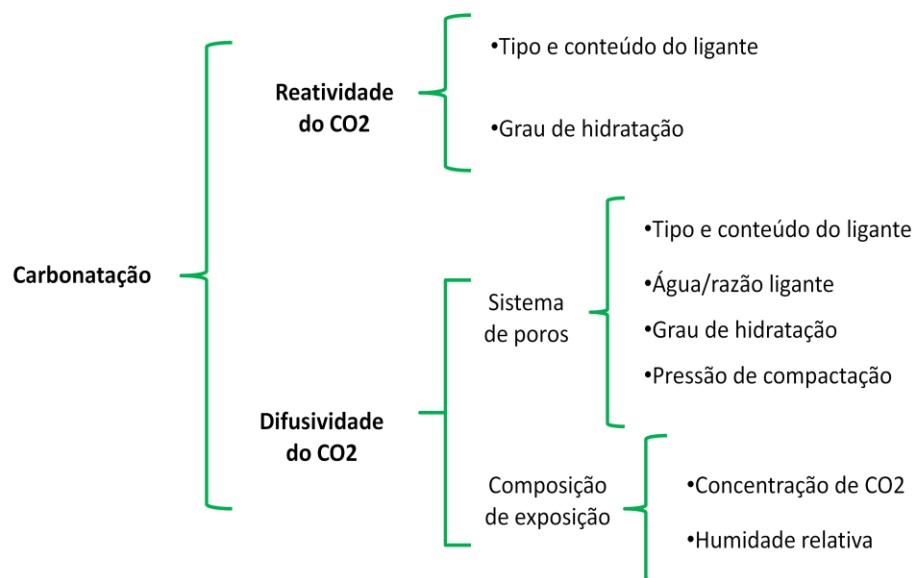


Figura 9 – Esquema das variáveis que influenciam o processo de carbonatação.

3.3.1 Reatividade do CO₂

Para que o CO₂ seja reativo de modo a que ocorra uma carbonatação eficaz, o sólido deve ter determinadas características químicas, as quais são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades químicas necessárias para que ocorra uma carbonatação eficaz, adaptado de Fernández Bertos et al., 2004.

Propriedade	Exigência
Composição sólida	Os materiais devem ser de natureza inorgânica, contendo sais de cálcio e/ou de silício.
pH	Um ambiente alcalino favorece a formação de carbonatos a partir dos hidróxidos presentes.
Teor de Ca	Quanto mais elevada for a concentração de Ca maior será a Carbonatação.
Relação Ca/Si	Quanto mais elevada for a relação, maior será o grau de carbonatação.
Metais (Pb, Cd e Ni)	Aumenta a suscetibilidade de materiais cimentícios para a carbonatação.
Humidade	É necessário algum teor de água para a carbonatação, mas um excesso de H ₂ O limita a taxa de gaseificação. No entanto, H ₂ O em excesso limita a reação.
Microestrutura	Uma microporosidade elevada dos produtos hidratados melhora a carbonatação do material.
Permeabilidade	Quando existe uma grande permeabilidade do material a um gás a difusão do CO ₂ é facilitada, aumentando desta forma a carbonatação.
Área Superficial	Matérias com menor superfície precisam de menos água para ter uma boa carbonatação.

Fernández Bertos *et al.*, 2004, explica também como a quantidade e a composição dos reagentes (sólidos, água e dióxido de carbono) afetam a reatividade do sistema e, desta forma, a carbonatação.

Relativamente à composição sólida, a existência de determinados metais no resíduo pode influenciar a velocidade da reação de carbonatação e, deste modo, a quantidade de carbonato de cálcio formado. Metais como Pb, Cd, Ni podem aumentar a permeabilidade e a distribuição de tamanho dos poros, causando uma diminuição da capacidade tampão alcalino do cimento. Por outro lado, a presença de aniões e formas orgânicas inibe a carbonatação, uma vez que estes elementos podem reagir e afetar desta forma a difusão efetiva do CO₂ (Bonnen and Sarkar, 1995).

O teor de humidade também é um parâmetro que influencia a carbonatação, uma vez que, a água é necessária para desenvolver a dissolução do CO₂. No entanto demasiada água limita a reação devido ao bloqueio dos poros do material (colmatação dos poros) e, além disso, dissolve os iões de Ca²⁺ que estão presentes no material sólido para formar o CaCO₃(Fernández Bertos *et al.*, 2004).

3.3.2 Difusividade do CO₂

A difusão do CO₂ é limitada pelas propriedades físicas do material sólido, a tabela 5, mostra as propriedades físicas que afetam a carbonatação.

Tabela 5 - Características físicas que influenciam a carbonatação, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004)

Característica	Efeito sobre a carbonatação
Tamanho	Partículas mais finas possuem maior grau de carbonatação, com elevados teores de humidade, uma vez que a superfície de contacto com o CO ₂ é superior.
Área de superfície	Quanto maior for a área, maior será o grau de carbonatação.
Porosidade	Baixa porosidade impede a difusão do CO ₂ entre as partículas e está relacionada com um elevado grau de compactação.
Permeabilidade ao CO ₂	Afeta a difusão de CO ₂ no interior do material, a solubilidade e fases. Matérias com alto teor de água livre têm menor resistência e maior permeabilidade.

É importante referir que a baixa porosidade inibe a difusão do CO₂ no sólido e, assim, a quantidade de precipitado de CaCO₃ é menor, resultando deste modo numa menor carbonatação (Fernández Bertos *et al.*, 2004).

Os principais efeitos relativos às condições de exposição são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Efeito das condições de exposição sobre o processo de carbonatação, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004).

Condições	Efeito sobre a carbonatação
Pressão parcial de CO ₂	Quanto maior for a quantidade de CO ₂ na fase gasosa, mais elevada é a taxa de carbonatação. No entanto o excesso de pressão de CO ₂ não conduz a uma maior resistência do produto carbonatado.
Humidade Relativa	A carbonatação tem velocidade mais elevada se ocorrer a uma humidade relativa de 50%-70%.
Temperatura	A absorção do CO ₂ aumenta com o aumento da temperatura até 60°C. Isto acontece porque os iões de Ca ²⁺ são lixiviados. As temperaturas elevadas diminuem a solubilidade do CO ₂ em água, diminuindo a taxa de carbonatação. No entanto, como a reação de carbonatação é exotérmica, o calor de reação promove a formação de CaCO ₃ estáveis.
Pressão	A velocidade de reação aumenta se existir um aumento ligeiro da pressão.

Contudo existem autores a verificar que “a eficiência da carbonatação é independente da pressão inicial de CO₂, da temperatura de reação (25°C, 30°C e 60°C) e da quantidade de cinzas (50, 100, 150) g. Também verificaram que a taxa de transferência de CO₂ vai aumentando ao longo do processo de carbonatação” (Hernandez.,2009).

3.4 Aplicações da Carbonatação acelerada e estudos realizados.

A carbonatação tem sido investigada como uma tecnologia para a estabilização dos resíduos gerados pela incineração, as cinzas. A carbonatação de cinzas resultantes da incineração de resíduos ocorre em duas reações sucessivas, tendo em primeiro a hidratação irreversível da cal presente na cinza e, em segundo, a carbonatação espontânea da suspensão de hidróxido de cal. Este tipo de reação em cinzas é bastante importante porque pode mobilizar ou reduzir a mobilidade dos metais nas cinzas nos aterros (Muriithi *et al.*, 2013).

A carbonatação acelerada tem a capacidade de estabilizar e de solidificar estes resíduos, proporcionando assim um destino aceitável dentro da gestão integrada de resíduos. A solidificação é uma técnica físico-química que tem a capacidade de fixar um resíduo dentro de uma matriz sólida com um agente solidificante, resultando um produto final sólido. A estabilização ou encapsulamento é uma técnica física que consiste no envolvimento de um resíduo com uma substância intransponível. Estas técnicas são aplicadas aos resíduos perigosos ou tóxicos (tal como as cinzas volantes), pois diminuem a sua aptidão à solubilização e transporte para o meio. A carbonatação acelerada oferece uma gestão sustentável das cinzas e é um método viável para os problemas das cinzas em aterro (Fernández Bertos *et al.*, 2004)

A carbonatação acelerada também pode ser aplicada na estabilização de solos contaminados. Este processo dá-se usando o gás de CO₂ à pressão atmosférica e ligantes adequados tais como, cimento Portland, cal viva, cal apagada ou escórias, sendo a reação bastante rápida. A grande vantagem deste tratamento em relação à solidificação/estabilização, é que o solo carbonatado se encontra imediatamente disponível para desenvolvimento (Fernández Bertos *et al.*, 2004)).

Na tabela 7, são apresentados alguns dos resíduos utilizados para a carbonatação acelerada.

Tabela 7 - Resíduos utilizados para carbonatação acelerada, adaptado de (Fernández Bertos et al., 2004).

Resíduos	Descrição	Vias habituais de eliminação
Escória	Produtos secundários de refinação de metais.	Produção agregada.
BFS	Escórias granuladas de alto-forno	Produção de cimento e mistura de betão.
CV de RSU	Cinzas de combustão de resíduos sólidos urbanos. Existem dois tipos de cinza, CV e CF.	Depositadas em aterros. Incorporação em materiais para aplicação na construção.
CV de celulose	Cinzas resultantes do processo do fabrico do papel.	Despejo em aterros.
Poeiras de Ciclones	Resíduos de controlo da poluição do ar.	Deposição em aterros.
Pó de forno de cimento	Parcialmente calcinadas, mistura mineral.	Deposição em aterros. Aplicações agrícolas.
CV de carvão	Resíduos provenientes das centrais de carvão queimado.	Deposição em aterro e deposição em aterros.

¹CV – cinza volante.

A reação de carbonatação acelerada também pode ser adequada para o tratamento de fluxos de resíduos não perigosos para melhorar a sua reutilização. Por exemplo, os materiais em pó, que possuem propriedades químicas adequadas e, grandes áreas de superfície para a reação, podem ser solidificados para produzir produtos úteis. Uma aplicação conhecida é a reciclagem de resíduos de betão produzidos pela demolição de estruturas de betão. Através da carbonatação, o desperdício é consolidado e é produzido um material sólido mais compacto e com mais resistência (Fernández Bertos *et al.*, 2004).

Relativamente a estudos realizados, as amostras expostas à carbonatação acelerada apresentam uma microestrutura mais densa e possuem uma elevada dureza em comparação com as amostras não carbonatadas (Mo and Panesar, 2013), como se verifica na Figura 10, de modo semelhante ao que acontece ao cimento Porthand (ver anexo 2).

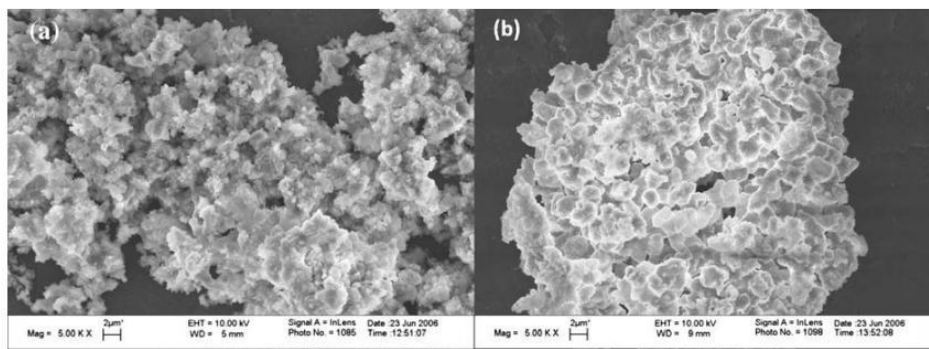


Figura 10 - Microestrutura das cinzas volantes não carbonatadas (a), e carbonatadas (b).

De acordo com (Baclocchi *et al.*, 2009), a análise feita por DRX, Figura 10 e 11, indicou o desaparecimento da espécie reativa de Ca e um aparecimento notável na espécie de carbonato de cálcio ou calcite CaCO_3 , confirmando assim a conversão das fases de hidróxido de Ca nas formas de carbonato correspondentes. De acordo com a figura 10 e 11, verifica-se que a carbonatação afeta a microestrutura das cinzas volantes, e segundo (Baclocchi *et al.*, 2009), a cinza carbonatada apresenta um tamanho de partícula maior e um reduzido espaço de poros, em comparação com os resíduos não tratados, apresentando uma morfologia mais regular e arredondada por fora, características de partículas de carbonato de cálcio.

Estas partículas de carbonato de cálcio formadas são mais estáveis e ao longo do tempo vão endurecendo. Assim, a carbonatação acelerada é uma versão controlada dos processos que ocorrem naturalmente. Portanto, a carbonatação acelerada é uma tecnologia em desenvolvimento, que tem potencial para o tratamento de resíduos e de solos contaminados e, também têm potencial para capturar o CO_2 nas cinzas (Fernández Bertos *et al.*, 2004).

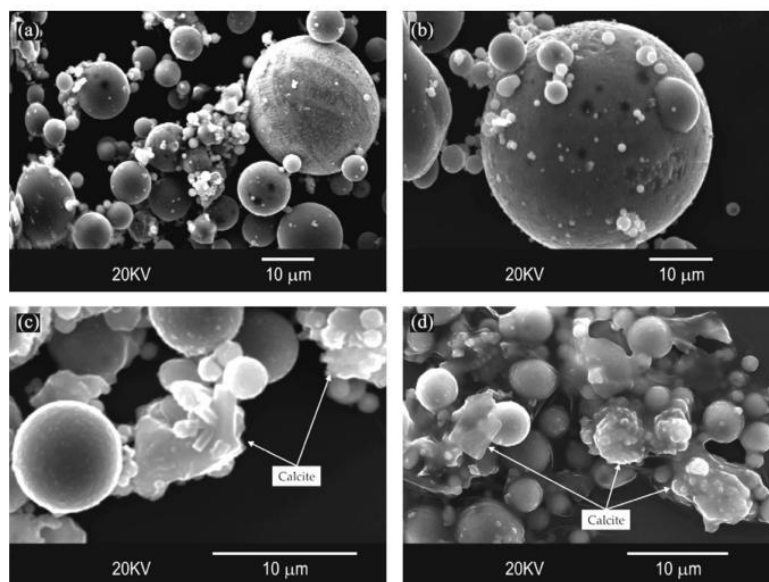


Figura 11 - Imagens de cinzas volantes antes da carbonatação (A e B) e depois da carbonatação (C e D), adaptado de (Hernandez., 2009).

4. Cinzas da combustão de biomassa

Atualmente, grande parte da energia consumida no Mundo provém de combustíveis fósseis. Nas últimas décadas o seu uso fez-se sentir com grande intensidade, provocando danos ambientais graves associados à queima excessiva destes combustíveis, sendo o aquecimento global uma das alterações ambientais mais sentidas pela humanidade, estimulado pela emissão de gases com efeitos de estufa (GEE).

Os danos causados no meio ambiente, principalmente pela emissão de grandes quantidades de CO₂, provocaram no Homem uma consciencialização de que os combustíveis fósseis não poderiam ser o principal foco de produção de energia. Assim, e com o objetivo de reduzir as emissões provocadas pelos combustíveis fósseis, começou-se a procurar novas fontes de energia mais sustentáveis (Saidur *et al.*, 2011). Deste modo, a biomassa surge como uma nova fonte de energia sustentável, favorecida pela sua abundante e fácil disponibilidade, pelas reduzidas emissões de outros GEE para além do CO₂ “verde” e pela independência energética que proporciona aos países, podendo deste modo substituir os combustíveis fósseis e minimizar o impacto ambiental por eles causados (Arvelakis *et al.*, 2002).

4.1 Biomassa

O Artigo 2º alínea e) da Diretiva 2009/28/CE define biomassa como “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

Biomassa é o nome dado a qualquer matéria orgânica que deriva de plantas, apresentando diversas vantagens, sendo, nomeadamente uma fonte de energia. Para além de poder ser utilizada para produzir uma ampla variedade de produtos – calor, eletricidade, combustíveis sólidos, combustíveis líquidos para os transportes ou combustíveis gasosos – esta apresenta-se sobre variadas formas e é abundante em toda a Europa. Para além disso, é uma tecnologia que não aumenta o teor de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (Coelho, 2010).

A biomassa é a quarta fonte de energia no mundo, sendo considerada uma fonte de energia renovável e, representa cerca de 14% do consumo final de energia no mundo, uma parcela maior do que a do carvão (12%) e, comparável à do gás (15%) e, à da energia

elétrica (14%). Esta é a principal fonte de energia para muitos países em desenvolvimento (Demirbas, 2005; Saidur *et al.*, 2011).

Os maiores consumidores de produtos derivados de madeira, como combustível, são praticamente todos os países do sul e sudeste da Ásia. Atualmente, tal como se pode verificar na tabela 8, os países em desenvolvimento utilizam a biomassa como principal fonte de produção de energia.

Tabela 8 - Participação da biomassa em diferentes regiões do mundo (Saidur *et al.*, 2011).

Região	Participação da biomassa no consumo final de energia (%)
África	60,00
Sul da Ásia	56,30
Leste da Ásia	25,10
China	23,50
América latina	18,20
Europa	3,50
América do Norte	2,70
Médio Oriente	0,30

A biomassa apresenta muitas vantagens não só como matéria-prima de combustão, uma vez que este recurso apresenta uma grande volatilidade, mas também sobre os combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural, sendo desta forma considerada como um combustível ecológico (Saidur *et al.*, 2011). A utilização térmica da biomassa pode ainda contribuir para a redução das emissões de CO₂, tendo em consideração que, uma avaliação do balanço de CO₂ indicou que em comparação com a combustão do carvão, as emissões de CO₂ podem ser reduzidas em cerca de 93% (Saidur *et al.*, 2011).

Outra vantagem relativamente ao uso da biomassa é o facto de esta ser considerada como um produto residual, podendo assim ser utilizada para reduzir a dependência dos países em combustíveis fósseis, e assegurar fontes sustentáveis de combustível, uma vez que é renovável (Saidur *et al.*, 2011).

A biomassa não só tem um considerável potencial como fonte de combustível, como também apresenta baixo custo quando comparada com outras energias renováveis

(Demirbas, 2005, 2009). A aplicação de biomassa oferece vantagens económicas, tais como, a conservação dos recursos de combustíveis fósseis, a redução da dependência das importações de combustíveis, a utilização de recursos agrícolas e florestais e a redução das emissões de gases com efeito de estufa provenientes da queima de combustíveis fósseis (Hein and Bemtgen, 1998).

Por outro lado, a biomassa é considerada uma fonte de energia neutra em carbono, pois quando esta é queimada, ou utilizada após a sua conversão para outros tipos de combustíveis, a biomassa de carbono reage com o oxigénio do ar, formando dióxido de carbono que é libertado para a atmosfera. Se a biomassa for completamente queimada, a quantidade de CO₂ produzida durante a queima é igual à quantidade que a biomassa captura durante a fase de crescimento. Assim sendo, como a emissão de CO₂ é considerada nula, este ciclo é conhecido como ciclo de carbono zero, figura 12, ao contrário do que acontece nos combustíveis fósseis, que libertam grandes quantidades de CO₂ (Saidur *et al.*, 2011).

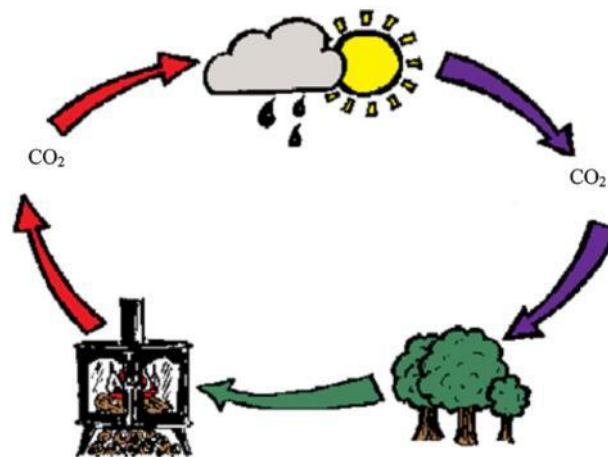


Figura 12 - Ciclo nulo do carbono (Saidur *et al.*, 2011).

Posto isto, a biomassa apresenta muitas vantagens como fonte de energia e a combustão deste material é um fenómeno complexo que envolve uma série de reações químicas em que o carbono é oxidado a dióxido de carbono (Saidur *et al.*, 2011).

A combustão de biomassa consiste na queima deste material na presença de ar e, é utilizada para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, eletricidade ou energia mecânica. Este processo é utilizado nas indústrias de celulose que utilizam os seus subprodutos (serradura e resíduos de casca) de modo a produzirem energia para o funcionamento do seu processo (Werkelin *et al.*, 2010).

A tecnologia mais utilizada para a combustão da biomassa é o leito fluidizado, apresentando diversas vantagens, tais como, o design simples da caldeira, a flexibilidade de

combustão, a alta eficiência de combustão e, a baixa emissão de poluentes nocivos (Saidur *et al.*, 2011; Vamvuka *et al.*, 2009).

4.2 Cinzas de biomassa

A combustão de biomassa pode gerar vários subprodutos, nomeadamente cinzas volantes de carvão, cinzas de resíduos sólidos urbanos e cinzas de biomassa. As cinzas de biomassa são consideradas um resíduo inorgânico, produzido durante a combustão para gerar calor ou eletricidade. Estas são constituídas principalmente por Ca, Cl, H, Mg, Na, P, O, Mn, responsáveis pelas emissões tóxicas e formação de escórias, podendo ainda ser constituídas por elementos minoritários como Fe, N, S, N. (Demeyer, Nkana and Verloo, 2001; Vassilev *et al.*, 2010).

As cinzas volantes contêm na sua composição óxidos de cálcio em quantidades variáveis e são de tamanho pequeno, o que é considerado vantajoso, uma vez que, não necessitam de ser trituradas. Estas cinzas por conterem na sua composição óxidos de cálcio, CaO, têm a capacidade de fixar o CO₂, o que permite relacionar diretamente, a capacidade de captura de carbono nas cinzas com o teor em CaO (Bobicki *et al.*, 2012).

4.2.1 Caracterização das cinzas volantes e das cinzas de fundo

As características das cinzas originadas pela combustão de biomassa dependem das quantidades, da natureza das espécies inorgânicas presentes no combustível, e do processo de combustão usado. A característica mais dominante de todas as cinzas de madeira é o elevado teor em cálcio. As cinzas volantes são constituídas maioritariamente por cálcio e as cinzas de fundo por sílica (Si), embora também apresentem uma quantidade significativa de outros nutrientes tais como Mg, K, P e Mn (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999).

As cinzas volantes são constituídas essencialmente por materiais inorgânicos, que são transportados pelo fluxo gasoso durante a combustão de biomassa para sistemas de despoejamento, tais como precipitadores eletrostáticos, localizados na saída da chaminé, onde os gases de combustão são libertados (Hernandes.M.G.2009). São ainda constituídas por partículas finas de material do leito, e possuem elevadas concentrações de metais pesados, tais como Pb, Cd, Cr, Ag, etc. Tal como se pode observar na tabela 9, neste tipo de cinzas predominam minerais de cálcio (Ca), devido aos elevados teores de cálcio da biomassa (Dahl *et al.*, 2009; Vamvuka *et al.*, 2009).

Tabela 9 - Propriedades químicas das cinzas volantes e das cinzas de fundo, adaptado de Dahl et al., 2009.

Parâmetro/elemento	Unidade	Cinzas de Fundo	Cinzas Volantes
pH		12,1	12,5
Teor de matéria seca (105°C)	%	99,7	99,9
Ca	g/kg(peso seco)	19,2	140
Mg	g/kg(peso seco)	2,1	17
Na	g/kg(peso seco)	0,1	1,4
K	g/kg(peso seco)	0,09	9,7
P	g/kg(peso seco)	0,04	0,6
S	g/kg(peso seco)	0,2	17,3
Cu	mg/kg(peso seco)	3,7	22
Zn	mg/kg(peso seco)	41	370
Mn	mg/kg(peso seco)	180	1510

A tabela 9, apresenta as características das cinzas volantes e das cinzas de fundo, verificando-se que ambas apresentam um pH bastante elevado e, um pH alcalino indica que parte dos metais dissolvidos na cinza comportam-se como sais de metais básicos, óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos (Herck and Vandecasteele, 2001).

4.2.1.1 Composição elementar das cinzas

A composição elementar obtida por espectrometria de fluorescência raios X (FRX), identifica e quantifica os elementos químicos presentes nas cinzas volantes e nas cinzas de fundo, sendo dividida em duas categorias, elementos maioritários e os elementos minoritário.

Elementos maioritários

As cinzas de biomassa apresentam composições químicas diversas, segundo (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999), as características de uma cinza dependerão das quantidades e natureza das espécies inorgânicas presentes no combustível, mas também do processo de combustão usado. A característica predominante de todas as cinzas de madeira é um elevado teor em Ca, e em Si, devido ao material do leito arrastado, isto é, areia de quartzo. Geralmente, Ca e Si são os elementos mais dominantes, mas uma quantidade significativa de outros nutrientes importantes, tais como Mg, K, P, e Mn também estão presentes. A caracterização química das cinzas de biomassa proveniente da combustão em leito fluidizado é apresentada nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Composição elemental das CV e das CF, em termos de óxidos. Análise por FRX. (Pereira, Dias V.2013).

Composição química (%(bs))	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Cl
Cinzas volantes	11,283	2,253	56,037	1,181	13,702	1,323	2,252	4,515	0,783
Cinzas de Fundo	4,935	0,999	85,288	0,460	4,387	0,614	0,034	1,71	0,076

Na tabela 10, observa-se que as cinzas são constituídas maioritariamente por óxidos, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O, entre outros. Relativamente à concentração dos elementos maioritários nas cinzas volantes e de fundo utilizadas são apresentadas na tabela 11 e na Figura 13.

Tabela 11 - Concentração dos elementos maioritários nas cinzas volantes e nas cinzas de fundo (Pereira, Dias V.2013).

Ci (mg/g)	Si/10	Ca	Al	K	Fe	Mg	Na	P	Cl	Ti	S
Cinzas volantes	26,193	59,714	97,927	37,481	24,865	13,586	11,81	5,774	4,693	2,391	16,708
cinzas de fundo	39,866	35,27	23,218	14,195	6,491	6,024	3,413	2,68	0,76	0,695	0,136

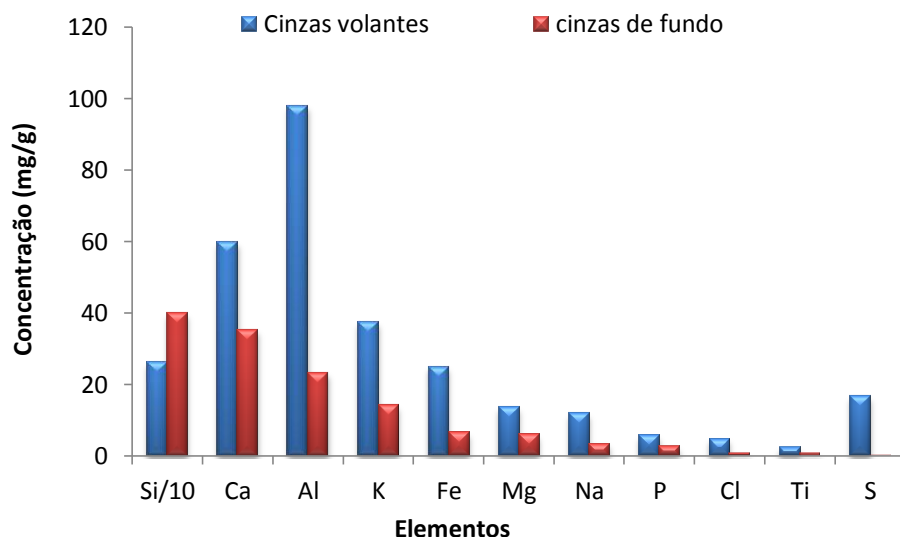


Figura 13 - Concentração dos elementos maioritários em ambas as cinzas, adaptado de (Pereira, Dias V.2013).

Na figura 13, o silício foi dividido por um fator de 10, para melhor visualizar os diferentes elementos no mesmo gráfico. É observado que o elemento predominante em ambas as cinzas é o silício, sendo superior na cinza de fundo, uma vez que, que estas cinzas são a

fração de cinzas formadas no leito, e o leito é formado por areia silicatada (Dahl *et al.*, 2009; Vamvuka *et al.*, 2009). O elevado teor de silício na cinza de fundo também poderá ser devido à contaminação de outras partículas de areia e solo de resíduos florestais provenientes da colheita da biomassa (Steenari, Schelander and Lindqvist, 1999), o que não é o caso neste trabalho, uma vez que, a cinza utilizada vem de uma caldeira de leito fluidizado com combustão de biomassa interna (originada no processo industrial).

Os elementos presentes com uma maior concentração nas cinzas volantes, por ordem decrescente são: Si> Al> Ca> K> Fe> S> Mg> Na> P> Cl> Ti, enquanto nas cinzas de fundo são: Si> Ca> Al> K> Fe> Mg> Na> P> Cl> Ti> S.

As cinzas volantes apresentam uma concentração elevada em Ca, devido ao elevado nível de compostos de cálcio que constituem a biomassa. O que confere o elevado potencial de carbonatação (Dahl *et al.*, 2009).

Elementos minoritários

Tabela 12 - Elementos minoritários presentes nas cinzas volantes e nas cinzas de fundo. Análise por FRX, (Pereira, Dias V.2013).

Elementos	CF (ppm)	CV (ppm)	Elemento	CF (ppm)	CV (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
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	14,5	Sm	nd	nd
Se	nd	1	Yb	nd	nd
Br	3,8	23,7	Hf	nd	nd
Rb	46	126,7	Ta	nd	nd
Sr	105,5	178,3	W	6,3	4,9
Y	4	11,2	Ti	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 detetado

Na tabela 12 são apresentados os elementos minoritários que constituem as cinzas. Observa-se que nas cinzas volantes os elementos minoritários por ordem decrescente de abundância são: Mn > Ba > Sr > Zn > Zr > Cr > Pb > V > Cu > Ce > La > Br > Nd > As > Ga > Y > Cs, e nas cinzas de fundo a ordem decrescente é: Mn > Ba > Sr > Zn > Cr > Rb > Cu > Zr > Pb > V > La.

O conhecimento dos elementos minoritários é bastante importante, uma vez que, no processo de valorização deste material, poderá ser fundamental conhecer estes elementos devido ao nível de toxicidade e, avaliar os potenciais riscos ambientais que estes possam causar (Grieken, 2002; Singh *et al.*, 2011).

É importante referir que as cinzas de fundo como apresentam uma distribuição granulométrica semelhante à do leito original, são constituídas por partículas maiores do que as das cinzas volantes. Assim, a granulometria das cinzas pode afetar a carbonatação, pois as cinzas de fundo são mais porosas que as cinzas volantes, e a sua mistura pode favorecer um potencial de carbonatação.

As cinzas volantes como apresentam uma concentração elevada de óxidos de cálcio são consideradas um ótimo material para a carbonatação, pois, uma tonelada de cinzas volantes tem a capacidade de sequestrar até 26 kg de CO₂ (Hernandez, 2009). Assim, conclui-se que a utilização de resíduos alcalinos para a captura do CO₂ consiste numa boa possibilidade para mitigar as alterações climáticas (Hernandez, 2009).

4.3 Destino atual das cinzas e sua aplicação

A produção mundial de cinzas é estimada atualmente em cerca de 600 milhões de toneladas por ano, com perspectiva de vir a aumentar exponencialmente num futuro próximo (Hernandes, 2009). Este número é preocupante, e para tal é necessário uma gestão adequada deste resíduo, o que atualmente, se traduz em inúmeras investigações focadas na procura de novas aplicações e destinos a dar a este resíduo.

Atualmente, uma determinada percentagem das cinzas produzidas são utilizadas na indústria cimenteira como aditivo do cimento, porém, a sua taxa de utilização continua a ser inferior a 30% do valor total produzido em termos de produção mundial. Nos EUA, são produzidas anualmente, pelo menos, 150 milhões de toneladas de cinzas volantes e 30% são reutilizadas como material de construção, enquanto as restantes são depositadas em aterro (Hernandes.M.G, 2009).

As cinzas volantes que são utilizadas na indústria cimenteira, como aditivo, servem para conferir resistência ao cimento, visto que, a cinza volante é misturada com o cimento Portland. A sílica (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) presente na cinza volante reagem com a cal apagada e a água de acordo com a reação de pozzolania. Assim são produzidos o silicato de cálcio e aluminato de cálcio hidratados, o que aumenta substancialmente a resistência química e física a longo prazo do cimento (Wee, 2013).

Normalmente o cimento Portland que contem cinza volante, é geralmente muito utilizado na construção de barragens, pelos motivos descritos anteriormente. Por outro lado, a incorporação das cinzas volantes em cimentos, tem um efeito sobre o meio ambiente positivo, uma vez que reduz a emissão de dióxido de carbono, dado que este fica “fixo” ao cimento, não sendo libertado pelo mesmo (Wee, 2013).

As cinzas, principalmente as cinzas volantes, se forem tratadas têm um grande potencial para serem utilizadas como fertilizantes florestais e para capturar o CO_2 (Dahl *et al.*, 2009)

4.4 Enquadramento legal para a gestão de cinzas

O fluxo de resíduos, cinza, necessita de uma gestão adequada e integrada. Neste sentido, existem vários documentos legais que visam a proteção da saúde humana e do meio ambiente, permitindo aos produtores ou detentores de resíduos saber qual a melhor opção de gestão a dar ao resíduo produzido. O objetivo desta gestão integrada de resíduos é a procura de um desenvolvimento sustentável, isto é, “o desenvolvimento que procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades, o que significa possibilitar que as pessoas, agora e no futuro, atinjam um nível satisfatório de desenvolvimento social e económico e de realização humana e cultural, fazendo, ao mesmo tempo, um uso razoável dos recursos da terra e preservando as espécies e os habitats naturais” (Relatório Brundtland).

O Decreto-Lei n.º 73/2011, de 5 de Setembro, estabelece o regime 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, estabelecendo o regime de gestão de resíduos e definindo vários conceitos, tais como, fluxo específico de resíduos, valorização, reciclagem e eliminação de resíduos.

As cinzas podem ser valorizadas quando ocorre estabilização, depositando-as em solos florestais, uma vez que estas possuem nutrientes que podem enriquecer o solo. Porém, em Portugal, ainda não existe legislação que regulamente a deposição de cinzas em solos.

As cinzas também podem ser recicladas, uma vez que podem ser incorporadas no cimento como aditivos (as cinzas colantes) bem como em pavimentos de estradas (as cinzas de fundo). Contudo a legislação relativamente à gestão de cinzas é quase inexistente, e a maior parte destas são eliminadas em aterros, o que constitui uma prática não recomendável uma vez que as cinzas são constituídas por materiais que lixiviados com a água das chuvas “contaminam” o aterro.

As cinzas deverão ser vistas como um recurso e não como um resíduo, pois estas têm a capacidade de capturar o CO₂, contribuindo desta forma a redução da pegada ecológica de cada indivíduo.

5.Trabalho experimental

O objetivo do presente trabalho laboratorial é avaliar o potencial das cinzas de biomassa na captura de CO₂, sob condições controladas, nomeadamente quando expostas a uma atmosfera de concentração de CO₂ elevada – carbonatação acelerada.

Utilizaram-se cinzas volantes e de fundo provenientes de uma unidade industrial de combustão de biomassa florestal em leito fluidizado, do grupo Portucel – Soporcel e estas foram caracterizadas em termos de humidade, teor de inqueimados e densidade.

Nos ensaios realizados conferiu-se diferentes teores de humidade às cinzas (5 %, 17 %, 20 %, 25 % e 30 %) e operou-se com diferentes tempos de reação (10, 20, 30, 60, 120 e 480 min), ou seja, exposição da cinza durante um certo tempo a um ambiente rico em CO₂, acelerando assim a carbonatação das amostras alcalinas. As experiências tiveram o intuito de avaliar as condições ótimas de operação para se obter uma eficiência máxima de carbonatação nas cinzas volantes, isoladas, bem como, em mistura com cinzas de fundo.

Para avaliar o potencial das cinzas de biomassa para a captura de CO₂, sob condições controladas, utilizou-se dois métodos diferentes para quantificar os carbonatos, um método titrimétrico e um método instrumental por infravermelhos (IR). Neste capítulo é descrita a metodologia desenvolvida para a determinação dos carbonatos por carbonatação acelerada, utilizando os dois métodos referidos.

5.1 Preparação da Amostra

Antes de se realizar as experiências, procedeu-se à preparação das cinzas de biomassa. As cinzas volantes e as cinzas de fundo foram crivadas com um crivo de malha de 2 mm, com o objetivo de se obter uma amostra mais homogénea, visto que as cinzas, especialmente as de fundo, podem apresentar pedras e outros contaminantes.

Como referido na revisão bibliográfica, segundo (Steenari, Schelander and Lindqvist, 1999), as cinzas são constituídas por óxidos de metais alcalino-terrosos, que quando hidratados se convertem em hidróxidos. Desta forma, reagem com o CO₂ formando carbonatos dos referidos metais (Ca e Mg), CaCO₃ e MgCO₃. Posto isto, o teor de humidade será um fator importante a ser estudado, pois poderá condicionar a velocidade de carbonatação.

Desta forma foi necessário determinar o teor de humidade inicial da cinza, de acordo com a norma CEN/TS 14774-3. Através do cálculo das equações (10) e (11) obteve-se, respetivamente, o teor de humidade inicial da cinza em base tal e qual (btq) e a razão de

humidade. De seguida preparou-se tomas de cinza, conferindo-lhes teores de humidade diferentes, por adição de água de acordo com o cálculo da equação 12.

- Fração de humidade na cinza inicial em btq:

$$w_{WH} [kg H_2O/kg cinza btq] = \frac{m_{cinza\ húmida} - m_{cinza\ seca}}{m_{cinza\ húmida}} \quad (10)$$

- Razão de humidade na cinza em bs:

$$W_{WR} [kg H_2O/kg cinza bs] = \frac{w_{WH}}{1 - w_{WH}} \quad (11)$$

- Massa de água a adicionar à cinza para lhe conferir uma determinada humidade, correspondente à designação, $W_{WR\ corrigido}$ [Kg água/Kg cinza bs]:

$$m_{H_2O\ adicionar} [g] = (W_{WR\ corrigido} - W_{WR}) * m_{bs} \quad (12)$$

Na tabela 13 esta representada a água adicionada (mL) para se obter o respetivo teor de humidade pretendido.

Tabela 13 - Adição de água para conferir a humidade desejada.

$m_{cinza\ btq}$ [g]	$m_{cinza\ bs}$ [g]	w_{WH} [kg H ₂ O/kg cinza btq]	W_{WR} [kg H ₂ O/kg cinza bs]	$w_{WH\ corrigido}$ [kg H ₂ O/kg cinza btq]	$W_{WR\ corrigido}$ [kg H ₂ O/kg cinza bs]	$m\ H_2O\ adicionar\ à\ cinza$ [g]
3,00	2,88	0,040	0,042	0,17	0,20	0,47
3,00	2,88	0,040	0,042	0,20	0,25	0,60
3,00	2,88	0,040	0,042	0,25	0,33	0,84
3,00	2,88	0,040	0,042	0,30	0,43	1,11

5.2 Metodologia do trabalho laboratorial

Para avaliar o potencial das cinzas de biomassa para a captura de CO₂, foram realizados vários ensaios de carbonatação acelerada em cinzas volantes (CV), cinzas de fundo (CF) e numa mistura (50% CV e 50% CF), com diferentes humidades e tempos de reação. É importante referir que todas as amostras foram expostas a uma atmosfera concentrada em CO₂, com o objetivo de acelerar a reação de carbonatação. De seguida utilizou-se dois tipos de metodologia diferentes para a determinação da quantidade de carbonatos formados durante a reação, isto é, a quantidade de CO₂ capturado pelas cinzas.

Para uma melhor interpretação da metodologia utilizada a Figura 14, ilustra o esquema utilizado durante o trabalho experimental.

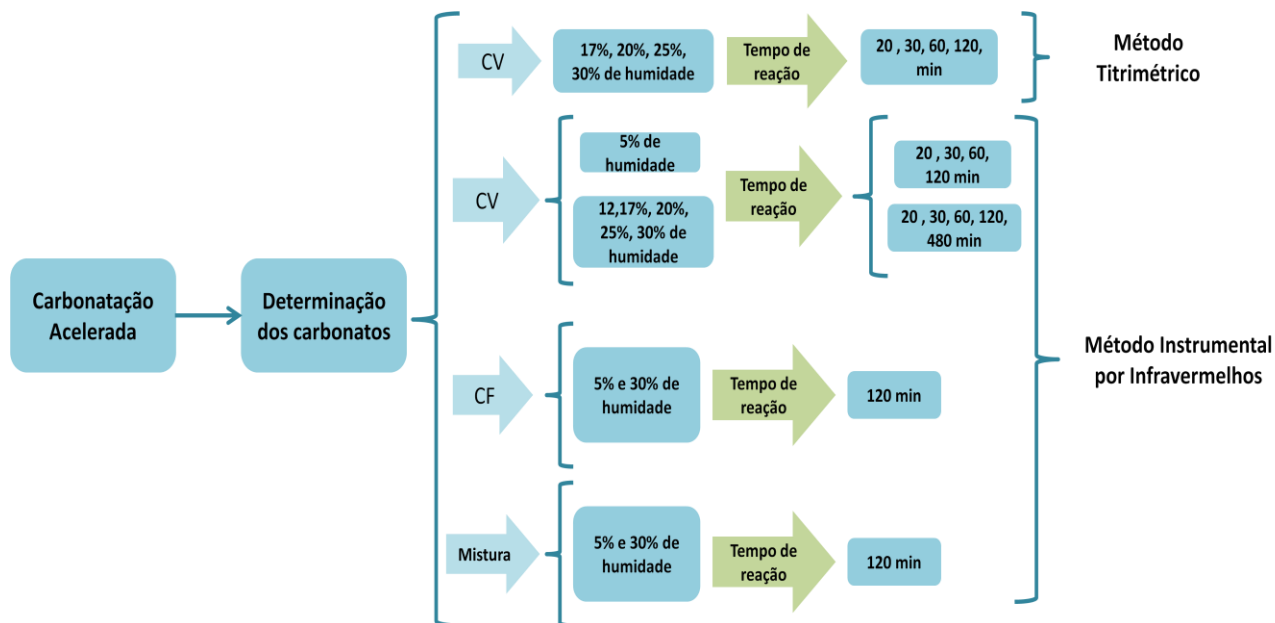


Figura 14- Esquema da metodologia usada no trabalho experimental.

5.3 Ensaio de Carbonatação Acelerada

A carbonatação acelerada consiste na reação de um material alcalino ou alcalino-terroso, com o CO₂. Tendo sempre em atenção os parâmetros que influenciam e otimizam o processo, tais como a temperatura, a pressão parcial de CO₂, a humidade e o tempo de reação.

Assim, as amostras de cinzas contendo uma determinada humidade (5%, 17%, 20%, 25%, 30%), foram expostas a uma mistura de ar e CO₂ com concentração na gama de 11% - 12% (v/v) de CO₂, durante um determinado tempo de reação (10, 20, 30, 60, 120 e 480 min). É importante referir que esta reação ocorreu em ambiente controlado, dentro de um reator.

A razão da gama escolhida para a concentração de CO₂, prende-se com o facto de se procurar usar uma corrente gasosa que seja equivalente à composição típica dos gases de uma combustão, no que diz respeito à concentração de CO₂, uma vez que ao nível industrial eles poderão ser a fonte de CO₂ para a carbonatação acelerada.

5.3.1. Procedimento

Para a realização do procedimento experimental da carbonatação acelerada, foi necessário a utilização de vários materiais:

- ✓ Garrafa com uma mistura de ar e CO₂ na gama de 11% - 12% em volume (v/v);
- ✓ Rotômetro e válvula de agulha para controlar e medir o caudal da mistura de CO₂ (L/min);
- ✓ Seringa com água para o quenching da reação, isto é, parar a reação;
- ✓ Reator em vidro de 250mL, apetrechado de uma rolha com três entradas/saídas, conforme se pode observar no esquema da Figura 15:
 - Uma entrada para a corrente de gás de CO₂, controlada pela válvula de agulha (Figura 15 D);
 - Outra entrada para colocar a seringa com água (Figura 15 C);
 - E uma saída destinado à corrente gasosa de CO₂ para se realizar a purga do sistema (Figura 15 D).

A Figura 15 representa esquematicamente a montagem experimental para a realização da carbonatação acelerada das cinzas e que é ilustrada pela foto da Figura 16.

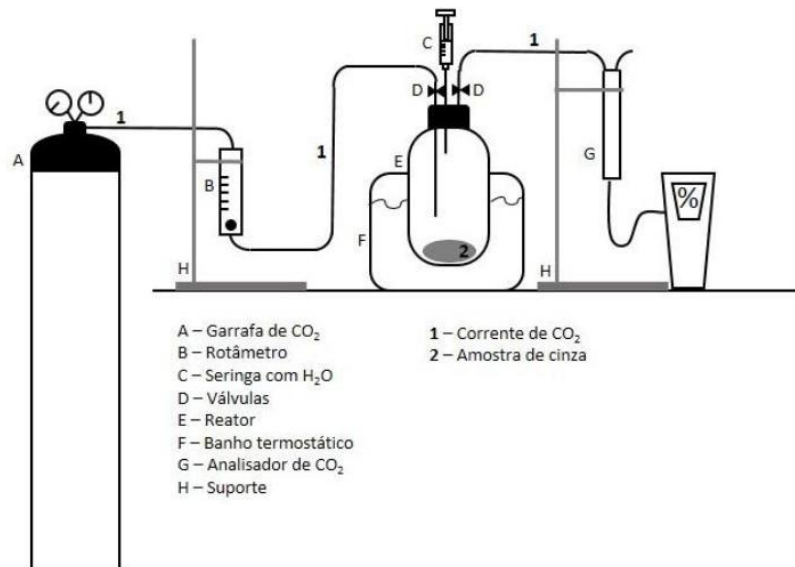


Figura 15 - Montagem laboratorial para a carbonatação acelerada em cinzas volantes, adaptado de (Alves, 2013).

O procedimento experimental consiste nas seguintes etapas:

- Pesa-se rigorosamente 2 gramas de cinzas numa balança de (0,0001g), e transfere-se a massa para o reator.
- Adiciona-se 10 mL de água destilada à seringa, que é colocada na tampa do reator;
- Abre-se a garrafa da mistura de CO₂ e, regula-se o caudal para um valor constante de aproximadamente 0,150 L.min⁻¹. Esta corrente de gás seco pode passar por um borbulhador que contém água à temperatura ambiente, conferindo uma humidade relativa de aproximadamente 90 %, à mistura de CO₂;
- A corrente seca ou húmida de CO₂ entra no reator. Aguarda-se que ocorra a purga do sistema, até que o valor de saída lido no analisador de CO₂ de (IR) seja igual ao introduzido (aproximadamente 11 a 12% v/v). Normalmente este passo dura alguns minutos (entre a 3 a 5 min);
- Fecham-se as válvulas de entrada e de saída da mistura de CO₂;
- Passado o tempo de reação estabelecido, de (20, 30, 60, 120 e 480 min), para-se a reação injetando água, chamando a este passo o quenching da reação.
- Dá-se por concluída a fase de carbonatação acelerada;
- É importante referir que o banho termostático que permite realizar a carbonatação a diferentes temperaturas, no entanto no presente estudo trabalhou-se à temperatura de 20°C a 25°C. Nesta gama a temperatura não revelou ser um fator determinante de acordo com (Alves, 2013).



Figura 16 - Montagem experimental da carbonatação acelerada.

- Segue-se a fase da quantificação dos carbonatos formados.

5.4 Determinação dos Carbonatos

Como referido anteriormente, utilizaram-se dois métodos distintos de análise química, para determinar os carbonatos formados durante a reação de carbonatação, Figura 17, quantificados por um método titrimétrico e por um método instrumental com um analisador de infravermelhos.

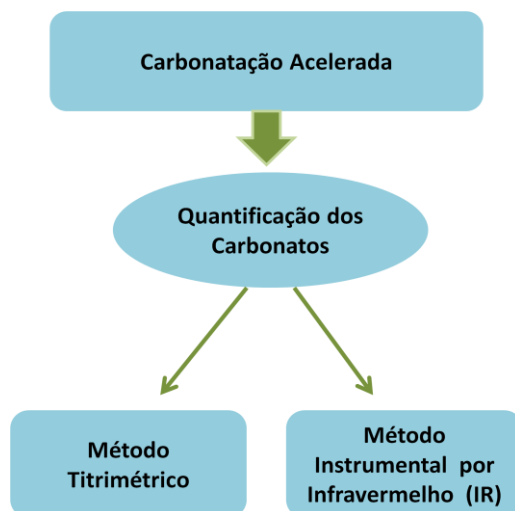


Figura 17 - Resumo da metodologia utilizada.

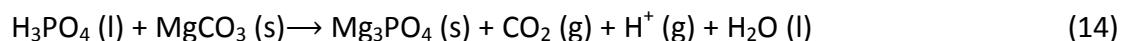
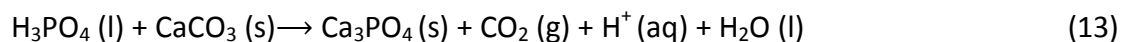
5.4.1 Método Titrimétrico

Após a exposição das cinzas volantes à carbonatação acelerada, em condições operacionais controladas, utiliza-se o método titrimétrico para determinar a concentração dos carbonatos formados durante a carbonatação acelerada. Este método normalmente é chamado “química por via húmida”, uma vez que a análise química quantitativa é feita através da determinação do volume de uma solução de concentração conhecida, necessário para reagir quantitativamente com um volume determinado da solução que contém a substância a ser analisada.

Este método consiste na reação do ácido fosfórico H_3PO_4 com os carbonatos presentes na cinza de biomassa, um dos produtos da reação é a libertação do CO_2 na proporção estequiométrica. O dióxido de carbono formado é arrastado por uma corrente de gás inerte, azoto, que se faz passar num borbulhador contendo uma solução de hidróxido de bário, $Ba(OH)_2$, na qual o CO_2 é capturado, formando um precipitado de carbonato de bário ($BaCO_3$). Por fim a quantidade de carbonatos é determinada indiretamente (contra-

titulação) por titulação do hidróxido de bário remanescente, com ácido clorídrico padronizado.

As equações químicas 13, 14, 15, 16 traduzem as diferentes etapas que ocorrem durante o procedimento experimental:



Estas equações químicas representam o ataque ácido às espécies carbonatadas (Ca e Mg). O CO_2 libertado pelas equações (13) e (14), é arrastado por uma corrente de azoto inerte, pois o N_2 não reage com as espécies presentes, sendo seguidamente recolhido num borbulhador com $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e absorvido. A reação do CO_2 com o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ forma um precipitado estável, carbonato de bário (BaCO_3), descrito pela equação (15).

Depois de completas as reações (13) e (14) e todo o CO_2 ser absorvido pelo $\text{Ba}(\text{OH})_2$, este é titulado por titulação ácido-base usando ácido clorídrico (HCl) como agente titulante, e fenolftaleína como indicador do ponto de viragem, de acordo com a equação(16).

Assim, comparando com o resultado da titulação do branco, solução inicial de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é possível saber a quantidade de CO_2 capturado, de acordo com a estequiometria da reação.

5.4.1.1 Procedimento

Para se determinar a quantidade de carbonatos formados durante a reação de carbonatação, foi necessário a utilização de materiais e soluções, tais como:

- ✓ Garrafa de N_2 ;
- ✓ Seringa com ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado;
- ✓ Frasco de vidro com tampa roscada (vaso reaccional);
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Analisador de CO_2 ;
- ✓ Borbulhador com a solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
- ✓ Bomba de vácuo (ou trompa de água) para anular a perda de carga do sistema ao longo do período de ensaio;

A Figura 18 mostra o esquema realizado em laboratório para a determinação dos carbonatos pelo método titrimétrico.

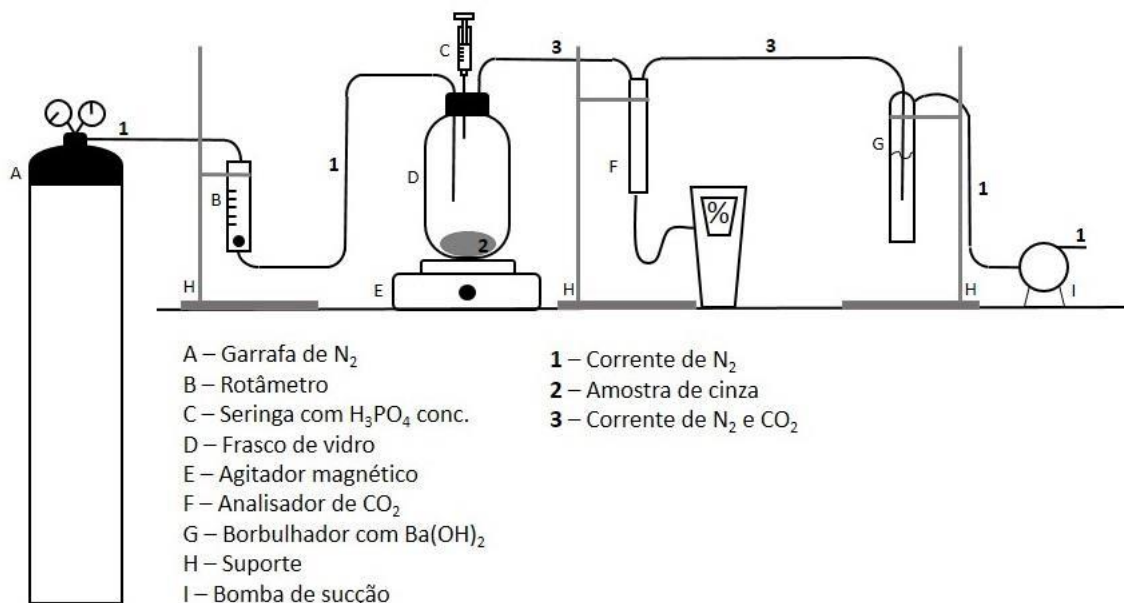


Figura 18 - Esquema experimental usado para a quantificação dos carbonatos em cinzas volantes, por reação com hidróxido de bário e titrimétria. (Alves,2013).

Seguem-se as etapas:

Tomam-se três alíquotas de solução de Ba(OH)₂, aproximadamente 0.1 M, reservam-se em recipientes tapados e pipetasse 100 mL de solução de Ba(OH)₂ para um borbulhador de 250 mL.

- Purga-se o sistema. A corrente inerte de N₂ (1) passa pelo vaso reacional (D) com a amostra de cinza (2), fazendo *by-pass* ao borbulhador, com o intuito de arrastar o CO₂ presente na atmosfera inicial.
- Quando a leitura por parte do analisador (F) de CO₂, corresponder a zero de CO₂, estabelece-se a ligação ao borbulhador (3) e injeta-se cerca de 8 a 10 mL de H₃PO₄.
- Liga-se agitador magnético (E) e a fonte de vácuo (I).
- A corrente de CO₂ e de N₂ entra em contacto com o Ba(OH)₂ presente dentro do borbulhador (G), o contacto gás/liquido é promovido através de um difusor. É importante referir, que antes do borbulhador, encontra-se o analisador de CO₂ em linha, como podemos ver na figura 19, este permite observar a curva de CO₂ libertado, antes da sua absorção pela solução de Ba(OH)₂, e desta forma facilmente se estabelece o fim do ensaio.
- No fim da reação, retiram-se três alíquotas de 20 mL cada de Ba(OH)₂ do borbulhador e titulam-se com HCl. Titula-se também as alíquotas iniciais reservadas.



Figura 19 – Imagem da montagem experimental para determinação dos carbonatos, por reação com hidróxido de bário e titrimétria.

5.4.1.2 Preparação das soluções

Para se determinar a carbonatação de cinzas de biomassa pelo método titrimétrico, é necessário preparar-se e padronizar-se algumas soluções.

➤ Solução $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 M

A solução de hidróxido de Bário é preparada através da adição de 20g de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Ficher Chemical, 99,6%) a um litro de água destilada previamente fervida. A adição faz-se logo imediatamente à fervura da água. A solução tem de ficar em repouso durante 12 horas para que todo o precipitado formado decante. (Mendhan *et al.*, 2002).

➤ Solução de HCl a 0,2 M e sua padronização

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

Preparação de HCl a 0,2 M :

PM=36,46g/mol

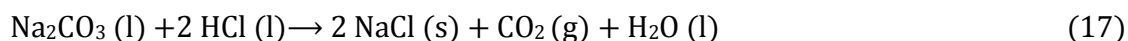
1L=1,19kg (densidade)

Concentração=37%

O volume de solução determinado para preparar um litro de HCl 0,2 M é de 16,5 mL HCl.

Padronização do HCl

O HCl é padronizado com carbonato de sódio (Na_2CO_3) padrão primário. Dissolve-se 0,2g de Na_2CO_3 previamente seco na estufa (a 105°C durante 1h) e pesado com quatro casas decimais, em 5 mL de água destilada, seguidamente adiciona-se 2 gotas do indicador verde de bromocresol. Esta solução é titulada com o HCl preparado, até à viragem de cor. A determinação da concentração exata do HCl é realizada por cálculos estequiométricos com base na seguinte reação:



5.4.1.3 Cálculos

Para a determinação da concentração dos carbonatos nas amostras, foi necessário efetuar-se alguns cálculos. Em primeiro lugar, quantificou-se o número de moles de CO_2 libertados pela reação e absorvidos pelo $\text{Ba}(\text{OH})_2$, equação 18:

$$n_{\text{CO}_2} = \left(\frac{va \text{ HCl} \times va \text{ Ba}(\text{OH})_2 \times C \text{ HCl}}{2 \times 1000 \times vi \text{ alíquota}} \right) - \left(\frac{vb \text{ HCl} \times vc \text{ Ba}(\text{OH})_2 \times C \text{ HCl}}{2 \times 1000 \times vf \text{ alíquota}} \right) \quad (18)$$

Em que;

va HCl: volume de HCl gasto em mL na titulação inicial do $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

va Ba(OH)₂: volume de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ colocado no borbulhador, 100mL.

C HCl: concentração do HCl, 0,2 M (mol/L).

vi (alíquota): volume da alíquota inicial de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (10 mL).

vb HCl : volume de HCl gasto em mL na titulação final do $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

vc Ba(OH)₂: volume de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ em mL contabilizado no final do ensaio.

vf (alíquota): volume da alíquota final de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (20 mL).

Depois da quantificação do número de moles de CO_2 capturados durante a reação, contabilizou-se a quantidade de carbonatos presentes na amostra de cinza pela equação (19), os valores são expressos em gramas de carbonato por grama de cinza em base seca, ($\text{g CO}_3^{2-}/\text{g Cinza bs}$).

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{CO}_2} \times PM[\text{CO}_3^{2-}]}{m_{\text{Cinza}}} \quad (19)$$

Em que;

n_{CO_2} : nº de moles de CO_2 que reagiram, determinado pelo calculo da eq.(18).

$PM[\text{CO}_3^{2-}]$: peso molecular do carbonato (60,01 g/mol);

m_{Cinza} : massa seca de cinza;

A concentração de carbonatos em termos de massa de CO₂ por grama de cinza (g CO₂/g Cinza bs) é expressa segundo o cálculo da equação (20):

$$C_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} \times PM[CO_2]}{m_{cinza}} \quad (20)$$

O peso molecular do dióxido de carbono é 44,01 g/mol.

5.4.1.4 Validação do método de determinação dos carbonatos

Para verificar a veracidade do método, utilizou-se como padrão carbonato de cálcio (CaCO₃) puro, e previamente seco na estufa a 105°C durante uma hora, como amostra (em vez da cinza) e, o procedimento experimental usado foi o mesmo. Posto isto, realizaram-se vários ensaios (testes) com o CaCO₃ puro.

A tabela seguinte resume alguns dos dados obtidos durante a aferição do método, para a determinação dos carbonatos, estando em anexo todos os resultados obtidos.

Tabela 14 - Validação do método usando CaCO₃.

m CaCO ₃ (g)	Ba(OH) ₂ M	CHCl 0.2 M	v Ba(OH) ₂				titulação HCl		CO ₂ reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	Média CaCO ₃ [g]	Desvio Padrão [%]	Coeficiente de variação [%]
			inicial	Vi(aliquota)	final	Vf(aliquota)	inicial	final					
0.20105	0.05	0.1872	100	10	99.2	20	7.1	10.9	0.00158	0.1586	0.1741	1%	8%
			100	10	99.2	20	7.1	10.45	0.00179	0.1795			
			100	10	99.2	20	7.1	10.35	0.00184	0.1842			
0.2091	0.05	0.1969	100	10	99.5	20	6.5	9.3	0.00184	0.1846	0.1862	0%	2%
			100	10	99.5	20	6.5	9.2	0.00189	0.1895			
			100	10	99.5	20	6.5	9.3	0.00184	0.1846			
0.2066	0.05	0.1969	100	10	99.5	20	6.5	8.9	0.00204	0.2042	0.2042	0%	0%
			100	10	99.5	20	6.5	8.9	0.00204	0.2042			
			100	10	99.5	20	6.5	8.9	0.00204	0.2042			
0.2062	0.05	0.1969	100	10	100	20	6.5	8.9	0.00202	0.2020	0.2036	0%	1%
			100	10	100	20	6.5	8.9	0.00202	0.2020			
			100	10	100	20	6.5	8.8	0.00207	0.2069			
0.2073	0.05	0.1969	100	10	99.5	20	6.5	9.1	0.00194	0.1944	0.1944	0%	0%
			100	10	99.5	20	6.5	9.1	0.00194	0.1944			
			100	10	99.5	20	6.5	9.1	0.00194	0.1944			

De acordo com a tabela 14, verifica-se que este método mostrou-se válido, pois a concentração média de carbonato de cálcio obtido nos cinco testes presentes na tabela é 0,1925 g CaCO₃ reação, com um desvio relativamente à média dos padrões de 7%, por defeito. É importante referir que o cálculo do coeficiente de variação indica a precisão do método e, assumiu-se que se este for superior a 10% a réplica é rejeitada e deve-se fazer

outra réplica da amostra. Por outro lado, a exatidão do método é traduzida pelo desvio da média relativamente ao valor do padrão.

5.4.2 Método Instrumental por infravermelhos (IR)

O outro método utilizado para a determinação dos carbonatos é o método instrumental por infravermelho (IR). Este método; à semelhança do procedimento do método titrimétrico também consiste na reação do ácido H_3PO_4 com os carbonatos presentes na cinza de biomassa, com libertação do CO_2 na proporção estequiométrica. O dióxido de carbono formado é arrastado por uma corrente de azoto, que neste caso, é previamente medida num medidor de fluxo mássico e se faz passar por uma célula de IR. Quer a célula quer o medidor de fluxo mássico encontram-se ligados, por intermédio de uma placa de aquisição PCL 818, a um computador, que adquire sinais proporcionais às grandezas medidas: caudal mássico de azoto e concentração volumétrica de CO_2 libertado durante a reação. Na figura 20, observa-se a célula de IR e o medidor de fluxo mássico.

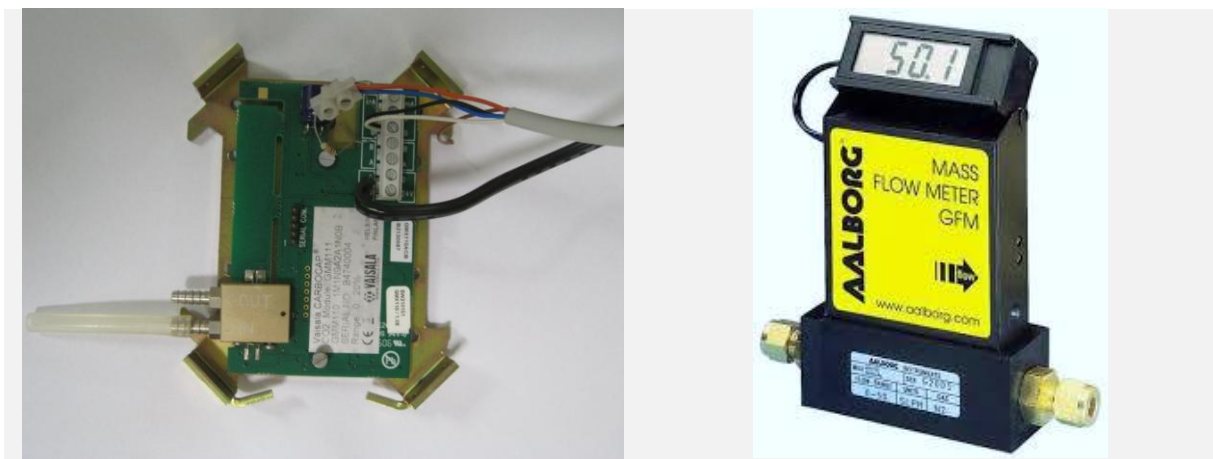


Figura 20- Célula de leitura IR de CO_2 Vaisala CARBOCAP, calibrado na gama 0 a 20 (% v/v), à esquerda. Medidor de fluxo mássico da Aalborg, calibrado com N_2 na gama de 0 a 2 litro por minuto, à direita.

5.4.2.1 Procedimento

A figura 21 mostra a montagem laboratorial utilizada para a determinação dos carbonatos pelo método IR.

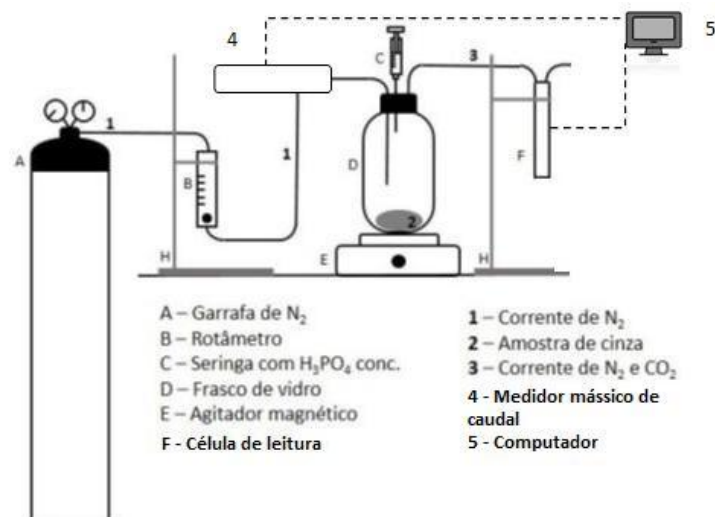


Figura 21 - Montagem laboratorial para determinação dos carbonatos pelo método Instrumental por Infravermelhos, adaptado de (Alves, 2013).

Neste método utilizou-se um medidor de fluxo mássico (4) e, um computador para receber o sinal do caudal mássico e da célula de leitura, sendo o sinal representado pelo tracejado na figura.

5.4.2.2 Validação do método

Tal como realizado no método titrimétrico, para verificar a veracidade deste método instrumental, também se efetuou a validação deste com CaCO₃, como substituto da cinza. A tabela 15 resume os ensaios com carbonato de cálcio para a validação do método.

Tabela 15 - Valores obtidos de CaCO₃ para a validação do método.

Réplicas	m CaCO ₃ pesado (g)	m CaCO ₃ contabilizado (g)	Erro(%) relativo
#1	0,2060	0,1979	4,1
#2	0,2523	0,2391	5,5
#3	0,2428	0,2412	0,7
#4	0,2898	0,2728	6,2
#5	0,2402	0,2396	0,3
#6	0,2468	0,2460	0,3

Analisando a tabela 15, verifica-se que este método possui um erro inferior a 10%, sendo inferior a 1% para 50% das réplicas.

5.4.2.3 Cálculos

Os dados recolhidos e armazenados em computador, num software MS-DOS, são trabalhados em excel, integrando a curva de resposta ao longo do tempo, para assim obter a massa de carbonato presente nas amostras de cinzas.

Os cálculos efetuados realizaram-se de acordo com as equações 21, 22, 23 e 24.

A fração volumétrica de CO₂, Y (CO₂) (v/v), equação 21,

$$Y(CO_2) = \text{sinal}_{\text{amostra}} \times 0,025 / \text{sinal}_{\text{padrão}} \quad (21)$$

com,

sinal_{amostra} (volts), sinal digital da leitura de CO₂ em voltagem;

sinal_{padrão} (volts), média do sinal digital da leitura de CO₂ em voltagem para um padrão de concentração 2,5 % (v/v).

Os caudais molares de N₂ e CO₂, são dados pelas e 22 e 23:

$$F(N_2) = \frac{G_{v,N_2} \times 10^{-3}}{60} \times \frac{P}{(273 + ^\circ C) \times 8.314} \quad (22)$$

e

$$F(CO_2) = \frac{Y(CO_2)}{(1 - Y(CO_2))} \times F(N_2) \quad (23)$$

com,

F (N₂) (mol N₂/s), caudal molar de N₂;

F (CO₂) (mol CO₂/s), caudal de molar de CO₂;

G_{v,N₂} (L/min), caudal volumétrico de N₂ (sinal do caudalímetro);

P (N/m²) = 101300;

T (K) = (273 + °C).

Por fim, vem Massa (CO₃⁻²) (g), massa de CO₃ formada, equação 26,

$$\text{Massa}(CO_3^{-2}) = \sum_{n=1}^n \frac{(F(CO_2)_{t_{n-1}} + F(CO_2)_{t_n})}{2} (t_n - t_{n-1}) \times Mr(CO_3^{-2}) \dots [g CO_3^{-2}] \quad (24)$$

com

Mr (CO₃⁻²) = 60 g/mol

t (s), tempo de análise

n, instante em que se efetua a leitura dos parâmetros.

5.5 Análise estatística

Efetou-se uma análise estatística para verificar possíveis variações nos resultados. Estas variações podem ser calculadas e seus efeitos estimados pelo método estatístico conhecido como análise de variância (ANOVA), em que o quadrado do desvio padrão, s^2 , é a variância, V .

Usou-se a ANOVA para um fator, para avaliar o desempenho de uma variável, neste caso, o tempo de reação ou a humidade. Para avaliar as duas variáveis em simultâneo, tempo de reação e humidade, usou-se a ANOVA para dois fatores.

5.6 Caracterização do material

Nesta secção serão descritas os procedimentos utilizados, tais como as suas normas para a caracterização físico-química do material.

5.6.1 Teor de Humidade e densidade a granel

O teor de humidade das cinzas volantes e de fundo (CV e CF) foi determinado de acordo com a norma CEN/TS 1477-3:2004, usando aproximadamente 2 g de cinza para cada uma das três réplicas da CV e para cada uma das seis réplicas da CF, pesadas numa balança analítica com uma precisão de $\pm 0,0001$ g. A amostra é seca à temperatura de 105 °C, até se atingir uma massa constante e a percentagem de humidade é calculada pela redução de massa da amostra.

Para determinar a densidade a granel, pesa-se a massa de cinzas, ora CV, ora CF, que ocupa o volume de 21,95 mL de CV e 28,00 mL de CF numa proveta de 50,00 mL. A densidade é determinada dividindo a massa de cinza pelo volume correspondente.

5.6.2 Teor de inqueimados.

O teor de inqueimados é determinado segundo a Norma CEN/TS 14775:2004 esta determinação, fornece informação sobre a eficiência de combustão, através da quantidade da matéria não queimada existente nas amostras de cinza. Se a combustão for 100% todo o material orgânico é convertido em CO_2 e H_2O (Bushnell, 1990) e observa-se a ausência de carbono nas cinzas, ou seja, inqueimados.

Para a realização da determinação do teor de inqueimados pesou-se cerca de 2 g de CV e 5 g de CF, ± 0.0001 g, sendo realizadas três réplicas de para CV e seis réplicas para a CF.

A determinação do teor de inqueimados é realizada por patamares de temperatura, como se ilustra na figura 22.

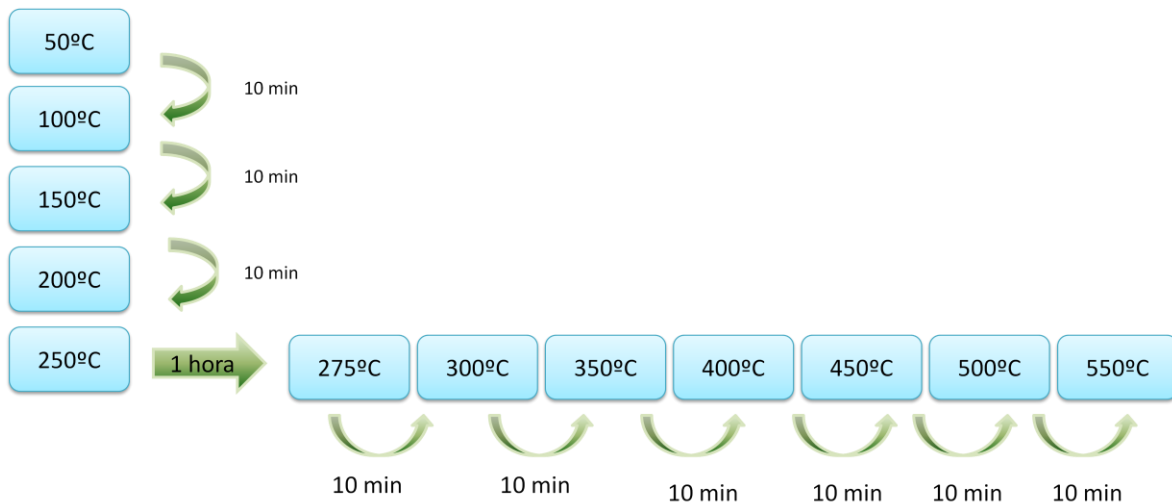


Figura 22 - Esquema ilustrativo do procedimento de calcinação utilizado para a determinação do teor de inqueimados.

Depois das amostras serem colocadas na mufla ainda fria, aumenta-se a temperatura até aos 50°C e espera-se 10 min, e assim sucessivamente, até chegar à temperatura de 250°C onde se esperar 1 hora, neste momento existe libertação de compostos voláteis. Passado uma hora, a temperatura é aumentada com incrementos de 10 min até chegar à temperatura desejada de 550°C, nesta altura espera-se 2 horas, desta forma, permite-se a oxidação dos inqueimados sem haver o risco de perder amostra. Retiram-se as amostras da mufla e são transferidas para um exsicador sem dessecante, deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente e posteriormente efetua-se a pesagem.

6. Apresentação e Análise dos Resultados Obtidos

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos durante o trabalho laboratorial com cinzas de biomassa. A apresentação dos resultados é seguida de uma análise e discussão com base nos conceitos referidos no capítulo 2,3 e 4.

6.1 Caracterização inicial da cinza de biomassa



Figura 23 - Aspeto da cinza volante e da cinza de fundo, ambas com uma granulometria menor de 2 mm.

A cinza após ser crivada com um crivo de 2mm, apresenta uma granulometria homogénea, o aspeto desta observa-se na figura 23. As cinzas volantes são muito mais finas do que as cinzas de fundo, isto tem haver, tal como referido no capítulo 4, com o material que compõem as cinzas.

É importante referir, que a granulometria das partículas de cinzas pode ser um parâmetro importante na justificação dos resultados de captura de CO₂.

6.1.1 pH

O pH da cinza original antes de sofrer carbonatação, é de aproximadamente de 12, ver tabela 9, as cinzas possuem uma alcalinidade muito elevada, pois segundo (Gmbh and Graz, 2009), a grande quantidade de cálcio na cinza de biomassa leva a um elevado nível de pH. Após a carbonatação o pH da cinza baixa para 8-6, este facto pode ser explicado quimicamente pela natureza das bases em questão, uma vez que, os carbonatos são bases

mais fracas que os hidróxidos. Os óxidos e os hidróxidos são mais abundantes na cinza inicial do que os carbonatos, à medida que se dá o processo de carbonatação, a sua concentração diminui. A diminuição do pH também pode ser explicada segundo a solubilidade dos metais, uma vez que a cinza é maioritariamente constituída por Ca. Após a carbonatação forma-se carbonatos deste metal, eles possuem uma menor solubilidade em água ($K_{sp} = 3.36 \times 10^{-9}$), em comparação com os óxidos e hidróxidos ($K_{sp} = 6.47 \times 10^{-6}$) deste metal. Assim como a espécie carbonato de cálcio é menos solúvel em água, contribui desta forma para uma diminuição do pH.

6.1.2 Teor de humidade e densidade a granel.

Na tabela 16 são apresentados os teores de humidade inicial na cinza volante (CV) e na cinza de fundo (CF).

Tabela 16 - Teor de humidade na cinza volante e na cinza de fundo.

Tipo de cinza	Teor de humidade (média)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Teor de humidade (referência)
CV	4,12%	0,0009	2,05%	0,02%
CF	0,06%	0,0004	0,10%	—

O teor de humidade nas CV é baixo, uma vez, que estas estavam armazenadas em sacos selados, para não entrarem em contacto com a humidade do ar. O teor de humidade da CF é praticamente nulo, uma vez que, a cinza é constituída praticamente por material do leite, areia. As CF apresentam baixa hidroscoopia, outro fator que indica o baixo teor de humidade da cinza.

A densidade a granel é calculada dividindo a massa de cinza pesada numa balança com precisão $\pm 0,0001$, pelo seu volume correspondente medido numa proveta.

A tabela 17 apresenta a densidade a granel das duas cinzas, verifica-se que a cinza de fundo possui uma maior densidade do que a cinza volante, o que seria de esperar, uma vez que, a cinza de fundo apresenta uma granulometria maior devido à característica do material que lhe dá origem.

Tabela 17 - Densidade a granel ou aparente da cinza volante e da cinza de fundo.

Cinza	m(kg)	v(m3)	Densidade a granel _{calculado}	Densidade a granel _{referência}
CV	0,0181	2.20E-05	826	1000
CF	0,0425	2.80E-05	1516	1390

6.1.3 Teor de inqueimados

O teor de inqueimados é um parâmetro que permite inferir sobre a eficiência de combustão, através da avaliação da quantidade da matéria não queimada existente na cinza. No final do processo utilizado para a determinação do teor de inqueimados, a matéria orgânica que possa existir na cinza é completamente eliminada durante a combustão a 550°C, restando a matéria mineral, as cinzas. Posto isto, sabendo o teor de cinzas é possível determinar os inqueimados, ou o teor de carbono orgânico, uma vez que a matéria orgânica eliminada durante a combustão é essencialmente carbono.

Na tabela 18, verifica-se que o teor de inqueimados é bastante baixo, tanto nas cinzas volantes como nas cinzas de fundo.

Tabela 18 - Teor de inqueimados na cinza volante.

Tipo de cinza	Teor de inqueimados (média)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Teor de inqueimados (referência)
CV	3,87%	0,0024	6,2% ¹	0,43%
CF	0,02%	0,0001	0.52% ²	0,09%

¹sobre 3 réplicas; ²sobre 6 réplicas

O teor de inqueimados na cinza de fundo, é bastante inferior em comparação com o valor obtido para a cinza volante, o que é expectável, uma vez que, a cinza de fundo é constituída por material do leito fluidizado, isto é, material que restou da queima da biomassa. O baixo valor de inqueimados observados nas cinzas de fundo deve-se às elevadas temperaturas de combustão, que permite uma conversão eficiente do combustível(Dahl *et al.*, 2010).

6.1.4 Potencial de captura de CO₂

É possível calcular o potencial máximo teórico de captura do CO₂ por carbonatação, através da função de composição química do material original (Fernández Bertos *et al.*, 2004), usando a fórmula de Stenoir representada pela equação (25),

$$CO_2(\%) = 0,785 (CaO - 0,7SO_3) + 1,09Na_2O + 0,93K_2O \quad (25)$$

O grau de carbonatação está fortemente dependente do teor de cálcio, embora a presença de certos componentes possam influenciar a difusão efetiva e reatividade do CO₂ (Fernández Bertos *et al.*, 2004).

Utilizando a equação 25 e os valores da composição elementar das CV e das CF, da tabela 10 do capítulo 4, calculou-se o potencial de captura de CO₂, os valores são representados na tabela 19.

Tabela 19 - Estimativas do potencial de captura de CO₂ das cinzas volantes e das cinzas de fundo.

	Potencial de captura de CO ₂ (%) CO ₂ /g cinza	mg CO ₂ / g cinza
Cinzas volantes	13,1	131
Cinzas de fundo	5,96	59,6

Observando a tabela 19, estima-se que o potencial de captura de CO₂ das cinzas volantes é bastante superior ao das cinzas de fundo, uma vez que, como dito anteriormente, a captura do CO₂ depende principalmente do teor em cálcio, elemento predominante nas CV (Steenari, Karlsson and Lindqvist, 1999) .

6.2 Carbonatação das cinzas

Neste subcapítulo são apresentados e discutidos os valores obtidos da carbonatação em cinzas volantes, cinzas de fundo e na mistura, por dois métodos diferentes.

6.2.1 Método Titrimétrico

O método titrimétrico foi aplicado para a determinação dos carbonatos em cinzas volantes. Primeiramente foi analisada a quantidade de carbonatos existentes na cinza sem sofrer carbonatação acelerada.

O objetivo desta determinação, é determinar-se o teor de carbonatos presentes na cinza antes da carbonatação acelerada, uma vez que, é importante saber se a cinza já carbonatou em condições naturais e quanto carbonatou. Esta cinza possui inicialmente um teor de carbonatos de aproximadamente 0,0373 [g CO₃²⁻/g CV], por isso é uma cinza que já possui algum teor em carbonatos.

É importante referir, que para cada ensaio realizado, efetuaram-se sempre três réplicas. E os valores apresentados para a concentração média de carbonatos consistem numa média ponderal das réplicas obtidas para cada ensaio, Tabela 20.

Tabela 20 - Quantidade de carbonatos na cinza inicial

m CV (g)	Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CV]	Concentração média CO ₃ ²⁻ [g CO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.var ¹	Valor médio de CO ₃ ²⁻ [g CO ₃ ²⁻ /g CV]	Concentração média CO ₂ [mg CO ₂ /g CV]	Valor médio de CO ₂ capturado [mg CO ₂ /g CV]
	0,0371						
2,0333	0,0386	0,0381	0,0800	2,19%		27,9	
	0,0386						
	0,0373						
2,2769	0,0359	0,0368	0,0800	2,17%	0,0373	27,0	27,3
	0,0373						
	0,0370						
2,0007	0,0370	0,0370	0,0000	0,00%		27,1	
	0,0370						

¹coeficiente de variação

A cinza original antes de sofrer carbonatação, contém um valor médio de carbonatos de 0,0373 g CO₃²⁻/g CV, o que corresponde a um valor médio de CO₂ capturado de 27,3 mg CO₂/g CV.

Na Tabela 21, apresenta-se para os diferentes valores de percentagem de humidade conferida às cinzas e, para diferentes tempos de reação de carbonatação, os valores

médios de carbonatos obtidos, pelo método titrimétrico. Analisando as referidas tabelas, verifica-se que o valor mais elevado de carbonato formado ocorre às condições de 20% de humidade e ao tempo de reação de 60 min, apresentando um valor de $0,0608 \text{ gCO}_3^{2-}/\text{g CV}$, o que corresponde a uma captura do CO_2 por parte da cinza de $44,6 \text{ mg CO}_2/\text{g CV}$. Mas como a cinza já possui alguns carbonatos é necessário descontar o valor da captura de CO_2 dado pela tabela 20, sendo o valor real de captura de CO_2 por parte da cinza de $17,3 \text{ mg CO}_2/\text{g CV}$.

Pela análise da figura 24, verifica-se que o aumento da humidade na cinza não favorece a carbonatação, uma vez que, o excesso de água pode provocar a colmatação dos poros e dificultar assim a difusão do CO_2 na cinza, provocando assim uma diminuição do processo de carbonatação (Fernández Bertos *et al.*, 2004). Por outro lado, não se consegue explicar a descida da concentração de carbonatos aos 30min, seguida de uma subida e outra descida aos 120 min à humidade de 30%.

Observa-se que a humidade de 20% é aquela em que se forma mais carbonatos, porém não se consegue explicar a descida da formação de carbonatos aos 120min, pois seria de esperar que a carbonatação aumentasse ao longo do tempo, e depois estabilizasse, sem baixar.

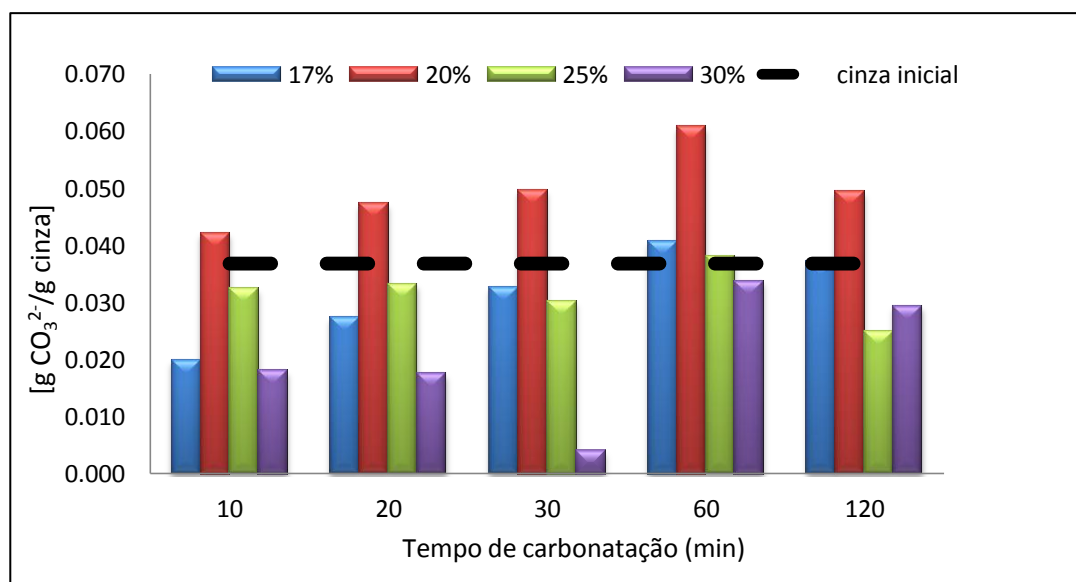


Figura 24- Representação da concentração de carbonatos nas diferentes humidades em função do tempo da reação de carbonatação.

Tabela 21 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17%, 20%, 25%, 30% e os respetivos tempos de reação, com uma concentração de CO₂ 11% (v/v).

Tempo de carbonatação	17%				20%			
	Concentração média de CO ₃ ²⁻ /g CV	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]	Concentração média de CO ₃ ²⁻ /g CV	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]
10	0,00198	0,0009	4,4%	14,5	0,0421	0,0056	13,3%	30,9
20	0,0274	0,0009	3,3%	20,1	0,0473	0,0063	13,2%	34,7
30	0,0326	0,0009	2,9%	23,9	0,0497	0,0005	1,0%	36,5
60	0,0407	0,0000	0,0%	29,9	0,0608	0,0116	19,1%	44,6
120	0,0372	0,0016	4,2%	27,3	0,0494	0,0091	18,4%	36,2

¹Coeficiente de variação

Tempo de Carbonatação	25%				30%			
	Concentração média de CO ₃ ²⁻ /g CV	Desvio padrão	Coef.V ¹	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]	Concentração média de CO ₃ ²⁻ /g CV	Desvio padrão	Coef.V ¹	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]
10	0,0325	0,0004	1,2%	23,8	0,0180	0,0004	2,1%	13,2
20	0,0332	0,0007	2,0%	24,4	0,0175	0,0021	12,3%	12,9
30	0,0302	0,0002	0,8%	22,2	0,0041	0,0000	0,0%	32,9
60	0,0381	0,0004	1,1%	27,9	0,0338	0,0008	2,3%	24,8
120	0,0249	0,0002	0,9%	18,3	0,0293	0,0008	2,7%	21,5

¹Coeficiente de variação

Pela análise da Figura 24 verifica-se que cerca de metade dos resultados apresentam a concentração de carbonatos por massa de cinza, inferior à cinza original, o que revela alguma incoerência nos resultados.

Efetuuou-se uma análise estatística, ANOVA, de forma a verificar se existe variância significativa entre os resultados a diferentes tempos e humidades. Pela tabela 22, verifica-se que não existe diferença significativa entre tempos de reação e humidades da cinza, uma vez que o $F(3,16)$ calculado é inferior ao F a 1%.

Tabela 22 - Resultados da ANOVA para a comparação das amostras obtidas entre tempos diferentes, para a percentagem de humidade de 17%, 20%, 25% e 30%.

Fonte de variação	Variância	V	$F(3,16)_{\text{calculado}}$	$F(3,16)_{1\%}$
Entre humidades	0,0026	3	4,47	5,29
Entre tempos	0,0031	16		

O resultado da análise da ANOVA indica que não existia significado nas observações da figura 25, nomeadamente a descida da carbonatação a partir de 60 min de reação para todas as humidades, algo que não seria esperado, pois após a formação dos carbonatos não é fácil reverter a reação de carbonatação, logo não é justificável a diminuição observada. Para além, de que, as percentagens de 17%, 25% e 30% de humidade geram uma carbonatação inferior à da cinza original, o que também não seria espectacular.

Posto isto, nas condições experimentais presentes, o método titrimético não se mostrou válido para a determinação dos carbonatos. Uma possivelmente explicação prende-se com o facto de que existem variáveis experimentais que não foram possíveis controlar, nomeadamente a depressão causada pela trompa de água e, a colmatação do difusor, criada pelas partículas do precipitado de carbonato de bário.

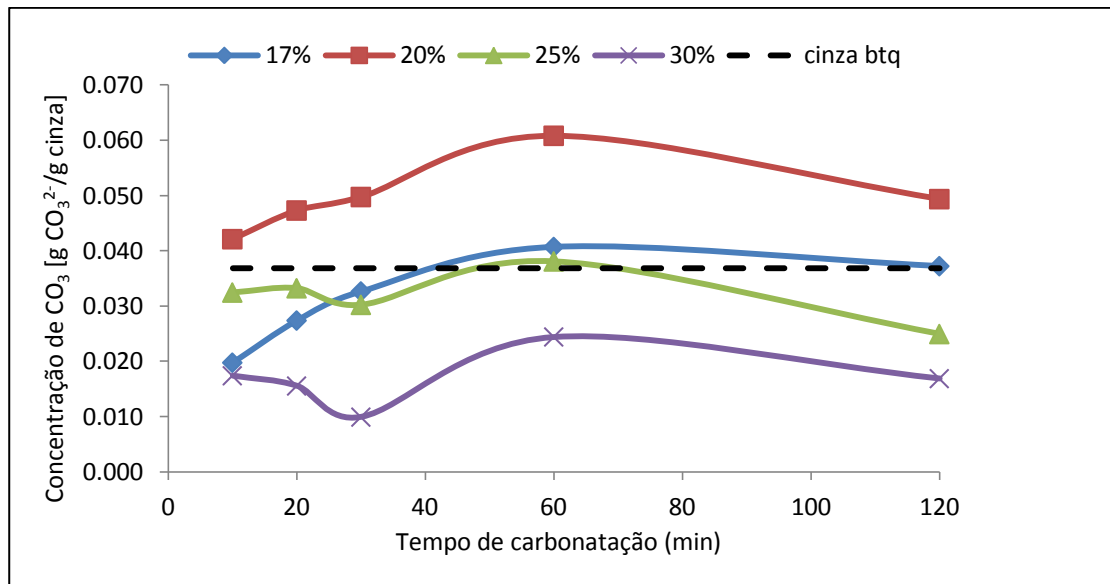


Figura 25- Concentração de carbonatos para diferentes humidades da cinza e em função do tempo de reação.

6.2.2 Método instrumental por infravermelhos (IR)

Em alternativa ao método titrimétrico, surgiu a hipótese de se trabalhar com o método instrumental IR, efetuando deste modo o estudo da carbonatação em cinzas volantes, em cinzas de fundo e numa mistura (50% CV e 50% CF).

Neste método também foi analisada a quantidade de carbonatos existentes na cinza inicial, sem sofrer carbonatação acelerada, com o objetivo de se saber o teor de carbonatos presentes na cinza inicial antes de sofrer carbonatação acelerada.

É importante referir que, para cada ensaio realizado, efetuaram-se sempre 3 réplicas. E os valores apresentados para a concentração média de carbonatos consistem numa média ponderal das réplicas obtidas para cada ensaio, à semelhança dos resultados presentes na tabela 23.

Analisando a Tabela 23, a CV original já contém 0,0388 [g CO₃²⁻/ g CV bs], o que corresponde a um valor médio de CO₂ capturado de 28,5 [mg CO₂/ g CV], isto significa que carbonatou em condições naturais. Este valor serve como controlo, pois, a cinza antes de sofrer carbonatação acelerada, já contém 0,0388 g CO₃²⁻/ g CV bs.

Tabela 23 – Quantidades de carbonatos na cinza volante original (bs), sem sofrer carbonatação acelerada.

Réplicas	Massa de CV [g]	CO ₃ [g]	Concentração de CO ₃ [g CO ₃ ²⁻ /g CV]	Concentração média de CO ₃ [g CO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.Var	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV]
#1	2,0433	0,0785	0,0384				
#2	2,0433	0,0664	0,0383	0,0388	0,0008	2,0%	28,5
#3	2,0510	0,0815	0,0397				

A título de exemplo ilustra-se na Figura 26, os cálculos conducentes à determinação da massa de carbonatos na cinza original, réplica #3. Representa o caudal de arraste de N₂, a evolução da concentração CO₂ da análise e o respetivo integral no tempo, cujo valor observado, no final da análise, representa a massa de carbonato formado durante a reação.

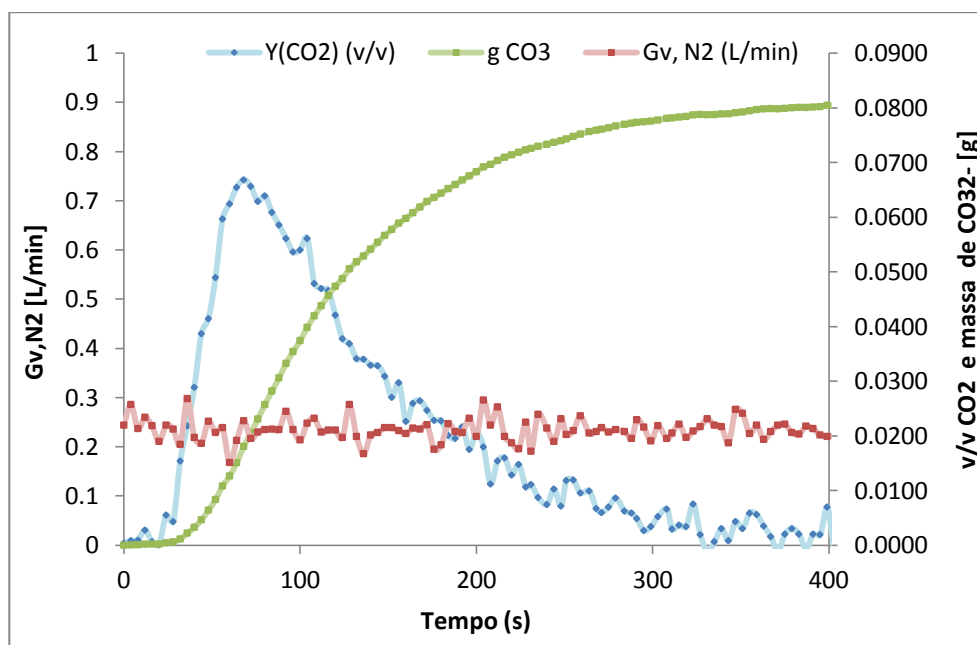


Figura 26 - Representação do pico de CO₂ e do caudal volumétrico de N₂

6.2.2.1 Cinzas volantes

Como referido anteriormente a cinza volante (CV) original, contém 0,0388 g CO₃²⁻/g CV bs. Os resultados da carbonatação da CV apresentam-se na figura 27. Verifica-se que todas as amostras de cinza que sofreram carbonatação acelerada possuem uma concentração de

carbonatos superior ao valor inicial. O que é de esperar, tal como referido no capítulo 3, a reação de carbonatação acelerada é um processo que acelera a formação dos carbonatos (Ukwattage, Ranjith and Wang, 2013).

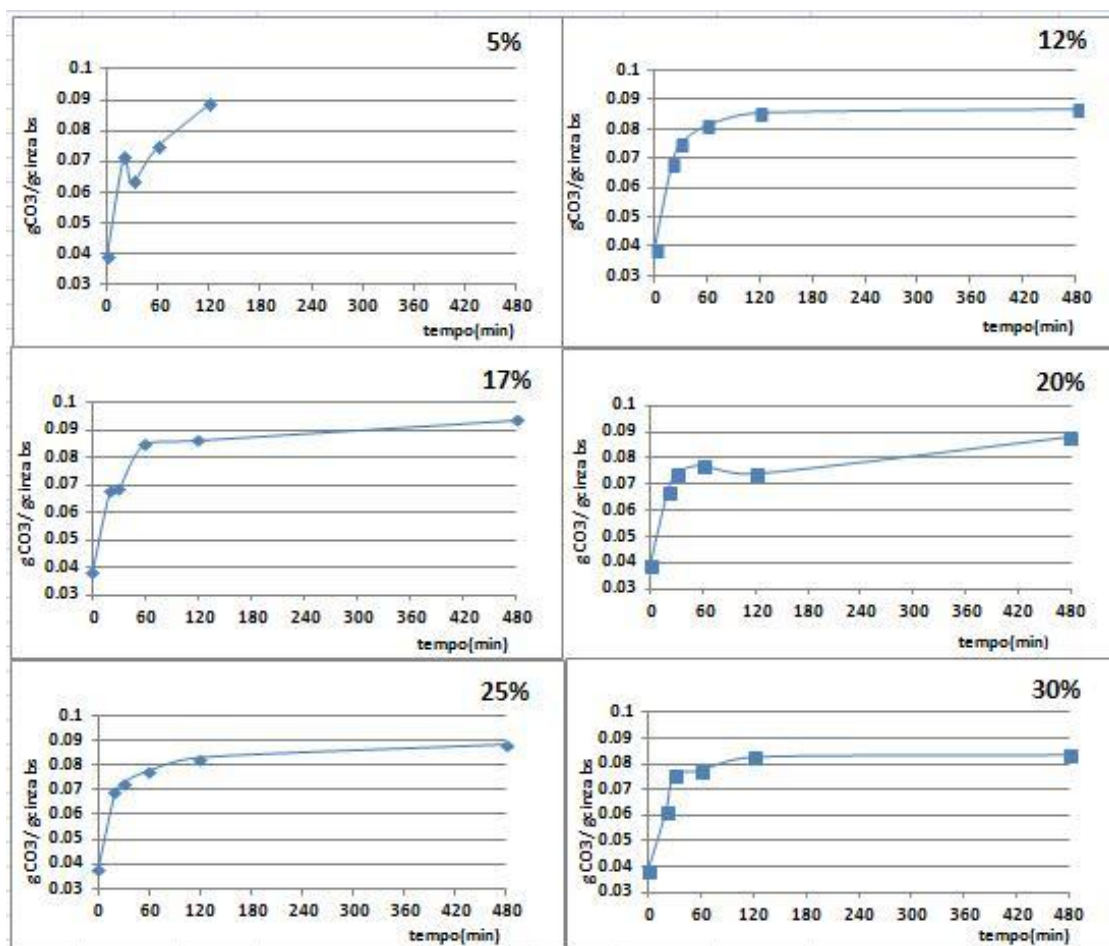


Figura 27 - Concentração de carbonatos na cinza volante em função do tempo de reação, para diferentes humidades.

Analisando a figura 27, observa-se uma crescente carbonatação ao longo do tempo. A carbonatação vai conferindo uma certa dureza às cinzas, segundo (Mo and Panesar, 2013) ver seção 3.4.

Existem humidades que favorecem a reação de carbonatação acelerada, e outras em que a humidade pode ser um impedimento à formação dos carbonatos. Uma vez que, o excesso de água na cinza pode provocar colmatação dos poros e dificultar a difusão do CO₂ na amostra, formando desta forma menos carbonatos (Fernández Bertos *et al.*, 2004).

A humidade de 12% na CV confere uma evolução de formação de carbonatos gradual ao longo do tempo. Porém a humidade de 17% na CV é que revela ser a mais favorável à carbonatação, a água adicionada terá sido suficiente para a ocorrência da formação de hidróxidos de Ca e Mg, e não promoveu a colmatação dos poros, que dificultaria a difusão

do CO_2 . Também pela análise da Tabela 24 e da Tabela 25 se verifica que o maior valor de carbonatação é à percentagem de 17% na CV e ao tempo de exposição à carbonatação acelerada de 8 horas, sendo o valor de carbonato $0,0938 \text{ g CO}_3^{2-} / \text{g CV bs}$, correspondendo a uma captura de $68,8 \text{ mg CO}_2 / \text{g CV bs}$, mas descontando os $28,5 \text{ mg CO}_2 / \text{g CV}$ já carbonatados, a cinza após a carbonatação conseguiu capturar mais $40,3 \text{ mg CO}_2 / \text{g CV}$.

A humidade de 30% é a que favorece menos a reação de carbonatação, pois é a gama de humidade que apresenta menor formação de carbonatos, a água adicionada, deve ter saturado a amostra de cinza, e por isso dificultado a difusão do CO_2 .

A Figura 28 representa o pico de CO_2 observado durante a reação de 17% ao tempo de reação de carbonatação de 480 min. Representa o caudal de arraste de N_2 , a evolução da concentração CO_2 da análise e o respetivo integral no tempo, cujo valor observado, no final da análise, representa a massa de carbonato formado durante a reação.

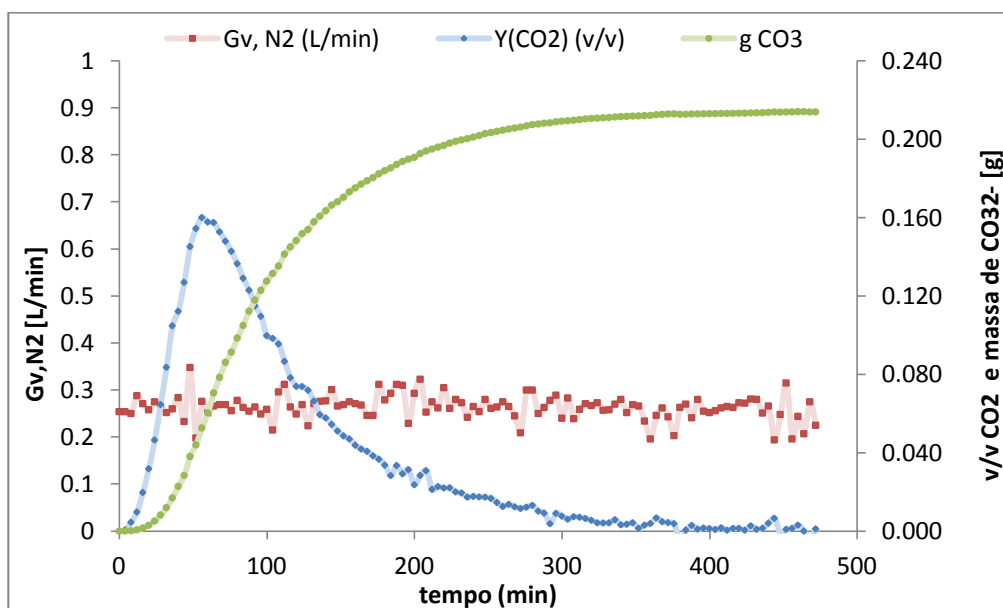


Figura 28 - Representação do pico de CO_2 e do caudal volumétrico de N_2 , após a reação da carbonatação acelerada.

Na Figura 29 é apresentada a evolução temporal da formação de carbonatos de acordo com o teor de humidade e, a respetiva incerteza (coeficiente de variação) associada à análise.

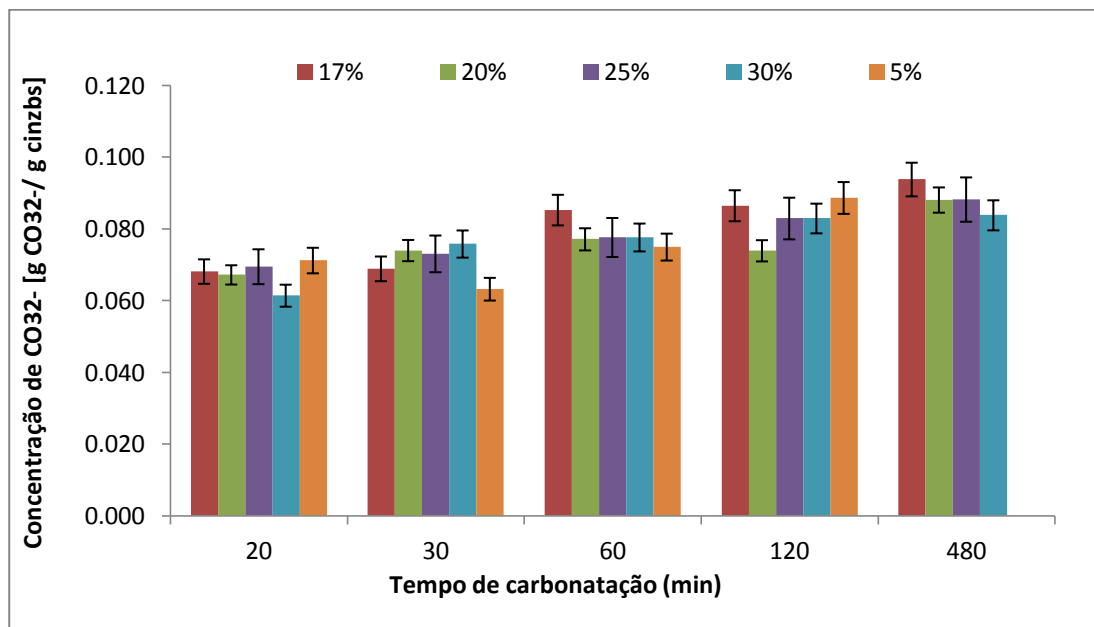


Figura 29 – Concentração de carbonatos na cinza volante e, respetivas incertezas, em função do tempo de reação e para diferentes humidades.

É importante referir, que a incerteza é uma estimativa que quantifica a confiabilidade do resultado de uma medição. Quanto maior a incerteza, tanto menor será a confiabilidade desse resultado (Lima, [2012]).

Os valores médios dos resultados de carbonatação a diferentes tempos de reações e humidades apresentam, diferenças entre si menores que as incertezas com que esses mesmos resultados foram obtidos. No entanto, nota-se que para tempo de reação pequeno (20 min) e tempo de reação grande (480 min) a carbonatação a 30% de humidade se diferencia dos resultados às outras humidades, conduzindo a valores menores de carbonatação.

Tabela 24 - Resumo da concentração de carbonatos nas amostras de cinzas volantes com 5%, 12% e 17% de humidade e respetivos tempos de carbonatação.

tempo reação (min)	5%				12%				17%			
	Concentração média [gCO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]	Concentração média [gCO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]	Concentração média [gCO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]
20	0,0712	0,0024	3,4%	52,2	0,0679	0,00493	7,3%	49,8	0,0682	0,00495	7,3%	49,9
30	0,0633	0,0035	5,5%	46,6	0,0749	0,00396	5,3%	54,9	0,0689	0,00259	3,8%	50,6
60	0,075	0,0032	4,0%	55,0	0,0814	0,00255	3,1%	59,7	0,0853	0,00103	1,2%	62,7
120	0,0887	0,0013	1,5%	65,1	0,0856	0,00067	0,8%	62,8	0,0865	0,00739	8,5%	63,5
480	—	—	—	—	0,0870	0,00622	7,2%	63,8	0,0938	0,00262	2,8%	68,8

¹ Coef.V-Coeficiente de variação

Tabela 25 - Concentração de carbonatos nas amostras de cinzas volantes com 20%, 25% e 30% de humidade e respetivo tempo de carbonatação.

Tempo reação (min)	20%				25%				30%			
	Concentração média [gCO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]	Concentração média [gCO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]	Concentração [g CO ₃ ²⁻ /g CV]	Desvio padrão	Coef.V	Valor médio CO ₂ capturado [mgCO ₂ /g CV bs]
20	0,0672	0,00142	2,1%	49,3	0,0695	0,00307	4,4%	50,9	0,0614	0,00505	8,2%	45,1
30	0,0740	0,00193	2,6%	54,3	0,0731	0,00144	1,9%	53,6	0,0758	0,00329	4,3%	55,6
60	0,0772	0,00435	5,6%	56,6	0,0777	0,00486	6,3%	56,9	0,0750	0,00617	8,2%	55,0
120	0,0740	0,00224	3,0%	54,2	0,0830	0,00636	7,7%	60,8	0,0808	0,00090	1,1%	59,3
480	0,0881	0,00512	5,8%	64,6	0,0882	0,00743	8,4%	64,7	0,0839	0,00358	4,3%	61,5

¹ Coef.V-Coeficiente de variação

Para uma melhor compreensão da quantidade de CO₂ capturado pela cinza, calculou-se a percentagem de captura de CO₂ entre o início, $C_{inicial}$ e o final da experiência, C_{final} . O cálculo é efetuado segundo a equação (26):

$$\% \text{ de captura de } CO_2 = \frac{C_{final} - C_{inicial}}{C_{inicial}} \times 100 \quad (26)$$

Tabela 26 - Capacidade de captura de CO₂ pelas cinzas volantes.

(min) ¹	Captura de CO ₂											
	5%		12%		17%		20%		25%		30%	
	mg CO ₂ /g CV	%	mg CO ₂ /g CV	%	mg CO ₂ /g CV	%	mg CO ₂ /g CV	%	mg CO ₂ /g CV	%	mg CO ₂ /g CV	%
20	52,2	83,3	49,8	74,9	50,0	75,6	49,0	72,1	51,0	79,0	45,1	58,2
30	46,4	62,9	54,9	92,8	50,5	77,3	54,0	89,6	54,0	89,6	55,6	95,3
60	55,0	93,1	59,7	110	62,6	120	56,6	98,7	57,0	100	55,0	93,2
120	65,0	128	62,8	121	63,5	123	54,0	89,6	60,8	114	59,3	108
480	—	—	63,8	124	68,8	142	64,6	127	67,7	138	61,5	116

¹ tempo de reação de carbonatação

Pela análise da Tabela 26 verifica-se que, para os ensaios realizados, a maior percentagem de captura de CO₂ foi obtida à percentagem 17% e ao tempo de reação de 480 min. Em quase todas as humidades das CV verifica-se que a percentagem de captura do CO₂ aumenta com o tempo de reação de carbonatação, e de acordo com os gráficos apresentados anteriormente, figura 27, evidencia-se este facto, um aumento da carbonatação até aos 120 min e depois um acréscimo suave até aos 480min.

Após a análise efetuada ao teor de carbonatos, recorreu-se à análise estatística para avaliar de que forma os diferentes tempos e as diferentes humidades influenciam a formação dos carbonatos e desta forma a captura do CO₂. As análises estatísticas efetuadas foram a ANOVA de mais de duas médias e, a ANOVA de dois fatores.

Pela análise da tabela 27 verifica-se que só à percentagem de 17% de humidade é que o tempo de reação conduz a diferenças significativas, pois o valor de F a 1% para os graus de liberdade calculados é 5,99 e o resultado calculado (20,92) é maior que 5,99, portanto, existe uma diferença significativa entre tempos à humidade de 17%. Isto significa que à humidade de 17%, os tempos de reação influenciam na captura do CO₂.

Tabela 27 - Resultados da ANOVA de mais de duas médias, para a comparação dos resultados obtidos entre tempos diferentes, para a percentagem de humidade de 12%, 17%, 20%, 25% e 30%.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Variância	F(4,10)calculado	F(4,10)1%
Tempo ¹	0,0063	0,0021	1,133	5,99
5%	0,0204	0,0019		
Tempo ²	0,0008	0,0002	0,097	
12%	0,0196	0,002		
Tempo ²	0,0016	0,0004	20,92	
17%	0,002	1,88E-05		
Tempo ²	0,0007	0,0002	0,086	
20%	0,0203	0,002		
Tempo ²	0,0008	0,0002	0,099	
25%	0,0205	0,0021		
Tempo ²	0,0009	0,0002	0,126	
30%	0,0176	0,0018		

¹ 20, 30, 60, 120 min ² 20, 30, 60, 120 e 480 min

Também se elaborou uma análise estatística entre humidades, para verificar se para cada tempo de reação a percentagem de humidade conduz a valores de carbonatação diferentes.

Observando a Tabela 28, verifica-se que não existe variância significativa entre humidades, pois o F calculado é inferior ao F a 1 % sendo este 5,99.

Isto é, para o mesmo tempo, não existe diferença se a humidade for de 5, 12, 17, 20, 25 ou de 30%. O que nos leva a pensar que a humidade pode ser um parâmetro pouco relevante na carbonatação. Pela análise da Tabela 24 e Tabela 25, verifica-se que a baixas humidades a carbonatação é favorecida, uma vez que, existe uma maior formação de carbonatos. Este facto pode ser devido à corrente utilizada de gás de CO₂ ser húmida e esta humidade já ajudar ou favorecer a carbonatação.

Tabela 28 - Resultados da ANOVA de mais de duas médias, para a comparação dos resultados obtidos entre humidades diferentes, para os tempos de 20, 30, 60, 120 e 480 min.

Fonte de variância	Soma dos Quadrados	Variância	F(4,10) calculado	F(4,10) 1%
Humidades	0,0001	3.00E-05	0,0489	5,99
20min	0,0061	6.05E-04		
Humidades	0,0001	3.50E-05		
30min	0,0127	1.27E-03		
Humidades	0,0002	4.90E-05		
60min	0,0123	1.23E-03	0,0402	
Humidades	0,0003	7.55E-05	0,0481	
120min	0,0157	1.57E-03		
Humidades	0,0002	5.00E-05	0,0287	
480min	0,0176	1.76E-03		

Deste modo, realizou-se um estudo à carbonatação das cinzas volantes, sem lhes conferir nenhum teor de humidade, apenas estudando o parâmetro de gás de CO₂ húmido e gás de CO₂ seco. As amostras CV originais foram expostas a um tempo de carbonatação acelerada de 120 min (tempo onde a carbonatação é bastante favorecida) sendo algumas amostras expostas a uma corrente de CO₂ humedecido e outras a uma corrente de CO₂ seco.

Tabela 29 – Concentração de carbonatos formados na cinza volante utilizando uma corrente de gás seco e uma corrente de gás húmido, ambos ricos em CO₂ (11 – 12% v/v).

(min) ¹	Gás CO ₂ seco					Gás CO ₂ húmido				
	Réplicas	MédiaCO ₃ ²⁻ [gCO ₃ ²⁻ /g CV bs]	Desvio padrão	Coef. var	Média de CO ₂ capturado [mg CO ₂ /g CV]	Réplicas	MédiaCO ₃ ²⁻ [gCO ₃ ²⁻ /g CV bs]	Desvio padrão	Coef.var	Média de CO ₂ capturado [mg CO ₂ /g CV]
120	0,0725					0,0833				
	0,0710	0,0678	0,0068	10,0%	49,7	0,0757	0,0795	0,0038	4,8%	58,3
	0,0600					0,0794				

¹Tempo de reação

Na Tabela 29 observa-se que realmente a corrente de gás húmido favorece a carbonatação, isto quer dizer, que apesar de a humidade da cinza original ser baixa (4%) ela tem capacidade para fixar o CO₂ e formar carbonatos quando exposta a uma atmosfera húmida rica em CO₂. Por outro lado, também se observa que a cinza original quando exposta a uma atmosfera seca rica em CO₂, com humidade relativa próxima de 10 %, também carbonata.

Posteriormente procedeu-se à realização da ANOVA de dois fatores, de forma a comparar a influência simultânea do tempo de carbonatação e da humidade na concentração de carbonatos formados, sendo que os resultados obtidos se encontram na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultado da ANOVA a dois fatores para a avaliação estatística do efeito do tempo (20, 30, 60, 120 e 480 min) e da humidade (12%, 17%, 20%, 25%, 30%) na quantidade de carbonatos formados nas cinzas volantes para uma concentração de 11% - 12% CO₂ (v/v).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Variância	F(4,56) calculado	F(4,56) 5%
Tempos	0,0157	3.93E-03		
Humidades	0,0030	2.15E-04	25,57	2,53
Tempos vs Humidades	0,0093	1.66E-04		

De acordo com a Tabela 30, o valor de F a 5% para os graus de liberdade calculados é 2,53. O resultado calculado (25,27) é maior do que 2,53 e, portanto, existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos para diferentes tempos de carbonatação e diferentes humidades. Esta análise significa que de facto existe um tempo e uma humidade ótimas de carbonatação e estes dois fatores influenciam o grau de carbonatação. Assim as humidades mais baixas favorecem a carbonatação e o tempo de reação ótimo verificado é às 2 horas, sendo importante referir que a carbonatação continua a ocorrer no tempo, isto é, quanto maior o tempo de exposição da cinza ao CO₂, maior vai ser o grau de carbonatação.

6.2.2.2 Cinzas de Fundo

Os testes de carbonatação acelerada também foram realizados em misturas de cinzas volantes, CV com cinzas de fundo, CF, com o objetivo de avaliar a possibilidade de aumentar o potencial de carbonatação das CV por mistura com as CF. Para o efeito realizaram-se ensaios de carbonatação nos extremos das humidades, a 5% e a 30% e para o tempo de reação de 120 min, que corresponde ao máximo de carbonatação para as CV.

Primeiramente, foi necessário conhecer o potencial de carbonatação das CF para posteriormente analisar-se a quantidade de carbonatos formados na mistura de CV com CF.

Tabela 31 - Quantidade de carbonatos na cinza de fundo após carbonatação acelerada (11 – 12% v/v CO₂)

Tempo reação (min)	% Humidade	Concentração CO ₃ ²⁻ [g CO ₃ ²⁻ /g CF]	Concentração média de CO ₃ ²⁻ [g CO ₃ ²⁻ /g CF]	Desvio padrão	Coefficiente variação	Valor médio de CO ₂ capturado (mgCO ₂ /g CF bs)
120	5%	0,0332	0,0316	0,0022	7,0%	23,2
		0,0300				
		0,0334				
	30%	0,0286	0,0259	0,0024	9,0%	19,0
		0,0239				
		0,0253				

Analisando a Tabela 31, a humidade que menos favorece a formação de carbonatos na CF é 30%, sendo este valor bastante inferior em comparação com o respetivo valor para as CV nas mesmas condições, com 0,0808 g CO₃²⁻/g CV, correspondendo a um valor médio de captura de CO₂ de 59,3 mg CO₂/g CV, valor apresentado na Tabela 25. Porém a formação de carbonatos é maior aos 5% de humidade nas CF, mas continua a ser inferior relativamente ao das CV.

Assim, verifica-se que as CF carbonatam pouco, isto porque a CF é uma cinza pouco hidróscopica, pois não consegue absorver a água e o excesso desta é bastante bloqueadora para a difusão do CO₂.

6.2.2.3 Mistura de Cinzas

De acordo com os dados obtidos anteriormente, verificou-se que as CV possuem um potencial de captura de CO₂ superior às CF. Porém não se sabe se a mistura favorece o potencial de carbonatação das CV, pelo que se analisou a carbonatação na mistura das cinzas.

O propósito deste ensaio, é saber se, as CF poderão conferir alguma porosidade à CV e, desta forma potenciar a captura do CO₂ por parte das CV. Sendo este o objetivo, avaliou-se o potencial de carbonatação da mistura, sendo constituída por de 50% de CV e 50% de CF.

Os resultados obtidos para a mistura, com tempo de reação de carbonatação de 120 min e a humidades de 5% e 30%, estão apresentados na seguinte Tabela 32.

Tabela 32 - Concentração de carbonatos na mistura de CV+CF com 5 % e 30 % de humidade após um tempo de carbonatação de 120 min.

Tempo de carbonatação (min)	% Humidade	Concentração CO_3^{2-}	Concentração média CO_3^{2-}	Desvio padrão	Coefficiente variação	Valor médio de CO_2 capturado
120	5%	g CO_3^{2-} /g mistura	0,0486	0,0520	0,0037	7,1%
			0,0559			
			0,0516			
	30%	g CO_3^{2-} /g CV	0,0982	0,1059	0,0074	6,9%
			0,1129			
			0,1065			
120	5%	g CO_3^{2-} /g mistura	0,0389	0,0404	0,0021	5,3%
			0,0428			
			0,0394			
	30%	g CO_3^{2-} /g CV	0,0791	0,0827	0,0037	4,5%
			0,0865			
			0,0826			

Analisando a respetiva tabela, verifica-se que o potencial de carbonatação é superior à humidade de 5%, humidades mais baixas continuam a favorecer a carbonatação. O cálculo para a concentração de carbonatos formados foi realizado de duas formas: i) dividindo a massa (g) de carbonato formado pela massa da mistura (g), ii) dividindo a massa (g) de carbonato formado pela massa de CV pesada (g).

Para verificar se o valor de carbonato obtido para a mistura está de acordo com o valor esperado, realizou-se o cálculo de acordo com a seguinte expressão (27) :

$$[\text{CO}_3^{2-}](esperado) = 0.5 \times mCV + 0.5 \times mCF \quad (27)$$

com:

$[\text{CO}_3^{2-}]$ (g CO_3^{2-} /g mistura);

mCV (g CO_3^{2-} /g CV), massa de carbonatos na CV isoladamente;

mCF (g CO_3^{2-} /g CF), massa de carbonatos na CF isoladamente.

Tabela 33 – Valores de obtidos e valores esperados da carbonatação na CV E CF a 5% e a 30%, a um tempo de carbonatação de 120min e, 11%CO₂ (v/v)

Cinza	Concentração de CO ₃ ²⁻ [gCO ₃ ²⁻ /g cinza]	Concentração de CO ₃ ²⁻ (esperado) [g CO ₃ ²⁻ /gmistura]	Valor de CO ₂ capturado(esperado) [mg CO ₂ / gmistura]	Concentração de CO ₃ ²⁻ (obtido) [g CO ₃ ²⁻ / g mistura]	Valor de CO ₂ capturado [mgCO ₂ /gmistura]
CF(5%)	0,0322				
CV(5%)	0,0887	0,0605	40,3	0,052	38,2
CF(30%)	0,0259				
CV(30%)	0,0808	0,0534	35,6	0,040	29,6

A tabela 33 indica os valores de carbonato obtido e esperados na mistura, e o respetivo valor de CO₂ capturado. Verifica-se que a mistura não favorece a carbonatação, uma vez que, o valor obtido é inferior ao valor esperado.

Na Figura 30 observa-se que em ambas as humidades o valor de carbonatos obtidos na mistura é inferior ao valor esperado, sendo este facto mais notório na humidade de 30%, isto porque como referido anteriormente, as humidades superiores podem não favorecer a carbonatação, devido à colmatagem dos poros e assim a dificuldade de difusão do CO₂.

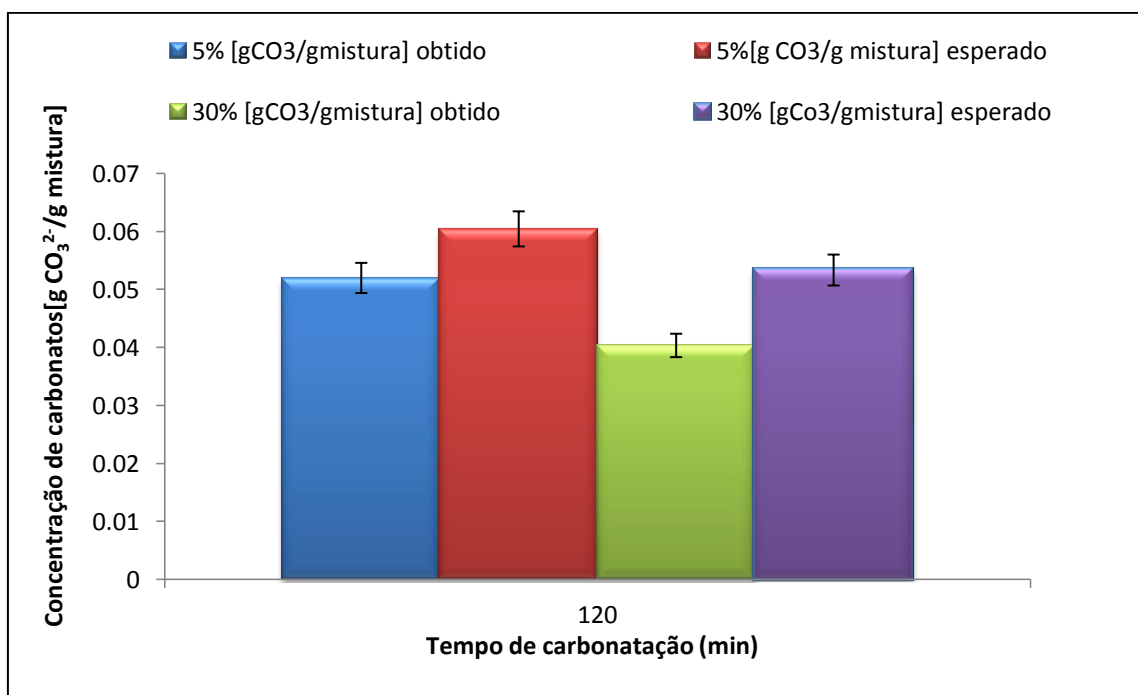


Figura 30 – Concentração de carbonatos na mistura a 5% e a 30% de humidade de acordo com os valores calculados e esperados.

7. Conclusões

As cinzas volantes resultantes da combustão de biomassa, podem contribuir para a redução das emissões de CO₂ promovendo o processo de carbonatação mineral, isto porque as cinzas volantes contêm elevado teor de componentes alcalinos, materiais essenciais para a carbonatação mineral (Teir *et al.*, 2009).

Estimou-se que o potencial de captura de CO₂ das cinzas volantes é bastante superior ao das cinzas de fundo, uma vez que, a captura de CO₂ depende principalmente do teor em cálcio, elemento predominante nas cinzas volantes.

Realizaram-se ensaios de carbonatação acelerada, com uma atmosfera rica em CO₂ (11-12 % v/v), para diferentes percentagens de humidade da cinza e para diferentes tempos de reação de carbonatação.

Verificou-se que o método titrimétrico de quantificação de carbonatos (usando uma solução de absorção de hidróxido de bário), não é suficientemente robusto para avaliar o potencial de carbonatação das cinzas de biomassa.

Recorrendo a um método instrumental por infravermelho (IR), para quantificar carbonatos, o estudo realizado foi mais abrangente, estudando-se a formação de carbonatos nas cinzas volantes, cinzas de fundo e por último na mistura de ambas as cinzas (50% CV e 50% CF).

Determinou-se a concentração de carbonatos da cinza volante original, antes de ser exposta a reação de carbonatação acelerada. Esta cinza já possui um teor de carbonatos de 0,0388 g CO₃²⁻/ g CV, o que corresponde a um valor médio de CO₂ capturado de 28,5 mg CO₂/ g CV, em condições de armazenamento. A cinza que sofrer carbonatação acelerada terá de ter um valor de carbonatos superior a este, não fazendo sentido um valor inferior, uma vez que, após a formação de carbonatos é muito improvável reverter a reação de carbonatação, nestas condições experimentais.

Após os ensaios de carbonatação acelerada a 5%, 12%, 17%, 20%, 25% e 30%, verificou-se que todas as amostras de cinzas volantes adquiriram um valor de carbonatos superior ao da cinza original.

A humidade de 17% revelou ser a humidade mais favorável para a carbonatação, a água adicionada terá sido suficiente para a ocorrência da formação de hidróxidos de Ca e Mg, que favoreceram desta forma a captura do CO₂ pela cinza volante. A humidade de 17% e o tempo de reação de carbonatação de 8 horas, mostrou-se ser as condições ótimas de

carbonatação de uma cinza volante, o valor de carbonatos formados foi de 0,0938 g CO₃²/ g CV bs, correspondendo a uma captura de CO₂ por parte das cinzas volantes de 68,8mg CO₂/ g CV bs, mas descontando os 28,5 mg CO₂/ g CV bs já capturado pela cinza original, esta apresenta um acréscimo de 40,3 mg CO₂/ g CV bs, ou seja, 142 %.

Por outro lado, a humidade de 30% foi a que menos favoreceu a formação de carbonatos, pois apresentou uma menor formação de carbonatos, neste caso a adição de água prejudicou a carbonatação, dificultando a difusão do CO₂ na amostra.

Após a análise dos resultados, efetuou-se uma análise estatística para verificar se existia uma diferença significativa entre tempos e humidades. Só à percentagem de 17% de humidade é que se verificou a existência de uma diferença significativa, entre os tempos de reação.

Também se verificou que existia diferença significativa entre os diferentes tempos de carbonatação a as diferentes humidades que influenciam a formação de carbonatos.

Relativamente ao estudo efetuado com cinzas de fundo, o estudo foi realizado com as humidades da cinza, 5% e 30% para o tempo de reação de 120 min. Observou-se que as cinzas de fundo originais possuem um potencial de captura de CO₂ baixo, 23,2 mg CO₂/ g CF e 19,9 mg CO₂/ g CF, a 5% e 30%, respetivamente. As cinzas de fundo possuem um potencial de carbonatação três vezes menor que as cinzas volantes, pois nas mesmas condições a cinza volantes aos (30% e 120 min) consegue capturar 59,3 mg CO₂/ g CV, um valor considerado significativamente mais alto em comparação com as cinzas de fundo. Este facto pode ser provocado pelas características da cinza de fundo, uma vez que, estas são pouco hidrocólicas absorvendo desta forma pouco água, e o excesso desta é confere resistência à difusão do CO₂.

Relativamente à formação de carbonatos na mistura, a alteração do meio conferida pela cinza de fundo não favoreceu a difusão do CO₂ e verificou-se que essa mistura não favorece a carbonatação da cinza volante.

Em suma, conclui-se que o método instrumental por infravermelho (IR) foi um método que se mostrou válido para a determinação dos carbonatos, sendo a cinza volante a cinza que melhores condições apresenta para a captura de CO₂.

Na tabela 34, representa-se o resumo da capacidade de captura de CO₂ por parte das cinzas de biomassa, usando o método mais adequado para a determinação dos carbonatos.

Tabela 34- Capacidade de captura de CO₂ por parte das cinzas de biomassa.

Método	Tipo de cinza	Tempo de reação (min)	Captura de CO ₂ [mg CO ₂ / g cinza]					
			5%	12%	17%	20%	25%	30%
Instrumental por IR	CV	20	52,2	49,8	50,0	49,0	50,9	45,1
		30	46,4	54,9	50,5	54,0	54,0	55,6
		60	55,0	59,7	62,6	56,6	56,9	55,0
		120	65,0	62,8	63,5	54,0	60,8	59,3
		480	-	63,8	68,8	64,6	67,7	61,5
	CF	120	23,0	-	-	-	-	19,0
	Mistura	120	63,6	-	-	-	-	49,6

Os diferentes valores de humidade conferidos à cinza, geram diferenças no grau de carbonatação que se esbatem no tempo de reacção e como se pode observar na tabela 33 ao cabo de 8 h as várias experiências conduzem a um valor semelhante de captura de CO₂, traduzido por um valor médio de 65 mg CO₂/ g CV.

De acordo com a tabela 19, o potencial de captura CO₂ de uma cinza volante com as características descritas na tabela 10 do capítulo 4, possui um potencial de captura de valor 131 mg CO₂/ g CV. Comparando com o resultado obtido de 65 mg CO₂/ g CV, conseguiu-se obter metade do potencial de captura de CO₂.

É possível estabelecer uma comparação com valores publicados (Clarens et al.,2013) que variam na gama 56 a 85 mg CO₂/ g CV para cinzas provenientes de resíduos urbanos. O valor médio experimental obtido no presente trabalho, 65 mg CO₂/g CV, está dentro desta gama apresentada, embora estes não digam respeito especificamente cinzas de biomassa.

Desta forma, é possível concluir que os resultados obtidos pelo método instrumental estão em concordância com estudos já realizados. Porém, ainda existe trabalho a ser realizado para se obter um valor de captura de CO₂ mais próximo do valor empiricamente estimado (131 mg CO₂/ g cinza volante).

Anexos

A1. Curiosidade

Desenvolvimento do cimento Portland

“Desde que as civilizações começaram a fazer as primeiras tentativas no domínio da construção que se começou a procurar um material que unisse as pedras numa massa

Sólida e coesa.

Os Assírios e Babilónios usaram primeiro a argila como material ligante, enquanto que os Egípcios descobriram a cal e o gesso - aliás, como teria sido possível erguer as pirâmides sem "cimento"?

Seguiram-se algumas melhorias introduzidas pelos Gregos e finalmente os Romanos desenvolveram um cimento altamente durável; a maior parte das construções do Forum Romano foi construída à base de uma espécie de betão. Os famosos Banhos Romanos, construídos por volta de 27 A.C., o Coliseu e a enorme Basílica de Constantino são exemplos da antiga arquitectura romana, em que as argamassas de cimento foram utilizadas.

O segredo do sucesso do "caementum" dos Romanos resultou da combinação de cal com "pozolana", uma cinza vulcânica na zona de Pozzuoli , junto a Nápoles e ao Monte Vesúvio - processo que permitia obter um cimento que oferecia maior resistência à acção da água, doce ou salgada.

Foi com o engenheiro britânico John Smeaton e a necessidade de construir uma estrutura sólida para o Farol Eddystone na costa da Cornualha, em Inglaterra, que se levaram a cabo numerosas experiências com argamassas em água doce e salgada, tendo-se descoberto um cimento à base de pedra de calcário, que, com uma determinada proporção de argila, endurecia debaixo de água; este foi incorporado em 1759 na dita obra, e passados 126 anos não se tornou necessária qualquer substituição!

Antes da descoberta do Cimento Portland, utilizavam-se grandes quantidades de cimento natural, obtido a partir da queima de uma mistura natural de calcário e argila. Como esta mistura ocorria na Natureza sem qualquer intervenção humana, as propriedades deste cimento variavam muito.

Em 1830, Joseph Aspdin patenteou o processo de fabrico de um ligante hidráulico, cujo método consistia em juntar proporções bem definidas de calcário e argila, reduzi-las a pó

e calciná-las num forno, de forma a obter clínquer que era depois moído até se transformar em cimento.

O produto resultante, depois de moído, tinha cor e características semelhantes às das pedras da Ilha de Portland, daí ter-se-lhe dado o nome de cimento Portland.

Mais tarde, I.C. Johnson, em 1844, fixa as primeiras regras rigorosas que permitem calcular as misturas das matérias-primas e simultaneamente estabelece o controlo científico de todo o processo de fabrico.

O cimento Portland é hoje, tal como na altura de Aspdin, uma combinação química predeterminada e bem proporcionada, de cálcio, sílica, ferro e alumínio, sujeita a um processo de fabrico complexo, rigorosamente controlado e abarcando uma grande variedade de operações.”

URL: Secil

Disponível em:

http://www.secil.pt/default.asp?pag=historico_cimento

[Consultado a 27 de outubro de 2014]

A2. Cimento Portland

As características do cimento identificam-se normalmente pelo tipo e classe. O tipo I corresponde à percentagem de clínquer Portland da composição que neste caso será igual ou superior a 95%.

A classe de resistência corresponde à resistência média de compressão aos 28 dias, o que, nos cimentos CIMPOR CEM I 42.5R e 52,5R, corresponde a uma resistência de 42.5 e de 52.5MPa respetivamente.

O “R” da referência corresponde à indicação que o cimento é de alta resistência inicial, correspondendo a uma dada resistência mínima à compressão ao 2º dia, sendo no cimento CEM I 42.5R superior a 20MPa e no cimento CEM I 52.5R superior a 30MPa, segundo a norma NP EN 197-1. (Cem, 2006)

Na figura 29 pode-se observar a evolução temporal da resistência do cimento.

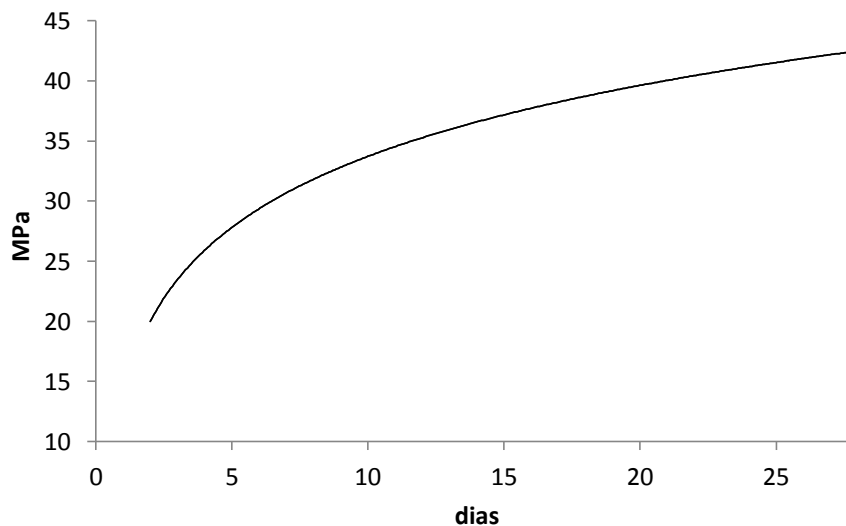


Figura 31- Resistência mecânica à compressão CEM I 42,5 R

B. Determinação dos carbonatos pelo método titrimétrico

Tabela 35 - Validação do método usando CaCO₃.

m CaCO ₃ [g]	C HCl 0.2 M	v Ba(OH) ₂				titulação HCl		n CO ₂ reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	Media CO ₃ ²⁻ [g]	Desvio padrão	coef.var
		inicial	Vi(aliquota)	final	Vf(aliquota)	inicial	final					
0,2063	0,2044	100	10	99,8	20	6,6	9,65	0,00182	0,18255	0,19450	0,01643	8,4%
	0,2044	100	10	99,8	20	6,8	9,95	0,00188	0,18770			
	0,2044	100	10	99,8	20	6,9	9,65	0,00213	0,21324			
0,22362	0,1964	100	10	99,8	20	7,40	10,50	0,00212	0,21239	0,19110	0,01986	10,4%
	0,1964	100	10	99,8	20	7,20	10,60	0,00188	0,18783			
	0,1964	100	10	99,8	20	7,00	10,50	0,00173	0,17307			
0,20144	0,1964	100	10	99	20	7,1	10,6	0,00182	0,18216	0,18380	0,00284	1,5%
	0,1964	100	10	99	20	7,15	10,6	0,00187	0,18708			
	0,1964	100	10	99	20	7,1	10,6	0,00182	0,18216			
0,2005	0,2044	100	10	99,2	20	6,65	10	0,00173	0,17287	0,17253	0,00029	0,2%
	0,2044	100	10	99,2	20	6,65	10,01	0,00172	0,17237			
	0,2044	100	10	99,2	20	6,65	10,01	0,00172	0,17237			
0,20105	0,1872	100	10	99,2	20	7,1	10,9	0,00158	0,15862	0,17410	0,01361	7,8%
	0,1872	100	10	99,2	20	7,1	10,45	0,00179	0,17952			
	0,1872	100	10	99,2	20	7,1	10,35	0,00184	0,18417			
0,2091	0,1969	100	10	99,5	20	6,5	9,3	0,00184	0,18458	0,18622	0,00283	1,5%
	0,1969	100	10	99,5	20	6,5	9,2	0,00189	0,18948			
	0,1969	100	10	99,5	20	6,5	9,3	0,00184	0,18458			
0,20660	0,1969	100	10	99,5	20	6,5	8,9	0,00204	0,20419	0,20419	0,00000	0,0%
	0,1969	100	10	99,5	20	6,5	8,9	0,00204	0,20419			
	0,1969	100	10	99,5	20	6,5	8,9	0,00204	0,20419			
0,20620	0,1969	100	10	100	20	6,5	8,9	0,00202	0,20200	0,20364	0,00284	1,4%
	0,1969	100	10	100	20	6,5	8,9	0,00202	0,20200			

Tabela 36 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v).

Réplica	Massa De cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	desvio padrão	Coef.var
#1	3,6875	17	10 min	0,0022	0,0022	0,2227	0,1337	0,0363	0,0360	0,0005	0,577	1%
	3,6875			0,0022		0,2174	0,1305	0,0354			1,155	
	3,6875			0,0022		0,2227	0,1337	0,0363			0,577	
#2	3,436	17	10 min	0,0022	0,0022	0,2200	0,1321	0,0384	0,0390	0,0011	0,577	3%
	3,436			0,0023		0,2304	0,1383	0,0403			1,155	
	3,436			0,0022		0,2200	0,1321	0,0384			0,577	
#3	2,2737	17	10 min	0,0014	0,0014	0,1409	0,0846	0,0372	0,0370	0,0004	0,577	1%
	2,2737			0,0014		0,1385	0,0832	0,0366			1,155	
	2,2737			0,0014		0,1409	0,0846	0,0372			0,577	
#1	3,136	17	20min	0,0027	0,0027	0,2735	0,1642	0,0524	0,0528	0,0008	0,577	2%
	3,136			0,0027		0,2735	0,1642	0,0524			0,577	
	3,136			0,0028		0,2761	0,1658	0,0538			1,155	
#2	3,0829	17	20min	0,0016	0,0016	0,1578	0,0947	0,0307	0,0304	0,0006	0,577	2%
	3,0829			0,0016		0,1578	0,0947	0,0307			0,577	
	3,0829			0,0015		0,1525	0,0916	0,0297			1,155	
#3	3,200	17	20min	0,0018	0,0018	0,1788	0,1074	0,0336	0,0339	0,0018	0,180	5%
	3,200			0,0018		0,1841	0,1105	0,0345			0,361	
	3,200			0,0018		0,1788	0,1074	0,0336			0,180	

Tabela 37 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO2 de 11% (v/v).

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef.var				
#1	3,175	17	30min	0,0015	0,0014	0,1492	0,0896	0,0282	0,0272	0,001	1,155	3%				
	3,175			0,0014		0,1413	0,0849	0,0267			0,577					
	3,175			0,0014		0,1413	0,0849	0,0267			0,577					
#2	3,0765			17	30min	0,0015	0,0014	0,1466	0,0880	0,0286	0,0279	0,004	0,188	13%		
	3,0765					0,0014		0,1361	0,0817	0,0266			0,375			
	3,0765					0,0015		0,1466	0,0880	0,0286			0,188			
#3	2,076					17	30min	0,0009	0,0009	0,0923	0,0554	0,0267	0,0267	0,000	#DIV/0!	0%
	2,076							0,0009		0,0923	0,0554	0,0267			0,000	
	2,076							0,0009		0,0923	0,0554	0,0267			#DIV/0!	
#1	2,1079	17	1h					0,0011	0,0011	0,1114	0,0669	0,0317	0,0321	0,001	0,548	2%
	2,1079							0,0011		0,1132	0,0680	0,0322			0,274	
	2,1079							0,0011		0,1132	0,0680	0,0322			0,274	
#2	2,1611			17	1h			0,0008	0,0008	0,0816	0,0490	0,0227	0,0230	0,001	0,534	3%
	2,1611							0,0008		0,0834	0,0501	0,0232			0,267	
	2,1611							0,0008		0,0834	0,0501	0,0232			0,267	
#3	2,0507					17	1h	0,0009	0,0009	0,0876	0,0526	0,0256	0,0260	0,001	0,563	2%
	2,0507							0,0009		0,0894	0,0537	0,0262			0,282	
	2,0507							0,0009		0,0894	0,0537	0,0262			0,282	

Tabela 38- Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 17% e 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v),

réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa Co ₃ [g]	concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	desvio padrão	Coef,var
#1	2,1184	17	2h	0,0008	0,0008	0,0816	0,0490	0,0231	0,0235	0,001	0,545	3%
	2,1184			0,0008		0,0834	0,0501	0,0236			0,273	
	2,1184			0,0008		0,0834	0,0501	0,0236			0,273	
#2	2,1751			0,0004	0,0004	0,0447	0,0268	0,0123	0,0121	0,001	0,265	9%
	2,1751			0,0004		0,0447	0,0268	0,0123			0,265	
	2,1751			0,0004		0,0417	0,0250	0,0115			0,531	
#3	2,1416			0,0004	0,0004	0,0447	0,0268	0,0125	0,0122	0,001	0,270	8%
	2,1416			0,0004		0,0447	0,0268	0,0125			0,270	
	2,1416			0,0004		0,0417	0,0250	0,0117			0,539	
#1	3,0371	20	10min	0,0021	0,0021	0,2094	0,1257	0,0414	0,0410	0,002	0,190	4%
	3,0371			0,0021		0,2094	0,1257	0,0414			0,190	
	3,0371			0,0020		0,2042	0,1226	0,0404			0,380	
#2	3,0625			0,0024	0,0024	0,2408	0,1446	0,0472	0,0469	0,002	0,189	4%
	3,0625			0,0024		0,2408	0,1446	0,0472			0,189	
	3,0625			0,0024		0,2356	0,1414	0,0462			0,377	
#3	2,2254			0,0016	0,0016	0,1610	0,0967	0,0434	0,0421	0,0029	0,449	7%
	2,2254			0,0015		0,1512	0,0908	0,0408			0,449	
	2,2254			0,0016		0,1561	0,0937	0,0421			0,000	

Aplicação de cinzas da combustão de Biomassa na Remoção do Dióxido de Carbono

Tabela 39 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO2 de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	média de CO2 que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var				
#1	2,4906	20	20min	0,0017	0,0018	0,1749	0,1050	0,0422	0,0424	0,001	0,232	2%				
	2,4906			0,0017		0,1749	0,1050	0,0422			0,232					
	2,4906			0,0018		0,1774	0,1065	0,0428			0,464					
#2	2,4368			20	20min	0,0012	0,0013	0,1249	0,0750	0,0308	0,0316	0,002	0,474	5%		
	2,4368					0,0013		0,1299	0,0780	0,0320			0,237			
	2,4368					0,0013		0,1299	0,0780	0,0320			0,237			
#3	2,3599					20	20min	0,0012	0,0012	0,1207	0,0725	0,0307	0,0305	0,0009	0,245	3%
	2,3599							0,0012		0,1181	0,0709	0,0300			#DIV/0!	
	2,3599							0,0012		0,1207	0,0725	0,0307			#DIV/0!	
#1	3,0037	20	30min					0,0020	0,0020	0,2042	0,1226	0,0408	0,0410	0,001	0,192	2%
	3,0037							0,0020		0,2042	0,1226	0,0408			0,192	
	3,0037							0,0021		0,2068	0,1241	0,0413			0,384	
#2	3,0343			20	30min			0,0020	0,0020	0,2042	0,1226	0,0404	0,0400	0,002	0,190	5%
	3,0343							0,0020		0,1989	0,1194	0,0394			0,381	
	3,0343							0,0020		0,2042	0,1226	0,0404			0,190	
#3	3,0506					20	30min	0,0020	0,0020	0,1989	0,1194	0,0391	0,0398	0,002	0,379	5%
	3,0506							0,0020		0,2042	0,1226	0,0402			0,189	
	3,0506							0,0020		0,2042	0,1226	0,0402			0,189	

Tabela 40 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v).

Réplica	Massa de cinza[g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef.var
#1	3,0136	20	1h	0,0030	0,0029	0,2984	0,1791	0,0594	0,0587	0,004	0,192	6%
	3,0136			0,0029		0,2879	0,1729	0,0574			0,383	
	3,0136			0,0030		0,2984	0,1791	0,0594			0,192	
#2	2,1037	20	1h	0,0015	0,0015	0,1534	0,0921	0,0438	0,0441	0,001	0,549	1%
	2,1037			0,0015		0,1549	0,0930	0,0442			0,274	
	2,1037			0,0015		0,1549	0,0930	0,0442			0,274	
#3	3,0248	20	1h	0,0026	0,0026	0,2565	0,1540	0,0509	0,0511	0,001	0,191	2%
	3,0248			0,0026		0,2591	0,1556	0,0514			0,382	
	3,0248			0,0026		0,2565	0,1540	0,0509			0,191	
#1	2,3356	20	2h	0,0019	0,0020	0,1949	0,1170	0,0501	0,0514	0,003	0,428	6%
	2,3356			0,0020		0,1999	0,1200	0,0514			0,000	
	2,3356			0,0020		0,2049	0,1230	0,0527			0,428	
#2	2,2573	20	2h	0,0018	0,0019	0,1849	0,1110	0,0492	0,0501	0,002	0,512	3%
	2,2573			0,0019		0,1899	0,1140	0,0505			0,256	
	2,2573			0,0019		0,1899	0,1140	0,0505			0,256	
#3	3,071	20	2h	0,0017	0,0017	0,1659	0,0996	0,0324	0,0326	0,001	0,376	2%
	3,071			0,0017		0,1675	0,1006	0,0327			0,188	
	3,071			0,0017		0,1675	0,1006	0,0327			0,188	

Tabela 41 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO2 de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var
#1	3,0063	20	8h	0,0008	0,0008	0,0838	0,0503	0,0167	0,0169	0,0009	0,192	5%
	3,0063			0,0008		0,0838	0,0503	0,0167			#DIV/0!	
	3,0063			0,0009		0,0864	0,0519	0,0172			#DIV/0!	
#2	2,4308	20	8h	0,0010	0,0010	0,0984	0,0591	0,0243	0,0246	0,0005	0,475	2%
	2,4308			0,0010		0,0999	0,0600	0,0247			0,238	
	2,4308			0,0010		0,0999	0,0600	0,0247			0,238	
#3	2,2069	20	8h	0,0010	0,0010	0,0984	0,0591	0,0268	0,0271	0,0005	0,523	2%
	2,2069			0,0010		0,0999	0,0600	0,0272			0,262	
	2,2069			0,0010		0,0999	0,0600	0,0272			0,262	
#1	2,3283	20	24h	0,0006	0,0005	0,0600	0,0360	0,0155	0,0137	0,0046	0,375	33%
	2,3283			0,0005		0,0550	0,0330	0,0142			0,094	
	2,3283			0,0004		0,0450	0,0270	0,0116			0,469	
#2	2,277	20	24h	0,0008	0,0008	0,0849	0,0510	0,0224	0,0215	0,0017	0,507	8%
	2,277			0,0008		0,0800	0,0480	0,0211			0,254	
	2,277			0,0008		0,0800	0,0480	0,0211			0,254	
#3	2,2525	20	24h	0,0007	0,0007	0,0685	0,0411	0,0182	0,0185	0,0005	0,513	3%
	2,2525			0,0007		0,0700	0,0420	0,0186			0,256	
	2,2525			0,0007		0,0700	0,0420	0,0186			0,256	

Tabela 42 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 25% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var
#1	2,4179	25	10min	0,0018	0,0018	0,1774	0,1065	0,0440	0,0443	0,0009	0,239	2%
	2,4179			0,0018		0,1774	0,1065	0,0440			0,239	
	2,4179			0,0018		0,1799	0,1080	0,0447			0,478	
#2	2,4686			0,0018	0,1849	0,1110	0,0450	0,442				
	2,4686			0,0018	0,1774	0,1065	0,0431	0,0440	0,0023	0,354	5%	
	2,4686			0,0018	0,1799	0,1080	0,0437	0,088				
#3	2,3028			0,0013	0,1334	0,0801	0,0348	0,501				
	2,3028			0,0013	0,1349	0,0810	0,0352	0,0350	0,0005	0,251	1%	
	2,3028			0,0013	0,1349	0,0810	0,0352	0,251				
#1	2,3003	0,0017	0,1724	0,1035	0,0450	0,502						
	2,3003	0,0017	0,1699	0,1020	0,0443	0,0446	0,0009	0,251	2%			
	2,3003	0,0017	0,1699	0,1020	0,0443	0,251						
#2	2,3969	0,0014	0,1399	0,0840	0,0350	0,482						
	2,3969	0,0013	0,1349	0,0810	0,0338	0,0342	0,0017	0,241	5%			
	2,3969	0,0013	0,1349	0,0810	0,0338	0,241						
#3	2,2069	0,0014	0,1449	0,0870	0,0394	0,453						
	2,2069	0,0015	0,1499	0,0900	0,0408	0,0401	0,0015	0,453	4%			
	2,2069	0,0015	0,1474	0,0885	0,0401	0,000						

Tabela 43 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 25% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var
#1	2,3313	25	30min	0,0014	0,0014	0,1399	0,0840	0,0360	0,0356	0,0017	0,248	5%
	2,3313			0,0013		0,1349	0,0810	0,0347			0,495	
	2,3313			0,0014		0,1399	0,0840	0,0360			0,248	
#2	2,2143			0,0014	0,1399	0,0840	0,0379	0,261				
	2,2143			0,0013	0,1349	0,0810	0,0366	0,521	5%			
	2,2143			0,0014	0,1399	0,0840	0,0379	0,261				
#3	2,2106			0,0013	0,1349	0,0810	0,0366	0,261				
	2,2106			0,0014	0,1399	0,0840	0,0380	0,522	5%			
	2,2106			0,0013	0,1349	0,0810	0,0366	0,261				
#1	2,3454	0,0019	0,1949	0,1170	0,0499	0,246						
	2,3454	0,0019	0,0020	0,1949	0,1170	0,0499	0,0507	0,0035	0,246	7%		
	2,3454	0,0020	0,2049	0,1230	0,0524	0,492						
#2	2,3774	0,0020	0,2049	0,1230	0,0517	0,243						
	2,3774	0,0020	0,0020	0,2049	0,1230	0,0517	0,0509	0,0035	0,243	7%		
	2,3774	0,0019	0,1949	0,1170	0,0492	0,486						
#3	2,3957	0,0022	0,2249	0,1350	0,0564	0,482						
	2,3957	0,0022	0,0022	0,2199	0,1320	0,0551	0,0555	0,0017	0,241	3%		
	2,3957	0,0022	0,2199	0,1320	0,0551	0,241						

Tabela 44 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 20% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	Massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var				
#1	2,3986	25	2h	0,0008	0,0008	0,0849	0,0510	0,0213	0,0208	0,0017	0,241	8%				
	2,3986			0,0008		0,0849	0,0510	0,0213			0,241					
	2,3986			0,0008		0,0800	0,0480	0,0200			0,481					
#2	2,3545			25	2h	0,0009	0,0009	0,0884	0,0531	0,0226	0,0228	0,0005	0,495	2%		
	2,3541					0,0009		0,0899	0,0540	0,0229			0,248			
	2,3541					0,0009		0,0899	0,0540	0,0229			0,248			
#3	2,3698					25	2h	0,0010	0,0010	0,0984	0,0591	0,0249	0,0252	0,0005	0,489	2%
	2,3698							0,0010		0,0999	0,0600	0,0253			0,242	
	2,3696							0,0010		0,0999	0,0600	0,0253			0,246	
#1	2,0052	25	8h					0,0006	0,0006	0,0596	0,0358	0,0178	0,0184	0,0021	0,288	11%
	2,0052							0,0006		0,0596	0,0358	0,0178			0,288	
	2,0052							0,0007		0,0655	0,0393	0,0196			0,576	
#2	2,0726			25	8h			0,0007	0,0007	0,0715	0,0429	0,0207	0,0207	0,0000	0,000	0%
	2,0726							0,0007		0,0715	0,0429	0,0207			0,000	
	2,0726							0,0007		0,0715	0,0429	0,0207			0,000	
#3	2,0536					25	8h	0,0006	0,0006	0,0596	0,0358	0,0174	0,0168	0,0010	0,562	6%
	2,0536							0,0006		0,0566	0,0340	0,0165			0,281	
	2,0536							0,0006		0,0566	0,0340	0,0165			0,281	

Tabela 45 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 30% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO2 de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO2 reagiu [mol]	média de CO2 que reagiu [mol]	m CaCO3 [g]	massa CO3 [g]	Concentração CO3 [gCO3/g Cinza]	Media concentração CO3 [gCO3/g Cinza]	Desvio da concentração CO3 [gCO3/g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var	
#1	2,3686	30	10min	0,0004	0,0004	0,0435	0,0261	0,0110	0,0113	0,0005	0,488	5%	
	2,3686			0,0004		0,0450	0,0270	0,0114			0,244		
	2,3686			0,0004		0,0450	0,0270	0,0114			0,244		
#2	2,3019			0,0006	0,0006	0,0650	0,0390	0,0169	0,0163	0,0015	0,434	0,000	9%
	2,3019			0,0006		0,0625	0,0375	0,0163			0,000		
	2,3019			0,0006		0,0600	0,0360	0,0156			0,434		
#3	2,2369			0,0007	0,0007	0,0680	0,0408	0,0183	0,0180	0,0008	0,258	0,258	5%
	2,2369			0,0007		0,0680	0,0408	0,0183			0,258		
	2,2369			0,0007		0,0656	0,0394	0,0176			0,516		
#1	2,1513	0,0015	0,0016	0,1499	0,0900	0,0418	0,0437	0,0069	0,268	0,537	16%		
	2,1513	0,0017		0,1699	0,1020	0,0474			0,268				
	2,1513	0,0015		0,1499	0,0900	0,0418			0,268				
#2	2,139	0,0006	0,0006	0,0585	0,0351	0,0164	0,0178	0,0043	0,318	0,219	24%		
	2,139	0,0006		0,0600	0,0360	0,0168			0,219				
	2,139	0,0007		0,0715	0,0429	0,0201			0,537				
#3	2,1769	0,0004	0,0004	0,0399	0,0240	0,0110	0,0113	0,0006	0,530	0,265	5%		
	2,1769	0,0004		0,0417	0,0250	0,0115			0,265				
	2,1769	0,0004		0,0417	0,0250	0,0115			0,265				

Tabela 46 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 30% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO₂ de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var				
#1	2,2607	30	30min	0,0004	0,0004	0,0399	0,0240	0,0106	0,0104	0,0018	0,115	18%				
	2,2607			0,0004		0,0417	0,0250	0,0111			0,374					
	2,2607			0,0004		0,0357	0,0215	0,0095			0,488					
#2	2,2382			30	30min	0,0004	0,0004	0,0357	0,0215	0,0096	0,0099	0,0010	0,258	10%		
	2,2382					0,0004		0,0357	0,0215	0,0096			0,258			
	2,2382					0,0004		0,0387	0,0232	0,0104			0,516			
#3	2,2265					30	30min	0,0003	0,0004	0,0340	0,0204	0,0092	0,0095	0,0006	0,519	7%
	2,2265							0,0004		0,0357	0,0215	0,0096			14,559	
	2,2265							0,0004		0,0357	0,0215	0,0096			0,259	
#1	2,0686	30	1h					0,0007	0,0007	0,0745	0,0447	0,0216	0,0210	0,0010	0,558	5%
	2,0686							0,0007		0,0715	0,0429	0,0207			0,279	
	2,0686							0,0007		0,0715	0,0429	0,0207			0,279	
#2	2,0427			30	1h			0,0006	0,0006	0,0596	0,0358	0,0175	0,0184	0,0047	0,185	26%
	2,0427							0,0006		0,0566	0,0340	0,0166			0,370	
	2,0427							0,0007		0,0715	0,0429	0,0210			0,555	
#3	2,1102					30	1h	0,0005	0,0006	0,0536	0,0322	0,0153	0,0164	0,0021	0,547	13%
	2,1102							0,0006		0,0596	0,0358	0,0170			0,274	
	2,1102							0,0006		0,0596	0,0358	0,0170			0,274	

Tabela 47 - Concentração média de carbonatos formados na cinza volante com teor de humidade de 30% e o respetivo tempo de carbonatação, com uma concentração de CO2 de 11% (v/v),

Réplica	Massa de cinza [g]	[%] Humidade	Tempo reação	n CO ₂ reagiu [mol]	Média de CO ₂ que reagiu [mol]	m CaCO ₃ [g]	massa CO ₃ [g]	Concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Media concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio da concentração CO ₃ [gCO ₃ /g Cinza]	Desvio padrão	Coef,var
#1	2,1292	30	2h	0,0006	0,0006	0,0578	0,0347	0,0163	0,0166	0,0006	0,542	4%
	2,1292			0,0006		0,0596	0,0358	0,0168			0,271	
	2,1292			0,0006		0,0596	0,0358	0,0168			0,271	
#2	2,1209	30	2h	0,0006	0,0006	0,0578	0,0347	0,0164	0,0167	0,0006	0,544	4%
	2,1209			0,0006		0,0596	0,0358	0,0169			0,272	
	2,1209			0,0006		0,0596	0,0358	0,0169			0,272	
#3	2,0267	30	2h	0,0006	0,0006	0,0578	0,0347	0,0171	0,0173	0,0006	0,293	4%
	2,0567			0,0006		0,0596	0,0358	0,0174			0,146	
	2,0567			0,0006		0,0596	0,0358	0,0174			0,146	

Bibliografia

ALVES, SOFIA. 2013 – Aplicação de cinzas de biomassa na remoção do CO₂. Dissertação em Mestrado em Engenharia do Ambiente da Universidade de Aveiro.

ALLEN, Daniel J.; BRENT, Geoff F. - Sequestering CO₂ by mineral carbonation: stability against acid rain exposure, **Environmental science & technology**, , ISSN 0013-936X, 44:7 (2010) 2735–9, doi: 10.1021/es903212j.

ALPHEN, Klaas VAN; NOOTHOUT, Paul M.; HEKKERT, Marko P.; TURKENBURG, Wim C. - Evaluating the development of carbon capture and storage technologies in the United States, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, , ISSN 13640321, 14:3 (2010) 971–986, doi: 10.1016/j.rser,2009,10,028.

ALPHEN, Klaas VAN; HEKKERT, Marko P.; TURKENBURG, Wim C. - Comparing the development and deployment of carbon capture and storage technologies in Norway, the Netherlands, Australia, Canada and the United States—An innovation system perspective, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 4591–4599, doi: 10.1016/j.egypro,2009,02,279.

ARVELAKIS, S.; GEHRMANN, H.; BECKMANN, M.; KOUKIOU, E.G.- Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification, 22:2002) 55–69.

BACIOCCHI, Renato; COSTA, Giulia; POLETTINI, Alessandra; POMI, Rafaela; PRIGIOBBE, Valentina. - Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 4851–4858, doi: 10.1016/j.egypro,2009,02,313.

BACIOCCHI, Renato; COSTA, Giulia; BARTOLOMEO, Elisabete Di; POLETTINI, Alessandra; POMI, Raffaella. - The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues, **Waste management (New York, N.Y.)**, , ISSN 1879-2456, 29:12 (2009) 2994–3003, doi: 10.1016/j.wasman,2009,07,012.

BAŁDYGA, Jerzy; HENCZKA, Marek; SOKOLNICKA, Katarzyna - Utilization of carbon dioxide by chemically accelerated mineral carbonation, **Materials Letters**, , ISSN 0167577X, 64:6 (2010) 702–704, doi: 10.1016/j.matlet,2009,12,043.

BARKER, Terry - Climate Change 2007 : An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change, November (2007) 12–17.

BLOMEN, Eliane; HENDRIKS, Chris; NEELE, Filip - Capture technologies: Improvements and promising developments, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 1505–1512, doi: 10,1016/j.egypro,2009,01,197.

BOBICKI, Erin R; LIU, Qingxia; XU, Zhenghe; ZENG, Hongbo. - Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes, **Progress in Energy and Combustion Science**, , ISSN 03601285, 38:2 (2012) 302–320, doi: 10,1016/j.pecs,2011,11,002.

BOLLAND, Olav; UNDRUM, Henriette - A novel methodology for comparing CO₂ capture options for natural gas-fired combined cycle plants, 7:2003) 901–911.

BONEN, David; SARKAR, Shondeep L. - The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials *, 40:1995) 321–335,

BUSHNELL - Doe/b p--13 6 3 de90 011838, [s,d,]),

CELIA, Michael A.; NORDBOTTEN, Jan M. - Practical modeling approaches for geological storage of carbon dioxide, **Ground water**, , ISSN 1745-6584, 47:5 (2009) 627–38, doi: 10,1111/j,1745-6584,2009,00590.

CEM, Cimento Portland - Ficha técnica, 2006).

CGS-, Report No - Scoping Study on CO₂ Mineralization Technologies, February (2011) 1–88.

CHANGE, Climate; BASIS, The Scientific - CLIMATE C HANGE 2001 : 2001).

CHEN, Zhong-Ying; O'CONNOR, William K.; GERDEMANN, S. J. - Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results, **Environmental Progress**, , ISSN 0278-4491, 25:2 (2006) 161–166, doi: 10,1002/ep,10127.

CLARENS, F. - Stabilization of MSW fly ash through accelerated carbonation and washing post-treatment processes, WASTES 2013 2nd International Conference, Braga (2013).

COELHO, Santiago L. - Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa, (2010).

DAHL, Olli; NURMESNIEMI, Hannu; PÖYKÖ, Risto; WATKINS, Gary. - Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler, **Fuel Processing Technology**, , ISSN 03783820, 90:7-8 (2009) 871–878, doi: 10,1016/j,fuproc,2009,04,013.

DAHL, Olli; NURMESNIEMI, Hannu; PÖYKÖ, Risto; WATKINS, Gary.- Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values, **Fuel Processing Technology**, , ISSN 03783820, 91:11 (2010) 1634–1639, doi: 10,1016/j,fuproc,2010,06,012.

DAMEN, Kay; TROOT, Martijn Van; FAAIJ, André; TURKENBURG, Winn.- A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage, Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies, **Progress in Energy and Combustion Science**, , ISSN 03601285, 32:2 (2006) 215–246, doi: 10,1016/j,peccs,2005,11,005.

DEMEYER, A.; NKANA, J. C. Voundi; VERLOO, M. G. - Characteristics of wood ash and its influence on soil properties and nutrient uptake : an overview, 77:2001).

DEMIRBAS, Ayhan - Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, **Progress in Energy and Combustion Science**, , ISSN 03601285, 31:2 (2005) 171–192, doi: 10,1016/j,peccs,2005,02,002.

DEMIRBAS, Ayhan - Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, **Applied Energy**, , ISSN 03062619, 86:2009) S108–S117, doi: 10,1016/j,apenergy,2009,04,036.

DOE, U. S. - CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION BY AQUEOUS MINERAL CARBONATION OF MAGNESIUM SILICATE MINERALS, [s,d,]).

DOOLEY, J. J. - An Assessment of the Commercial Availability of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies as of June 2009, June (2009).

DUFAUD, F.; MARTINEZ, I.; SHILOBREEVA, S. - Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar, **Chemical Geology**, , ISSN 00092541, 265:1-2 (2009) 79–87, doi: 10,1016/j,chemgeo,2009,01,026.

ELONEVA, Sanni; TEIR, Sebastian; SALMINEN, Justin; FOGELHOLM, Carl-Johan; ZEVENHOVEN, Ron.- Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag, **Energy**, , ISSN 03605442, 33:9 (2008) 1461–1467, doi: 10,1016/j,energy,2008,05,003.

FAGERLUND, Johan - **Carbonation of Mg (OH) 2 in a pressurised fluidised bed for CO 2 sequestration**, ISBN 9789521227073,

FEELY, Richard A *et al.* - Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans, **Science (New York, N.Y.)**, , ISSN 1095-9203, 305:5682 (2004) 362–6, doi: 10,1126/science,1097329.

FERNÁNDEZ BERTOS, M.; LI, X.; SIMONS, S.J.R. - Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂, **Green Chemistry**, , ISSN 1463-9262, 6:8 (2004) 428, doi: 10,1039/b401872a.

FERNÁNDEZ BERTOS, M, *et al.* - A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, **Journal of hazardous materials**, , ISSN 0304-3894, 112:3 (2004) 193–205, doi: 10,1016/j,jhazmat,2004,04,019.

FERON, P. H. M.; HENDRIKS, C, A, - CO₂ Capture Process Principles and Costs, 60:3 (2005) 451–459.

GERDEMANN, Stephen J.; O'CONNOR, William k.; *et al.* - Ex situ aqueous mineral carbonation, **Environmental science & technology**, , ISSN 0013-936X, 41:7 (2007) 2587–93.

GIBBINS, Jon.; CHALMERS, Hannah. - Carbon capture and storage, **Energy Policy**, , ISSN 03014215, 36:12 (2008) 4317–4322, doi: 10,1016/j,energpol,2008,09,058.

GMBH, Bios Bioenergiesysteme; GRAZ, A. - OBERNBERGER Ingwald, SUPANCIC Klaus, 2009: Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants, To be published in: Proceedings of the 17, July (2009).

GRASA, Gemma S; ABANADES, J.Carlos. - CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation / Calcination Cycles, 2006) 8846–8851.

GRIEKEN, Van - Characterisation of wood combustion particles using electron probe microanalysis, 36:2002) 2207–2214.

GUPTA, Himanshu; FAN, Liang-s - Carbonation - Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas, 2002) 4035–4042.

HAUGEN, Hans Aksel; BERNSTONE, Christian; PETERSONN, Helena; *et a.* - Options for transporting CO₂ from coal fired power plants Case Denmark, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 1665–1672, doi: 10,1016/j,egypro,2009,01,218.

HEIN, K. R. G.; BEMTGEN, J. M. - EU clean coal technology — co-combustion of coal and biomass, 1998) 159–169.

HERCK, Peter Van; VANDECASTEELE, Carlo. - Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste, 21:2001) 685–694.

JÜRGEN-FRIEDRICH, Hake; OIGA, Shenck; JOCHEN, Seier; *et al*, - CCS for Germany: Policy, R&D and demonstration activities, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 3917–3925, doi: 10,1016/j.egypro,2009,02,195.

KAGGERUD, Kristin Herder; BOLLAND, Olav; GUNDERSEN, Truls. - Chemical and process integration: Synergies in co-production of power and chemicals from natural gas with CO₂ capture, **Applied Thermal Engineering**, , ISSN 13594311, 26:13 (2006) 1345–1352, doi: 10,1016/j.applthermaleng,2005,05,024.

KANNICHE, Mohamed; BOUALLOU, Chakib - CO₂ capture study in advanced integrated gasification combined cycle, **Applied Thermal Engineering**, , ISSN 13594311, 27:16 (2007) 2693–2702, doi: 10,1016/j.applthermaleng,2007,04,007.

KOORNNEEF, Joris; SPRUIJT, Mark; MOLANG, Menso; RAMÍREZ, Andrea; TURKENBURG, Wim; FAAIJ, André. - Quantitative risk assessment of CO₂ transport by pipelines--a review of uncertainties and their impacts, **Journal of hazardous materials**, , ISSN 1873-3336, 177:1-3 (2010) 12–27, doi: 10,1016/j.jhazmat,2009,11,068.

KOORNNEEF, Joris; BREEVOORT, Pieter Van; HAMELINCK, Carlo; *et al*, - Global potential for biomass and carbon dioxide capture, transport and storage up to 2050, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, , ISSN 17505836, 11:2012) 117–132, doi: 10,1016/j.ijggc,2012,07,027.

KREVOR, Samuel C.; LACKNER, Klaus S. - Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 4867–4871, doi: 10,1016/j.egypro,2009,02,315.

LACKNER, Klaus S. - Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon, **Annual Review of Energy and the Environment**, , ISSN 1056-3466, 27:1 (2002) 193–232, doi: 10,1146/annurev,energy,27,122001,083433.

LACKNER, Klaus S.; BUTT, Darryl P.; WENDT, Christopher H. - Binding Carbon Dioxide in Mineral Form, 836:[s,d,]).

LACKNER, Klaus S.; BUTT, Darryl P.; WENDT, Christopher H. - *e r g a m o n*, 38:1997) 259–264.

LARACHI, Faiçal; DALDOUL, Insaf; BEAUDOIN, Georges - Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, , ISSN 00167037, 74:11 (2010) 3051–3075, doi: 10,1016/j,gca,2010,03,007.

LEE, S. O. O. Chool; CHAE, Ho Jin; LEE, Soo Jae; LEE, Joong Beom. - Development of Regenerable MgO-Based Sorbent Promoted with K₂CO₃ for CO₂ Capture at Low Temperatures, 42:8 (2008) 2736–2741.

LIAO, Cuiping; WU, Chuangzhi; YAN, Yongjie - The characteristics of inorganic elements in ashes from a 1 MW CFB biomass gasification power generation plant, **Fuel Processing Technology**, , ISSN 03783820, 88:2 (2007) 149–156, doi: 10,1016/j,fuproc,2005,06,008.

LIM, Mihee; HAN, Gi-Chun; Ahn, Ji-Whan; YOU, Kwang-Suk. - Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO(2)) into useful green products by accelerated carbonation technology, **International journal of environmental research and public health**, , ISSN 1660-4601, 7:1 (2010) 203–28, doi: 10,3390/ijerph7010203.

LIMA, Junior - TXT_02, [s,d,]).

MAROTO-VALER, M. M; FAUTH, D.J; KUCHTA, M.E; ZHANG, Y.; *et al.* - Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration, **Fuel Processing Technology**, , ISSN 03783820, 86:14-15 (2005) 1627–1645, doi: 10,1016/j,fuproc,2005,01,017.

MCCOY, S.; RUBIN, E. - An engineering-economic model of pipeline transport of CO₂ with application to carbon capture and storage, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, , ISSN 17505836, 2:2 (2008) 219–229, doi: 10,1016/S1750-5836(07)00119-3.

MEIMA, Jeannet A. *et al.* - Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum, 17:2002) 1503–1513.

Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, - **Journal of hazardous materials**, , ISSN 0304-3894, 161:2-3 (2009) 1347–54, doi: 10,1016/j,jhazmat,2008,04,104.

MO, Liwu; PANESAR, Daman K. - Accelerated carbonation – A potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO, **Cement and Concrete Composites**, , ISSN 09589465, 43:2013) 69–77, doi: 10,1016/j,cemconcomp,2013,07,001.

MURIITHI, Grace N; PETRIK, Leslie F.; FATOBA, Olanrewaju; *et al.* - Comparison of CO₂ capture by ex-situ accelerated carbonation and in in-situ naturally weathered coal fly ash, **Journal of environmental management**, , ISSN 1095-8630, 127:2013) 212–20, doi: 10,1016/j,jenvman,2013,05,027.

OLAJIRE, Abass A. - A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, , ISSN 09204105, 109:2013) 364–392, doi: 10,1016/j,jpetrol,2013,03,013.

PANEL, Intergovernmental; CHANGE, Climate - **CARBON DIOXIDE CAPTURE**, ISBN 9780521863360.

PEREIRA, DIAS V.2013 - Avaliação d o potencial das cinzas de biomassa no sequestro do CO₂.

PIRES, J. C. M.; MARTINS, F.G; ALVIM-FERRAZ, M.C.M; SIMÕES, M. - Recent developments on carbon capture and storage: An overview, **Chemical Engineering Research and Design**, , ISSN 02638762, 89:9 (2011) 1446–1460, doi: 10,1016/j,cherd,2011,01,028.

PLASYNSKI, S. I. *et al.* - Progress and New Developments in Carbon Capture and Storage, **Critical Reviews in Plant Sciences**, , ISSN 0735-2689, 28:3 (2009) 123–138, doi: 10,1080/07352680902776440.

PRAETORIUS, Barbara; SCHUMACHER, Katja - Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage, **Energy Policy**, , ISSN 03014215, 37:12 (2009) 5081–5093, doi: 10,1016/j,enpol,2009,07,018.

PRIGIOBBE, V.; HÄNCHEN, M.; WERNER, M.; BACIOCCHI, R.; MAZZOTTI, M.- Mineral carbonation process for CO₂ sequestration, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 4885–4890, doi: 10,1016/j,egypro,2009,02,318.

PRIGIOBBE, V.; HÄNCHEN, M.; COSTA, G.; BACIOCCHI, R.; MAZZOTTI, M.- Analysis of the effect of temperature, pH, CO₂ pressure and salinity on the olivine dissolution kinetics, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 4881–4884, doi: 10,1016/j,egypro,2009,02,317.

PRIGIOBBE, Valentina; POLETTINI, Alessandra; BACIOCCHI, Renato - Gas–solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage, **Chemical Engineering Journal**, , ISSN 13858947, 148:2-3 (2009) 270–278, doi: 10,1016/j,cej,2008,08,031.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E.A; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M.S; MEKHILEF, S.- A review on biomass as a fuel for boilers, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, , ISSN 13640321, 15:5 (2011) 2262–2289, doi: 10,1016/j,rser,2011,02,015.

SCOTT, Vivian - What can we expect from Europe's carbon capture and storage demonstrations? **Energy Policy**, , ISSN 03014215, 54:(2013) 66–71, doi: 10,1016/j,enpol,2012,11,026.

SIEGENTHALER, By U.; OESCHGER, H.; BERN, University - Biospheric CO₂ emissions during the past 200 years reconstructed by deconvolution of ice core data, 1 (1987) 1–2,

SINGH, Smriti; RAM, Lal C.; MASTO, Reginald E.; VERMA, Santosh K. - 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**, , ISSN 01665162, 87:2 (2011) 112–120, doi: 10,1016/j,coal,2011,05,006.

SIPILÄ, Johan; TEIR, Sebastian; ZEVENHOVEN, Ron - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005 – 2007 Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005 – 2007, 2008).

SOLOMON, Semere; CARPENTER, Michael; FLACH, Todd Allyn - Intermediate storage of carbon dioxide in geological formations: A technical perspective, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, , ISSN 17505836, 2:4 (2008) 502–510, doi: 10,1016/j,ijggc,2008,04,004.

STEENARI, B.; SCHELANDER, S.; LINDQVIST, O. - Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal , peat and wood in a 12 MW CFB – a comparative study, 78:(1999) 249–258.

STEENARI, B-m; KARLSSON, L. G.; LINDQVIST, O. - Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration, 16:(1999) 119–136.

STEENEVELDT, R.; BERGER, B.; TORP, T. A. - CO₂ Capture and Storage, **Chemical Engineering Research and Design**, , ISSN 02638762, 84:9 (2006) 739–763, doi: 10,1205/cherd05049.

SVENSSON, Rickard; ODENBERGER, Mikael; JOHNSON, Filip; STRÖMBERG, Lars. - Transportation systems for CO₂—application to carbon capture and storage, **Energy Conversion and Management**, , ISSN 01968904, 45:15-16 (2004) 2343–2353, doi: 10,1016/j,enconman,2003,11,022.

TEIR, Sebastian; ELONEVA, Sanni; ZEVENHOVEN, Ron; *et al.* - Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite, **Applied Energy**, , ISSN 03062619, 86:2 (2009) 214–218, doi: 10,1016/j,apenergy,2008,03,013.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; WANG, S. H. - Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation, **Energy**, , ISSN 03605442, 52:2013) 230–236, doi: 10,1016/j,energy,2012,12,048.

VAMVUKA, D; PITHAROULIS, M; ALEVIZOS, G.; REPOUSKOU, E.; PENTARI, D.- Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed, **Renewable Energy**, , ISSN 09601481, 34:12 (2009) 2662–2671, doi: 10,1016/j,renene,2009,05,005.

VASSILEV, Stanislav V; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; *et al.* - An overview of the chemical composition of biomass, **Fuel**, , ISSN 00162361, 89:5 (2010) 913–933, doi: 10,1016/j,fuel,2009,10,022.

WEE, Jung-Ho - A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash, **Applied Energy**, , ISSN 03062619, 106:2013) 143–151, doi: 10,1016/j,apenergy,2013,01,062.

WERKELIN, Johan; ZEVENHOVEN, Maria; HOLMBOM, Bjarne; HUPA, Mikko; - Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels, **Fuel**, , ISSN 00162361, 89:2 (2010) 481–493, doi: 10,1016/j,fuel,2009,09,005.

ZANGANEH, Kouros E.; SHAFEEN, Ahmed; SALVADOR, Carlos - CO₂ Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit, **Energy Procedia**, , ISSN 18766102, 1:1 (2009) 247–252, doi: 10,1016/j,egypro,2009,01,035.

ZHAO, Liang; SANG, Liqin; CHEN, Jun; *et al.* - Aqueous carbonation of natural brucite: relevance to CO₂ sequestration, **Environmental science & technology**, , ISSN 0013-936X, 44:1 (2010) 406–11, doi: 10,1021/es9017656.

European Commission. 2011a, Energy Roadmap 2050.

IEA, *CO₂ Capture and Storage- A key carbon abatement option*, Paris: OECD/IEA, 2008a.

STEPHENS, J, & KEITH, D, 2008, Assessing geochemical carbon management, *Climatic Change*, 90, 217-242.

I. Sites de internet consultados

<http://ferdesigner.files.wordpress.com/2010/11/fundamentos-de-ecologia-odum.pdf>

(11/8/2014) livro fundamentos de ecologia

<http://www.zeroemissionsplatform.eu/> (11/8/2014)

<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/etp2010.pdf> (8/8/2014)

<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weo2010.pdf>

<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebite/2009/WEO2009.pdf>

<http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/bp-and-technology/lower-carbon-future.html>

http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/sustainability/groupreports/BP_Sustainability_Review_2013.pdf

http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/sustainability/groupreports/BP_Sustainability_Review_2013.pdf

<http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>

http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1543_pt.htm /(14/8/2014)

http://www.apambiente.pt/zdata/Politic/Residuos/DL_73_2011_DQR.pdf